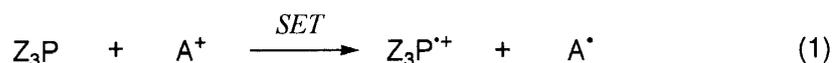


硝酸アンモニウムセリウム(IV)(CAN) による3価リン化合物の酸化

安井伸郎

序

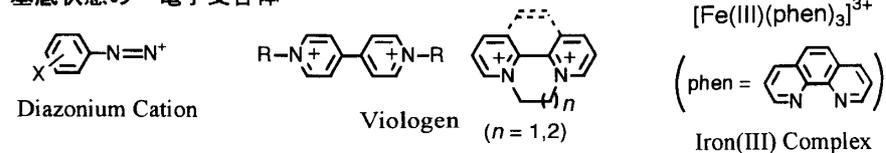
古くから知られているように、3価リン化合物 Z_3P は求電子試剤に対して良好な求核剤(すなわち二電子供与剤)として働く¹⁻³⁾。一方、 Z_3P は電子欠損型の化合物に対して一電子供与剤として働くことが、筆者らの研究によって明らかになっている⁴⁻¹⁴⁾。すなわち、 Z_3P は電子欠損型化合物へ一電子移動(single electron transfer=SET)を起こす。逆に見れば、 Z_3P はこのような化合物によって一電子酸化を受け、対応するラジカルカチオン $Z_3P^{\bullet+}$ になる(式(1))。



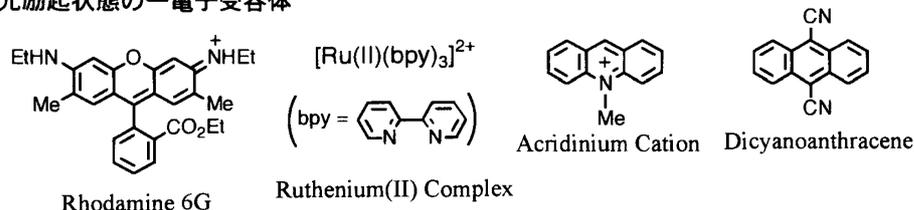
A^+ = 一電子受容体

筆者はこれまでの研究で、種々のタイプの電子欠損型化合物が Z_3P から一電子を受け取る受容体となり得ることを明らかにしてきた。これらの化合物をスキーム1に掲げてある。このスキームから分かるとおり、 Z_3P からの SET で受容体として働くものはカチオン種だけではなく、光励起状態では電氣的に中性であっても良好な受容体として働くものがある。筆者はこれら受容体を用いておもに速度論的な検討を続けてきたが、その結果 Z_3P からの SET は受容体との間に形成される緊密な会合錯体(tight encounter complex)を経由して進行することを明らかにした。この事実は、アミン類からの SET が典型的な外圏型であることと鋭い対照をなしている^{15, 16)}。

基底状態の一電子受容体

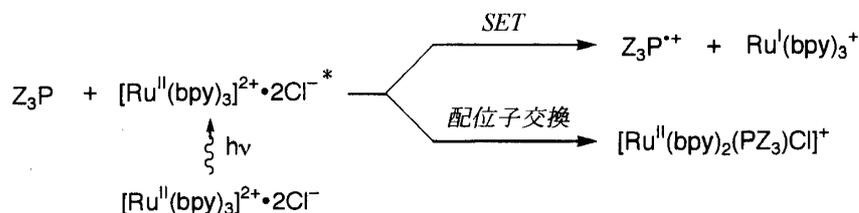


光励起状態の一電子受容体



スキーム 1 3 価リン化合物からの SET において受容体として働く化合物

興味深いのは、 Z_3P とルテニウム(II) 錯体との光反応である (スキーム 2)⁶⁾。この反応系では、 Z_3P から一重項光励起状態にあるルテニウム(II) 錯体へ SET が起こるが、この過程と競争してルテニウム原子上で配位子交換が起こることが分かった。この配位子交換は、 Z_3P がルテニウム(II) 錯体との間に緊密な会合錯体を作ったために起こったとも解釈できる。すなわち、SET と配位子交換の両過程は会合錯体を共通の中間体として進行するという機構が示唆される。一般に、遷移金属原子上での配位子交換は基底状態で起こることが期待されるが、本系での配位子交換は光照射下でないと進行しないこともこの機構を裏付ける。しかし、両過程が独立して並存している可能性も残されている。



