

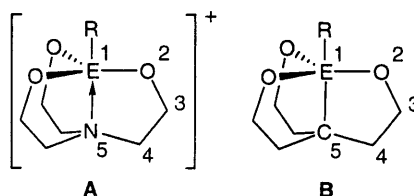
論文の内容の要旨

A New Class of Main Group Atranes: Syntheses and Reactions of 5-Carbaphosphatranes

(新規な典型元素アトラン：5-カルバホスファトランの合成と反応)

氏名 小林 潤司

一般式**A**で表される三環性高配位化合物、“アトラン(atrane)”は、その特異な構造、反応性、および生理活性が数十年来多大な関心を集めている化合物であり、今日までに構成元素や環員数などを変化させた様々な類縁体が合成されている。

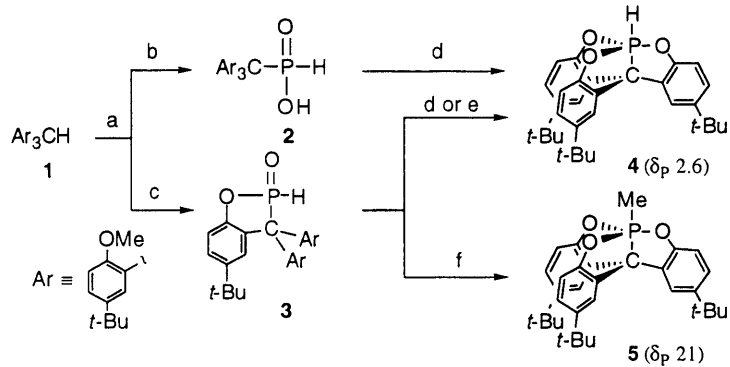


それらの研究を通じて、渡環N→E配位結合の性質がアトラン類の特性発現において極めて重要であることが明らかにされている。その中でも、ホスファトラン(**A**: E = P)はこれまでに広く研究されている化合物である。一方、N→E配位結合をC→E共有結合に置き換えれば化合物の性質が変化し、従来のアトラン類との比較により高配位化合物の結合様式、構造および反応性について重要な知見が得られると期待されるが、アトランの5-炭素類縁体**B**についてはこれまでに全く報告例はない。そこで、筆者は博士課程において、ホスファトランの5-炭素類縁体である5-カルバホスファトラン(**B**: E = P)を合成し、その構造、および反応性について検討した。5-カルバホスファトランはホスファトランと等電子構造を持つが、共有結合と配位結合の差異からこれらの化学種の反応性は大きく異なるものと考えられる。また、ホスホランにおいては通常そのアピカル位を電気陰性な元素が占めやすいアピコフィリシティーという性質があるが、5-カルバホスファトランは電気陰性な酸素原子がすべてのエクアトリアル位を、電気陽性な元素がアピカル位を占める構造をとると予想され、従来にない性質を持つホスホランとしても興味を持たれる。

1. 5-カルバホスファトランの合成

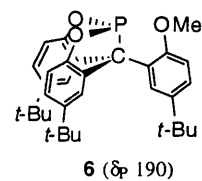
2,2',2"位に3つのメトキシ基を有するトリアリールメタン**1**を、ベンゼン中

n-BuLiを用いてリチオ化した後、PCl₃と反応させ、続いて加水分解を行ったところ、ホスフィン酸**2**が得られた。またPCl₃との反応を50℃で行ったところ、分子内環化が進行し、続く加水分解によって環状ホスフィン



a) *n*-BuLi, b) PCl₃, r.t., then H₂O, c) PCl₃, 50℃, then H₂O, d) TMSI, r.t.
e) BBr₃, r.t., then aq. NaHCO₃, f) TMSI, 80℃, in a sealed tube

