

光学活性 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{N},\text{O}\text{-nap})\text{Cl}]\text{Cl}$ の合成と配位子交換反応

日大生産工(院) ○岩部 悠 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

サリチルアルデヒドと第一級モノアミンとの縮合から得られるNO型二座配位子は、 $[(\eta^6\text{-arene})\text{MCl}_2\text{Cl}_2]$ との反応から $[(\eta^6\text{-arene})\text{M}(\text{N},\text{O})\text{X}]$ 型の単核ハーフサンドイッチ錯体を形成する¹⁾。配位子にキラル中心を導入すると錯体の中心金属が不斉源となるため、得られる錯体は二つのジアステレオマーの混合物となる。これらジアステレオマー間の異性化や安定性は、立体化学的、触媒化学的に極めて興味深い。

Brunner^{1,2)}およびRath³⁾らは、サリチルアルデヒドと(S)-1-フェニルエチルアミンからSchiff塩基を有するNO型配位子を調製し、 $[(\eta^6\text{-arene})\text{RuCl}_2\text{Cl}_2]$ との反応から $[(\eta^6\text{-arene})\text{Ru}(\text{N},\text{O})\text{X}]$ 型ハーフサンドイッチ錯体を合成している。これら化合物は溶液中で $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})/(S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ 平衡混合物、結晶中で $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ 体または1:1ジアステレオマーとして存在する。 $[(\eta^6\text{-arene})\text{Ru}(\text{N},\text{O})\text{Cl}]$ 型錯体の塩化物イオンは解離しやすく、置換反応が進行する。この際、ジアステレオマー間の異性化が進行する。Mandal⁴⁾らは $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})/(S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ - $[(\eta^6\text{-p-cymene})\text{Ru}(\text{N},\text{O})\text{Cl}]$ 型錯体のCl/ PPh_3 交換反応を行い、生成物の $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ - $[(\eta^6\text{-p-cymene})\text{Ru}(\text{N},\text{O})\text{PPh}_3]\text{ClO}_4$ の比が増加することを報告した。

演者らは、ナフタレン環にN,Oドナーサイトを導入した二種類の配位子から単核ハーフサンドイッチ錯体の合成を行っている。光学活性N,O配位子(1,2)を用いて形成する錯

体は、ナフタレン環の立体障害や電子状態によるジアステレオマー比や立体化学への影響が期待される。そこで今回、1および2と $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2\text{Cl}_2]$ から光学活性 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{N},\text{O}\text{-nap})\text{Cl}]$ 型錯体の合成と、配位子交換反応について報告する。

2. 実験

配位子の合成：2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒドまたは1-ヒドロキシ-2-ナフトアルデヒドと(S)-1-フェニルエチルアミンをクロロホルムまたはベンゼン中で縮合させ配位子1(93%)および2(92%)を得た。

錯体の合成：1または2の塩化メチレン溶液に KOBu^t を加えカリウム塩とした後、 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2\text{Cl}_2]$ を0.5当量加え攪拌した。反応溶液をセライトでろ過し、濃縮残分を洗浄し粉末結晶の錯体3(69%)および4(83%)を得た。

錯体の配位子交換反応：錯体3および4のクロロホルム溶液に PPh_3 を加え攪拌し、さらに NH_4PF_6 を加え攪拌した。反応溶液をセライトでろ過し、濃縮残分を洗浄し粉末結晶の錯体5(81%)および6(38%)を得た。

3. 結果・考察

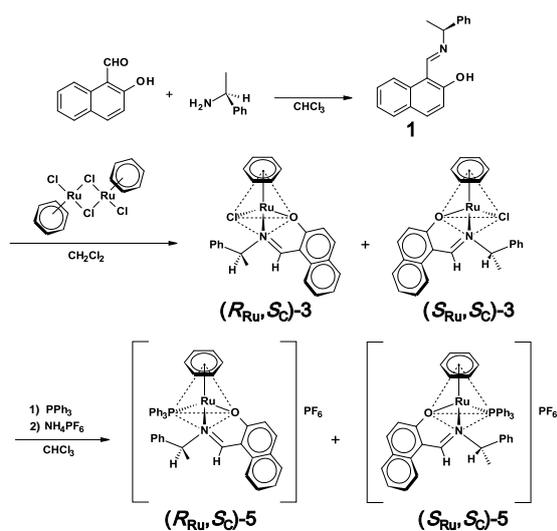
1および2と $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2\text{Cl}_2]$ の反応より、緑色粉末3および茶色粉末4を得た。¹H-NMRスペクトルには、錯体3は8.66および8.26 ppm、錯体4は8.04および7.88 ppmにそれぞれイミン水素に帰属されるシグナルが

Synthesis and Ligand-Exchange-Reaction
of Optically-Active $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{N},\text{O}\text{-nap})\text{Cl}]$ Complexes

