

論文の内容の要旨

論文題目

Syntheses, Structures, and Reactions of Four-membered Heterocyclic

Compounds Containing Highly Coordinate Group 15 Elements

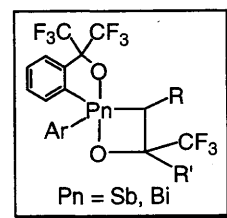
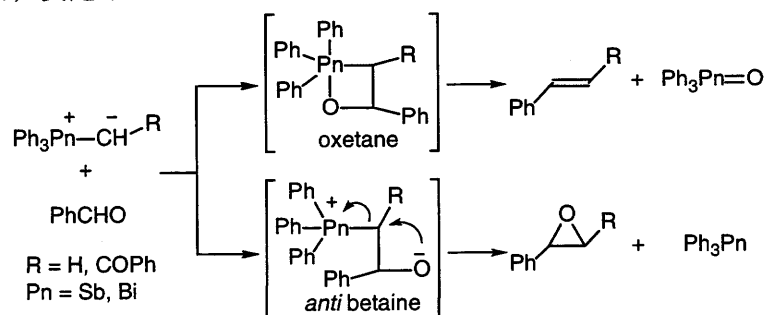
(高配位高周期 15 族元素を有する複素 4 員環化合物の

合成, 構造, および反応)

氏名 内山 洋 介

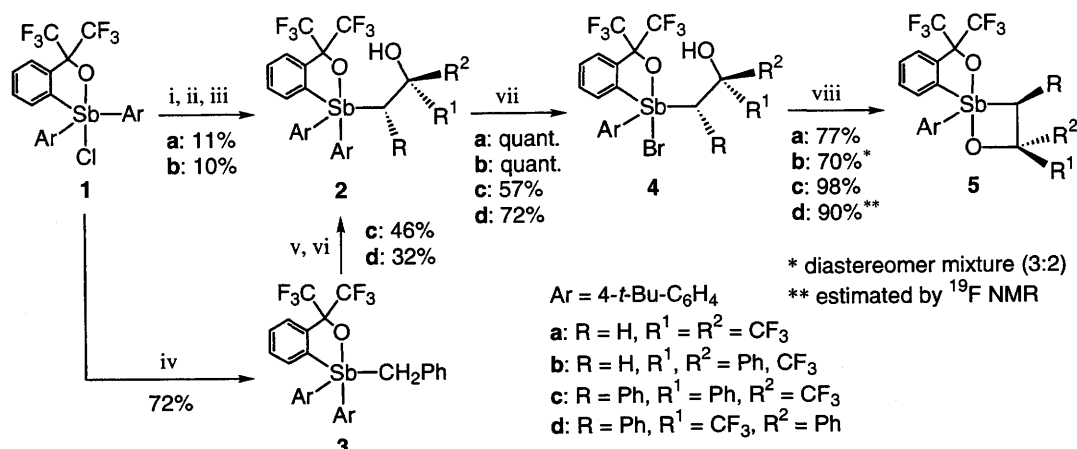
周期表の 15 族の第 5, 6 周期に位置するアンチモンおよびビスマスを含む有機化合物は, 同族のリン化合物の高周期元素類縁体として類似の性質を示すのみならず, さらに独自の特徴的な化学的性質を示すことから, 有機元素化学および有機合成化学の分野で注目を集めている化合物群である。例えば, リンイリドとカルボニル化合物の反応は生成物としてオレフィンを与え, Wittig 反応として広く知られているが, アンチモンイリドの場合, 安定イリドとカルボニル化合物の反応ではオレフィンが生成し, 不安定イリドを用いるとオキシランが生成することが見出されている。

また, ビスマスイリドの場合にはオキシランが生成することが報告されている。このように 15 族元素の周期によってイリドとカルボニル化合物との反応生成物が異なる理由として, 経由する中間体の違い, あるいは中間体の分解経路の違いが考えられ, 反応機構の観点から興味深い。しかし, 置換基を簡略化した系の理論計算により反応機構を検討した例はあるものの, 実験的に反応機構を解明した例はほとんど無い。そこで, 本研究ではこれらの反応機構の解明を目的として, Wittig 反応の中間体である 1,2-オキサホスフェタンの高周期元素類縁体である 1,2-オキサステベタンおよび 1,2-オキサビスメタンの合成および反応性について検討した。目的化合物は不安定であると予想されたので, 高配位化合物の安定化に実績のある Martin 配位子を用いた。



1. 5 配位 1,2-オキサステパンの合成および構造

【合成】



i) *n*-BuTeCH₂Li, THF, -78 °C, 10 min; ii) *n*-BuLi, -78 °C, 10 min; iii) R¹R²C=O, -78 °C ~ r.t., 2 h;
 iv) PhCH₂MgCl, Et₂O, 0 °C, 2 h; v) LiTMP, benzene, r.t., 12 h; vi) Ph(F₃C)C=O, r.t., 30 min; vii) Br₂, CHCl₃, r.t., 1 h; viii) NaH, THF, r.t., 2 h.

