

## 強求核性 3 級ホスフィンの性質と応用



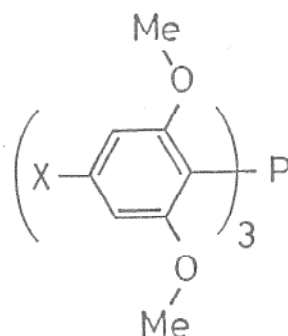
技術解説

和田正徳\*

## 1. はじめに

トリフェニルホスフィン  $\text{Ph}_3\text{P}$  は非イオン性の求核剤として、また遷移金属錯体の有効な配位子としても最も著名な化合物の一つであろう。さらにこれから誘導される化合物の種類も豊富であり、それぞれの誘導体についても数々の興味ある化学ならびに応用面が展開されている。このホスフィンの  $\text{Ph}$ -基の4-位に  $\text{Me}_2\text{N}$ -や  $\text{MeO}$ -のような電子供与基を導入するとリンの周りの嵩高さをえることなくホスフィンの塩基性、あるいは親核性を高め得ることが古くから知られている。しかし、2,6-位にそのような基を導入するとリン原子にどのような立体的、電子的効果が賦与されるのだろうか。2,6-ジメトキシフェニル誘導体の一般的な性質については以前に本誌研究ノート欄など<sup>1,2)</sup>に記載したことがあるので、ここではこの3級ホスフィンの基本的性質と応用あるいはその可能性を紹介したい。

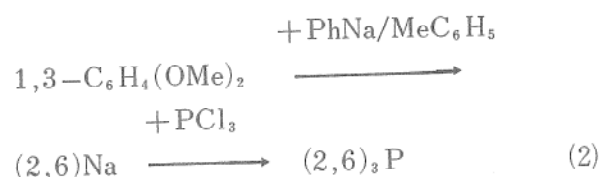
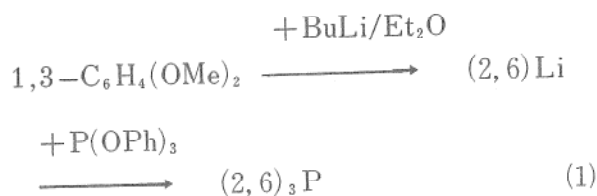
なお、トリス(2,6-ジメトキシフェニル)ホスフィン  $\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}_3\text{P}$  やトリス(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィン  $\{2,4,6-(\text{MeO})_3\text{C}_6\text{H}_2\}_3\text{P}$  を以下、 $(2,6)_3\text{P}$  あるいは  $(2,4,6)_3\text{P}$  のように略記することにする(図参照)。これら  $(2,6)_3\text{P}$  や  $(2,4,6)_3\text{P}$  の特徴は空気に対して安定で、取り扱いの容易な結晶性化合物でありながら  $\text{Ph}_3\text{P}$  とは比較にならぬほど強塩基性であり、強求核性を示す点にある。さらにこれらの誘導体にも各種の興味ある性質が見いだされつつあり、それらの応用も合わせて紹介する。



X = H or MeO

2.  $(2,6)_3\text{P}$  と  $(2,4,6)_3\text{P}$  の基本的性質

$(2,6)_3\text{P}$  は実験室的には、ジエチルエーテル中で1,3-ジメトキシベンゼンとブチルリチウムとから得られる2,6-ジメトキシフェニルリチウム  $(2,6)\text{Li}$  とトリフェニルホスファイトとの反応 ( $0^\circ \sim$  室温) で合成するのが便利である(式1)<sup>3)</sup>。工業的にはブチルリチウムの代わりにフェニルナトリウムが用いられ、得られた2,6-ジメトキシフェニルナトリウムと三塩化リンとの反応 ( $-20 \sim -80^\circ\text{C}$ ) で合成されている(式2)<sup>4)</sup>。 $(2,4,6)_3\text{P}$  は1,3,5-トリメトキシベンゼンを用いて同様に合成することができるが、結晶性がやや悪い<sup>3)</sup>。