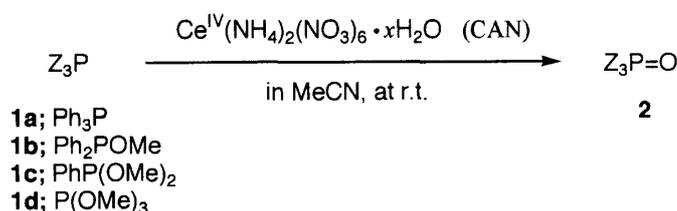
スキーム 2 3 価リン化合物と Ru(II) 錯体との光反応

Z_3P からルテニウム(II) 錯体への SET は光照射下でしか進行しないが、一方筆者は、鉄(III) 錯体を受容体として用いたとき、SET が基底状態で起こることを見いだした (式 (2))¹⁰⁾。そして、このときには鉄原子上での配位子交換は観測されなかった。このように、 Z_3P は金属錯体への SET に際して統一的な挙動を示さない。これは、金属錯体の属性に深く関わっているものと想像できるが、どのような要因が反応のタイプを決めているのかは明らかでない。



そこで筆者は、3価リン化合物 Z_3P から金属錯体への SET に関する知識の拡大を目指し、 Z_3P と良好な一電子酸化剤として知られるセリウム錯体との反応における生成物分析を試みた。セリウムは原子番号 58、ランタノイド元素の一つであり、電子構造は $[Xe]4f^5d^16s^2$ である。最外殻電子のうち 3 個または 4 個の電子を放出して 3 価または 4 価の酸化状態を取る¹⁷⁾。本研究では、入手しやすさという観点から、セリウム錯体として硝酸アンモニウムセリウム(IV) $Ce^{IV}(NH_4)_2(NO_3)_6$ (Ceric Ammonium Nitrate=CAN) を用いた。CAN は、その還元電位の高さから判断して、基底状態において Z_3P から電子を受け取ることができると考えられる。実際、 Z_3P ($Z=Ph, OMe$) を CAN と反応させたところ、対応する酸化生成物 $Z_3P=O$ が生成した (スキーム 3)。本研究では、この系で条件を変えながら生成物を詳細に分析し、得られた結果を上記ルテニウム(II) 錯体との反応、および鉄(III) 錯体との反応で明らかになっている事実と総合的に比較吟味する。このことによって、 Z_3P から金属錯体への SET に関して新しい有益な知見が得られるであろうと期待できる。

ところで、CAN は有機合成における汎用的な酸化剤としての地位を獲得しつつあるという点にも注目したい¹⁸⁾。アルコールからケトン (またはアルデヒド) への酸化など、種々の官能基の CAN による酸化が報告されている¹⁷⁾。しかし、リン化合物などのヘテロ原子化合物の酸化に応用した例は少ない。この観点から、3 価リン化合物 Z_3P が CAN によってどのように酸化されるのかを明らかにすることは興味ある課題である。本研究では、 Z_3P の実用的な酸化反応における CAN の有用性についても検討する。



スキーム 3 3 価リン化合物 Z_3P と CAN との反応

結果と考察

生成物分析

3 価リン化合物 Z_3P (**1**) ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol cm}^{-3}$) を種々の濃度の CAN とアセトニトリル中、室温で反応させ、適当な時間の後、反応溶液をガスクロマトグラフ (GC) で分析した。GC で検出された生成物は、亜リン酸トリメチル ($P(OMe)_3$) (**1d**) の反応を除いて単一であり、その保持時間から対応する酸化生成物 **2** であると同定された。反応条件、収率などを表 1 にまとめた。

反応溶液はセリウム錯体を含むので、GC 測定に当たってはこれを取り除くための後処理を行っている。無機試剤を含む反応溶液の後処理としては、溶液の一部を水層に加え有機溶媒で