文献既知のクロロステパン **1** に *n*-BuTeCH₂Li を作用させた後、Te-Li 交換反応を行って発生させたカルボアニオンにヘキサフルオロアセトン (HFA) またはトリフルオロアセトフェノンを加えたところ、β-ヒドロキシアシルステパン **2a** および **2b** が低収率ながら得られた。一方、フェニル体 **2c** および **2d** は、クロロステパン **1** とベンジルマグネシウムクロリドから調製したベンジルステパン **3** に対し、ベンゼン中、室温で LiTMP を作用させ、トリフルオロアセトフェノンを加えることで合成した。**2** を臭素で処理するとブロモステパン **4** が得られ、続いて水素化ナトリウムで処理することにより、良好な収率で 5 配位 1,2-オキサステパン **5** が得られた。X 線結晶構造解析により、**5a** および **5c** はリン類縁体と同様に 2 つの酸素原子がアピカル位を占め、3 つの炭素原子がエクアトリアル位を占めた少し歪んだ三方両錐構造をもつことが明らかになった (図 1)。

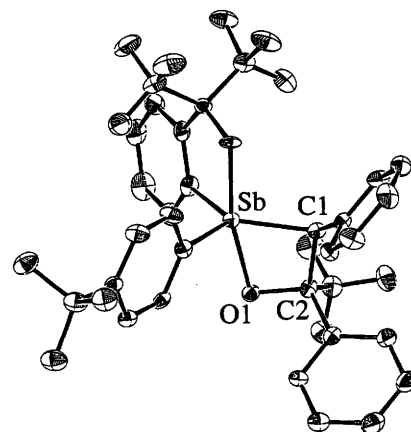
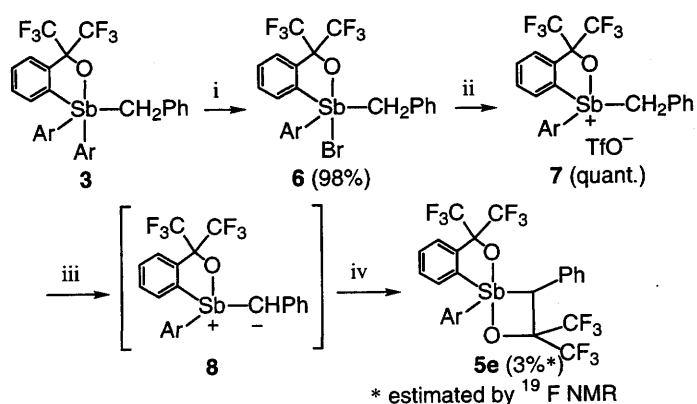


Fig.1 ORTEP drawing of **5c**

また、準安定イリドとカルボニル化合物の反応から付加環化体を得る目的で、ベンジルステパン **3** からブロモステパン **6** を得た後、AgOTf で処理することによりベンジルステパンニウムトリフラート **7** を合成した。種々の塩基による脱プロトン化を検討したところ、MesLi では付加反応が起こり、LiTMP を用いた場合には脱プロトン化が進行することが分かった。さらに、LiTMP 存在下 **7** に対して HFA を加えると、低収率ながら 1,2-オキサステパン **5e** が得られた。これは、1,2-オキサステパンがイリドとカルボニル化合物の反応の付加体であることを示唆する結果である。



i) Br₂, CHCl₃, r.t., 1 h; ii) AgOTf, THF, r.t., 2 h;
 iii) LiTMP, THF, -78 °C, 10 min; iv) (F₃C)₂C=O, -78 °C ~ r.t., 4 h.

2. 5 配位 1,2-オキサステチバタンの反応

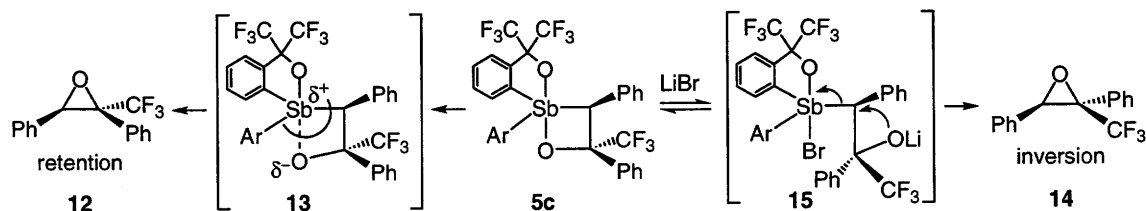
【5a, 5b の反応】

5 配位 1,2-オキサステチバタン **5a** および **5b** は、重キシレン中 220 °C でそれぞれ 25 時間および 12 時間加熱しても分解しなかった。そこで、FVP を行ったところ、**5a** はこの条件でも 45%回収され、非常に高い熱安定性を示した。また、**5a** の分解はオキシラン **9**、オレフィン **10**、およびスチピン **11** を与えた。したがって、不安定イリドとカルボニル化合物の形式的[2+2]付加環化体である 1,2-オキサステチバタンの熱分解によりオキシランが生成することが明らかになった。

