

光学活性[Cp*Ru(Prophos)Cl]錯体の Cl/L 配位子交換反応

日大生産工(院) ○伊藤 星恵良 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

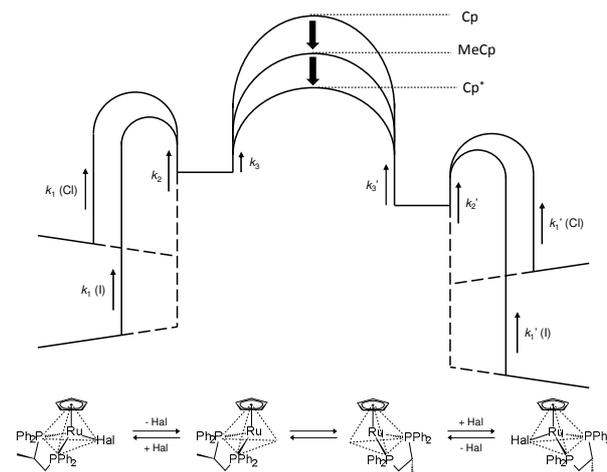
三脚ピアノ椅子型の構造をとる [(Arene)ML¹L²L³]錯体は、金属中心がキラルとなり、極めて興味深い化合物である。このような錯体は数多く合成され、それらの立体化学とともに触媒活性が検討されている。

Consiglio ら¹⁾は、Prophos = [(R)-Ph₂PCHMe-CH₂PPh₂] を有する (*S*_{Ru},*R*_C)/(*R*_{Ru},*R*_C)-[CpRu(Prophos)Cl] の合成とジアステレオマーの単離に成功した。近年、Brunner ら²⁾によって、[CpRu(Prophos)Cl] のハロゲン交換反応とエピマー化反応の検討から、この反応の中間体はもとのジアステレオマーの立体化学が保持された [CpRu(Prophos)]⁺ が準安定に存在していることが明らかにされた。さらに二座配位子に伴うキレート環サイズについても検討され、錯体の反転エネルギー障壁はキレート環サイズの減少に伴い増加することが報告された³⁾。

アレーン配位子を MeCp とした [MeCpRu(Prophos)]Cl についても同様な検討が行われ⁴⁾、もとの立体化学が保持された [MeCpRu(Prophos)]⁺ が準安定に存在するが、交換およびエピマー化速度は Cp よりも MeCp の方が大きいことが明らかにされた。これは電子供与性のメチル基が中間体のカチオン種を安定させることに基づいている (Scheme 1)。

表題化合物の Cp* はメチル基を 5 つ有し、MeCp よりもさらに電子豊富であるため、この反転エネルギー障壁はさらに低下すると予想される。Cp* 型錯体は、その Cp* の電子供与性によって Cp 型錯体より安定となり、従って合成が容易で、多くの Cp* 型不斉錯体が合成され、触媒活性が検討されている。しかし、前述の反転エネルギーの低下は、中心金属のキラリティーの保持の点で疑問を生じる。本

研究ではアレーン配位子に基づく中心金属のキラリティーの依存性を明らかにすることを目的とし、今回、[Cp*Ru(Prophos)Cl] の配位子交換反応について報告する。



Scheme 1. Energy diagram for epimerization of the complexes [(Arene)Ru(Prophos)X].

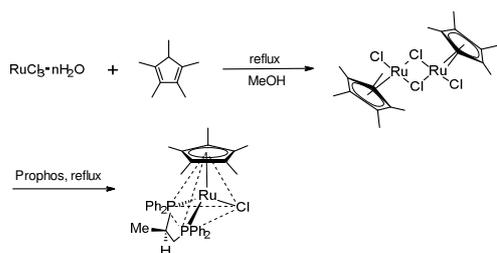
2 実験

(*S*_{Ru},*R*_C)-[Cp*Ru(Prophos)Cl] の合成⁵⁻⁷⁾: 塩化ルテニウム (319 mg, 1.22 mmol), Pentamethylcyclopentadiene (0.421 mL, 2.60 mmol) のメタノール溶液 (10 mL) を 3 時間還流した。反応溶液に Prophos (202 mg, 0.490 mmol) を加えさらに 7.5 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、溶離液を減圧濃縮した後、塩化メチレン/ヘキサンで再結晶することで (*S*_{Ru},*R*_C)-[Cp*Ru(Prophos)Cl] を得た (0.133 g, 69%) (Scheme 2)。

Cl/L, Cl/CNCy 配位子交換反応: (*S*_{Ru},*R*_C)-[Cp*Ru(Prophos)Cl] (5 mg), [Bu₄N]I (5 eq.) または Cyclohexylisocyanide (CNCy, 10 eq.) の Toluene-*d*₈, CD₂Cl₂ 溶液を ³¹P{¹H}-NMR 測定装置を用い追跡した。

Cl/L Ligand Exchange Reaction of Optically Active Complexes
[Cp*Ru(Prophos)Cl]

Seera ITO, Takashi TSUNO, and Henri BRUNNER



Scheme 2. Preparation of $(S_{Ru,Rc})$ -[Cp*Ru(Prophos)Cl].

