

キレート環サイズに基づくハーフサンドイッチ型 Fe 錯体の配位子交換

日大生産工(院) ○北村 光 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

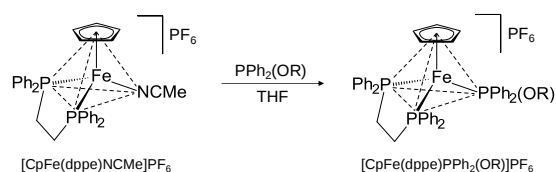
三ツ脚ピアノ椅子型構造をとる 18 電子 $[(\eta^5\text{-Arene})\text{ML}^1\text{L}^2\text{L}^3]$ 錯体は、極性溶媒中で容易に単座配位子の何れかが解離し、不飽和 16 電子中間体を与える。この中間体は様々な触媒的不斉合成へ利用されており、単座配位子が解離した金属錯体の安定性はそれら錯体の触媒能に大きく影響する¹⁾。従って、これら金属錯体を用いた触媒反応機構および、それら錯体の中間体の立体構造を明確にすることは、触媒設計の観点から極めて重要である。

Brunner と Tsuno ら^{2, 3)}は、 $(R_{Ru}, R_C)/(S_{Ru}, R_C)$ - $[\text{CpRu}(\text{P-P}')\text{X}]$ ($\text{P-P}' = \text{dppm-Me, Prophos, Chaiphos}$) のキレート環サイズに対する検討を行い、熱力学的に不安定なジアステレオマーの解離エネルギーがキレート環サイズの増加に伴い増大していくことを報告した。また、Ru と同族で上位周期にあたる Fe(II) を中心金属とした $(R_{Fe}, R_C)/(S_{Fe}, R_C)$ - $[\text{CpFe}(\text{Prophos})\text{L}]\text{PF}_6$ ($\text{L} = \text{PPh}(\text{OR})_2, \text{PPh}_2(\text{OR})$) において、単座配位子 L の Cone angle が大きくなるにつれて、Fe-L 間の結合長が長くなり、特定の温度範囲で解離することを見出した⁴⁾。これらのことから、ハーフサンドイッチ型金属錯体の単座配位子の立体障害に基づいた単座配位子の解離過程とキレート環に基づく不飽和錯体の安定性を解明することは極めて意義深い。今回、五員環キレート錯体 $[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{PPh}_2(\text{OR})]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{Me, Et, iPr}$) の $\text{PPh}_2(\text{OR})/\text{P}(\text{OMe})_3$ 配位子交換反応とその立体化学について報告する。

2. 実験

$[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{PPh}_2(\text{OR})]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{Me, Et, iPr}$) の合成 : a) THF 中, $[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{NCMe}]\text{PF}_6$ に過剰量の $\text{PPh}_2(\text{OR})$ ($\text{R} = \text{Me, Et}$) を加え, 60°C で 14 - 17 h 攪拌した。反応溶液の濃縮残分を塩化メチレンでシリカゲルカラムクロマトグラフィに通し, 濃縮残分を酢酸エチル/ヘキサンで再結晶することで $[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{PPh}_2(\text{OMe})]\text{PF}_6$ (63%), $[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{PPh}_2(\text{OEt})]\text{PF}_6$ (54%) を得た。b) THF 中, $[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{NCMe}]\text{PF}_6$ に過剰量の $\text{PPh}_2(\text{OiPr})$ を加え, 窒素を吹き込みながら 50°C で 20 h 攪拌した。反応溶液の濃縮残分を塩化メチレンでシリカゲルカラムクロマトグラフィに通し, 濃縮残分を熱酢酸エチルで再結晶することで $[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{PPh}_2(\text{OiPr})]\text{PF}_6$ (55%) を得た。

$[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{PPh}_2(\text{OR})]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{Me, Et, iPr}$) の $\text{PPh}_2(\text{OR})/\text{P}(\text{OMe})_3$ 単座配位子交換反応 : NMR チューブ中, $[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{PPh}_2(\text{OR})]\text{PF}_6$ を約 10 mg 量り取り, CDCl_3 (0.40 mL) に溶解後, $\text{P}(\text{OMe})_3$ (10 eq.) を加え, Bruker 社製温度可変装置付 Avance-400NMR を用いて測定した。交換反応速度定数 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。



Scheme 1. Preparation of the Complexes $[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{PPh}_2(\text{OR})]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{Me, Et, iPr}$).