【5c の反応】

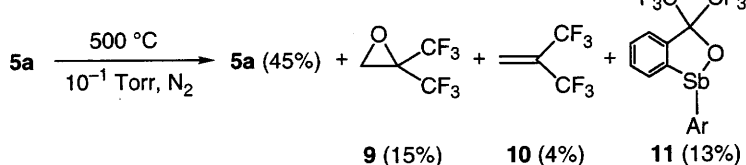
3-フェニル-1,2-オキサステチバタン **5c** の熱分解反応は、1,2-オキサ

ステチバタン **5b** とは対照的に重キシレン中 220 °C で 12 時間加熱すると 87%が分解し、3 位のフェニル基は 1,2-オキサステチバタンの熱的安定性を減少させることが明らかになった (entry 1)。また、生成物は重キシレンおよび重アセトニトリル中いずれも立体化学が保持されたオキシラン **12** およびスチピン **11** であった (entry 5)。さらに、それぞれの溶媒中、140 °C で加熱した場合、分解生成物の収率に顕著な違いが認められ、オキシラン生成は極性溶媒中で速く進行することが明らかになった (entry 2 and 4)。したがって、**12** は **5c** から極性を帯びた遷移状態 **13** を経由し、対称禁制のアピカル-エクアトリアルリガンドカップリングによって生成したと推察される。一方、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、アンモニウムブロミド、およびアンモニウムヨージド存在下、重アセトニトリル中、140 °C で加熱すると立体化学が反転したオキシラン **14** が生成した (entry 6-9)。これらの条件の中で臭化リチウムを用いた場合に **14** の生成が最もよいことが明らかになった。これは、求核剤としてヨウ化物イオンを用いるより臭化物イオンを用いた場合の方が **14** の収率がよく、アンモニウム塩よりはリチウム塩を用いた方が **14** の収率がよいことから、リチウムイオンと臭化物イオンの両方が関与したときにもっとも効果的に **5c** の Sb-O 結合が開裂し、C-C 結合の回転が起こり、**15** を経由して **14** が生成したと考えられる。

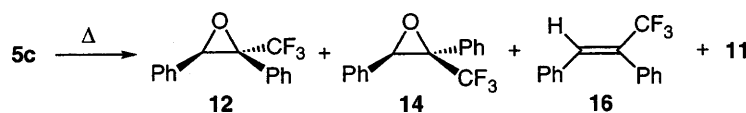


また、アンモニウムブロミドおよびアンモニウムヨージドを用いた場合に微量のオレフィン **16** が生成したが、リチウム塩を用いた場合には、オレフィン **16** が全く生成しなかった。酸素原子と相互作用の小さいアンモニウム塩の場合には、ハロゲン化物イオンの求核攻撃による 6 配位アト型錯体 **17** の形成が進行すると思われる。その結果、1,2-オキサステチバタン **5c** の sp² 混成の Sb-C 結合がより弱い三中心四電子結合に変化し、Sb-C 結合の解裂が容易に起こり、オレフィン **16** が生成したと考えられる。一方、リチウムテトラフェニルボラートを添加して熱分解を行ったところ、非常に高い収率でオレフ

<FVP of 5a>

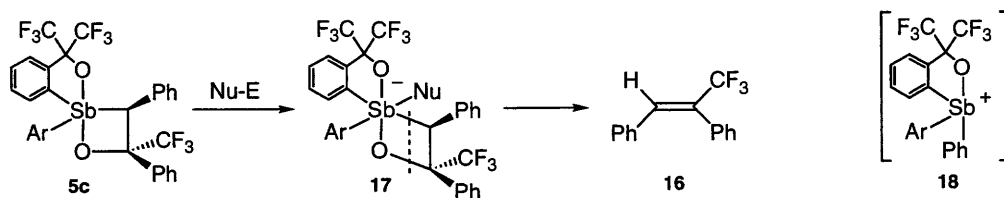


<Thermolysis of 5c>



Entry	Additive	Conditions	Yields (%)				
			5c	12	14	16	11
1	-	xylene-d ₁₀ , 220 °C, 12 h	13	84	0	0	84
2	-	xylene-d ₁₀ , 140 °C, 48 h	98	2	0	0	2
3	-	CD ₃ CN, 140 °C, 9 h	98	2	0	0	2
4	-	CD ₃ CN, 140 °C, 48 h	52	46	0	0	48
5	-	CD ₃ CN, 140 °C, 112.5 h	19	80	0	0	80
6	LiBr	CD ₃ CN, 140 °C, 10 h	12	10	71	0	88
7	Lil	CD ₃ CN, 140 °C, 10 h	56	18	19	0	44
8	n-Bu ₄ NBr	CD ₃ CN, 140 °C, 43 h	68	13	18	2	32
9	n-Bu ₄ NI	CD ₃ CN, 140 °C, 43 h	61	33	<1	<1	39
10	LiPh ₄	CD ₃ CN, 140 °C, 10 h	10	<1	<1	85	<1