表1 CANによる3価リン化合物 Z₃P (1) の酸化^{a)}

Run	Z ₃ P (1)	[CAN]/[Z ₃ P]	Atmosphere	Time, min.	収率, % ^{b)}	
					Z ₃ P	Z ₃ P=O
1	Ph ₃ P (1a)	1.0	Ar	10	0	86
2		1.0	air	10	0	100
3		0.1	Ar	60	76	18
4		0.1	air	60	71	22
5		0.1	air	180	73	17
6		0.1	O ₂	60	80	20
7		0.1	O ₂	240	78	22
8	Ph ₂ POMe (1b)	1.0	Ar	10	0	85 ^{c)}
9		1.0	O ₂	10	0	85 ^{c)}
10	PhP(OMe) ₂ (1c) (MeO) ₃ P (1d)	1.0	O ₂	10	0	60
11 ^{d)}		1.0	Ar	60	0	0 ^{e)}
12 ^{d)}		1.0	air	60	0	0 ^{e)}

a) MeCN 中, 室温。[Z₃P]=1.0×10⁻²mol cm⁻³。b) 「抽出法」で後処理した後, GC で決定 (Run 11, 12 を除く)。c) 内部標準を使っていないため, ±10% の誤差を含む。d) 「濾過法」で後処理。e) 高沸点の生成物群を検出 (本文参照)。

表2 後処理における酸化生成物 Z₃P=O (2) の回収率

Run	酸化生成物, Z ₃ P=O (2)	回収率, % ^{a)}	
		濾過法	抽出法
1	Ph ₃ P=O (2a)	100	100
2	PhP(=O)(OMe) ₂ (2c)	42~65	100
3	(MeO) ₃ P=O (2d)	70	0

a) GC によって決定。

有機物を抽出するという方法が一般的である。この方法を, ここでは「抽出法」と称することにする。抽出法を適用したときに試料がどれほど失われるかを確認するため, 原料 **1** および酸化生成物 **2** の標準試料を抽出法に供し, 得られた溶液を GC で測定した。結果を表 2 に示した。ここに見られるように, **1a**~**1c** の反応では抽出の過程で生成物 **2** の損失は見られなかった。

一方, **1d** の反応で期待される生成物 **2d** は, 抽出法で完全に失われてしまうことが分かった。操作中に **2d** が加水分解されて遊離の酸となり, 有機層に抽出されなかったためと考えられる。そこで, 水を使わない後処理として, シリカゲルの短いカラムを通す方法を試みた。これをここでは「濾過法」と称するが, この方法では 30~50% の **2** がシリカゲルに吸着されてしまうことが分かった。しかし, **2** の生成を定性的に評価するには十分の量が回収できることが確認できたので, **1d** の反応の後処理には濾過法を用いた。

表 2 に示されている情報は, 単に GC 測定のために必要というだけでなく, CAN を 3 価リン化合物 Z₃P の酸化に利用するという有機合成的見地からも非常に重要である。CAN によって Z₃P の速やかな選択的酸化が達成されたとしても, リン上置換基にフェニル基を持たない生成物 (例えば **1d**) は, 抽出法による後処理の間に加水分解される可能性がある。また, 濾

過法では濾過の担体（シリカゲルなど）への生成物の吸着量をなるべく少なくする工夫が必要である。すなわち、本系は後処理における問題点を解決することが最大の課題になるであろう。

酸素の効果

反応の雰囲気アルゴン (Ar), 空気 (air), 酸素 (O₂) と変えて生成物の収率を比較した。表 1 の Run 1 と 2 および Run 8 と 9 を比較して分かる通り, **1a**, **1b** の反応とも, 著しい酸素の効果は見られない。このことは, 生成物 **2** に導入された酸素原子は溶媒アセトニトリルに含まれる水 (または CAN の結晶水) に由来することを示している。

筆者らがすでに明らかにしているように, 3 価リン化合物 Z₃P のラジカルカチオン Z₃P^{•+} はいったん生成すると水などの求核剤とすみやかに反応して最終的に対応する酸化生成物 Z₃P=O となる⁷⁾。すなわち, 本系で酸素の効果はほとんどないという観測事実は, Z₃P (**1**) から CAN への一電子移動 (SET) が起こっていることを支持するものである。想定される機構については, 後に議論する。