酸エステル**3**が得られた。**2**および**3**に対して、CDCl₃中、Me₃SiIを室温で作用させたところ、1-ヒドロ-5-カルバホスファトラン**4**が空气中で安定な無色結晶として得られた。この反応を各種NMRで追跡したところ、反応途中において³¹P NMRでδ_p 190にシグナルを与える中間体**6**が観測された。一方、この反応を脱気封管中80℃で行ったところ、1-メチル体**5**が得られた。この結果は、反応途中に副生したMeIと**6**が反応したためと考えられる。また、CHCl₃中**3**に対してBBr₃を作用させ、処理したところ、同様に**4**が得られた。**4**および**5**は、5位に15族以外の元素を持つアトラン類の初めての合成例である。



2. 構造とスペクトルの性質

カルバホスファトラン**4**のX線結晶構造解析を行った結果、**4**はほぼ理想的な三方両錐構造をとっており、3つのエクアトリアル位を酸素原子が、アピカル位を水素原子と炭素原子が占める完全なアンチアピコフィリックな配置をとっていることがわかった。リン原子周りの結合長、結合角は5位に窒素原子を有するホスファトラン**7**とほぼ同等の値であった。

4および**5**は、³¹P NMRにおいてそれぞれ2.7, 21 ppmにシグナルを与え、結合定数はそれぞれ¹J_{PH} = 852 Hz (**4**)、¹J_{PC(Me)}} = 215 Hz (**5**)であ

った。一般に5配位リン化合物においてはリン-アピカル元素間の結合定数はリン-エクアトリアル元素間の結合定数より小さいことが知られている。しかし、**4**のリン-アピカル水素間の結合定数は水素原子がエクアトリアル位に位置するホスホラン**8**の結合定数(¹J_{PH} = 733 Hz)より大きく、また**5**の結合定数も炭素原子がエクアトリアル位に位置する**9**の結合定数(¹J_{PC} = 116 Hz)より大きかった。一方、**4**の¹J_{PH}は5位に窒素原子を有するホスファトラン**7**(¹J_{PH} = 791 Hz)や**10**(¹J_{PH} = 853 Hz)の結合定数とは比較的近い値であった。また**4**のIRスペクトルはP-H伸縮に基づく

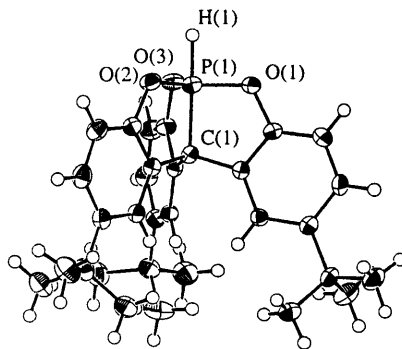


図1. カルバホスファトラン**4**のORTEP図

吸収が 2377 cm^{-1} に観測され、**7**のIRスペクトル($\nu_{\text{P-H}} 2240, 2286\text{ cm}^{-1}$)と比較的近い値であった。このように構造的、スペクトルの性質に関しては、**4**は中性のホスホランとしては異常な性質を示し、ホスファトランに類似していることがわかった。

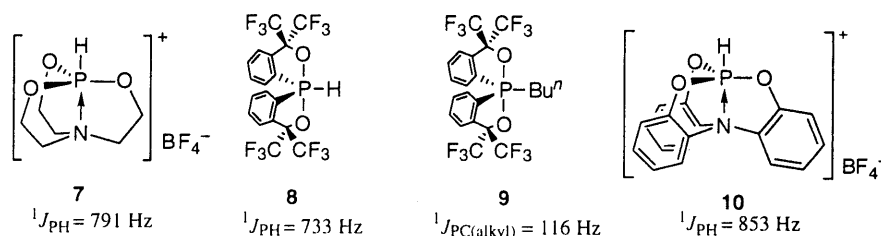
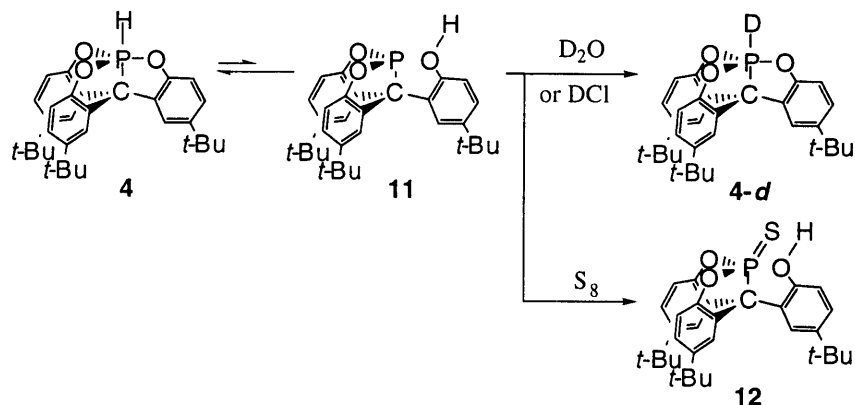