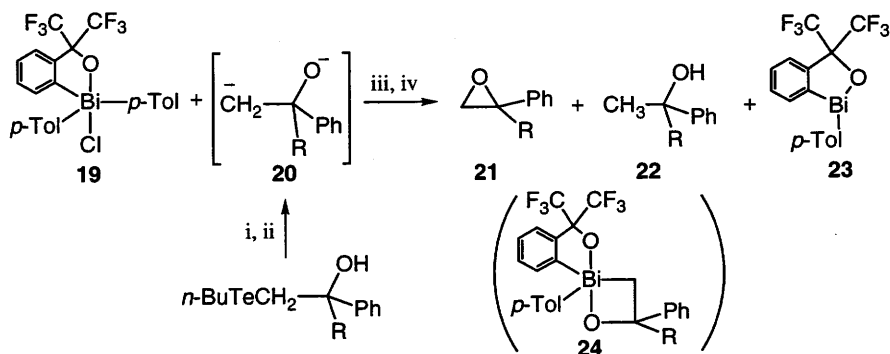
イン **16** が生成することを見出した (entry 10)。この場合の詳しいメカニズムについては、各種スペクトルでアンチモン部位を含む生成物の同定が困難であったため明らかでないが、FAB-MS スペクトルでフラグメントイオン **18** を観測していることから、フェニル基がホウ素上からアンチモン上へ転位しアート型錯体 **17** を経由してオレフィンが生成したと考えられる。



3. 5配位1,2-オキサビスメタンの合成検討

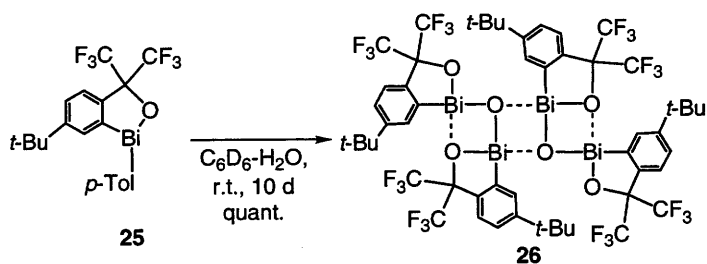
Martin 配位子を有するクロロビスムタン **19** に対して、Te-Li 交換反応によって系中に発生させたジアニオン **20** を作用させ、水で処理したところ、オキシラン **21**、アルコール **22**、およびビスムチン **23** が生成した。1,2-オキサビスメタン **24** の生成を確認することはできなかったものの、**21** および **23** が生成していることから 1,2-オキサビスメタン **24** の生成の可能性が示唆された。また、ビスムチン **23** は容易に加水分解され、難溶性固体を与えることが明らかになった。

有機溶媒に対する溶解度を上げる目的でビスムチン **25** を用い、重ベンゼン中、加水分解を行ったところ定量的にジビスマスオキシドの二量体 **26** が得られた。X 線結晶構造解析を行った結果、分子間および分子内 Bi-O 相互作用を有するラダー型構造をしていることが明らかになった。また、分子量測定および種々のスペクトルにより、**26** は溶液中および気相中においても結晶中の構造を保持していることが示唆された。



20a (R = Ph)	19 (27%)	21a (19%)	22a (18%)	23 (53%)
20b (R = CF ₃)	19 (10%)	21b (13%)	22b (39%)	23 (80%)

i) NaH, THF, 0 °C, 1 h; ii) *n*-BuLi, THF, -78 °C, 10 min; iii) THF, -78 °C, 3 h; iv) H₃O⁺



以上、アンチモンイリドおよびビスマスイリドとカルボニル化合物の反応を実験系より明らかにすることを目的として 1,2-オキサステベタンおよび 1,2-オキサビスメタンの合成および反応を検討した。その結果、1,2-オキサステベタンの合成に成功し、その分解反応により立体化学が保持されたオキシラン、立体化学が反転したオキシラン、およびオレフィンがそれぞれ異なる条件において選択的に生成することを見出した。また、1,2-オキサビスメタンの合成過程において、新規ラダー型有機ビスマス化合物の合成に成功し、X 線結晶構造解析、分子量測定、および各種スペクトルから結晶中、溶液中、および気相中における構造を明らかにした。