

報告番号 * 甲第 710 号

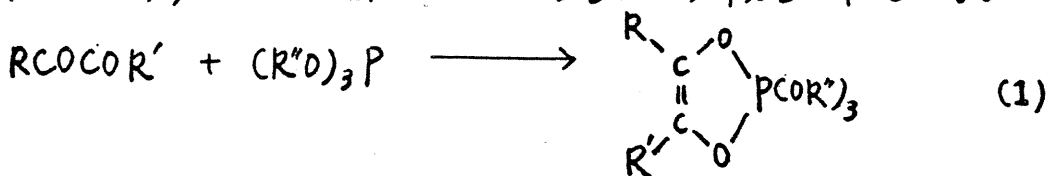
主論文の要旨

題名

KINETICS AND MECHANISM OF THE REACTION
OF TRIALKYL PHOSPHITES WITH α -DIKETONES

氏名 山下光司

1. 緒言. 三価リン化合物とカルボニル化合物との反応に関しては、生成物の構造からの考察のみではその機構を明らかにすることが難しい場合が多い。α-ジケトンと重リン酸トリアルキルとの反応により、1:1付加物が生成することは既に Ramirez らにより報告されている。



この反応の可能な機構としては、リン原子によるカルボニル炭素原子への攻撃と酸素原子への攻撃との二つの経路が考えられる。この論文は、この反応機構の解明と、この反応を支配する因子に関する研究について述べる。

2. ベンジルと重リン酸トリアルキルとの反応

速度式: 原料または生成物の変化量をUVスペクトルにより測定したところ、この反応の速度式は(2)式により示されることかわかった。

$$v = k [\text{PhCOCOPh}] [(\text{MeO})_3\text{P}] \quad (2)$$

$$k = 4.83 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad (\text{ジオキサン中, } 25.0^\circ\text{C})$$

温度効果: 15~30°Cにおける反応速度の測定の結果から、 $E_a = 10 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S^\ddagger = -36 \text{ eu}$ という活性化パラメーターが得られた。この低い E_a 値と負に大きい ΔS^\ddagger 値はアミンとカルボニル化合物との縮合反応の際に観測される値に近い。

溶媒効果: 溶媒の極性の増加につれて、速度定数の増加が見られた。 $k_{\text{アセトニトリル}}/k_{\text{n-ヘキサン}} \approx 3$ であり、この値は小さい。これは π - d 相互作用のためであろう。プロトン性溶媒では大きな速度の増加が観測された。これは溶媒が酸触媒作用をおよぼしていることによると思われる($k_{\text{n-ヘキサン}}/k_{\text{ジオキサソール}} \approx 30$)。

酸の効果: ベンゼン溶液へ酸を添加すると速度が増加することが観測された。酢酸を添加した場合には、速度定数と加えた酢酸量との間には(3)式が成立する。この系では酸度関数は測定できず、小さいから、酸の効果はカルボニル酸素への水素結合により、カルボニル炭素の求電子性が増加したことによると思われる。

$$k = 6.8 \times 10^{-3} + 0.3 [\text{AcOH}] \quad (3)$$

(M⁻¹ sec⁻¹, ベンゼン中, 25.0°C)

酸による促進効果は CH₃COOH < CH₂ClCOOH < CCl₃COOH の順に大きくなり、この順序は pK_a の大きさと一致している。

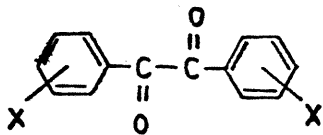
塩基の効果: トリエチルアミンの添加により (4) 式が得られた。すなわち塩基は遅延作用をおよぼす。しかし弱い塩基 (ジメチルアニリン) の添加は速度に影響をおよぼさない。

$$k = 6.8 \times 10^{-3} - [\text{Et}_3\text{N}] \quad (4)$$

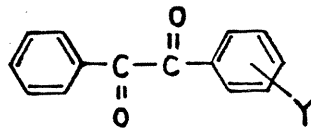
(M⁻¹ sec⁻¹, ベンゼン中, 25.0°C)