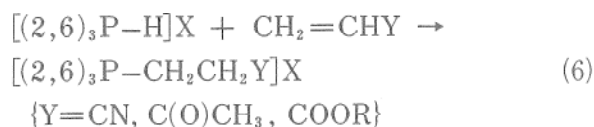
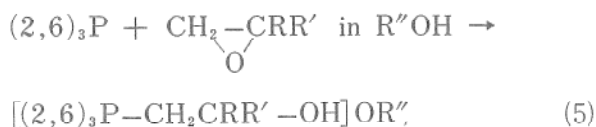
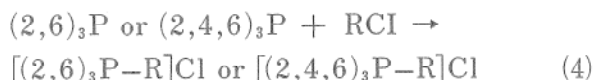
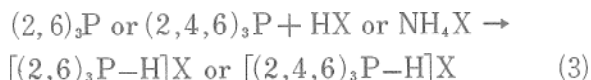


\*和田正徳 (Masanori WADA), 鳥取大学工学部, 工業化学科, 教授, 工学博士, 有機金属化学, ヘテロ原子化学

(2,6)<sub>3</sub>P [分子量, 442.5; 融点, 150-152°C] および (2,4,6)<sub>3</sub>P [分子量, 532.6; 融点, 158-160°C] は空気に安定な白色結晶である。共にクロロホルム, ベンゼン, アセトンなどに良く溶け, アルコール類から再結晶することができる。ジエチルエーテル, ヘキサン, 純水には不溶だが, 希塩酸には3級ホスホニウム塩となつて易溶。四塩化炭素やジクロロメタン, ジクロロエタンとは反応する。

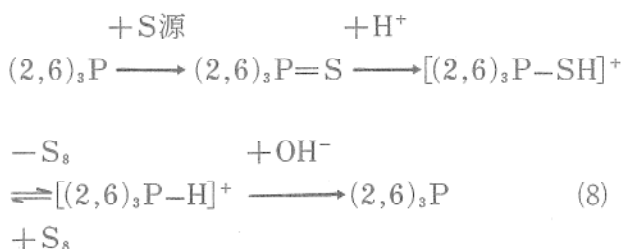
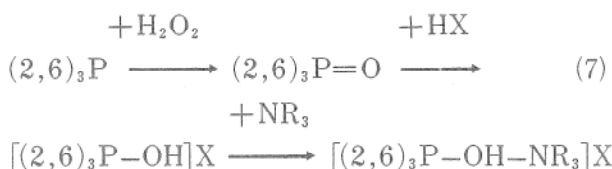
塩基性 (アセトン中) DBU (pK<sub>a</sub>, 11.5) > (2,4,6)<sub>3</sub>P ≧ piperidine (11.2), NEt<sub>3</sub> (10.75) ≧ (2,6)<sub>3</sub>P > (2,4,6)<sub>2</sub>PhP > 4-collidine (7.4), 2,4-lutidine (6.99) ~ (2,6)<sub>2</sub>PhP > pyridine (5.2) 4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me (4.8) > (2,4,6)Ph<sub>2</sub>P > (2,6)Ph<sub>2</sub>P ~ (2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>P ≧ (4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>P (3.15 or 4.57)

(2,6)<sub>3</sub>P や (2,4,6)<sub>3</sub>P は塩基性や求核性が高く, 各種の酸やアンモニウム塩などと反応して3級ホスホニウム塩になるし(式3), 1級および2級の塩化アルキルなど活性の低いアルキルハライドとも穏やかな条件で反応して4級ホスホニウム塩 [(2,6)<sub>3</sub>P-R]Cl になる(式4)<sup>3)</sup> 反応速度から推定して(2,4,6)<sub>3</sub>P の求核性はPh<sub>3</sub>P の約1万~4万倍も強い。エポキシ化合物ともアルコール中, 室温で混合と同時に開環反応してβ-ヒドロキシアルキルホスホニウムイオンを生成する(式5)<sup>5)</sup> この溶液を加熱するとβ-ヒドロキシアルキル基の脱ケトンや脱水, あるいはそれに続くアルコールの付加などが生じたが, Ph<sub>3</sub>P の反応で見られるような脱酸素生成物 (2,6)<sub>3</sub>P=O の生成は見られない。これら4級ホスホニウム塩化物は水や多くの有機溶媒に易溶であるが, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 塩は水に極度に難溶でこのイオンの定量に使用できるほどである。[(2,6)<sub>3</sub>P-R]<sup>+</sup> 塩は, 他の一般の4級ホスホニウム塩と異なり中性溶液のみならず塩基性溶液でも長時間の加熱に安定である。なお, アクリロニトルなどの活性オレフィンに対しては触媒量の(2,4,6)<sub>3</sub>P を加えるだけでこれらを重合するが, [(2,6)<sub>3</sub>P-H]<sup>+</sup> 塩や [(2,4,6)<sub>3</sub>P-H]<sup>+</sup> 塩はアミンの存在で付加生成物を与える(式6)。