亜リン酸トリメチル (**1d**) の反応

表 1 に見られる特徴的な結果のひとつは, 亜リン酸トリメチル (P(OMe)₃) (**1d**) の反応に関するものである。ほかの 3 価リン化合物と異なり, 対応する酸化生成物 **2d** は GC で認められなかった。代わりに高沸点の (すなわち, GC 保持時間の長い) 生成物が少なくとも 4 種類検出された。(GC 測定条件; 初期温度 60°C を 5 分保持した後 20°C/分で 250°C まで昇温。保持時間, 13.3 分, 14.7 分, 16.3 分, 19.7 分, の 4 種類。この条件での **1d**, **2d** の保持時間はそれぞれ, 2.0 分, 4.6 分。)

これらの生成物が何であるかは, 現段階では不明である。したがって定量的な議論はできないが, GC のピーク面積の合計はほぼ出発原料の量に相応するものであった。**1d** が配位子交換を行ってセリウムの配位子となると GC で検出できなくなるので, この観測は, **1d** によるセリウム原子上での配位子交換はあったとしても無視できる程度であることを示している。表 3 に示したように, 脂肪族の 3 価リン化合物である **1d** は, **1a**~**c** と比べ酸化電位が高く SET を起こしにくい。また求核性が高いことも知られている。事実, ルテニウム(II) 錯体との光反応において, **1d** の反応では **1a**~**c** の反応より配位子交換の割合が高かった⁶⁾。このよう

表 3 3 価リン化合物 **1** のピーク酸化電位 E_p^{ox}

Z ₃ P (1)	E_p^{ox} , V ^{a)}
Ph ₃ P (1a)	0.94
Ph ₂ POMe (1b)	1.24
PhP(OMe) ₂ (1c)	1.52
(MeO) ₃ P (1d)	1.84

a) 参照電極; Ag/Ag⁺. Et₄NBF₄(0.10 mol cm⁻³) を支持電解質として MeCN 中で測定。

に、CAN は 3 価リン化合物に対し、配位子交換を起こさないという点で鉄(III) 錯体と類似の反応性を示している。

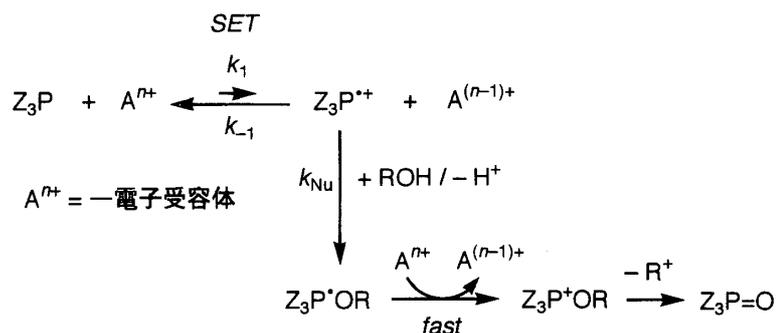
ここで得られた 4 種類の生成物の構造決定は本研究の課題として残っている。GC の保持時間から考えて、**1d** (または **2d**) と比べ分子量はかなり大きいはずである。**1d** が二量化した化合物などが想定されるが、今の段階では推測の域を出ない。

化学量論

3 価リン化合物 **1a**~**c** に対して当量の CAN を用いたとき、ほぼ定量的に **2** が生成した。一方、0.1 当量の CAN を用いたところ、雰囲気に関わらず約 20% の収率で **2** が生成した。興味あることに、収率は反応時間を長くしても変わらなかった (表 1, Run 3~7)。すなわち、この反応の化学量論として [CAN] : [Z₃P] = 1 : 2 が示唆される。

反応機構

筆者はこれまで、種々の一電子受容体が 3 価リン化合物 Z₃P の Z₃P=O への酸化を引き起こすことを見いだしている。そして、これらの反応系で得られた速度論的知見などを基にして、Z₃P と受容体との反応は一般にスキーム 4 のような機構で進行することを明らかにしている。すなわち、まず Z₃P から受容体への SET が起こってラジカルカチオン Z₃P^{•+} が生じる。ここで、Z₃P の酸化電位は比較的高いので多くの場合 SET 過程は吸熱であるが、Z₃P^{•+} が系内に存在する水やアルコールなどの求核剤と速やかにイオニックな反応をすることによって平衡系外に出ていくため、この SET は進行する。このイオン反応によって、Z₃P^{•+} はホスホラニルラジカルとなるが、これがもう一度受容体へ SET を起こしてホスホニウムカチオンとなり、Arbuzov 型の反応を経て最終的に Z₃P=O を与える。