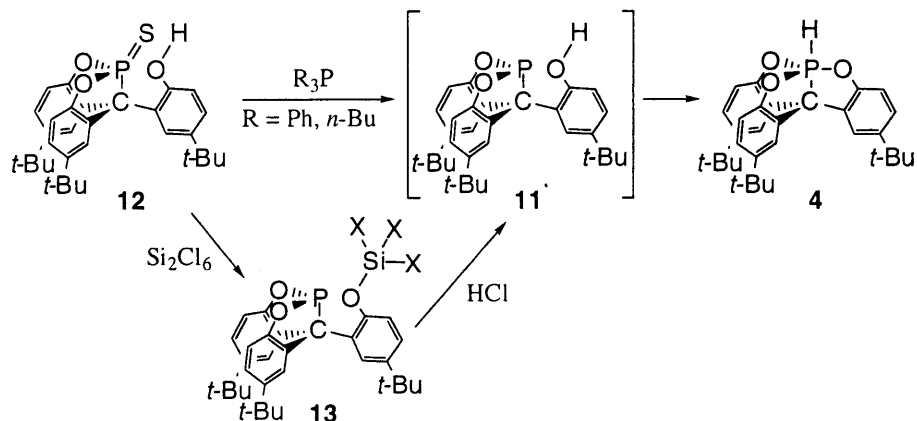
図2. 関連化合物の結合定数

3. 1-ヒドロ-5-カルバホスファトラン**4**の反応性

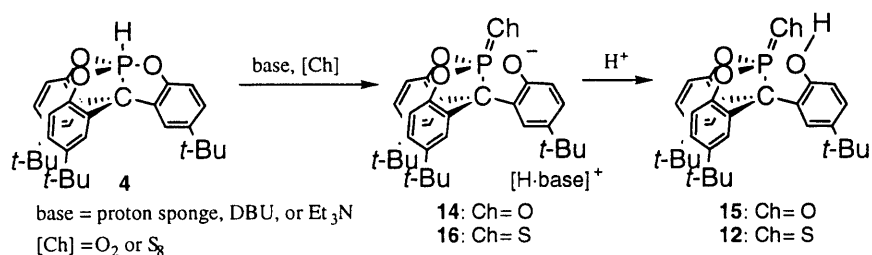
一方で、反応性に関しては、5-カルバホスファトラン**4**は、通常のホスファトランとは大きく異なる挙動を示した。**4**の CDCl_3 溶液を D_2O 、あるいは重塩酸と混合し放置したところ、 D_2O のみの場合には2ヶ月後に、重塩酸の場合には15時間後にP-H結合のH-D交換が観測された。このような交換は**4**が環状亜ホスホン酸エステル**11**に互変異性した後進行しているものと考えられる。また、**4**を単体硫黄共存下トルエン中で $140\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱したところ、環状チアホスホン酸エステル**12**が生成した。この反応は互変異性体のリン原子が単体硫黄により硫化されて進行したものと考えられ、**4**と**11**との互変異性の存在を強く支持する結果である。この反応は安息香酸により加速され、H-D交換実験における酸による加速効果と合致した結果である。