(2,6)<sub>3</sub>P は空気酸化をうけないが, 過酸化水素を作用させると (2,6)<sub>3</sub>P=O が得られる。<sup>6)</sup> トリフェニルホスフィンオキシド Ph<sub>3</sub>P=O が水に不溶であるのに反し (2,6)<sub>3</sub>P=O は非常によく溶ける (1g/8ml)。また, 酸により安定なヒドロキシホスホニウム塩 [(2,6)<sub>3</sub>P-OH]X (X=C10<sub>4</sub>, BF<sub>4</sub>) を生成する。この [(2,6)<sub>3</sub>P-OH]X 塩をアルカリ水で処理すると (2,6)<sub>3</sub>P=O が再生されるが, アルコール中でアミン類を作用させると興味深いことにその付加物 [(2,6)<sub>3</sub>P-OH-NR<sub>3</sub>]X (NR<sub>3</sub>=NEt<sub>3</sub>, NBu<sub>3</sub>, NEt<sub>2</sub>H, NH<sub>2</sub>Bu<sup>t</sup>, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, 4-ピコリン, 2,4,6-コリジン, N-メチルイミタゾール) が得られた(式7)。

また, (2,6)<sub>3</sub>P は Ph<sub>3</sub>P と同様, イオウとの反応で (2,6)<sub>3</sub>P=S になるが, このスルフィドにアセトン中で過塩素酸を作用させるとその塩 [(2,6)<sub>3</sub>P-SH]C10<sub>4</sub> が沈殿してくる(式8)<sup>7)</sup> 驚いたことに, これを溶液にすると可逆的にイ



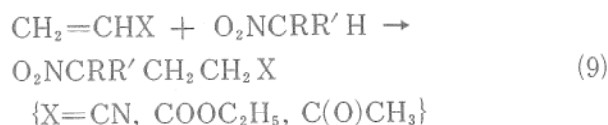
オウを脱離することが判かった(式8)。この反応は(2,6)<sub>3</sub>P=Sのみに特徴的であって、現在この反応の種々の応用を開拓しているところである。

(2,6)<sub>3</sub>Pや(2,4,6)<sub>3</sub>Pは各種の金属塩あるいは有機金属化合物と錯体を形成するが、興味深い反応として、金属に配位した(2,6)<sub>3</sub>Pが他の(2,6)<sub>3</sub>Pにより脱メチル化される例がいくつも見いだされつつある<sup>9)</sup>

### 3. (2,6)<sub>3</sub>P および(2,4,6)<sub>3</sub>Pの応用

#### 3.1. マイケル付加反応の触媒として

一般に活性オレフィンに対するマイケル付加には触媒として水酸化物やアミン類が用いられている<sup>9)</sup> 特殊なものとしてフッ化物が有効であるという報告もある<sup>10)</sup> これらはいずれも塩基触媒として作用し、塩基の使用量はしばしば基質と等モル量近く、場合により溶媒として使用されている。他方、WhiteとBaizerらはトリブチルホスフィンがマイケル付加の有効な触媒となることを見出し<sup>11)</sup> 宮腰らも別の系についてトリブチルホスフィンとトリフェニルホスフィンを比較して前者の有効性を報告している<sup>12)</sup> トリブチルホスフィンの使用量は触媒量であり、塩基としてでなく求核剤として有効にオレフィンに作用していると考えられる。(2,4,6)<sub>3</sub>Pが高い求核反応性を示すと共に、トリブチルホスフィンと異なって空気に対して安定で、悪臭もなく、取り扱いが非常に容易な結晶性化合物であるという利点があるので、これについて同様な触媒能を調べたところ(2,4,6)<sub>3</sub>Pにも高い活性が見いだされた(式9)<sup>13)</sup> すなわち、(2,4,6)<sub>3</sub>Pの2-ニトロプロパン溶液にアクリロニトリルを滴下していくと発熱を伴って容易に反応し、蒸溜によりマイケル付加物、O<sub>2</sub>NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN、が好収率で得られた。アクリル酸エチルや3-ブテン-2-オンも同様に反応して付加物が得られた。2-ニトロプロパンの代わりにニトリエタンやニトロメタンも同様の付加物(1:1, 1:2, あるいは1:3)が生成した。いずれの場合も用いたホスフィン触媒量は触媒量であってオレフィンの滴下を続ける間、発熱反応は持続し、ほとんど後処理もなく蒸溜により生成物が好収率で得られた。

