

## 光学活性[CpFe(Prophos)L]PF<sub>6</sub> (L =PPh<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Pr), NCMe)型錯体の配位子交換反応 およびその立体化学

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

三脚ピアノ椅子型の構造をとる18電子[η<sup>n</sup>-C<sub>n</sub>H<sub>n</sub>MLL'X]錯体は、極性溶媒中で容易に単座配位子が解離し、不飽和16電子中間体を与える。この中間体は様々な触媒的不斉合成へ利用されており、単座配位子の解離した金属錯体の安定性はそれら錯体の不斉触媒能に大きく影響する<sup>1)</sup>。従って、これら光学活性金属錯体を用いた触媒反応機構および、それら錯体の中間体の立体構造を明確にすることは、不斉触媒の観点から極めて重要となる。Brunnerらは光学活性Mn錯体<sup>1)</sup> (R<sub>Mn</sub>)/(S<sub>Mn</sub>)-[CpMn(NO)C(O)PPh<sub>3</sub>]とRu錯体<sup>2)</sup> (R<sub>Ru</sub>,R<sub>C</sub>)/(S<sub>Ru</sub>,R<sub>C</sub>)-[CpRu(Prophos)Cl], Fe錯体<sup>3,4)</sup> (R<sub>Fe</sub>,R<sub>C</sub>)/(S<sub>Fe</sub>,R<sub>C</sub>)-[CpFe(Prophos)NCMe]X (X = I, PF<sub>6</sub>)の中心金属核に対する反転機構と中間体の立体化学・安定性について検討し、これら錯体の中間体がもとの飽和錯体の立体化学を維持したピラミダル型構造が準安定化構造であることを見出した。さらに演者らはFe錯体について継続的に研究を行い、[CpFe(Prophos)NCMe]IのNCMe/Phosphite配位子交換反応および、NCMe/*p*-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X配位子交換反応からPhosphiteの立体障害、*p*-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Xの置換基効果について報告した<sup>4,5)</sup>。今回、中心金属のFeに結合するPhosphaneのCone Angleをチューニングした[CpFe(Prophos)PPh<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Pr)]PF<sub>6</sub>のPPh<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Pr)/P(OMe)<sub>3</sub>配位子交換反応ならびに、[CpFe(Prophos)NCMe]PF<sub>6</sub>のNCMe/*p*-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X

配位子交換反応と中間体を含む反応機構およびその立体化学について報告する。

### 2. 実験

**[CpFe(Prophos)PPh<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Pr)]PF<sub>6</sub>の合成** : THF中60°Cで[CpFe(Prophos)NCMe]PF<sub>6</sub>とPPh<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Pr)を20 h加熱還流した。反応溶液をシリカゲルクロマトグラフィーに通し、濃縮残分をエタノールで再結晶し、(S<sub>Fe</sub>,R<sub>C</sub>)/(R<sub>Fe</sub>,R<sub>C</sub>)-[CpFe(Prophos)-PPh<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Pr)]PF<sub>6</sub> (52 : 48)を得た(31%)。これをエタノールで再結晶し、X線構造解析できる単結晶(R<sub>Fe</sub>,R<sub>C</sub>)-体を得た。

**[CpFe(Prophos)PPh<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Pr)]PF<sub>6</sub>のPPh<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Pr)/P(OMe)<sub>3</sub>配位子交換反応** : (S<sub>Fe</sub>,R<sub>C</sub>)/(R<sub>Fe</sub>,R<sub>C</sub>)-[CpFe(Prophos)PPh<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Pr)]PF<sub>6</sub> = 52 : 48のCDCl<sub>3</sub>溶液 (ca. 27 mmol L<sup>-1</sup>)にP(OMe)<sub>3</sub> (13 eq.)を加え、Bruker社製温度可変装置付きAvance-400NMRを用いて<sup>31</sup>P核追跡した。交換反応速度定数*k*を決定し、活性化パラメータΔ*H*<sup>‡</sup>, Δ*S*<sup>‡</sup>, Δ*G*<sup>‡</sup>を求めた。

