



研究ノート

2,6-ジメトキシフェニル化合物

和田正徳*

1. はじめに

フェニル化合物 C_6H_5-M はフェニル基上に置換基を入れることによりその性質が色々に変わり、その効果は置換基の種類と結合する位置により異なる。例えば置換基がパラ位にある $4-XC_6H_4-M$ では X が Me_2N- や $MeO-$ の様な π -電子供与基か O_2N- や $MeOOC-$ の様な吸引基かにより M 上の電子密度が増加あるいは減少し、それに応じて M の反応性が変化する。置換基がメタ位にある $3-XC_6H_4-M$ や $3,5-X_2C_6H_3-M$ では X の σ -電子供与性あるいは吸引性が関係する。置換基がオルソ位にある $2-XC_6H_4-M$ や $2,6-X_2C_6H_3-M$ ではこれらの効果に加えて近接効果 (Neighbouring Effect) が大きく影響する。この近接効果には色々な場合があり、今のところ完璧な分類がなされていないが、立体障害や置換基中のヘテロ原子などによる配位が主な原因である。

例えば、 $2,6-Me_2C_6H_3-$ 基や $2,6-(t-Me_3C)_2C_6H_3-$ 基の高さを利用して $Si=Si$ や $P=P$ 2重結合を持つ化合物が合成単離されているし、空気や熱に安定な有機遷移金属化合物を得ることができる。

我々の現在の興味は図1のリン化合物の例に

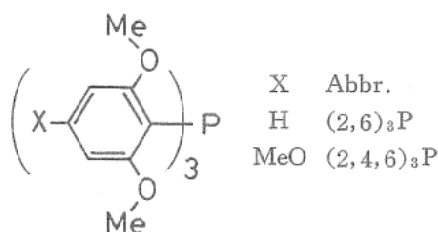


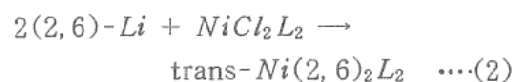
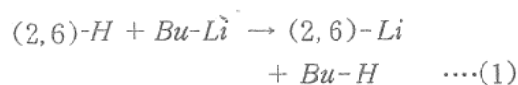
図 1

示すような 2,6-一位に配位能のある $MeO-$ 基を持つ $2,6-(MeO)_2C_6H_3-$ 基 [以下 (2,6) と略記する] あるいは $2,4,6-(MeO)_3C_6H_2-$ 基 [以下 (2,4,6) と略記する] の化合物について 2,6- $MeO-$ 基の効果を解明し、利用することにある。

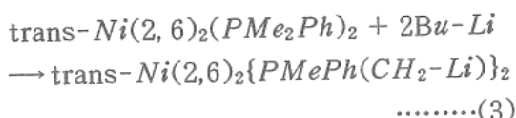
2. 合成と 2,6-メトキシ基の配位効果

通常、フェニルリチウム $Ph-Li$ を得るには $Ph-Br$ にブチルリチウム $Bu-Li$ を反応させる。しかし、(2,6)- Li の合成には (2,6)- Br を必要とせず、(2,6)- H に直接 $Bu-Li$ を反応させて得られる (式1)¹⁾。このように $C-H$ 結合が、しかも最も立体障害の大きい位置の $C-H$ 結合が優先的に反応するのは $MeO-$ 基の O 原子が Li に配位してその近接位置の反応性を高めるからである。この様に容易に得られる (2,6)- Li や (2,4,6)- Li を用いて (2,6)-基や (2,4,6)-基をヘテロ原子に導入する事が出来る。

例えば、(2,6)- Li と $trans-NiCl_2L_2$ との反応で空気中に安定な有機 Ni 錯体 $trans-Ni(2,6)_2L_2$ [$L=Me_3P, Me_2PhP$] が得られる²⁾ (式2)。これをさらに $Bu-Li$ と反応させると配位子 L 中の $Me-$ 基が実に容易に Li 化される (式3)。これは $trans-Ni(2,6)_2(PMe_3)_2$ の立体構造 (図2a)³⁾ を見れば分かるように $P-Me-$ 基が Ni の配位平面の上部にある2つの $MeO-$ 基の O 原子に近接しているからである。



*和田正徳 (Masanori WADA), 大阪大学, 工学部, 応用精密化学科, 無機精密化学講座, 学内講師, 工学博士, 無機化学, 有機金属化学



(2,6)-及び(2,4,6)-化合物の¹H NMR スペクトルは非常に単純で、また、MeO-プロトンシグナルは鋭く観測される。多くの溶媒、時には MeOH 溶液のままでも全てのシグナルが観測され、生成物や反応中間体の構造推定や反応速度の追跡が実に容易である。(式3)で生成した Li 化物を Me₃SiCl で quench して得られる錯体は不斉配位子を持つので meso-体と racemi-体が存在するが、MeO-プロトンシグナルが1本か2本かを見れば簡単に判別する事が出来る。