Ligand Exchange of Half-Sandwich Fe Complexes Based on the Chelate Rings

Hikaru KITAMURA, Takashi TSUNO and Henri BRUNNER

3. 結果・考察

合成した錯体は再結晶することで単結晶が得られ、X 線構造解析によってその構造を明らかにした。 $[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{PPh}_2(\text{OMe})]\text{PF}_6$ ならびに $[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{PPh}_2(\text{OiPr})]\text{PF}_6$ の ORTEP 図を **Figure 1** に示す。

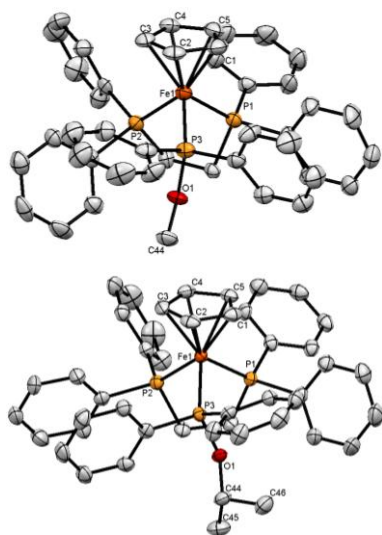
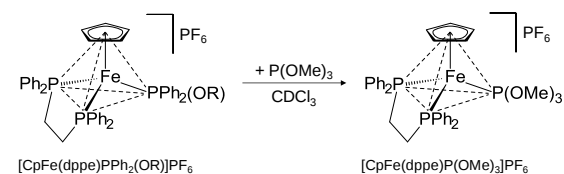


Figure 1. Cation $[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{PPh}_2(\text{OMe})]^+$ (top) of $[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{PPh}_2(\text{OMe})]\text{PF}_6$ and cation $[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{PPh}_2(\text{OiPr})]^+$ (bottom) of $[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{PPh}_2(\text{OiPr})]\text{PF}_6$. Hydrogen atoms and a hexafluorophosphate anion are omitted for clarity.

$[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{PPh}_2(\text{OMe})]\text{PF}_6$ の $\text{P}_1\text{-Fe}_1\text{-P}_2$ 間の結合角は 84.48° , $\text{Fe}_1\text{-P}_3$ 間の結合距離は $2.199 \text{ \AA}$ であったのに対して, $[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{PPh}_2(\text{OiPr})]\text{PF}_6$ の $\text{P}_1\text{-Fe}_1\text{-P}_2$ 間の結合角は 84.12° , $\text{Fe}_1\text{-P}_3$ 間の結合距離は $2.224 \text{ \AA}$ であった。単座配位子 $\text{PPh}_2(\text{OR})$ の Cone angle の増加に伴い $\text{Fe}_1\text{-P}_3$ 間の結合距離が長くなっていることは明らかであり, $\text{R} = i\text{Pr}, \text{Et}, \text{Me}$ の順で配位子交換反応を受けやすいと考察できる。調製した何れの錯体は 313 K 以下では単座配位子 $\text{PPh}_2(\text{OR})$ の解離は認められなかった。しかし, 323 K から配位子交換が認められたことから, 各温度における交換反応速度 k を求め, 熱力学的パラメータを決定した。

$[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{PPh}_2(\text{OR})]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}$) の $\text{PPh}_2(\text{OR})/\text{P}(\text{OMe})_3$ の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 $\Delta S^\ddagger$ は何れも正值であり, 単座配位子 $\text{PPh}_2(\text{OR})$ の Cone angle の大きさに伴い, 交換反応速度定数 k が増加した。

Table 1. Kinetics of the $\text{PPh}_2(\text{OR})/\text{P}(\text{OMe})_3$ exchange reaction in $[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{PPh}_2(\text{OR})]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}$) with $\text{P}(\text{OMe})_3$ (10 eq.) in CDCl_3 .



Activation parameters for 333 K		Temp. [K]	k [min ⁻¹]	$\tau_{1/2}$ [h]
$\text{R} = \text{Me}$		323	5.5×10^{-6}	2083
ΔH (333 K) = 136 kJ mol^{-1}		328	1.1×10^{-5}	1035
ΔS (333 K) = $39 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$		333	2.7×10^{-5}	422
ΔG (333 K) = 122 kJ mol^{-1}		338	5.2×10^{-5}	222
$\text{R} = \text{Et}$		323	6.8×10^{-6}	1698
ΔH (333 K) = 160 kJ mol^{-1}		328	2.2×10^{-5}	519
ΔS (333 K) = $118 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$		333	6.8×10^{-5}	251
ΔG (333 K) = 121 kJ mol^{-1}		338	1.1×10^{-4}	109
$\text{R} = i\text{Pr}$		323	5.7×10^{-5}	204
ΔH (333 K) = 164 kJ mol^{-1}		328	1.1×10^{-4}	102
ΔS (333 K) = $147 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$		333	3.7×10^{-4}	31
ΔG (333 K) = 115 kJ mol^{-1}		338	8.2×10^{-4}	14

4. 参考文献

- 1) Brunner, H.; Tsuno, T. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *24*, 1501-1510.
- 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) Brunner, H.; Kurosawa, T.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Balazs, G.; Bodensteiner, M. *Organometallics* **2013**, *32*, 4904-4911.