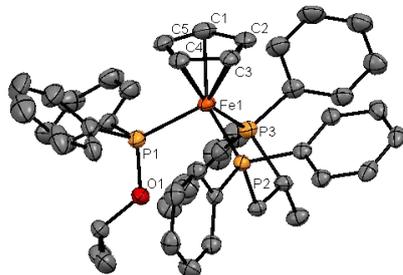
**[CpFe(Prophos)NCMe]PF<sub>6</sub>のNCMe/*p*-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X配位子交換反応** : プローブ内を293 Kに保ち、(S<sub>Fe</sub>,R<sub>C</sub>)-[CpFe(Prophos)NCMe]PF<sub>6</sub>のCDCl<sub>3</sub>溶液 (ca. 35 mmol L<sup>-1</sup>)に*p*-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X (X = NMe<sub>2</sub>, OMe, Me, NO<sub>2</sub>) (10 eq.)を加え、交換反応をAvance-400NMRを用いて<sup>31</sup>P核追跡し、それぞれの速度定数*k*を決定した。

Ligand-exchange reaction of optically-active complexes [CpFe(Prophos)L]PF<sub>6</sub> (L =PPh<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Pr), NCMe) and their stereochemistry

Takaki KUROSAWA, Takashi TSUNO and Henri BRUNNER

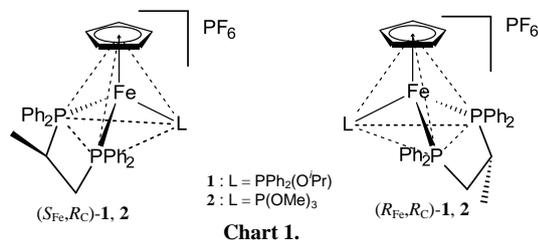
### 3. 結果・考察

再結晶より得たジアステレオマーの立体化学は、X線構造解析から絶対配置が $(R_{Fe}, R_C)$ -体である事が明らかとなった(**Figure 1**).



**Figure 1.** ORTEP drawing of  $(R_{Fe}, R_C)$ -[CpFe(Prophos)-PPh<sub>2</sub>(O<sup>*i*</sup>Pr)]PF<sub>6</sub>. Hydrogen atoms and an PF<sub>6</sub> anion are omitted for clarity.

[CpFe(Prophos)NCMe]XのMeCN/Phosphite配位子交換反応によりその反応は、単座配位子のCone Angleに依存することが報告されている<sup>3,4</sup>。**Figure 1**のFe1-P1の結合距離は2.224(8) Åであり、これは[CpFe(Prophos)L]PF<sub>6</sub> (L = P(OMe)<sub>3</sub>, P(OCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CMe)のFeとPhosphite間の結合距離よりも長い<sup>4</sup>。この錯体は323 K-333 Kの範囲でPhosphane配位子の解離に伴うエピマー化反応が認められた(**Chart 1**).



PPh<sub>2</sub>(O<sup>*i*</sup>Pr)/P(OMe)<sub>3</sub>配位子交換反応の結果を**Table 1**に示す。333 Kにおける活性化エントロピーは大きな負値である。生成物である $(S_{Fe}, R_C)/(R_{Fe}, R_C)$ -2のジアステレオマー比は常に一定であった。これはPPh<sub>2</sub>(O<sup>*i*</sup>Pr)の解離後、直ちにエピマー化反応を受けることを示す。

**Table 1.** Kinetics of exchange reaction of [CpFe(Prophos)PPh<sub>2</sub>(O<sup>*i*</sup>Pr)]PF<sub>6</sub> with P(OMe)<sub>3</sub> in CDCl<sub>3</sub>.

Complex <sup>a)</sup>	Temp (K)	<i>k</i> (min <sup>-1</sup> )	τ <sub>1/2</sub> (h)	Products first ratio ( <i>S</i> <sub>Fe</sub> , <i>R</i> <sub>C</sub> )-2 / ( <i>R</i> <sub>Fe</sub> , <i>R</i> <sub>C</sub> )-2
( <i>S</i> <sub>Fe</sub> , <i>R</i> <sub>C</sub> )-1	325	1.8 × 10 <sup>-4</sup>	66	84 / 16
( <i>R</i> <sub>Fe</sub> , <i>R</i> <sub>C</sub> )-1		5.6 × 10 <sup>-4</sup>	21	
( <i>S</i> <sub>Fe</sub> , <i>R</i> <sub>C</sub> )-1	329	2.3 × 10 <sup>-4</sup>	51	81 / 19
( <i>R</i> <sub>Fe</sub> , <i>R</i> <sub>C</sub> )-1		6.4 × 10 <sup>-4</sup>	18	
( <i>S</i> <sub>Fe</sub> , <i>R</i> <sub>C</sub> )-1	333	3.4 × 10 <sup>-4</sup>	34	82 / 18
( <i>R</i> <sub>Fe</sub> , <i>R</i> <sub>C</sub> )-1		9.7 × 10 <sup>-4</sup>	12	

