— 論 文 —

(日本化学会誌, 1990, (3), p.279~283)

© 1990 The Chemical Society of Japan

立体障害のある (2-アルキルフェニル)フェロセンの

 ^1H - および ^{13}C -NMR 化学シフト¹⁾²⁾

(1989 年 10 月 25 日 受理)

岡 田 豊*・林 隆 俊

2-位アルキル基周辺に立体障害のある (2-メチル-3-置換フェニル)フェロセンおよび [2-(1-置換アルキル)フェニル]フェロセンのプロトンおよび炭素の NMR 化学シフト値を測定した。また、これらのフェロセン誘導体と類似の構造をもつトルエン誘導体と比較検討した。ipso 炭素に対する立体圧縮効果の大きさは、対応するトルエン誘導体の 1-位メチル基炭素に対する効果と比較すると、(2-メチル-3-置換フェニル)フェロセンではトルエン誘導体の場合と等しかったが、[2-(1-置換アルキル)フェニル]フェロセンでは、類似の構造をもつトルエン誘導体の場合よりも大きかった。これは、(2-アルキルフェニル)フェロセンが、エキソ配座ではなく、鉄原子の d-電子と 2-アルキル基中のプロトンとの相互作用のためエンド配座をとることと密接な関係をもっていると判断できた。

1 緒 言

フェニルフェロセンのフェニル基 (以下 Ph 基と略記する) の 2-位に置換基を導入すると、置換基とシクロペンタジエニル基 (以下 Cp 基と略記する) の α -プロトンとの間の立体反発のため、Ph 基-Cp 基結合軸がねじれる。著者らは、この立体反発の大きさ、およびねじれの大きさが Cp 基の α -炭素および 1'-プロトンの NMR 化学シフト値と密接な関係をもつことを明らかにした³⁾⁴⁾。

本研究では、2-位アルキル基周辺に立体障害のある (2-アルキルフェニル)フェロセンの ^1H -および ^{13}C -NMR を測定し、立体障害が、これらの化学シフト値にどのような影響をあたえるかを検討し、その立体配座との関係を考察した。2-位アルキル基の周辺に立体障害のある誘導体として、(2-メチル-3-置換フェニル)フェロセンおよび [2-(1-置換アルキル)フェニル]フェロセン (図 1) を取り上げた。

2 実 験

2.1 試料の合成

測定に用いた (置換フェニル)フェロセン類の合成法は、既報³⁾に示した。新化合物の融点および CI-MS (試薬ガス: イソブタン) のデータを表 1 に示す。

2.2 測定機器

NMR スペクトルおよび CI-MS の測定に用いた機器・測定法

立命館大学理工学部化学学科, 603 京都市北区等持院北町

- 1) この報文を, “フェロセン誘導体に関する研究 (第 6 報)” とする。
- 2) 前報 (第 5 報), Y. Okada, N. Yamamoto, T. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 114 (1989).
- 3) 林 隆俊, 岡田 豊, 日化, 1987, 208.
- 4) 岡田 豊, 林 隆俊, 日化, 1988, 162.

については既報³⁾⁴⁾に示した。

3 結果と考察

(置換フェニル)フェロセン類のプロトンおよび炭素の化学シフト値の帰属を表 2 に示す。

3.1 (2-メチル-3-置換フェニル)フェロセン

表 2 に示した (2-メチル-3-置換フェニル)フェロセンの 1'-プロトン化学シフト値を対応する 2-メチル-4-置換体のそれと比較すると、2,3-二置換体の方が低磁場側であった。これは、2,3-二置換体の方が 2,4-二置換体よりも Ph 基-Cp 基結合軸のねじれ

Fig. 1 Nomenclature of the position on (substituted phenyl)ferrocene

Table 1 Melting points and CI-MS data of (2,3-disubstituted phenyl)ferrocenes

No.	X	mp/°C	CI-MS(<i>m/z</i>)
2	2,3-Me ₂	104.0~105.0	290(M ⁺)
4	3-Cl-2-Me	76.0~78.0	310(M ⁺)
6	2-Me-3-NO ₂	108.0~109.5	321(M ⁺)

Table 2 ^1H - and ^{13}C -MNR Chemical shifts of (substituted phenyl)ferrocenes^{a)}