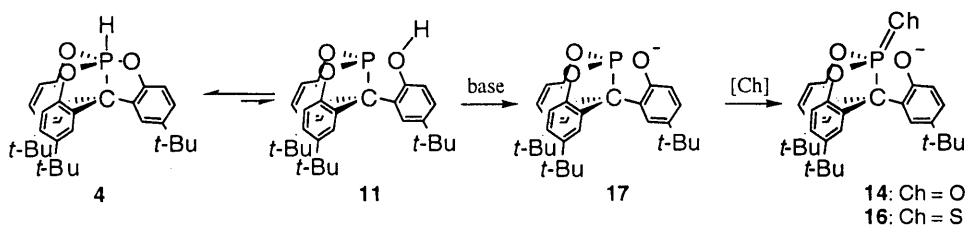
続いて**12**の脱硫反応をホスフィンや Si_2Cl_6 を用いて行った。 CDCl_3 中**12**に R_3P ($\text{R} = n\text{-Bu, Ph}$)を作用させたところ、脱硫反応が進行し**4**が生成した。一方、 Si_2Cl_6 との反応では反応途中に ^{31}P NMRで 190 ppm にシグナルを与える化学種**13**が発生した後、希塩酸で処理をすると**4**が生成することがわかった。これらの反応では、いずれの場合も**11**が中間に生成した後**4**へと異性化するものと考えられる。



ホスファトラン**7**はproton spongeやMeONaなどの塩基とは反応しないことが知られているが、**4**に対して CDCl_3 中、 Et_3N 、DBU、proton spongeなどの種々の塩基を作用させたところ、 ^{31}P NMRにおいて43 ppmにシグナルを与える化合物**14**が生じた。**14**を希塩酸で処理すると、環状ホスホン酸エステル**15** (δ_{p} 63)を与えたことから、**14**は**15**のフェノレートアニオンであると考えられる。一方、同様の反応を脱気封管中で行うと反応が進行しないため、この反応には酸素が関与していると考えられる。また、硫黄共存下で**4**と Et_3N との反応を行い、続いて希塩酸で処理を行ったところ、同様に環状チアホスホン酸エステル**16** (δ_{p} 125)が得られた。



これらの反応では互変異性体**11**のフェノールプロトンが塩基によって引き抜かれてアニオン**17**が生じ、酸素または硫黄によってリン原子が酸化され、**14**、**16**がそれぞれ生じたものと考えられる。このような互変異性は**7**などのN→P配位結合を持つホスファトランについては報告されておらず、C-P共有結合を有する**4**の中性ホスホランとしての性質が現れたものと考えられる。



以上、5-カルバホスファトランの合成に初めて成功し、それらがホスファトランと中性ホスホランの両方の性質を併せ持つ新規な高配位リン化合物であることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

氏名 小林 潤司

本論文は4章からなり、第1章は序論、第2章は5-カルバホスファトランの合成、第3章は5-カルバホスファトランの物性、第4章は1-ヒドロ-5-カルバホスファトランの反応性について述べられている。

