

光学活性ハーフサンドイッチ型 Ru 錯体の立体化学

日大生産工(院) ○伊藤 星恵良 日大生産工 津野 孝

1 緒言

三つ脚型ハーフサンドイッチ型錯体 $[(\text{Arene})\text{ML}^1\text{L}^2\text{L}^3]$ は、金属中心がキラルとなり、極めて興味深い化合物である。数多くの錯体が合成され、それらの立体化学とともに触媒活性について検討されている。L¹とL²が光学活性二座配位子とする Prophos = [(R)-Ph₂PCHMeCH₂PPh₂]とした場合、金属と Prophos から構築されるキレート環の交直線型キラリティーと Prophos 上のメチル基水素とフェニル基間の分子内 CH- π 結合によってフェニル基に一方の傾斜が発生し、不斉空間が発現していることを Brunner および Tsuno ら¹⁾は見出した。これまでの[(Arene)M(Prophos)L]錯体の不斉触媒としての機能は、不斉炭素に基づいた立体化学が主たる理由として理解されている。しかし報告されたキレート環の交直線型キラリティーと分子内 CH- π 水素結合による不斉空間の発現は極めて興味深い。Prophos 中の Ph₂PCHMe 部位に関わらず、Ph-C-X-Me (X=C または N)骨格を有した有機化合物においても分子内 CH- π 水素結合によってフェニル基の一方の傾斜が発生していることが見出されている²⁾。本研究室では、一連の[CpM(Prophos)L]錯体の合成と溶液中における不飽和錯体の立体化学について検討を

行っている³⁾。X線単結晶構造解析により構造が決定された錯体のキレート環の交直線型のキラリ配座は、 λ (Fig. 1: type a)であり、更に、Prophos 中のメチル基とフェニル基間の分子内 CH- π 水素結合によりエンベロープ型配座 type b または type c の何れかをとる。

今回、アレーン配位子を MeCp とした [MeCpRu(Prophos)X]錯体を合成し、その立体化学を X線単結晶構造解析により明らかにしたところ極めて興味深い結果が得られたので報告する。

2 実験

(R_{Ru},R_C)/(S_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)Cl] の合成 :
[MeCpRu(PPh₃)₂Cl] (450 mg, 0.60 mmol) と Prophos (250 mg, 0.60 mmol) のベンゼン溶液(50 mL)を8時間還流した。反応溶液をショートセライトカラムでろ過した。溶離液を減圧濃縮し、(R_{Ru},R_C)/(S_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)Cl](50:50) を62% (235 mg)で得た。ベンゼン/ヘキサンにより再結晶を行い、析出した成分から (R_{Ru},R_C)/(S_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)Cl](6:94) となる結晶が得られ、母液の濃縮残分から (R_{Ru},R_C)/(S_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)Cl](78:22) となる混合物を得た。晶析した (R_{Ru},R_C)/(S_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)Cl](6:94) の結晶を更にベンゼン/ヘキサンで再結晶することで、純粋な (S_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)Cl] を得た。一方、(R_{Ru},R_C)/(S_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)Cl](78:22) の混合物をベンゼン/ヘキサンで2回再結晶することで純粋な (R_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)Cl] を得た。

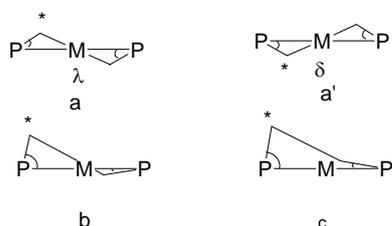


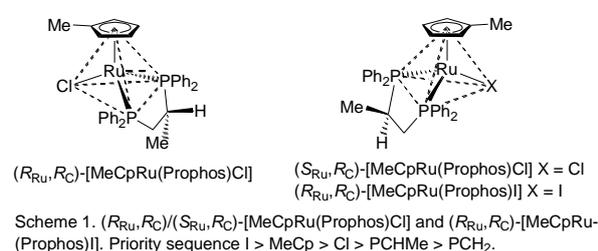
Fig. 1. Five-membered M-Prophos chelate rings: a) half-chair λ and δ conformation (type a and a'), envelope conformation (type b), and distorted envelope conformation (type c)

