

論文内容の要旨

論文題目 “Syntheses, Structures, and Reactions of Three-membered Ring Compounds Containing a Pentacoordinate Phosphorus Atom”

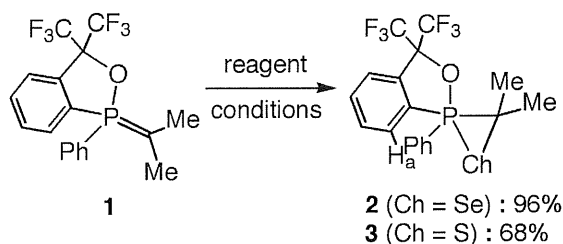
(5 配位リン原子を含む 3 員環化合物の合成、構造および反応)

氏名 佐瀬 祥平

3 員環化合物は大きな環歪みを持つことから、構造、反応性に興味を持たれ、盛んに研究されてきた。第三周期以降のリン、ケイ素のようなヘテロ原子を環内に持つ 3 員環化合物についても近年様々な知見が得られており、3 員環を形成する結合は *p* 性の高い湾曲した結合であることが明らかにされてきた。一方、第三周期以降の典型元素は高配位状態を容易にとり、その典型元素といくつかの置換基との結合は分極した 3 中心 4 電子結合からなることが知られている。高配位典型元素を環内に有する 3 員環化合物は、その典型元素と環を構成する元素との結合が両者の特徴をあわせもつと予想され、従来にない新しい性質、反応性を持つと期待される。しかし、これまで高配位元素を環内に有する 3 員環化合物についての報告は限られており、結合の性質や反応性についてほとんど明らかにされていない。筆者は修士課程において、高配位化合物の安定化に実績のある Martin リガンドを活用することにより、5 配位セレンホスフィランを合成・単離し、X 線構造解析によりその構造を明らかにした。本研究ではその反応性を明らかにすると共に、その硫黄類縁体である 5 配位チアホスフィランおよび 5 配位リンと二つの炭素からなる 3 員環化合物を合成し、その溶液中での構造、性質を明らかにすることを目的として検討を行った。

1. 5 配位チアホスフィランの合成および構造

5 配位チアホスフィランの合成はセレン類縁体と同様の手法で行った。すなわち、アルキリデンホスホラン **1** に対し 1 当量の単体硫黄を低温下作用させたところ、5 配位チアホスフィラン **3** が得られた。X 線構造解析を行ったところ、リン原子は 5 配位でリン原子周りは非常に歪んだ三方両錐構造をとっており、セレン類縁体 **2** とほぼ同様の構造をとっていることが分かった。また、**2** および **3** それぞれの密度汎関数法 (B3PW91) を用いた最適化構造は、結晶中の構造をよく再現した。



Reagents and conditions: 1 equiv. of S₈ (as S), THF, -30 °C, 7 h or 1.5 equiv. of Se, THF, r.t., 5 min