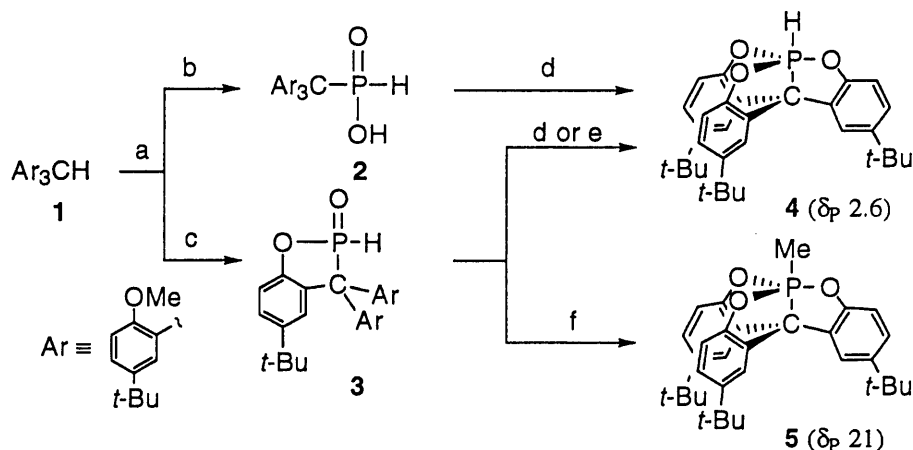
5-カルバホスファトランの合成

2,2',2"位に3つのメトキシ基を有するトリアリールメタン **1** を、ベンゼン中 *n*-BuLi を用いてリチオ化した後、PCl₃ と反応させ、続いて加水分解を行ったところ、ホスフィン酸 **2** が得られた。また PCl₃ との反応を 50 °C で行ったところ、分子内環化が進行し、続く加水分解によって環状ホスフィン酸エステル **3** が得られた。**2** および **3** に対して、

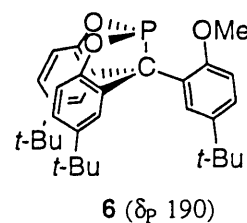
CDCl₃ 中、Me₃SiI を室温で作用させたところ、

1-ヒドロ-5-カルバホスファトラン **4** が空气中安定な無色結晶として得られた。この反応を各種 NMR で追跡したところ、反応途中において ³¹P NMR で δ_p 190 にシグナルを与える中間体 **6** が観測された。一方、この反応を脱気封管中 80 °C で行った

ところ、1-メチル体 **5** が得られた。この結果は、反応途中に副生した MeI と **6** が反応したためと考えられる。また、CHCl₃ 中 **3** に対して BBr₃ を作用させたところ、同様に **4** が得られた。**4** および **5** は、5 位に 15 族以外の元素を持つアトラン類の初めての合成例である。



a) *n*-BuLi, b) PCl₃, r.t., then H₂O, c) PCl₃, 50 °C, then H₂O, d) TMSI, r.t.
e) BBr₃, r.t., then aq. NaHCO₃, f) TMSI, 80 °C, in a sealed tube



構造とスペクトルの性質

カルバホスファトラン **4** をベンゼンから再結晶したところ、単結晶が得られたので X 線結晶構造解析を行った。その結果、**4** はほぼ理想的な三方両錐構造をとっており、また 3 つのエクアトリアル位を酸素原子が、アピカル位を水素原子と炭素原子が占める完全なアンチアピコフィリックな配置をとっていることがわかった。リン原子周りの結合長、結合角は 5 位に窒素原子を有するホスファトラン **7** とほぼ同等の値であった。

4 および 5 は、 ^{31}P NMR においてそれぞれ 2.6, 21 ppm にシグナルを与え、結合定数はそれぞれ $^1J_{\text{PH}} = 852 \text{ Hz}$ (4)、 $^1J_{\text{PC(Me)}} = 215 \text{ Hz}$ (5) であった。一般に 5 配位リン化合物においてはリン-アピカル元素間の結合定数はリン-エクアトリアル元素間の結合定数より小さいことが知られている。しかし、4 のリン-アピカル水素間の結合定数は水素がエクアトリアル位に位置するホスホラン 8 の結合定数 ($^1J_{\text{PH}} = 733 \text{ Hz}$) より大きく、また 5 の結合定数も炭素原子がエクアトリアル位に位置する 9 の結合定数 ($^1J_{\text{PC}} = 116 \text{ Hz}$) より大きかった。以上の