No.	X	Chemical shift/ppm ^{b)}				
		H-1'/C-1'	H- α /C- α	H- β /C- β	C-ipso	H-R/C-R ^{c)}
1	2,4-Me ₂	4.12/69.4	4.44/69.7	4.26/67.7	87.6	2.35/21.3
2	2,3-Me ₂	4.15/69.5	4.41/70.5	4.27/67.6	88.8	2.32/17.2
3	4-Cl-2-Me	4.12/69.5	4.45/69.7	4.30/68.1	86.2	2.36/21.2
4	3-Cl-2-Me	4.13/69.6	4.41/70.3	4.29/68.0	87.6	2.40/18.0
5	2-Me-4-NO ₂	4.13/69.9	4.58/70.2	4.42/69.3	84.2	2.50/21.6
6	2-Me-3-NO ₂	4.14/69.7	4.45/70.6	4.34/68.4	86.0	2.41/17.0
7	4-Me	4.03/69.5	4.60/66.3	4.28/68.6	85.8	2.32/21.2
8	2-Me	4.13/69.4	4.47/69.8	4.29/67.9	87.5	2.38/21.3
9	4-Et	4.03/69.5	4.60/66.4	4.27/68.6	85.8	2.63/28.6
10	2-Et	4.15/69.5	4.43/70.1	4.28/67.8	87.9	2.73/26.4
11	4-Pr ^d	4.04/69.5	4.59/66.5	4.27/68.6	85.9	2.88/33.8
12	2-Pr ^d	4.17/69.4	4.39/70.3	4.28/67.7	88.5	3.43/28.9

a) Sample concentration is ca. 0.05~0.15 mol/l. Solv.: CDCl₃. Temp: ambient.

b) Downfield positive, TMS internal standard.

c) R are methylene and methine groups of α -positions of alkyl group. R on dimethyl derivatives represents 2-methyl group.

Fig. 2 Diamagnetic (⊕) and paramagnetic (⊖) regions of the phenyl ring of phenylferrocene

が大きいためと考えられる。すなわち、既報³⁾に示したように、Ph 基-Cp 基結合軸のねじれが大きいかほど 1'-プロトンが Ph 基の反磁性中心から遠ざかるため、1'-プロトンがより低磁場側にシフトしたものと考えられる (図 2)。また、表 2 の No1~6 に示したように、2,3-二置換体の α -炭素の化学シフト値を、対応する 2,4-二置換体のそれと比較すると、2,3-二置換体の方が低磁場側であった。この低磁場シフトの原因として、立体的な効果と誘起効果が考えられるが、既報⁴⁾で述べたように、(置換フェニル)フェロセンの場合には、Cp 基の β -炭素の化学シフト値は主に誘起効果の影響をうけている。表 2 に示した 2,3-二置換体の β -炭素化学シフト値を、2,4-二置換体のそれと比較すると、ジメチル-(No 1, 2) およびクロロ-メチル誘導体 (No 3, 4) では大差なく、メチル-ニトロ誘導体 (No 5, 6) では、2,3-二置換体の方が高磁場側であった。したがって、 α -炭素の低磁場シフトは、誘起効果だけでは説明できず、立体的な効果によるものと考えられる。すなわち、既報⁴⁾で述べたように、Cp 基の α -炭素は、2-位置置換基と Cp 基の α -プロトンとの立体反発に起因する常磁性の立体圧縮シフトを起こしている (図 3)。したがって、今回の測定結果は、2,3-二置換体の方が 2,4-二置換体より立体反発が大きいことを示していると思われる。これらの結果、(1'-プロトン化学シフト値の検討からの Ph 基-Cp 基結合軸のねじれの増大、

Fig. 3 Steric repulsion between the 2-substituent of phenyl group and the α -proton of cyclopentadienyl ring in (2-substituted phenyl)ferrocene

α -炭素化学シフト値の検討からの Cp 基の α -プロトンと 2-位置置換基間の立体反発の増大) は、3-位の置換基による支柱効果⁵⁾として説明できる。

表 2 に示した (2-メチル-3-置換フェニル)フェロセンの 2-位のメチル基炭素の化学シフト値は、いずれも対応する 2-メチル-4-置換体のそれよりも高磁場シフトしていた。この結果は、トルエン誘導体の場合との比較から、以下のように解釈できる。一般に、*o*-キシレンのメチル基は *p*-キシレンのそれよりも 1.3 ppm 高磁場シフトしており、さらに三つの隣接したメチル基があると中央のメチル基はいちじるしく高磁場シフト (1,2,3- および 1,2,4-トリメチルベンゼンの 2-位メチル基炭素の化学シフト値の差: 4.5 ppm) することが知られている⁶⁾。したがって、今回の (2-メチル-3-置換フェニル)フェロセンの 2-位メチル基炭素の高磁場シフト (2,4-二置換体の 2-位メチル基炭素に対して 4.1 ppm) もこれと同様に解釈でき、フェロセニル基および 3-位の置

5) E. L. Eliel 著, “炭素化合物の立体化学”, 島村 修, 右田俊彦, 徳丸克己, 吉田政幸訳, 東京化学同人 (1965) p.188.