スキーム 4 3 価リン化合物と一電子状態との反応の機構

Z₃P から Z₃P=O への酸化は二電子酸化であるので当然のことであるが、このような酸化過程では 2 分子の一電子受容体が必要であることがこの機構からも分かる。つまり、化学量論は [CAN] : [Z₃P] = 2 : 1 である。したがって、本研究の CAN による酸化にこの機構を適用すれば、当量の CAN と反応させたとき、Z₃P=O (**2**) の収率は 50% を越えないはずであ

る。しかし表 1 に見られるように、**2** はほぼ定量的に生成している。さらに、0.1 当量の CAN を用いた実験で得られた結果は $[\text{CAN}] : [\text{Z}_3\text{P}] = 1 : 2$ という化学量論に合致し、スキーム 4 の予測にあわない。このことを説明するために、以下の 2 通りの解釈を試みたい。

初めに考えられるのは連鎖機構である。筆者は、一重項光励起状態にあるアクリジニウム塩を受容体とする Z_3P の酸化反応において、酸素雰囲気下でラジカル連鎖機構が働くことを見いだしている¹⁹⁾。すなわち、ジフェニルホスフィンオキシド ($\text{Ph}_2\text{P}(=\text{O})\text{H}$; 3 価リン化合物 Ph_2POH の互変異性体) に対し 0.1 当量のアクリジニウム塩 (受容体) を用いたとき、前者は 20% 以上の収率で対応する酸化生成物 $\text{Ph}_2\text{P}(=\text{O})\text{OH}$ になる。ここでは、受容体への SET で生成したラジカルカチオン $\text{Ph}_2\text{P}^{+\bullet}\text{OH}$ からスキーム 4 の機構と同様の経路を経て生成するホスホラニルラジカルが連鎖に入る。そして、連鎖が一回りするごとに酸素分子が一分子ずつ生成物に導入される。本系においても、このような連鎖機構を仮定することは妥当であるように思われる。しかし、アルゴン雰囲気下でも同じ収率で **2** を与える点など矛盾点も指摘しておかねばならない。上ですでに述べたように、酸素雰囲気が **2** の収率に影響を与えなかったという観測事実は、**2** の酸素原子が雰囲気中の酸素分子から来たものではないことを示すと解釈すべきであろう。この矛盾点を合理化するためには、ごく微量の酸素分子の存在下でも連鎖が効率よく進行するという仮定をたてたうえで、さらに実験的に脱気が不完全であったという仮定が必要になる。また、反応時間を伸ばしても **2** の収率が上がらないという事実も、連鎖機構と矛盾する。このように、本系を連鎖機構で説明するのには無理がある。

次は、CAN が一電子だけでなく、もっとたくさんの (上述の化学量論を完全に満足させようとすると 4 電子) を受け取るという考えである。CAN の中心核はセリウム(IV) (Ce(IV)) であり、通常これが一電子を受け取って Ce(III) となることで酸化作用を発揮する。実際、 $\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}$ の還元電位は条件によって異なるが、1.0 V (vs Ag/Ag^+) 程度と高い値を示す。しかし、二番目以降の電子を受け取るためにはその電子を最外殻軌道に収容させねばならず、かなり不利である。 $\text{Ce(III)}/\text{Ce(II)}$ の還元電位の報告はないが、相当に低い値であることは間違いない。このように、CAN が 2 電子以上の電子を受け取るという可能性は低い。

以上のように、残念ながら、今回明らかになった結果からだけでは、CAN による 3 価リン化合物酸化の機構を確定することはできなかった。しかし、そのことは逆に言えば、本研究の提出した結果はきわめて新奇なものであり他の系では得られない有益な情報を包含していることを意味する。本系は、今後の詳細な検討に値するものであると思われる。

結 語

以上、本研究では、CAN による 3 価リン化合物 Z_3P の酸化をさまざまな角度から検討した。機構に関しては不明な点が多く、その完全な解明には今後の研究を待たねばならない。しかし、 Z_3P の酸化が非常に速やかに、また基質の分解を伴うことなくクリーンに進行するということは、3 価リン化合物に対しても CAN が有望な酸化試剤であることを約束している。ま