Stereochemistry of optical activity half-sandwich Ruthenium complexes

Seera ITO and Takashi TSUNO

(R_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)I]の合成: (S_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)Cl] (17 mg, 0.025 mmol)と NaI (39 mg, 0.26 mmol)のクロロホルム/メタノール (9:1)混合溶液(2 mL)を室温で 24 時間攪拌した。反応溶液を蒸留水で洗浄し有機層を回収し硫酸ナトリウムで脱水した後、減圧濃縮した。残分を塩化メチレン/ヘキサンで再結晶することで (R_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)I]を 49% (9.5 mg)で得た。

3 結果・考察



(R_{Ru},R_C)/(S_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)Cl](50:50) (Scheme 1)のベンゼン/ヘキサン溶液より晶析した結晶について X 線単結晶構造解析を行った。その結果、(R_{Ru},R_C)/(S_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)Cl]の共結晶であることが確認された。ジアステレオマー割合は、Q ピークの強度より 7:93 であることが明らかとなった。通常、ジアステレオマーの共結晶は 1:1 であり、[MeCpRu(Prophos)Cl]で認められた共結晶の例は殆どない。更に、純粋な (R_{Ru},R_C)-および(S_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)Cl]についても X 線単結晶構造解析に成功した。これらの立体化学と共結晶中のジアステレオマーの立体化学について比較検討した。

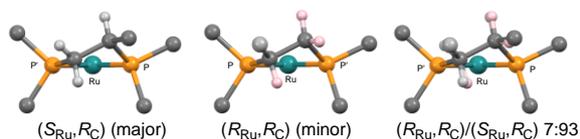


Fig. 2. Conformations of the M-Prophos chelate ring in (R_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)Cl] (minor), (S_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)Cl] (major), and both conformations on top of each other.

共結晶中の (R_{Ru},R_C)/(S_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)Cl]のキレート環の交直線型の配座を Fig. 2 に示す。ジアステレオマー双方とも、 λ エンベロ

ープ型配座 type b であった。主成分である (S_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)Cl]は、純粋に単離し解析した(S_{Ru},R_C)-体の立体化学と一致した (Fig. 3, left)。

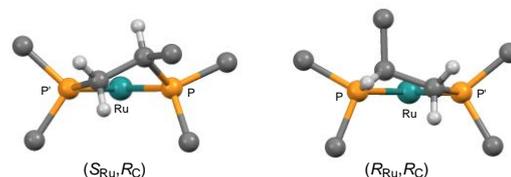


Fig. 3. Conformations of the M-Prophos chelate ring in diastereomerically pure (R_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)Cl] and (S_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)Cl].

次に、(R_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)Cl]は、 δ エンベロープ型配座 type b (Fig. 3, right)であり、Prophos 中のメチル基はアキシャル位にあった。

講演会では、(R_{Ru},R_C)-[MeCpRu(Prophos)I] (Scheme 1)も含め、合成した錯体の立体化学ならびに分子内 CH- π 水素結合の解析結果について報告する。

4 参考文献

- 1) Brunner, H.; Tsuno, T.; Bodensteiner, M. *Organometallics* **2014**, *33*, 2275.
- 2) Brunner, H.; Tsuno, T.; Barázs, G.; Bodensteiner, M. *J. Org. Chem. in press*.
- 3) Brunner, H.; Tsuno, T. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1501; Brunner, H.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Takahashi, T.; Zabel, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 3514; Brunner, H.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Takahashi, T.; Zabel, M. *Organometallics* **2010**, *29*, 428; Brunner, H.; Ike, H.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Zabel, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 414; Brunner, H.; Ike, H.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Koyama, K.; Kurosawa, T.; Zabel, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 3666; Brunner, H.; Kurosawa, T.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Ike, H. *Organometallics* **2012**, *31*, 3395; Brunner, H.; Kurosawa, T.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Balázs, G.; Bodensteiner, M. *Organometallics*, **2013**, *32*, 4904; Brunner, H.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Ike, H.; Kurosawa, T.; Koyama, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 1067.