

光学活性[MeCpRu(Prophos)Cl]錯体のCl/I交換反応

日大生産工(院) ○宮原 千絵美 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

ハーフサンドイッチ型金属錯体 [CpRu(P-P')Hal] (Hal = Cl, I)は構造的にsp³炭素の四面体構造と同様にとらえることができ、金属核中心は光学活性となる。これら錯体は極性溶媒中で容易にハロゲン化物イオンを解離し、16電子不飽和[CpRu(P-P')]⁺中間体となる。このような中間体は主に不斉触媒に利用されるが、より不斉誘起の高い触媒として機能させるには[CpRu(P-P')]⁺の立体化学を解明しなければならない。近年、BrunnerとTsunoらは[CpRu(P-P')]⁺の立体化学を明らかにするため(S_{Ru},R_C)/(R_{Ru},R_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[CpRu(Prophos)]⁺は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^{1,2)}。検討された[CpRu(Prophos)Cl]はジアステレオマー混合物であり、真の反転に対する活性化エネルギーは決定されていない。Figure 1³⁾に示したk₂(k_{2'}), k₃(k_{3'})を決定するためには、純粋なジアステレオマーを用いる必要がある。[MeCpRu(Prophos)Cl]は[CpRu(Prophos)Cl]と類似したエネルギーダイアグラムを示すと考察できる。今回、純粋なジアステレオマーである(S_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)Cl]と(R_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)Cl]の単離に成功し、Iイオンとの交換反応について検討を行った。

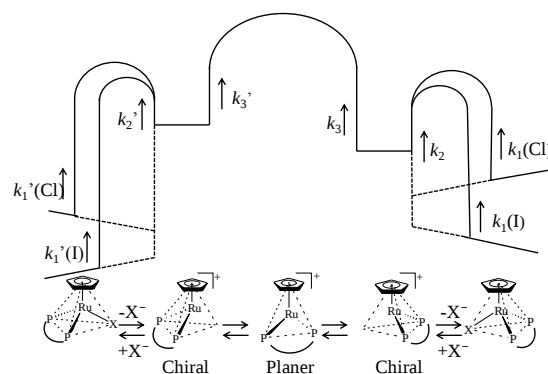


Figure 1. Energy diagram for the epimerization of the complexes [CpRu(P-P')Hal].

2. 実験

[MeCpRu(Prophos)Cl] 錯体の合成 :

[MeCpRu(PPh₃)₂Cl]と1当量の(R)-Prophos, [(R)-1,2-bis(diphenylphosphanyl)propane], を脱水ベンゼン中で18 h 加熱還流した。反応溶液をセライトろ過後、エーテルで洗浄、濃縮し、(S_{Ru},R_C)/(R_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)Cl] (46:54)を得た(62%)。トルエン/ヘキサンで析出した成分から、(S_{Ru},R_C)-体過剰、(R_{Ru},R_C)-体過剰の混合物が得られ、更にそれらをトルエン/ヘキサンで再結晶を繰り返すことで純粋なジアステレオマーを得た。

[MeCpRu(Prophos)Cl]のCl/I配位子交換反応:

NMRチューブに(R_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)Cl] (10 mg), [Bu₄N]I (10 eq.), CDCl₃ (0.36 mL), メタノール (0.04 mL)を加え, Bruker 社製温度可変装置付きAvance-400NMRを用いて測定した。³¹P{¹H} NMRの経時変化のPPh₂の積分強度比

Cl/I Exchange reaction of optically-active complexes [MeCpRu(Prophos)Cl]

Chiemi MIYAHARA, Takashi TSUNO and Henri BRUNNER

より速度定数 k を決定し、活性化パラメータ $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$, $\Delta G^\ddagger$ を求めた。