最近、(2,4,6)-Li と (PhO)₃P の反応で得られる (2,4,6)₃P (図1) がピペリジン (pK_a, 11.2) に匹敵する強塩基性を示すことが分った⁴⁾。MeO-基のない Ph₃P 自体の塩基性 (pK_a, 2.30 or 2.73) や (4-MeOC₆H₄)₃P の塩基性 (pK_a, 3.15 or 4.57) の値からは到底予想できない強い塩基性である。(2,6)₃P の塩基性も Et₃N (pK_a, 10.75) に匹敵する。さらに (2,6)₃P が (2,4,6)₂PhP より塩基性が強いこと、(2,6) Ph₂P が (4-MeOC₆H₄)₃P より塩基性が強いことなども分り、これらの結果から 4-MeO-基より 2,6-MeO-基の方がホスフィンの塩基性の向上に顕著な効果があることが分かる。本学科の笠井研究室で行われた (2,6)₃P や (2,6)₃P-H, ClO₄ の X-線結晶解析から⁵⁾、MeO-P 原子間距離は前者より後の方がより短いことが明らかにされた。従って 2,6-MeO-基の O 原子は三級ホスホニウムの P 原子に配位して P 原子上の電荷を O 原子上に分散させて安定化させる役割をしていると考えられる。

3. 2,6-メトキシフェニル基の高さとその効果

C 原子に 3つの (2,6)-基が結合した化合物 (2,6)₃C-OH が知られており、(2,6)₃C ラジカルの結晶も単離されている⁶⁾。我々も BF₃, OEt₂ と (2,6)-Li の反応で空気や水に安定な (2,6)₃B や (2,6)₃B, NH₃ を得たし、RONO

との反応では (2,6)₂NO ラジカル化合物が安定な赤い結晶として得られた。SiCl₄ や GeCl₄ などとの反応でも (2,6)₃MOH 型化合物が得られ、SnCl₄ との反応でやっと (2,6)₄M 型の化合物が得られた。(2,6)₃Si ラジカルあるいはイオン化合物の合成にはまだ成功していない。

前節で述べた (2,6)₃P や (2,4,6)₃P の Cone Angle は 184° である⁴⁾。この嵩高さは (t-Bu)₃P (182°) や (C₆F₅)₃P (184°) に似ており、Ph₃P (145°) や (C₆H₁₁)₃P (170°) より大きく、(2-MeC₆H₄)₃P (194°) や (2,4,6-Me₃C₆H₂)₃P (212°) より小さい。従って、Cu⁺ や Ag⁺ に対して (C₆H₅)₃P が 4 配位錯イオンを与えるのに (2,6)₃P や (2,4,6)₃P は 2 配位錯イオン [M{(2,6)₃P}]⁺ や [M{(2,4,6)₃P}]⁺ を与える。他方、(2,6)₃P や (2,4,6)₃P はアルキルハロゲン化物 R-X と反応して 4 級塩 [(2,6)₃P-R] X を生じるが、分子模型では立体障害の為反応しなく思われる i-PrBr とも反応する。

trans-Ni (2,6)₂L₂ は一酸化炭素 CO と可逆的に L を置換するので、この Ni の配位平面上下に CO が攻撃できる空間がある事が分る²⁾。この可逆反応を (式4) の錯体間配位子交換に応用して微量の CO を検出する事が出来る。また、(2,6)-基の 3,5-位は NBS で容易に Br-化されるが、trans-Ni (2,6)₂L₂ の全ての 3,5-位を Br 化したもの (図2 b) は CO と反応しなくなる。これは 3,5-位の Br 原子により 2,6-MeO-基の Me-基が立体反発を受けて Ni の配位平面上下を塞いでしまったからである。西城秀樹の YMCA のジェスチャーをもじって我々は trans-Ni (2,6)₂L₂ を Y-錯体と呼び、この 3,5-位を凡て Br 化したも

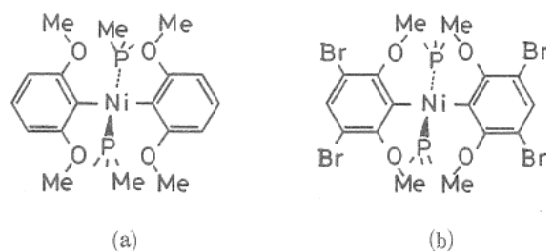
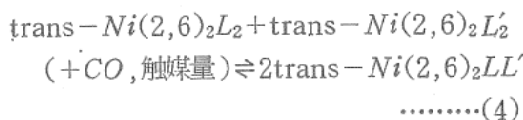