3 結果および考察

塩化メチレン/ヘキサンの再結晶より得た単結晶の X 線単結晶構造解析から、[Cp*Ru(Prophos)Cl] は、 $P2_1$ の空間群を有し、立体化学が $(S_{Ru,Rc})$ であることが明らかとなった (**Figure 1**)。

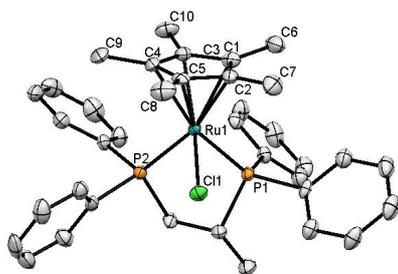


Figure 1. Molecular structure of $(S_{Ru,Rc})$ -[Cp*Ru(Prophos)Cl]. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

[Bu₄N]I との Cl/I 交換反応について検討した。 $(S_{Ru,Rc})$ -[Cp*Ru(Prophos)Cl] を Toluene-*d*₈ 溶解させ、5 eq. の [Bu₄N]I を加えたが、[Bu₄N]I は不溶であった。そこで、40 μL の MeOH を加え、[Bu₄N]I を溶解させた。溶解させた時点で交換反応は完結した。Cl/I 交換反応後の溶液からオレンジ色結晶が得られ、単結晶構造解析を行ったところ、 $P2_12_12_1$ の空間群を有した、 $(R_{Ru,Rc})$ -[Cp*Ru(Prophos)I] であることが明らかとなった (**Figure 2**)。Ru-I の結合長は 2.736 Å と求められた。

続いて Cl/CNCy 交換反応を、Toluene-*d*₈ または CD₂Cl₂ 溶液中、室温で追跡をした。しかしながら、1 昼夜放置後の溶液中には、配位子交換体の生成は認められなかった。そこで反応を促進させるためにそれぞれの溶液を加熱した。Toluene-*d*₈ 溶液を 353 K で 85 時間加熱し

たところ、配位子交換体の生成は認められなかったが、興味深いことにエピマー化を受けた $(R_{Ru,Rc})$ -[Cp*Ru(Prophos)Cl] の生成が認められた。この結果は、 $(S_{Ru,Rc})$ -[Cp*Ru(Prophos)Cl] の Ru-P 結合が解離した 16 電子不飽和錯体を生成しエピマー化が進行したことを示唆する。

CD₂Cl₂ 溶液中、303 K で 4 時間加熱したところ、配位子交換体 $(R_{Ru,Rc})$ /($S_{Ru,Rc})$ -[Cp*Ru(Prophos)CNCy]Cl の生成を確認した。それらの比は、 $(R_{Ru,Rc})$:($S_{Ru,Rc})$ = 32:68 であった。

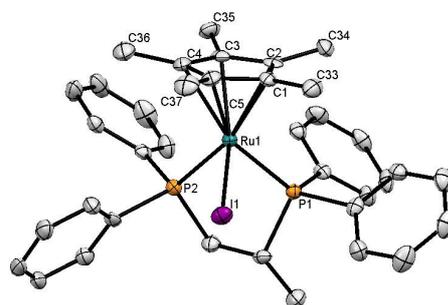


Figure 2. Molecular structure of $(R_{Ru,Rc})$ -[Cp*Ru(Prophos)I]. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

4 参考文献

- 1) Consiglio, G.; Morandini, F. *Chem. Rev.* **1987**, 87, 761-778.
- 2) Brunner, H.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Takahashi, T.; Zabel, M. *Organometallics* **2008**, 27, 3514-3525.
- 3) Brunner, H.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Takahashi, T.; Zabel, M. *Organometallics* **2010**, 29, 428-435.
- 4) 宮原千絵美, 日本大学大学院修士論文, **2013**.
- 5) Steinmetz, B.; Schenk, A. W. *Organometallics* **1999**, 18, 943-946.
- 6) Siddappa, R. K. G.; Chang, C.; Chein, R. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 1031-1035.
- 7) Morandini, F.; Dondana, A.; Munari, I.; Pilloni, G.; Consiglio, G.; Sironi, A.; Moret, M. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 282, 163-172.