6) W. R. Woolfenden, D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1496(1966).

換基には含まれた 2-位メチル基炭素がいちじるしい立体圧縮シフトを起こしたものと考えられる。

一方、既報⁴⁾で述べたように、(置換フェニル)フェロセンの Cp 基の ipso 炭素の化学シフト値は、4-置換体だけでなく、2-位置換基中に電気陰性度の高い原子をもたない 2-置換体では、 β -炭素の化学シフトと相関があった (図 4 の実線)。すなわち、置換基の誘起効果をよく反映していることが認められている。今回測定した 2-メチル-3-置換体および 2-メチル-4-置換体の ipso 炭素および β -炭素化学シフト値を図 4 中にプロットしたが、これらの誘導体もすべてこの相関関係を満足していた。すなわち、2-位置換基中に電気陰性度の高い原子をもたないこれらの誘導体では、その ipso 炭素の化学シフト値は、およそ 2-位置換基の誘起効果の大きさにより決定されると考えられた。しかし、さらに細かい検討を加えるため、2,3-ジメチル体および 3-クロロ-2-メチル体をそれぞれ対応する 2,4-二置換体と比較した。2,3-二置換体と 2,4-二置換体では、 β -炭素の化学シフト値はほぼ等しかった (表 2 の No 1~6)。このことは、Cp 基に対する置換フェニル基の誘起効果の大きさは、ほぼ等しいことを意味している⁴⁾。これに対し、ipso 炭素の化学シフト値では、2,3-二置換体の方が 2,4-二置換体のそれよりも低磁場シフトしていた (ニトロ誘導体では、先に述べたように、 β -炭素の化学シフト値から判断して、ニトロ基が 3-位と 4-位にある場合の Cp 基に対する誘起効果の大きさがいちじるしく異なるため、クロロ-あるいはメチル誘導体におけるような検討はできなかった)。ipso-炭素の化学シフト値は誘起効果と立体圧縮効果の両方の影響を受けるが⁴⁾、前に述べたように、 β -炭素の化学シフト値から判断して誘起効果の影響がほぼ等しいことから、2,3-二置換体と 2,4-二置換体の ipso 炭素の化学シフト値の差は主に立体圧縮効果によるものと考えられ

Fig. 4 Plot of δ_{ipso} against δ_β on (substituted phenyl)ferrocene

Fig. 5 (2,3-Dimethylphenyl)ferrocene vs. 1,2,3-trimethylbenzene

る。このことから、2-位のアルキル基周辺の立体障害は、Cp 基の ipso 炭素に対して高磁場シフトであることから、常磁性の立体圧縮シフトをもたらすと推察できる。

図 5 に示したように、フェニルフェロセン誘導体の Cp 基の ipso 炭素と類似の構造をもつトルエン誘導体の 1-位のメチル基炭素 (* 印)を対応させて、以下の検討を行なった。それによると、フェニルフェロセン誘導体の ipso 炭素、トルエン誘導体⁷⁾の 1-位メチル基炭素とも、1,2,3-置換体の方が 1,2,4-置換体よりも 1.4 ppm 低磁場シフトしていた。このことは、フェニルフェロセン誘導体の Cp 基の ipso 炭素とトルエン誘導体の 1-位メチル基炭素の化学シフト値は、3-位のメチル基により同じ大きさだけ低磁場シフトしたと考えられる。すなわち、両者とも、3-位メチル基の支柱効果により、ほぼ同じ大きさの立体圧縮シフトを受けたと判断でき、フェロセニル基による特異な効果は認められなかった。