図 2

のを M-錯体と呼んでいる。C-錯体に相当する trans-Ni {C₆H₂(OMe)₂-2,6-Br-3}₂L₂ (anti- と syn-異性体がある) も得ている。また、これらの錯体の電子スペクトルには所謂 d-d 帯が観測され、この光吸収により配位子の解離や異性化等が生じる⁷⁾。



4. トリス(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィン(2,4,6)₃Pの異常な親核反応性

4.1 アルキルハロゲン化物 R-X との反応

(2,4,6)₃P は親核反応性も異常に高い、表1に示すように CH₂Cl₂ や ClCH₂CH₂Cl と常温付近で短時間で反応して四級塩になる。この反応速度は Ph₃P の約1万~4万倍に相当し⁴⁾、従って、Bu-Cl の様な活性の低い R-X とも 40° で70分の半減期で反応する。表1のデータからここでも 4-MeO-基よりも 2,6-MeO 基の方がホスフィンの親核反応性を高め

るのに顕著な効果があることが分る。

この反応を塩素化ポリエチレンに応用した⁸⁾。塩素化ポリエチレンに重量比0.1~1.0%の(2,4,6)₃Pあるいは(2,6)₃Pを加熱下で練り込んだところ、その塩素化ポリエチレンの表面固有抵抗が10²~10⁴程度減少し顕著な帯電防止効果が見られた(ネオストメーターによる半減期, 3~5秒)。ポリマー中のC-Cl結合が部分的にオニウム化されたためと考えている。他の多くの高分子についてもそれらを化学的に修飾するのに(2,6)₃Pや(2,4,6)₃Pは優れた試薬になると考えている。

4.2 エポキシ化合物 CH₂-CRR' との反応⁹⁾

エポキシ化合物が Ph₃P と反応して脱酸素されることは良く知られているが反応温度が高く、反応の制御や中間体の検出が困難である。(2,6)₃Pや(2,4,6)₃Pを用いるとアルコール R''OH 中、室温で混合と同時に開環反応が生じる(式5)。この溶液を加熱するとエポキシ化合物の種類に応じて各種の反応が見られた(式6-8)。しかし、いずれの場合にも通常の脱酸素は見られず、三級エポキシ化合物の場合

表1 2,6-ジメトキシフェニルホスフィンと塩化物との反応速度²⁾

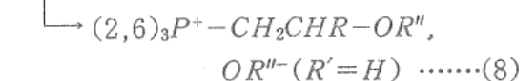
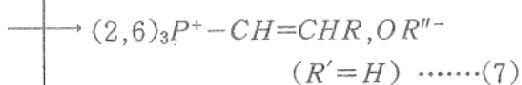
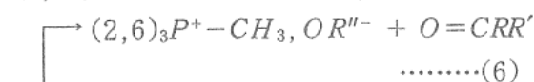
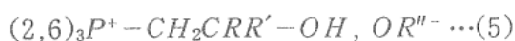
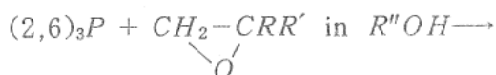
$$\text{R}'\text{-Cl} + \text{R}_3\text{P} \xrightarrow[\text{in R}'\text{-Cl}]{k_1} [\text{R}_3\text{P-R}']\text{Cl}$$

R'-Cl	R ₃ P	Temp., °C	k ₁ , sec ⁻¹	¹ t _{1/2} , min
CH ₂ Cl ₂ ^b	(2,4,6) ₃ P	23	1.51 × 10 ⁻³	7.7
	(2,6) ₃ P	23	2.03 × 10 ⁻⁴	57
	(2,4,6) ₂ PhP	23	6.32 × 10 ⁻⁵	180
	(2,6) ₂ PhP	23	ca. 1.6 × 10 ⁻⁶	750
		40	9.61 × 10 ⁻⁵	120
	(2,4,6)Ph ₂ P	40	6.37 × 10 ⁻⁶	1800
	(2,6)Ph ₂ P	40	3.09 × 10 ⁻⁶	3740
	ClCH ₂ CH ₂ Cl ^c	(2,4,6) ₃ P	40	1.87 × 10 ⁻³
(2,6) ₃ P		40	3.14 × 10 ⁻⁴	37
(2,4,6) ₂ PhP		40	1.14 × 10 ⁻⁴	101
(2,6) ₂ PhP		40	2.65 × 10 ⁻⁵	440
		83.5	1.13 × 10 ⁻³	10
(2,4,6)Ph ₂ P		83.5	1.63 × 10 ⁻⁴	71
(2,6)Ph ₂ P		83.5	9.65 × 10 ⁻⁵	120
(4-MeOC ₆ H ₄) ₃ P		83.5	2.82 × 10 ⁻⁵	400
n-BuCl ^c	Ph ₃ P	83.5	ca. 6.8 × 10 ⁻⁶	1700
	(2,4,6) ₃ P	40	1.63 × 10 ⁻⁴	71

^a (2,4,6) = 2,4,6-(MeO)₃C₆H₂, (2,6) = 2,6-(MeO)₂C₆H₃.