3. ベンジルの置換基効果

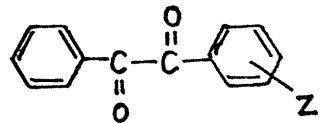
対称置換ベンジル, 非対称置換ベンジルと亜リン酸トリメチルとの反応をジオキサン中 20~30°C で行ない速度を測定した。



X: 電子吸引基または
電子供給基



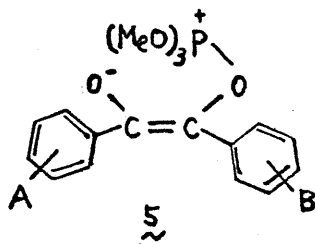
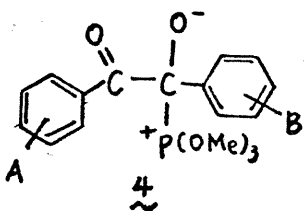
Y: 電子吸引基



Z: 電子供給基

25°C において得られた結果を Hammett 式, $\log(k/k_0) = \rho\sigma$, に適用してみると直線関係が得られた。それぞれの反応定数 (ρ) は $\rho_X = +2.8$, $\rho_Y = +1.9$, $\rho_Z = +1.2$ となり、いずれも正の値を与えた (図1)。

σ に対する相関は σ^+ または σ^- に対する相関よりもよく、遷移状態において正または負の電荷と置換基との相互作用が少ないことを示唆している。すなわち遷移状態は σ よりも σ^- に近いと思われる。



アセトニトリル中では $\rho_X' = +2.2$, $\rho_Y' = +1.6$ である。一つのカルボニル基による置換基効果の伝達効率はジオキサン中では $(\rho_X - \rho_Y) / \rho_Y = 0.51$, アセトニトリル中では $(\rho_X' - \rho_Y') / \rho_Y' = 0.36$ という値となった。またベンジルのUVスペクトルにおよぼす溶媒効果では, λ_{max} および ϵ_{max} はともに溶媒の極性が大きくなるにつれて増加する。この結果をBraudeの式に適用した結論も, 上記の ρ の大きさの議論も, とともにアセトニトリル中ではベンジルの構造はジオキサン中よりも $Ph-CO$ の平面性が良いことを示している。置換基効果の伝達効率の比較からジオキサン中におけるベンジルの $CO-CO$ のねじれの角度は約 70° であろうと思われる。 ρ 値が正であることはリン原子の求核攻撃が速度決定段階に含まれていることを示す。

4. 亜リン酸トリアルキルの置換基効果

亜リン酸トリアルキル, $(RO)_3P$, の R を種々変化させ, ベンジルとの反応をジオキサン中 $20 \sim 30^\circ C$ で行ない速度を測定した。 R が電子供給基では速度は増加するが, R が電子吸引基では速度は減少することが観察された。この結果をTaftの極性置換基定数 (ρ^*) または立体置換基定数 (E_s) のみでプロットすると良い直線関係は得られない。 ρ^* および E_s 両者の関与があるものとしてそれぞれの係数を求めると(5)式に示される関係が得られた(図2)。

$$\log(R/R_0) = -3.3\rho^* + 0.40E_s \quad (5)$$

ρ^* 値が負であることはリン原子の求核攻撃を示唆している。アルキル基の E_s がリン原子上においてさえも影響をおよぼしていることは, リン原子によるカルボニル炭素上への攻撃を速度決定段階とする機構の方が可能

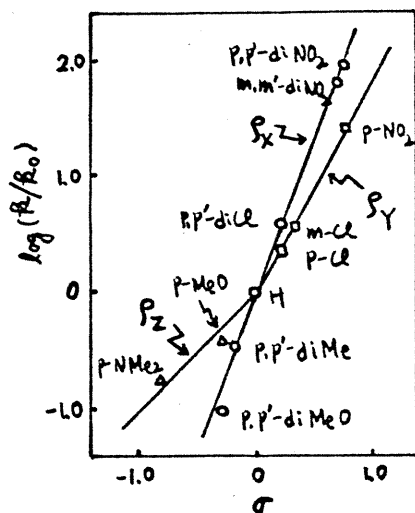


図1. 置換ベンジルと亜リン酸トリアルキルとの反応のHammettプロット(ジオキサン中, $25.0^\circ C$)

