

光学活性[CpFe(Prophos)NCMe]IのNCMe/NCEt配位子交換反応

日大生産工(院) ○黒澤 誉基 日大生産工 津野 孝
レーゲンスブルグ大 ヘンリ・ブルナー

1. 緒言

18電子 $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{MML}'\text{X}]$ 型錯体の金属核は sp^3 炭素と同様な四面体構造をとり、四つの配位子が異なる場合、金属核中心の鏡像異性体が存在する。18電子[CpRu(P-P')Hal]型ハーフサンドイッチ錯体は極性溶媒中で容易にハロゲン化物イオンが解離し、16電子不飽和[CpRu(P-P')]⁺中間体を与える。このような中間体は様々な触媒的合成反応へ利用されている。この中間体は配位子が解離した際、その構造がピラミダルを保持するか、プラナーとなるかの証明は極めて意義深い。中間体がピラミダルな構造であれば不斉触媒として期待できるが、プラナーな構造であると不斉触媒としては期待できない。近年、[CpRu(P-P')]⁺の立体化学を明らかにするため Brunner と Tsuno らは、 $(S_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})/(R_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})$ -[CpRu(Prophos)Cl]のハロゲン交換反応とエピマー化反応に対する動力学的検討を行い、Cl⁻が解離した16電子不飽和[CpRu(Ptophos)]⁺錯体がもとの飽和錯体の立体化学を保持したピラミダル構造が準安定であることを報告した¹⁻³⁾。

また同グループらはRuと同族元素で上位周期のFe(II)を中心金属とした[CpFe(Prophos)L]X錯体の合成・単離精製に成功し、異性化機構と中間体の立体化学・安定性について検討した。Fe錯体もピラミダル構造が準安定化構造であるが、この16電子不飽和[CpFe(Prophos)]⁺錯体は[CpRu(Prophos)]⁺と比べ、

反転エネルギーが低いため、素早い立体反転を起こしていることを見出した⁴⁾。今回、単座配位子MeCNと同様の配位能を有すると考えられるEtCNを配位子とした[CpFe(Prophos)-NCEt]Iのエピマー化反応、ならびにEtCN添加時における[CpFe(Prophos)NCMe]IのNCMe/NCEt配位子交換反応について報告する。

2. 実験

[CpFe(Prophos)NCEt]I の合成 : [CpFe(Prophos)I]を塩化メチレン中でプロピオンニトリルと攪拌した。濃縮残分を塩化メチレン/ヘキサンで再結晶し、 $(S_{\text{Fe}}, R_{\text{C}})/(R_{\text{Fe}}, R_{\text{C}})$ -[CpFe(Prophos)NCEt]I (98 : 2)を得た(92%)。これをメタノールで再結晶することでX線構造解析が可能である純粋な単結晶 $(S_{\text{Fe}}, R_{\text{C}})$ -体を得た。

[CpFe(Prophos)NCEt]Iのエピマー化反応 : $(S_{\text{Fe}}, R_{\text{C}})/(R_{\text{Fe}}, R_{\text{C}})$ -[CpFe(Prophos)NCEt]I = 98 : 2のCDCl₃溶液 (ca. 3.5 mmol L⁻¹)のエピマー化をBruker社製温度可変装置付きAvance-400NMRを用いて追跡し、速度定数 k を決定し、活性化パラメータ ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger を求めた。

[CpFe(Prophos)NCMe]IのNCMe/NCEt配位子交換反応 : プローブ内を300 Kに保持し、 $(S_{\text{Fe}}, R_{\text{C}})$ -[CpFe(Prophos)NCMe]IのCDCl₃溶液 (ca. 7.1 mmol L⁻¹)にEtCN (7 eq. 22 eq.)を加え、交換反応を追跡した。

NCMe/NCEt Ligand-Exchange Reaction of an Optically-Active
Complex [CpFe(Prophos)NCMe]I

Takaki KUROSAWA, Takashi TSUNO and Henri BRUNNER

3. 結果・考察

再結晶より得た主生成物の立体化学は (S_{Fe}, R_C)-体である事が明らかとなった. **Figure 1** にORTEPを示す.

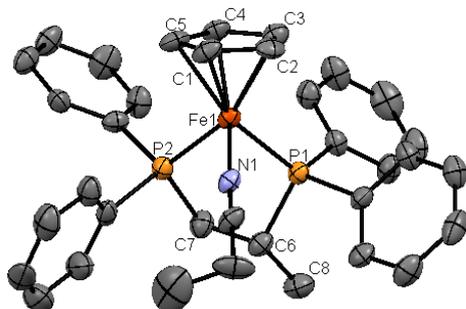


Figure 1. ORTEP drawing of (S_{Fe}, R_C)-[CpFe(Prophos)NCEt]I. Hydrogen atoms, a methanol molecule, and an iodide ion are omitted for clarity.

エピマー化反応を $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMRで追跡し, その積分値から速度定数 k を決定し, 活性化パラメータを求めた(**Table 1**). 300 Kにおけるエピマー化反応の活性化エントロピーは正值であった.