Haruka IWABE, Takashi TSUNO and Henri BRUNNER

一重線として確認された。先に演者ら⁵⁾は、**1**および**2**と $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{RuCl}]_2\text{Cl}_2$ との反応から $(R_{\text{Ru}},S_{\text{C}})/(S_{\text{Ru}},S_{\text{C}})-[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{Ru}(\text{N},\text{O})\text{Cl}]$ 錯体を合成しており、いずれの錯体も立体的に不安定な $(S_{\text{Ru}},S_{\text{C}})$ 体のイミン水素に帰属されるシグナルが高磁場シフトを示すことを明らかにしている。錯体**3**および**4**もこれと同様な化学シフトを示し、濃縮残分のジアステレオマー比はそれぞれ $(R_{\text{Ru}},S_{\text{C}}):(S_{\text{Ru}},S_{\text{C}})\text{-3} = 87:13$ および $(R_{\text{Ru}},S_{\text{C}}):(S_{\text{Ru}},S_{\text{C}})\text{-4} = 83:17$ であった。

錯体**3**および**4**を CDCl_3 中、 50°C で3時間加熱したところ、いずれもジアステレオマー比が変化した。溶液の変色とともに複雑なシグナルも観測された。従って、このジアステレオマー比の変化は異性化によるものか分解によるものか判断できなかった。

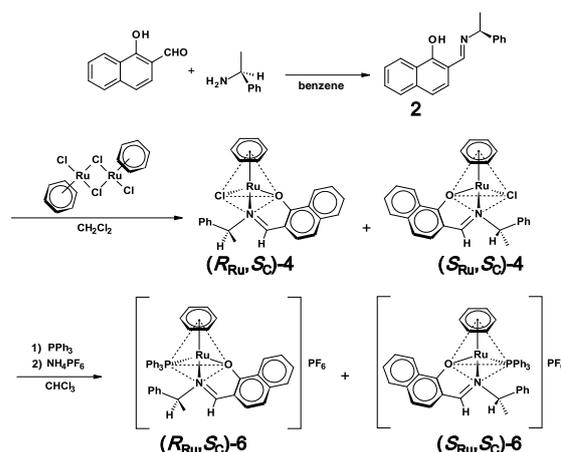


Scheme 1. Preparation of complexes **3** and **5**

続いて NH_4PF_6 存在下、錯体**3**および**4**の Cl/PPh_3 交換反応を行い、緑色粉末**5**およびオレンジ色粉末**6**を得た。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルには、錯体**5**は8.79および8.54 ppmに一重線、錯体**6**は7.97 ($^4J_{\text{P-H}} = 2.4 \text{ Hz}$)および7.74 ($^4J_{\text{P-H}} = 2.1 \text{ Hz}$) ppmに二重線として、それぞれイミン水素に帰属されるシグナルが確認された。既に報告⁵⁾した $(R_{\text{Ru}},S_{\text{C}})/(S_{\text{Ru}},S_{\text{C}})-[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{Ru}(\text{N},\text{O})\text{PPh}_3]\text{PF}_6$ 錯体の立体化学よ

り、いずれも主生成物である $(R_{\text{Ru}},S_{\text{C}})$ 体のイミン水素に帰属されるシグナルが $(S_{\text{Ru}},S_{\text{C}})$ 体よりも高磁場に現れることを理解している。これより、濃縮残分のジアステレオマー比はそれぞれ $(R_{\text{Ru}},S_{\text{C}}):(S_{\text{Ru}},S_{\text{C}})\text{-5} = 94:6$ および $(R_{\text{Ru}},S_{\text{C}}):(S_{\text{Ru}},S_{\text{C}})\text{-6} = 96:4$ であった。いずれの錯体も交換反応による $(R_{\text{Ru}},S_{\text{C}})$ 体の比の増加が認められた。続いて錯体**6**の再結晶を行い、予備的なX線結晶構造解析を行ったところ、主生成物が $(R_{\text{Ru}},S_{\text{C}})$ 体であることが明らかとなった。

錯体**5**および**6**を CDCl_3 中、 50°C で3時間加熱したところ、いずれもジアステレオマー間の異性化は認められなかった。この結果は、錯体**5**および**6**が溶液中で安定に存在することを示唆する。



Scheme 2. Preparation of complexes **4** and **6**

4. 参考文献

- 1) Brunner, H.; Zwack, T.; Zabel, M. *Organometallics* **2003**, 22, 1741.
- 2) Brunner, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 905.
- 3) Rath, R. K.; Gowda, G. A. N.; Chakravarty, A. R. *Proc. Indian Acad. Sci., Chem. Sci.* **2002**, 114, 461.
- 4) Mandal, S. K.; Chakravarty, A. R. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, C59.
- 5) 岩部, 津野, ブルナー, 第61回錯体化学討論会講演要旨集 **2011**, 295.