3.2 [2-(1-置換アルキル)フェニル]フェロセン

既報³⁾で述べたように、(2-メチル-, エチル-およびイソプロピルフェニル)フェロセンの Ph 基-Cp 基結合軸のねじれの大きさは、メチル, エチル, イソプロピルの順に 2-位置換基がかさ高くなるにしたがって、大きくなっていった。一方、表 2 に示したように、Cp 基の β -プロトン化学シフト値は、各誘導体ともほぼ等しかったが、 α -プロトン化学シフト値は、2-置換体 (No 8, 10 および 12) と 4-置換体 (No 7, 9 および 11) で異なり、2-置換体の方が高磁場シフトしていた。また、4-置換体での化学シフト値と対応する 2-置換体での化学シフト値の差も、メチル, エチル, イソプロピルの順に 2-位置換基がかさ高くなるにしたがって、大きくなっていった。これは、4-置換体では、Ph 基と Cp 基が同一平面をとることができるため³⁾、Cp 基の α -プロトンは Ph 基の常磁性の環電流効果を受けるためと推定される。しかし、2-置換体では、Ph 基-Cp 基結合軸のねじれのため、Cp 基の α -プロトンが Ph 基の常磁性領域内にはいる確率が減り、高磁場シフトしたものと考えられる。

また、Cp 基の α -炭素の化学シフト値をみると (表 2), α -プロトンの場合とは逆に、2-置換体 (No 8, 10 および 12) の方が 4-置換体 (No 7, 9 および 11) より低磁場シフトしている。これは、既報⁴⁾で述べたように、2-位置換基がかさ高くなるにしたがって、Cp 基の α -プロトンと Ph 基の 2-位置換基との間の立体反発が増したための立体圧縮効果によるものと考えられる。

(2-メチル-, エチル-およびイソプロピルフェニル)フェロセンのアルキル基の α -炭素の化学シフト値を対応する 4-置換体の

7) J. B. Stothers 著, "C-13 NMR スペクトル", 伊東 徹, 恒次丈介, 児玉三明訳, 広川書店 (1978) p.102.

それと比較すると、表2の No 7, 8 に示したように、(メチルフェニル)フェロセンでは大差なかった。しかし、(エチル- および イソプロピルフェニル)フェロセンでは、アルキル基の α -位炭素(メチレン基およびメチン基炭素)は、2-置換体の方がそれぞれ 2.2 および 4.9 ppm 高磁場シフトしていた(表2の No 9~12)。これは、アルキル基がかさ高くなったことによる立体圧縮効果によるものと考えられる。すなわち、2,3-二置換体の場合と同様、2-位アルキル基周辺の立体障害により、反磁性的立体圧縮シフトが起こったものと考えられる。

一方、(2-メチル-, エチル-およびイソプロピルフェニル)フェロセンの β -および ipso 炭素の化学シフト値をみると(表2の No 8, 10 および 12), β -炭素については、大きな変化はなく、2-置換基の大きさが変わっても、Cp 基に対する置換フェニル基の誘起効果の大きさはほぼ等しいと推定した⁴⁾。これに対し、ipso 炭素の化学シフト値は、メチル、エチル、イソプロピルの順に低磁場シフトしていた。すなわち、前節で述べた 2-メチル-3-置換体の場合と同様に、[2-(1-置換アルキル)フェニル]フェロセンでも、2-位アルキル基がかさ高くなり、アルキル基周辺の立体障害が増大すると、Cp 基の ipso 炭素は常磁性的立体圧縮シフトを示すと推定される。

次に、(メチル-, エチル-およびイソプロピルフェニル)フェロセンの Cp 基の ipso 炭素に対する立体圧縮効果を、トルエン誘導体の 1-位のメチル基炭素(図6の*印)に対する効果と比較した。2-エチル-およびイソプロピルトルエンの 1-位のメチル基炭素の化学シフト値は、*o*-キシレンのそれよりそれぞれ 0.4 および 0.2 ppm の高磁場シフトしか示さず、大きな差はなかった。したがって、1-位のメチル基炭素に対する立体圧縮効果は小さいと考えられている⁸⁾。このことは、2-エチル-および 2-イソプロピルトルエン誘導体では、メチン基プロトンが 1-位のメチル基の方向を向き、 β -位のメチル基が 1-位のメチル基と離れた配座(例えば、2-イソプロピルトルエンでは図7)をとることができるため、1-位のメチル基に対する立体圧縮効果は、置換基の大きさによらず本質的に同じであるためと報告されている⁸⁾。これに対し、今回のフェニルフェロセン誘導体では、エチル-およびイソプロピル誘導体の Cp 基の ipso 炭素は、メチル誘導体よりも、それぞれ 0.4 および 1.0 ppm 低磁場シフトしており、反磁性的立体圧縮効果が存在すると判断できた。これは、既報³⁾で述べたように、(2-イソプロピルフェニル)フェロセンの優先配座は、2-位のイソプロピル基がエンド側にねじれた配座であると考えられている。この配座では、メチン基プロトンは鉄原子の方向を向いており、イソプロピル基の β -位メチル基は Cp 基の ipso 炭素に、より近接して存在すると考えられる(図8)。すなわち、フェニルフェロセン誘導体では、トルエン誘導体におけるような立体障害を回避する配座(図7)をとることができないため、Cp 基の ipso 炭素に対する立体圧縮効果が生じたものと推定した。もし、(2-イソプロピルフェニル)フェロセンがエンド配座ではなく、エキソ配座をとるならば、 β -位メチル基が Cp 基の ipso 炭素に近接しない配座も考えられる。しかし、著者らは、既報³⁾で、(2-アルキルフェニル)フェロセンでは、アルキル基がエンド形にねじれた配座の方が優位であり、この場合のエンド側への推進力は、