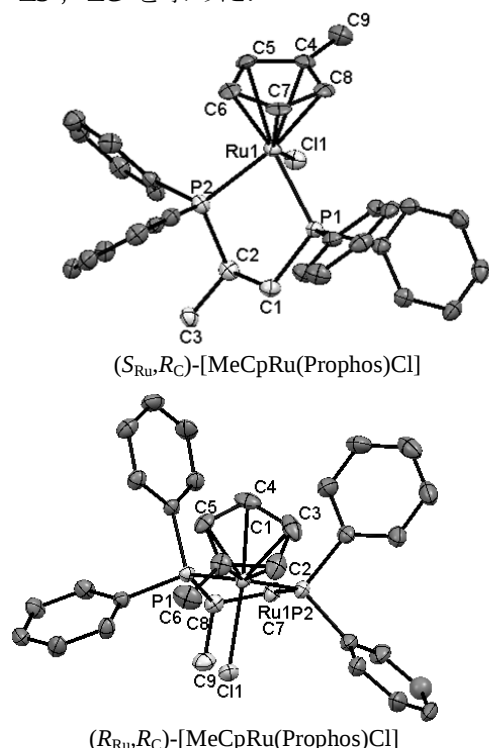


Figure 3. ORTEP drawing of (S_{Ru},R_C) -[MeCpRu(Prophos)Cl], (R_{Ru},R_C) -[MeCpRu(Prophos)Cl]. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

3. 結果・考察

トルエン/ヘキサン再結晶によって、析出成分よりジアステレオマー比96 : 4、母液の濃縮成分より22 : 78となる錯体の混合物を得た。96 : 4の混合物の単結晶のX線構造解析を行った。この結晶の絶対配置は (S_{Ru},R_C) であることが明らかとなったが、興味深いことに、8%の (R_{Ru},R_C) -体を含む共結晶であった(**Figure 1, top**)。さらに再結晶することで純粋な (S_{Ru},R_C) -体を得た。一方、母液の濃縮残分を再結晶し、純粋な (R_{Ru},R_C) -体を得た。この化合物についてもX線構造解析により絶対配置を決定した(**Figure 1, bottom**)。続いてこれら錯体のCl/I交換反応について検討を行った。**Table 1**に (S_{Ru},R_C) -[MeCpRu(Prophos)Cl]の5%メタノール/ $CDCl_3$ 溶液中におけるCl/I交換反応の速度と活性化パラメータを示す。この反応においていずれの系も2つのヨウ化物錯体、

$(R_{Ru},R_C)/(S_{Ru},R_C)$ -[MeCpRu(Prophos)I]の生成が認められた。交換反応速度は (S_{Ru},R_C) -[CpRu(Prophos)Cl]の速度よりも約1/9遅い³⁾。しかしながら、ヨウ化物錯体それぞれの生成速度は、我々が期待した k_2' , k_3' に相当し、これらの値から k_2' 過程及び k_3' 過程の活性化パラメータを決定した。これらの過程の活性化エンタルピー $\Delta H^\ddagger$ を比較すると、300 Kにおいて k_2' 過程より k_3' 過程が9 kJ/molエネルギー的に高いことが明らかとなった。次に、 (R_{Ru},R_C) -[MeCpRu(Prophos)Cl]のCl/I交換反応について検討を行った。この錯体の300 Kにおいて交換速度は、 (S_{Ru},R_C) -[MeCpRu(Prophos)Cl]のものよりも15倍速い($k = 1.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)。これら (R_{Ru},R_C) -[MeCpRu(Prophos)Cl]のCl/I交換反応の速度並びに熱力学パラメータについては講演会にて報告する。

Table 1. Cl/I exchange reaction of (S_{Ru},R_C) -[MeCpRu(Prophos)Cl] in 5% MeOH/ $CDCl_3$ and activation parameters

Temp. (K)	k_1 (min^{-1})	$\tau_{1/2}$ (h)	k_2 (min^{-1})	k_3 (min^{-1})
300	8.0×10^{-5}	144	7.5×10^{-4}	5.8×10^{-6}
308	2.2×10^{-4}	53	2.0×10^{-3}	1.8×10^{-5}
313	3.5×10^{-4}	34	3.2×10^{-3}	3.0×10^{-5}
323	8.8×10^{-4}	13	8.0×10^{-3}	8.1×10^{-5}
Activation enthalpy $\Delta H^\ddagger$: $k_2(300\text{K}) = 80 \text{ kJ/mol}$ $\Delta H^\ddagger$: $k_3(300\text{K}) = 89 \text{ kJ/mol}$				
Activation entropy $\Delta S^\ddagger$: $k_2(300\text{K}) = -91 \text{ J/mol K}$ $\Delta S^\ddagger$: $k_3(300\text{K}) = -81 \text{ J/mol K}$				
Gibbs free energy $\Delta G^\ddagger$: $k_2(300\text{K}) = 107 \text{ kJ/mol}$ $\Delta G^\ddagger$: $k_3(300\text{K}) = 113 \text{ kJ/mol}$				

4. 謝辞

X線単結晶構造解析を行っていただいた、レーゲンスブルグ大学M. Bodensteiner博士に感謝致します。

5. 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.