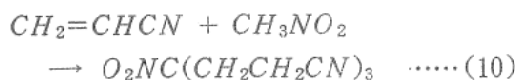
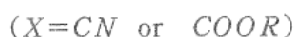
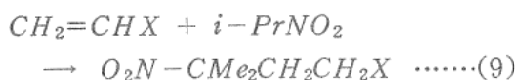
^b ¹H NMR で測定。 ^c 電導度で測定。

には驚いたことに脱メチレンが生じた。脱酸素が生じるためには中間に $\overline{\text{P-C-C-O}}$ 4員環構造 (oxaphosphetan 構造) を形成しなければならないが, $(2,6)_3\text{P}$ の嵩高さの為, あるいは $2,6\text{-MeO}$ -基が既に P 原子に配位している為にこの4員環構造をとれないのだろう。



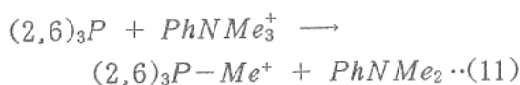
4.3 活性オレフィンとの反応

現在, 研究中のテーマの一つであるが, $(2,4,6)_3\text{P}$ が活性オレフィンの重合や Michael 付加の開始剤として非常に有効に働く事が判明しつつある。例えば, $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ や $\text{CH}_2=\text{CHCOOEt}$ と ニトロアルカンは $(2,4,6)_3\text{P}$ を少量混合するだけで激しく反応し, 付加物が好収率で得られる (式9, 10)。



4.4 その他

$(2,4,6)_3\text{P}$ や $(2,6)_3\text{P}$ は他のアルキルオニウムイオンからアルキル基を容易に引き抜くし (式11), $(2,6)_3\text{P-R}^+$ は酸や塩基等にも安定なため有効な相関移動触媒となる可能性を含んでいる。また, $(2,4,6)_3\text{P}$ や $(2,6)_3\text{P}$ は水中の Ag^+ イオンを完全に錯体として軸出する能力もある事が判明している。



5. むすび

$(2,6)$ -化合物に関する基礎研究の過程で得られた $(2,6)_3\text{P}$ や $(2,4,6)_3\text{P}$ は以上の様に非常に興味ある物質である。これらは空気や熱に安定で, 多くの有機溶媒に可溶の無色無臭結晶であり, その高い反応性にも拘わらず保存並びに取り扱いが容易である (但し, 雄マウスに対する毒性テストは LD_{10} が 300mg 以下であった¹⁰⁾). その立体化学的に制御された強力な, 恐らく中性試剤としては最高の親核反応性を利用した化学ならびに応用面の開拓を今後共展開して行きたい。さらにはホスフィン以外の $(2,6)$ -化合物についても興味ある現象や応用面の開発を目指して行きたいと思っている。

参考文献

- 1) D.A. Shirley, J.R. Johnson, Jr. and J.P. Hendrix, J. Organomet. Chem., 11, 209 (1968).
- 2) K. Oguro, M. Wada and N. Sonoda, J. Organomet. Chem., 165, C13 (1979); M. Wada, J. Chem. Soc., Chem. Commn., 680 (1981); M. Wada, K. Nishiwaki, Y. Kawakaki, J. Chem. Soc., Dalton, 1443 (1982); M. Wada and M. Kumasoe, J. Organomet. Chem., 259, 248 (1983).
- 3) D. Xu, Y. Kai, K. Miki, N. Kasai, K. Nishiwaki and M. Wada, Chem. Lett., 591 (1983), Bull. Chem. Soc. Japan, 57, 1459 (1984).
- 4) M. Wada and S. Higashizaki, J. Chem. Soc., Chem. Commn., 482 (1984); M. Wada, S. Higashizaki and A. Tsuboi, J. Chem. Research (S), 38 (1985); (M), 0467-0490 (1985).
- 5) 杉本, 甲斐, 笠井, 和田, 坪井, 日化第50春季年会, 2027.
- 6) J. C. Martin and R. G. Smith, J. Am. Chem. Soc., 86, 2252 (1964); M.J. Sabacky, C.S. Johnson, Jr., R.G. Smith, H.S. Gutowsky and J.C. Martin, ibid., 89, 2054 (1967); H. Kessler, A. Moosmayer and A. Rieker, Tetrahedron, 25, 287 (1969).
- 7) M. Wada and M. Kumasoe, XIIth International Conference on Organometallic Chemistry.
- 8) 和田, 鮫島, 奥田 (住友ペークライト), 日特出願中
- 9) 和田, 坪井, 日化第50春季年会, 2026.
- 10) 大橋勝文 (日本曹達), 私信