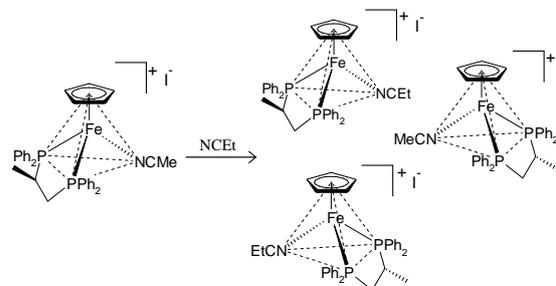
[CpFe(Prophos)NCMe]IのNCMe/NCEt配位子交換反応においてEtCN 7 eq. 添加時では交換反応だけでなく, (S_{Fe}, R_C)-[CpFe(Prophos)NCMe]Iのエピマー化反応も観測された(**Scheme 1**). 300 Kにおける交換反応の $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMRの経時変化を**Figure 2**に示す.

Table 1. Kinetics of epimerization of (S_{Fe}, R_C)-[CpFe(Prophos)NCEt]I in CDCl_3 and activation parameters.

Temp. (K)	K_{eq}	k_{ep} (min^{-1})	$\tau_{1/2}$ (min)	k_{\rightarrow} (min^{-1})	k_{\leftarrow} (min^{-1})	Equilibrium ratio (S_{Fe}, R_C)/(R_{Fe}, R_C)-From
293	6.2×10^{-2}	1.9×10^{-3}	372	1.2×10^{-4}	1.8×10^{-3}	94 / 6
300	8.2×10^{-2}	6.0×10^{-3}	115	4.6×10^{-4}	5.6×10^{-3}	92 / 8
307	8.6×10^{-2}	1.7×10^{-2}	40	1.4×10^{-3}	1.6×10^{-2}	92 / 8
313	9.9×10^{-2}	4.0×10^{-2}	17	3.6×10^{-3}	3.7×10^{-2}	91 / 9
$\Delta H^{\ddagger}_{\rightarrow}$ (300K) = 127 kJ mol $^{-1}$		$\Delta H^{\ddagger}_{\leftarrow}$ (300K) = 113 kJ mol $^{-1}$				
$\Delta S^{\ddagger}_{\rightarrow}$ (300K) = 79 J mol $^{-1}$ K $^{-1}$		$\Delta S^{\ddagger}_{\leftarrow}$ (300K) = 54 J mol $^{-1}$ K $^{-1}$				
$\Delta G^{\ddagger}_{\rightarrow}$ (300K) = 103 kJ mol $^{-1}$		$\Delta G^{\ddagger}_{\leftarrow}$ (300K) = 97 kJ mol $^{-1}$				

EtCN 7 eq. 添加時の minor である (R_{Fe}, R_C)-[CpFe(Prophos)NCMe]Iの最大比率は0.8%であ

り, 定常状態においてもこのピークは消失せず, [CpFe(Prophos)NCMe]I と [CpFe(Prophos)NCEt]I の比は10 : 90であった. また, 交換反応における生成した[CpFe(Prophos)NCEt]Iの定常状態比とそのエピマー化反応における定常状態比はほぼ等しく, 92 : 8であった.



Scheme 1. NCEt/NCMe ligand-exchange reaction of [CpFe(Prophos)NCMe]I in CDCl_3 at 300K.

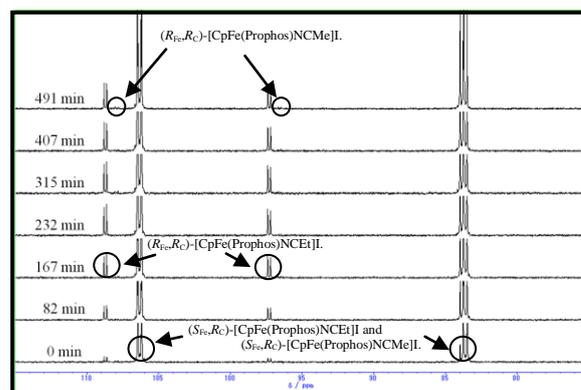


Figure 2. Time resolved $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of (S_{Fe}, R_C)-[CpFe(Prophos)NCEt]I in the presence of NCEt (7 eq.) at 300K in CDCl_3 .

EtCN 22 eq. 添加時では (S_{Fe}, R_C)-[CpFe(Prophos)NCMe]Iのエピマー化反応からの (R_{Fe}, R_C)-体の生成は認められなかった.

4. 参考文献

- 1) Brunner, H.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Takahashi, T.; Zabel, M. *Organometallics* **2010**, 29, 428.
- 2) Brunner, H.; Tsuno, T. *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1501.
- 3) Brunner, H.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Takahashi, T.; Zabel, M. *Organometallics* **2008**, 27, 3514.
- 4) Brunner, H.; Ike, H.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Koyama, K.; Kurosawa, T.; Zabel, M. *Organometallics* **2011**, 30, 3666.