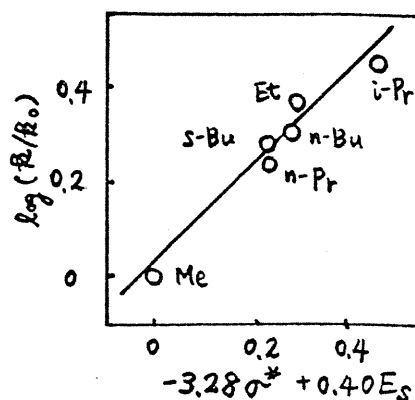


図2. 亜リン酸トリアルキルの置換基効果のTaftプロット(ジオキサン中, $25.0^\circ C$)

性が大きいことを示している。

^{31}P nmr 化学シフトを亜リン酸トリメチルを標準として測定し、その値を $\Delta\delta^{31}\text{P}$ とすると、この値は ρ^* $\log(R/R_0)$ と相関関係にあることがわかった。

5. 脂肪族 α -ジケトンと亜リン酸トリメチルとの反応

亜リン酸トリメチルと対称脂肪族 α -ジケトン (RCOCOR) との反応をジオキサン中、 $30\sim 40^\circ\text{C}$ で行ない速度を測定した。この結果は Taft の立体置換基定数, E_s のみに関係し、(6) 式で表わされる (図3)。

$$\log(R/R_0) = 1.1 E_s + 0.01 \quad (6)$$

このことは亜リン酸トリアルキルの置換基効果において得られた E_s の関与の事実をより明らかに示すものであり、カルボニル炭素攻撃を支持し、一電子移動を含む機構を否定する根拠となると思われる。

亜リン酸トリメチルと非対称 α -ジケトン ($\text{MeCOCOR}'$) との同様の反応では極性置換基定数, ρ^* により相関される [(7) 式] (図4)。この相関係数 (r) は、 30.0° , 35.0° , 40°C に対して 0.925 , 0.898 , 0.850 であり、温度の上昇につれて減少する。すなわち、より低温の

$$\log(R/R_0) = 1.2 \rho^* \quad (7)$$

場合には、比較的立体障害の少ないメチル基側のカルボニル基に対するリン原子の攻撃が選択的に起こりやすく、したがってアルキル基 (R') の立体障害を受けにくいことを示し、またこの選択性は温度の上昇につれて減少するため ρ^* に対する相関係数が減少するものと思われる。

さらにベンジル (PhCOCOPh) と亜リン酸トリメチルとの反応の結果も図4の直線上にあり ρ^* に相関する。すなわちベンジルの

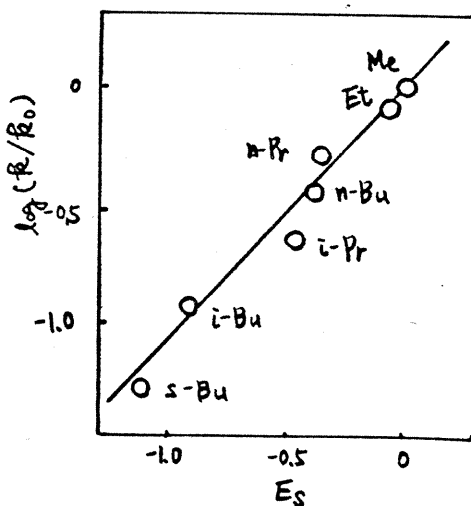


図3. RCOCOR と $(\text{MeO})_3\text{P}$ との反応の Taft プロット (ジオキサン中, 35.0°C)