2. 5 配位カルコゲナホスフィランの性質

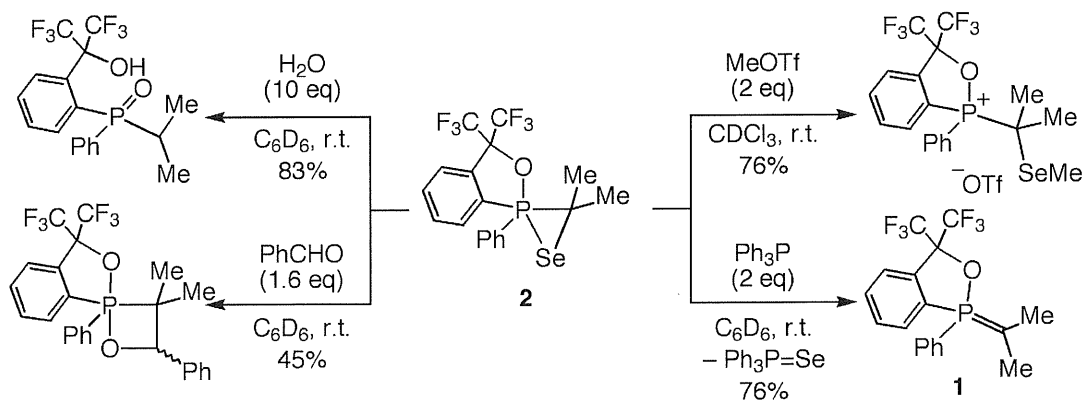
^{31}P NMR では、**2** [$\delta_{\text{P}} -26.6$ (C_6D_6)] および **3** [$\delta_{\text{P}} -48.5$ (C_6D_6)] はいずれも 5 配位化合物に特徴的な高磁場領域にシグナルが観測され、溶液状態でもリン原子は 5 配位であることが分かった。密度汎関数法 (B3PW91) により NMR の化学シフトを予測したところ、いずれの場合も溶液中 (C_6D_6) のシフト値

をよく再現し、溶液中の構造が結晶中と近いことが示された。また ^1H NMR では、 H^{a} のシグナルが低磁場領域に観測され、 $\text{C}-\text{H}^{\text{a}}$ 結合の近傍に分極したリン-カルコゲン結合が存在することが明らかとなった。各種溶媒中における NMR 測定では、 ^{31}P および ^{77}Se NMR のシフト値と溶媒の acceptor number に粗い相関が見られ、**2** および **3** のいずれの場合も溶液中で負に帯電したカルコゲン原子と溶媒の間の相互作用の存在が明らかになった (Table 1)。また、溶媒による ^{31}P NMR 化学シフトの変化は **3** の方が小さくなっており、リン-硫黄結合の方が分極の度合いが小さいことが分かった。

次に、5 配位カルコゲナホスフィランの反応性を明らかにするべく各種試剤との反応を行った。求電子試剤であるメチルトリフラートとの反応では、いずれの場合もカルコゲン原子がメチル化された化合物が得られ、カルコゲン原子が負に帯電していることを反映した結果を与えた。**2** と水などのプロトン源との反応ではセレンが脱離した化合物が得られ、ベンズアルデヒドとの反応ではセレンを含まない 5 配位オキサホスフェタンが得られた。いずれの場合も、アルキリデンホスホラン **1** とそれぞれの試剤との反応における生成物と一致したことから、セレナホスフィラン **2** とこれらの試剤との反応では、**2** と平衡にある **1** を経由して反応が進行しているものと考えられる。トリフェニルホスフィンとの反応では、セレナホスフィラン **2** が室温で即座に脱セレン化されてアルキリデンホスホラン **1** とトリフェニルホスフィンセレニドを与えたのに対し、硫黄類縁体ではほとんど反応しなかった。

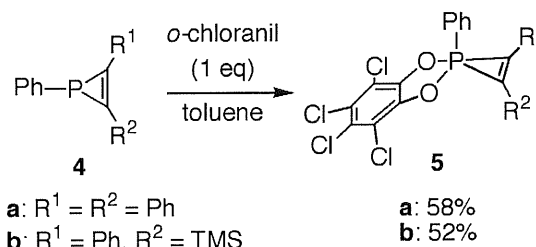
Table 1. Selected NMR spectral data of chalcogenaphosphiranes in various solvents and acceptor numbers of the solvents.

solvent	acceptor number	2			3	
		δ_{P}	δ_{Se}	$\delta_{\text{H}^{\text{a}}}$	δ_{P}	$\delta_{\text{H}^{\text{a}}}$
C_6D_6	8.2	-26.6	147.5	8.97	-48.5	8.63
CD_3CN	18.9	-20.2	144.3	9.04	-44.6	8.72
CD_2Cl_2	20.4	-19.3	138.3	9.08	-43.8	8.72
CDCl_3	23.1	-13.6	129.9	9.11	-40.4	8.76