$\Delta H^\ddagger_{(S_{Fe}, R_C)-1}$  (333K) = 71 ± 12 kJ mol<sup>-1</sup>     $\Delta H^\ddagger_{(R_{Fe}, R_C)-1}$  (333K) = 58 ± 10 kJ mol<sup>-1</sup>  
 $\Delta S^\ddagger_{(S_{Fe}, R_C)-1}$  (333K) = -133 ± 35 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>     $\Delta S^\ddagger_{(R_{Fe}, R_C)-1}$  (333K) = -162 ± 28 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>  
 $\Delta G^\ddagger_{(S_{Fe}, R_C)-1}$  (333K) = 115 ± 24 kJ mol<sup>-1</sup>     $\Delta G^\ddagger_{(R_{Fe}, R_C)-1}$  (333K) = 113 ± 19 kJ mol<sup>-1</sup>

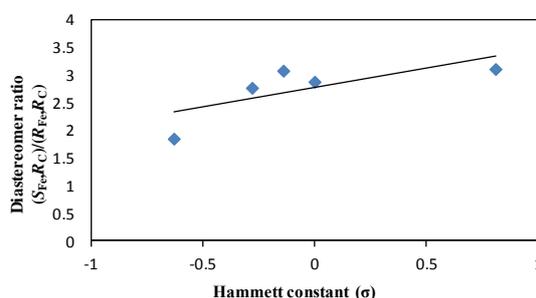
a) **1** = [CpFe(Prophos)PPh<sub>2</sub>(O<sup>*i*</sup>Pr)]PF<sub>6</sub>, **2** = [CpFe(Prophos)P(OMe)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub>

293 Kにおける[CpFe(Prophos)NCMe]PF<sub>6</sub>のNCMe/*p*-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X配位子交換反応を<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMRで追跡した。配位子の置換基による反応速度の差は殆ど認めれない。この結果はMeCNの解離が律速であることを示唆する(**Table 2**).

何れも定常状態に達した際のジアステレオマー比は殆ど変わらなかったが、反応初期の生成物のジアステレオマー比は、置換基による差異が認められた。4 h経過後のジアステレオマー比は*p*位の電子供与能増加に伴い、 $(R_{Fe}, R_C)$ -体の比が増加し、Hammett値との間に相関性が見られた(**Figure 2**).

**Table 2.** The MeCN/*p*-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X exchange reaction (*S*<sub>Fe</sub>, *R*<sub>C</sub>)-[CpFe(Prophos)NCMe]PF<sub>6</sub> with *p*-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X in CDCl<sub>3</sub> at 293 K.

<i>p</i> -NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> X	<i>k</i> (min <sup>-1</sup> )	τ <sub>1/2</sub> (min)	Diastereomer ratio ( <i>S</i> <sub>Fe</sub> , <i>R</i> <sub>C</sub> )/( <i>R</i> <sub>Fe</sub> , <i>R</i> <sub>C</sub> ) for 4 h	for ∞
H	1.50 × 10 <sup>-3</sup>	462	2.88	10.37
NMe <sub>2</sub>	1.80 × 10 <sup>-3</sup>	385	1.85	13.86
Me	1.66 × 10 <sup>-3</sup>	418	3.08	12.23
OMe	1.64 × 10 <sup>-3</sup>	423	2.77	13.57
NO <sub>2</sub>	1.57 × 10 <sup>-3</sup>	440	3.11	12.43



**Figure 2.** Plots of diastereomer ratio (*S*<sub>Fe</sub>, *R*<sub>C</sub>)/(*R*<sub>Fe</sub>, *R*<sub>C</sub>) vs. Hammett constant (σ).

### 4. 参考文献

- 1) Brunner, H.; Tsuno, T. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *24*, 1501.
- 2) Brunner, H.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Takahashi, T.; Zabel, M. *Organometallics* **2010**, *29*, 428.
- 3) Brunner, H.; Ike, H.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Umegaki, N.; Zabel, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 414.
- 4) Brunner, H.; Ike, H.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Koyama, K.; Kurosawa, T.; Zabel, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 3666.
- 5) 池隼斗, 平成22年度日本大学生産工学研究科修士論文, **2010**.