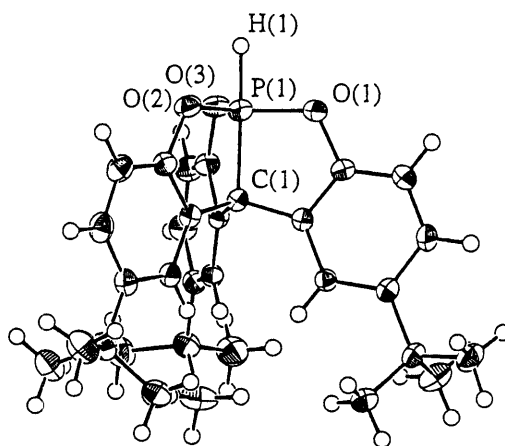


図 1. カルバホスファトラン 4 の ORTEP 図

のように、4 および 5 のスペクトル的性質は中性のホスホランとしては非常に特異なものである。一方、4 の $^1J_{\text{PH}}$ は 5 位に窒素原子を有するホスファトラン 7 ($^1J_{\text{PH}} = 791 \text{ Hz}$) や 10 ($^1J_{\text{PH}} = 853 \text{ Hz}$) の結合定数とは比較的近い値であった。また 4 の IR スペクトルは P-H 伸縮に基づく吸収が 2377 cm^{-1} に観測され、7 の IR スペクトル ($\nu_{\text{P-H}} 2240, 2286 \text{ cm}^{-1}$) と近い値であった。このように構造的、スペクトル的性質に関しては、4 は中性のホスホランよりもホスファトランに類似していることがわかった。

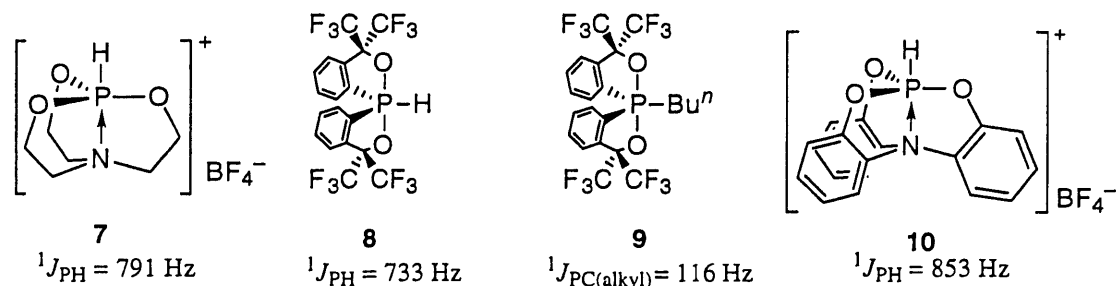
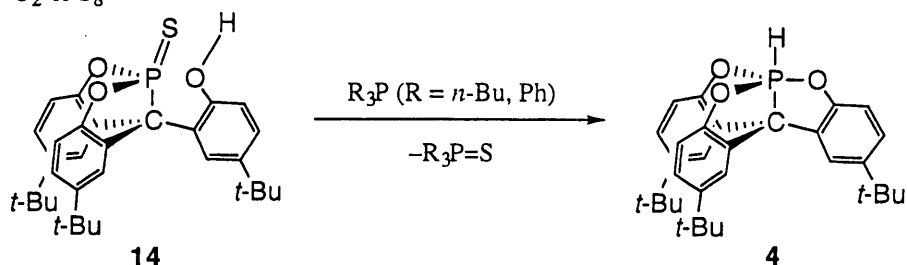
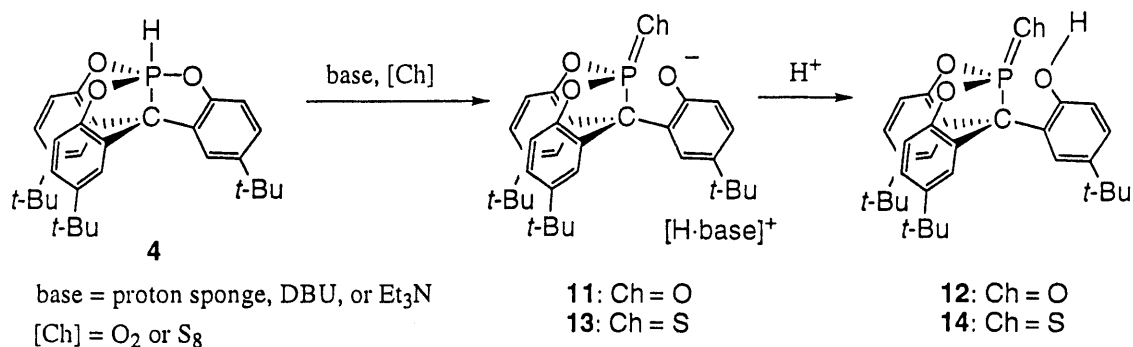