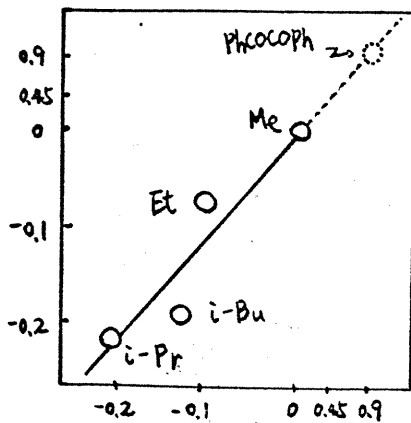
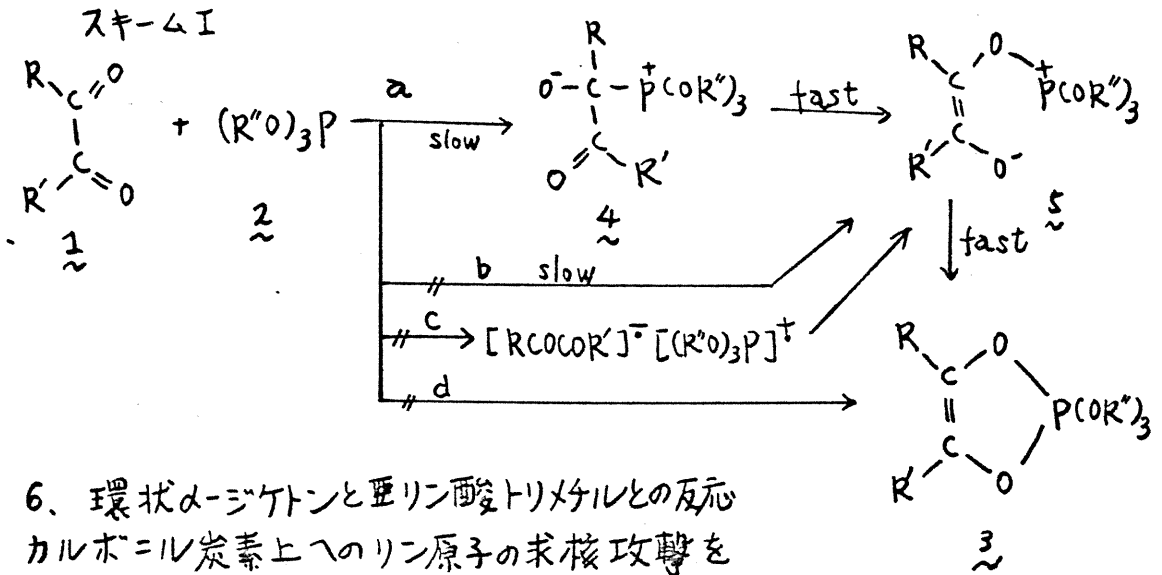


図4. $\text{MeCOCOR}'$ と $(\text{MeO})_3\text{P}$ との反応の Taft プロット (ジオキサン中, 30.0°C)

亜リン酸トリメチルの攻撃は比較的立体障害を受けにくい方向、換言すると、カルボニル基に対して直角の方向から起こると思われる。

以上の結果を総合すると、リン原子のカルボニル酸素を攻撃する機構(b)、合奏的1,4環化付加機構(d)、一電子移動を含む機構(c)は否定され、リン原子がカルボニル炭素を求核的に攻撃する段階が速度を決定し、続いて転位、環化する機構(a)が最も可能性が強い(スキームI)。



6. 環状α-ジケトンと亜リン酸トリメチルとの反応

カルボニル炭素上へのリン原子の求核攻撃を速度決定段階とするaの反応機構ならば、この段階においてカルボニル炭素の混成はsp²からsp³へと変化する。環状のα-ジケトンを用いた時には環の大きさの影響が観測されるはずである。脂環式α-ジケトン、(CH₂)_nをジオキサン中30~40°Cで亜リン酸トリメチルと反応させると、n=8についてはn-BuCOCOBu-nの場合と類似の活性化パラメーターを得た。n=3, n=4においてはケト-エノール平衡が存在するので、エノール含量を臭素滴定法およびnmrスペクトルにより定量した。五員環α-ジケトン(n=3)は六員環(n=4)やその他のα-ジケトンに比較して著しい速度増加をすることが観測され、六員環、十員環(n=8)、鎖状のα-ジケトンにおいては大きな変化はなかった(表1)。