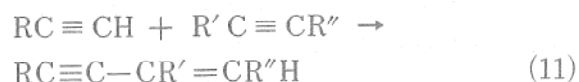
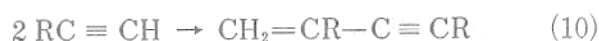


#### 3.2. 活性オレフィンの重合開始剤<sup>13)</sup>

上で述べた活性オレフィンに触媒量の(2,4,6)<sub>3</sub>Pを直接添加すると、オレフィンが発熱を伴って重合する。末端が4級ホスホニウムになったリビングアニオン高分子が生成している可能性があり、物性的にも興味があるので今後さらに詳細な研究を行う予定である。

#### 3.3. アルキンの2量化触媒<sup>14)</sup>

米国の著名な有機合成化学者であるB.M. Trostらは室温、ベンゼン中でPd(OAc)<sub>2</sub>と3級ホスフィン触媒(それぞれ2-5mol%)に用いて種々のアルキンを反応させたところ、2量化したエンイン化合物が得られること(式10, 11)、また、その収率が3級ホスフィンについてPh<sub>3</sub>P < (2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>P < (2,6)<sub>3</sub>Pの順で顕著に向上すること、を報告している。筆者が(2,6)<sub>3</sub>Pや(2,4,6)<sub>3</sub>Pを合成した当初の目的が金属錯体への利用であったが、未だに手がまわらないのが残念である。



#### 3.4. 金属抽出剤として<sup>15)</sup>

Ph<sub>3</sub>Pなどの3級ホスフィンやその誘導体がウラン、金、パラジウム、ロジウムなどの貴金属イオンの抽出剤としてよく知られている。大阪大学プロセス工学専攻の庄野研究室との共同研究室でAu(III)、Pt(II)、Pt(IV)、Pd(II)、Ga(III)、Fe(III)などについて調べたところ、Ph<sub>3</sub>Pよりも(2,6)<sub>3</sub>Pや(2,4,6)<sub>3</sub>Pの方がはるかに高い抽出効果があることが判かった。逆にCr(III)、Mn(II)、Fe(II)、Co(II)、Zn(II)、Cd(II)その他卑金属層は全く抽出されないという選択性も有する。抽出率は塩酸濃度に大きく依存するので、[(2,6)<sub>3</sub>P-H]<sub>n</sub><sup>+</sup>[MCl<sub>m</sub>]<sub>n</sub><sup>-</sup>のようなポリ塩化

アニオン錯体の3級ホスホニウム塩の形で抽出されていると考えられる。従って、 $[(2,6)_3P-R]Cl$ のような4級塩も有効な抽出挙動を示す。 $(2,6)_3P$ のアルキル塩化物などに対する高い反応性を利用して各種の4級ホスホニウムを合成できるので、今後、抽出する金属の選択性がさらに高いものが発見されるであろう。また、天然物や有機金属化合物などの抽出あるいは分離にも利用される可能性がある。

### 3.5. 高分子の改質剤として<sup>16)</sup>

$(2,6)_3P$ や $(2,4,6)_3P$ のアルキル塩化物に対する高い反応性を高分子に利用する1例として塩素化ポリエチレンの改質について紹介する。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 $10^2 \sim 10^4$ 程度減少し、顕著な帯電防止効果が見られた(オネ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。この他にも多くの高分子についてそれらを化学的に修飾するのに $(2,6)_3P$ や $(2,4,6)_3P$ が優れた試剤になる可能性がある。