Fig. 6 (2-Isopropylphenyl)ferrocene vs. 2-isopropyltoluene

Fig. 7 Conformation of 2-isopropyltoluene

Fig. 8 Conformation of (2-isopropylphenyl)ferrocene

アルキル基の α -位のプロトンと強い電子供与体である鉄の d 電子との間に CH-d 型の求引性相互作用が生じていることを述べた。すなわち、フェロセン核の鉄原子は電子供与体として働き、このことは、フェロセン分子の特徴的な性質を反映していると考えられる。このため、図8に示した立体配座を優先してとるため、アルキル基の β -位メチル基による立体効果が Cp 基の ipso 炭素におよんだものと考えられる。

4 ま と め

(i) 2-位のアルキル基の周辺に立体障害のある(2-メチル-3-置換フェニル)フェロセンでは、対応する(2-メチル-4-置換フェニル)フェロセンにくらべて、2-位の置換基と Cp 基の α -プロトンとの間の立体反発および Ph 基-Cp 基結合軸のねじれが大きくなっていた。

(ii) また、2-位アルキル基の α -位炭素は高磁場側へ、Cp 基の ipso 炭素は逆に低磁場側へシフトしており、このシフトは立体圧縮性的のものであると推定した。しかし、なぜこれらの方向にシフトするかについては、現段階では明らかにできなかった。

(iii) (2,3-ジメチルフェニル)フェロセンでは、3-位メチル基による Cp 基の ipso 炭素のシフトの幅は、対応するトルエン誘

8) H. Pearson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1975, 912.

導体の 1-位のメチル基炭素 (図5) のシフトの幅と等しく、両者に対する立体圧縮効果は、ほぼ等しいと思われる。

(iv) これに対し、(2-エチル-および 2-イソプロピルフェニル)フェロセンでは、アルキル基の β -位メチル基による Cp 基の ipso 炭素の立体圧縮性シフトがみられた。すなわち、対応するトルエン誘導体 (図6) の場合には小さな高磁場シフトしか示さな

かったのに対し、(2-エチル-および 2-イソプロピルフェニル)フェロセンでは低磁場シフトを示し、大きな立体圧縮効果を受けていると推定した。これは、アルキル基の α -位プロトンと鉄原子との間に CH-d 型の求引性相互作用が生じるため、エンド配座をとっているためと考えられる。

^1H - and ^{13}C -NMR Chemical Shifts of Sterically Hindered (2-Alkylphenyl)ferrocenes†

Yutaka OKADA* and Takatoshi HAYASHI

*Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University;
Kita-ku, Kyoto-shi 603 Japan*

^1H - and ^{13}C -NMR spectra of (3-substituted 2-methylphenyl)- and [2-(1-substituted alkyl)-phenyl]ferrocenes with a steric hindrance around 2-alkyl group were compared with those of toluene analogues. In (3-substituted 2-methylphenyl)ferrocene, the observed steric perturbation effect on the ipso-carbon chemical shift of cyclopentadienyl ring was similar to that for 1-methyl carbon of the corresponding toluene analogues. On the other hand, in [2-(1-substituted alkyl)phenyl]ferrocenes, the steric perturbation effect was larger than that for 1-methyl carbon of the corresponding toluene analogues. The preferred endo conformation containing the interaction between d-electron of the iron nucleus and an α -proton of 2-alkyl group has been proposed.

† Studies on Ferrocene Derivatives. VI.