環状α-ジケトンのCO-COねじれ角は、環の大きさが増大するにつれて増加することが知られているが、表1の結果は、このねじれの角度は反応速度にほとんど影響をおよぼさないことを示している。このことは合奏的1,4環化付加機構を

否定する。

左ナントレンキン(PQ)やアセナフテキン(AQ)と亜リン酸トリメチルをジオキサン中20~30°Cで反応させるとAQの方が反応速度が大であることがわかった。表2の結果は五員環α-ジケトンと六員環α-ジケトンよりも反応性が大であるが、六員環α-ジケトンは鎖状のα-ジケトン(ベンジル)よりも反応速度が速いことを示しており、これは脂環式α-ジケトンと亜リン酸トリメチルとの反応に於て得られた結果と一致している。PQ上の置換基効果に於て得られた結果がHammett式, $\log(k/k_0) = 1.5\sigma$ が得られ、カルボニル基へのリン原子の求核攻撃を示している(図5)。PQにおいては二つのカルボニル基はs-cis型で平面であるので、ねじれ型のベンジルで見られた折れ曲ったHammettプロット(図1)を与えないのであろう。これらの結果もスキームIのαの機構を支持する。

7. 結論

反応機構: 以上の結果が反応機構はスキームIのαに於て示される。リン原子のカルボニル炭素への求核攻撃が速度決定段

表1. 脂環式α-ジケトンと(MeO)₃Pとの反応 (ジオキサン中, 35.0°C)

$(CH_2)_n \begin{matrix} C=O \\ \\ C=O \end{matrix}$ n =	$10^4 k$ (M ⁻¹ sec)	相対速度 k/k_0	CO-CO間 のねじれ角 (°)
3	69-275	23-91	0~10
4	3.0	1	0~60
8	2.4	0.8	100~140(6)
n-BuCOCOBu-n	4.1	1.4	90~180(a)
MeCOCOMe	8.5	4.0	≈180

表2. 芳香環を持つα-ジケトンと(MeO)₃Pとの反応 (ジオキサン中, 25.0°C)

α-ジケトン	$10^3 k$ (M ⁻¹ sec ⁻¹)	相対速度 (k/k_0)	CO-CO間 のねじれ角(°)
アセナフテキン	11	3.7	0
ベンジル	4.8	1.6	≈70
左ナントレンキン	3.0	1	0

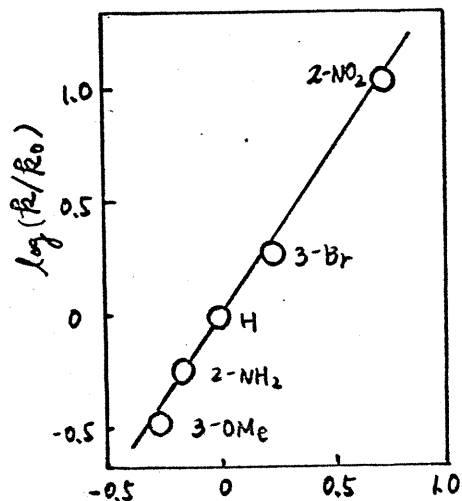


図5. 置換左ナントレンキンと(MeO)₃Pとの反応のHammettプロット (ジオキサン中, 21.5°C)

階であり遷移状態は先に近い構造を持つと思われる。

反応を支配する主な因子：この反応を支配する主な因子は次の通りである。

- A; 立体的因子
- (i) 置換基のかさ高さ — α -ジケトンの置換基については支配的因子であるが、亜リン酸トリアルキルでは若干関与する程度である。
 - (ii) 環の歪 — 五員環 α -ジケトンにおいては支配的因子である。
 - (iii) CO-COの間のねじれ角 — ほとんど影響を与えない。
- B; 電子的因子
- (i) 亜リン酸トリアルキルの求核性
 - (ii) α -ジケトンのカルボニル炭素の求電子性