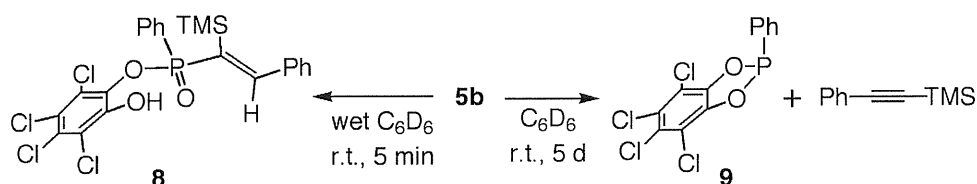


3. 5配位リンと二つの炭素からなる3員環化合物の構造と性質

3配位ホスフィレン **4a** および **4b** に対し、トルエン中室温で1当量の *o*-クロラニルを作用させたところ、中程度の収率で対応する5配位ホスフィレン **5a** および **5b** がそれぞれ得られた。次に、飽和な3員環を有する5配位ホスフィランを合成すべく、3配位ホスフィランと *o*-クロラニルとの反応について検討した。1-フェニルホスフィラン



と1当量の *o*-クロラニルとの反応では複雑な混合物となった。一方、1-(9-アントリル)ホスフィラン **6** と *o*-クロラニルとの反応を行ったところビニルホスフィン酸エステル **7** が得られ、目的の5配位ホスフィランは観測されず、3配位ホスフィレン **4** が同様の反応により **5** を与えたことと対照的であった。5配位ホスフィレン **5a** はX線構造解析により、リン原子周りが非常に歪んだ正方錐構造であることが分かった。³¹P NMR では **5a** [δ_p -95.2 (C₆D₆)] および **5b** [δ_p -91.3 (C₆D₆)] のシグナルは5配位リン化合物に特徴的な高磁場領域に観測され、溶液状態でもリン原子が5配位状態を保っていることが示された。**5a** の³¹P NMR 化学シフトは各種溶媒中で溶媒依存性がほとんど見られず、大きく分極したリン-カルコゲン結合を有する5配位カルコゲナホスフィランで顕著な溶媒効果が見られたのとは対照的であった。5配位ホスフィレン **5a** および **5b** の3員環をなすリン-炭素間の結合定数 (¹J_{PC}) は3配位ホスフィレン **4a** および **4b** に比べ減少しており、3員環をなすリン-炭素結合が正方錐構造における高い *p* 性を帯びたベイサル結合であることを示している。特に、**5b** では TMS 基が置換した炭素核とリン核とのカップリングが観測されず、**5b** が非常に高い *p* 性を帯びたリン-炭素結合を有することが分かった。**5a** はベンゼン中 60 °C で加熱しても分解せず熱的に安定であり、また加水分解に対し比較的安定であった。一方、**5b** は室温で徐々に還元的脱離反応が進行し、亜ホスホン酸エステル **9** と対応するアセチレンを与えた。また、**5b** は水と直ちに反応し、3員環が位置選択的に開環したホスフィン酸エステル **8** を与えた。このように、5配位ホスフィレンの安定性は3員環上の置換基により大きく変化することが分かった。



次に、5配位ホスフィレンと各種試剤との反応を行った。まず、Diels-Alder 反応を検討した。2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン (80 °C, 60 h, toluene) および Danishefsky ジエン (100 °C, 36 h, toluene) を、**5a** とともに加熱したが、いずれの場合も全く反応が進行しなかった。また、**5a** と BH₃·THF との反応も進行せず、5配位ホスフィレンの3員環内の二重結合は化学的に不活性であることが示唆された。また、**5a** は求電子試剤であるメチルトリフラートと全く反応しなかったことから、3員環内のリン-炭素結合の分極はそれほど大きくないことが分かった。

以上、筆者は博士課程において5配位リン原子を含む3員環化合物の合成、単離に成功し、その興味深い性質を明らかにすることができた。