図 2. 関連化合物の結合定数

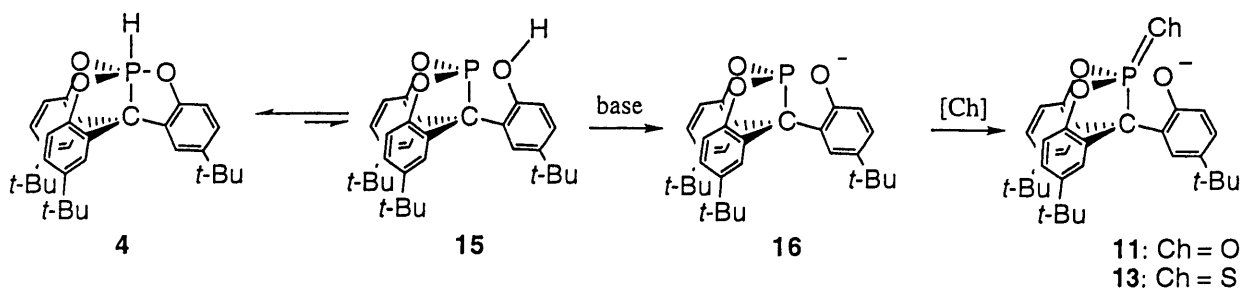
1-ヒドロ-5-カルバホスファトラン 4 の反応性

一方で、反応性に関しては、5-カルバホスファトラン 4 は、通常のホスファトランとは大きく異なる挙動を示した。ホスファトラン 7 は proton sponge や MeONa などの塩基とは反応しないことが知られているが、4 に対して CDCl_3 中、 Et_3N , DBU, proton sponge などの種々の塩基を作用させたところ、 ^{31}P NMR において 43 ppm にシグナルを与える化合物 11 が生じた。11 を希塩酸で処理すると、環状ホスホン酸エステル 12 ($\delta_{\text{p}} 63$) を与えたことから、11 は 12 のフェノレートアニオンであると考えられる。一方、同様の反応を脱気封管中で行うと反応が進行しないため、この反応には酸素が関与していると考えられる。

また、硫黄共存下で 4 と Et_3N との反応を行い、続いて希塩酸で処理を行ったところ、同様に環状チオホスホン酸エステル 14 ($\delta_{\text{p}} 125$) が得られた。また CDCl_3 中 14 に R_3P ($\text{R} = n\text{-Bu, Ph}$) を作用させたところ、脱硫反応が進行し 4 が生成した。



塩基との反応の機構は以下のように考えられる。**4**とその互変異性体である**15**との間に平衡が存在し、**15**のフェノールプロトンが塩基によって引き抜かれてアニオン**16**が生じ、系中に存在する酸素または硫黄によってアニオン**16**のリン原子が酸化され、**11**, **13**がそれぞれ生じる。また、**4**の CDCl₃ 溶液を D₂O、あるいは DCI の D₂O 溶液と混合し放置しておいたところ、D₂O のみの場合には 2 ヶ月後に、DCI の D₂O 溶液の場合では 15 時間後に P-H 結合の H-D 交換が観測された。この結果は **4** と **15** の間の互変異性の存在を示唆するものである。このような 5 価-3 価の互変異性は **7** などの N→P 配位結合を持つホスファトランについては報告されておらず、C-P 共有結合を有する **4** の中性ホスホランとしての性質が現れたものと考えられる。



以上、5-カルバホスファトランの合成に初めて成功し、それらがホスファトランと中性ホスホランの両方の性質を併せ持つ新規な高配位リン化合物であることを明らかにした。

なお、本論文第 2 章から 4 章は東京大学大学院理学系研究科化学専攻・川島隆幸教授、東京大学大学院理学系研究科化学専攻・後藤 敬講師との共同研究であるが、論文提出者が主体となって、実験および解析を行ったのもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。