### 3.6. 相間移動触媒として<sup>17)</sup>

$(2,6)_3P$ の4級ホスホニウム塩 $[(2,6)_3P-R]X$ は合成が容易であるのでR基やX<sup>-</sup>イオンを広範囲に変えることができ、従って有機溶媒や水への溶解性を任意に制御することができる。また、酸性や塩基性条件下でも熱的に安定であるので各種の相間移動触媒として利用することができると思われる。現在、研究が進行中のテーマであり、いくつかの場合で4級アンモニウム塩などより優れた効果が見いだされつつある。

## 4. お 結 び

$(2,6)_3P$ や $(2,4,6)_3P$ は多くの有機溶媒に可溶であって、その高い反応性にも拘わらず合成保存が容易である。さらに、工業的にも生産されるようになってきた。非イオン性の試剤中、

恐らく最高の求核性を持つこれらホスフィンならびにこれらの誘導体について基礎的性質を明らかにすると共にそれらの応用面の開拓を今後にも展開して行きたい。また、リン以外の各種の元素の(2,6)-誘導体についても研究中であり、例えば、 $(2,6)SH$ が全く無臭の芳香族チオールでありながらPhSH以上の反応性を示す例も見つかっている<sup>18)</sup>

## 参 考 文 献

- 1) 和田, 本誌, 37 (4), (1985), 25
- 2) 和田, 有合化, 44, (1986), 957.
- 3) M. Wada, and S. Higashizaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984), 482; M. Wada, S. Higashizaki, and A. Tsuboi, *J. Chem. Research (S)*, (1985), 38; (M), (1985), 0467-0490.
- 4) ケイ・アイ化成株式会社, 私信; 日本公開特許, JP 62/234089 A2.
- 5) M. Wada and A. Tsuboi, *J. Chem. Soc., Perkin I*, (1987), 151.
- 6) M. Wada, H. Ohta, N. Hashizume, M. Kanzaki, K. Hirata, and T. Erabi, *Chem. Express*, 3, (1988), 471.
- 7) M. Wada, M. Kanzaki, H. Ohta, K. Tenma, N. Hashizume, K. Hirata, and T. Erabi, 投稿予定.
- 8) H. Kurosawa, A. Tsuboi, Y. Kawasaki, and M. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, (1987), 3563.
- 9) E.D. Bergman, D. Ginsburg, R. Pappo, *Org. Reactions*, 10, (1959), 179; S. Wakamatsu, K. Shimo, *J. Org. Chem.*, 27, (1962), 1609; J.E. McMurry, J. Melton, *J. Org. Chem.*, 38, (1973), 4367; N. Ono, A. Kamimura, A. Kaji, *Synthesis*, (1984), 226.
- 10) S. Kambe, H. Yasuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 39, (1966), 2549; J.M. Patterson, M.W. Barnes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 40, (1967), 2715; J.H. Clark, J.M. Miller, K.H. So, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, (1978), 941.

- 11) D.A. White, M.M. Baizar, *Tetrahedron Lett.*, (1973), 3597.
- 12) 宮腰, 齊藤, 日化, (1979), 748; 宮腰, 大道, 齊藤 日化, (1983), 1623.
- 13) 和田, 坪井, 西村, 撰, 日本化学会誌, (1987) 1284.
- 14) B.M. Trost, C. Chan, and G. Ruhter, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, (1987), 3486.
- 15) Y. Yamashoji, T. Matsusita, M. Wada, and T. Shono, *Chem., Lett.*, (1988), 43; Y. Yamashoji, T. Kawaguchi, T. Matsushita, M. Wada, M. Tanaka, T. Shono, *Anal. Sci.*, 4, (1988), 431.
- 16) 和田, 鮫島, 奥田, 日本公開特許, JP 61/113603 A2.
- 17) 和田, 大羽, 平田, 撰, 未発表データ.
- 18) 和田, 天満, 梶原, 平田, 撰, 日本化学会中国・四国支部・九州支部合同大会, (1988), で発表.