た、触媒量の CAN を用いたとき、従来の反応機構から期待される以上の効率で反応が進行することが明らかになった。この事実は、機構解明という面ではきわめて挑戦的な課題をつきつけているが、一方、有機合成という見地に立てば非常に有利なことであるといえる。

実 験

試薬

トリフェニルホスフィン (Ph_3P ; **1a**), ジフェニルホスフィン酸メチル (Ph_2POMe ; **1b**), フェニルホスホン酸ジメチル ($\text{PhP}(\text{OMe})_2$; **1c**), 亜リン酸トリメチル ($\text{P}(\text{OMe})_3$; **1d**), および硝酸アンモニウムセリウム(IV) (CAN) は購入したものをを用いた。アセトニトリルは、水素化カルシウム上で数時間還流した後、蒸留したものをを用いた。

装置

ガスクロマトグラフ (GC) は、島津製 Shimadzu GC-14 B gas chromatograph を使用した。

操作

[抽出法] セプタムでふたをした容器の内部をアルゴン、空気、または酸素で満たし、その中で 3 価リン化合物 **1** のアセトニトリル溶液 (2.0×10^{-2} mmol in 1 ml) とある量の CAN のアセトニトリル溶液 1 ml を混合した。この溶液を、室温でマグネチックスターラーを用いて攪拌した。適当な時間の後、50 μl をマイクロシリンジで取り、GC 内部標準のドデカンを含むベンゼン 100 μl と飽和食塩水 200 μl の二層系に加えた。これをよく振った後、ベンゼン層を GC で分析した。

[濾過法] 亜リン酸トリメチル (**1d**) の反応については、反応溶液から 250 μl 取り、シリカゲルの短いカラムに通したのち GC 測定を行った。

参考文献

- 1) A. K. Bhattacharya and G. Thyagarajan, *Chem. Rev.*, **81** 415 (1981) and references cited therein.
- 2) B. P. Mundy and M. G. Eller, In *Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis*; Wiley; New York, 1988.
- 3) a) D. L. Hughes, R. A. Reamer, J. J. Bergan, and E. J. J. Grabowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** 6487 (1988); b) D. Champ and I. D. Jenkins, *J. Org. Chem.*, **54** 3045 (1989).
- 4) S. Yasui, *Rev. Heteroatom Chem.*, **12**, 145 (1995) and references cited therein.
- 5) S. Yasui, K. Shioji, M. Tsujimoto, and A. Ohno, *Chem. Lett.*, 1995, 783.
- 6) S. Yasui, M. Tsujimoto, K. Shioji, and A. Ohno, *Chem. Ber./Recueil*, **130**, 1699 (1997).
- 7) S. Yasui, K. Shioji, M. Tsujimoto, and A. Ohno, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 1999, 855.
- 8) S. Yasui, K. Shioji, M. Tsujimoto, and A. Ohno, *Heteroatom Chem.*, **11**, 152 (2000).
- 9) S. Yasui, M. Tsujimoto, K. Itoh, and A. Ohno, *J. Org. Chem.*, **65**, 4715 (2000).
- 10) S. Yasui, M. Tsujimoto, K. Itoh, and A. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1311 (2002).
- 11) R. D. Powell and C. D. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5403 (1969).

- 12) G. Pandey, S. Hajra, and M. K. Ghorai, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 7837 (1994).
- 13) Z. B. Alfassi and P. Neta, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 2153 (1997).
- 14) M. Nakamura, M. Miki, and T. Majima, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2000, 1447.
- 15) D. Rehm and A. Weller, *Isr. J. Chem.*, **8**, 259 (1970).
- 16) R. Ballardini, G. Varani, M. T. Indelli, F. Scandola, and V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7219 (1978).
- 17) T.-L. Ho, In *Organic Syntheses by Oxidation with Metal Compounds*; W. J. Mijs and C. R. H. I. de Jonge Eds.; Plenum Press; New York, 1986; Chapter 11.
- 18) *100 Modern Reagents*; N. S. Simpkins Ed.; The Royal Society of Chemistry; Moss Publishing; Nottingham, 1989.
- 19) S. Yasui, K. Shioji, A. Ohno, and M. Yoshihara, *J. Org. Chem.*, **60**, 2099 (1995).