

| | |
|---------|--|
| 氏名・(本籍) | かわいよしのり 川井良憲 |
| 学位の種類 | 理学博士 |
| 学位記番号 | 理博第1224号 |
| 学位授与年月日 | 平成3年3月28日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第5条第1項該当 |
| 研究科専攻 | 東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学第二専攻 |
| 学位論文題目 | ホスファアルキンの合成とその反応性に関する研究 |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 吉藤正明 教授 櫻井英樹 教授 宮仕勉 |

論 文 目 次

第一章 緒 論

第二章 ホスファアルキンの新規合成経路

第三章 2,4,6-トリ-*t*-ペンチルフェニルホスファエチンの合成の試み

第四章 2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニルホスファエチンの反応性

論文内容要旨

第一章 緒論

ホスファアルキン(1) はリン-炭素間に三重結合を有する化合物で、アルキンやニトリルの類縁体であるが、その三重結合はアルキンやニトリルのものよりも原子間距離が長く、p 軌道の重なりが小さいなどの特徴がある。このため、その特異構造の理論的研究が活発になされてきた。また、ホスファアルキンの合成もおこなわれたが、ホスファアルキンの安定な単離が困難なために物性の検討は分光学的手法に限定され、反応性についても十分に検討はされていない。そのために安定なホスファアルキンの合成法の確立が望まれていたが、近年、立体保護基を導入し、速度論的に安定化させることによりホスファアルキンを安定に単離できることが見いだされた。立体保護基を有するホスファアルキンの合成法としてカルボン酸を出発物質としたシロキサンの脱離を利用した方法や、ホスフィンを出発物質とした転位反応を利用した合成法などが開発されたが、前者の方法は取扱に注意を要する危険な試薬を必要とし、後者の方法には出発原料となる一級ホスフィンが不安定な場合は適用しにくいなどという問題点がある。以上の問題点を解決し、ホスファアルキンのより効率的な合成法を確立することはこの分野の発展のために極めて重要である。そこで本研究ではまずホスファアルキンの新規合成法の開発を検討した。

次に、立体保護基として2,4,6-トリ-*t*-ペンチルフェニル基(以下 Aa 基と略記)を有するホスファアルキン(1a)は、その立体保護基が従来の-*t*-ブチル基や、2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル基(以下 Ar 基と略記)よりもさらにかさ高いことからその物性や反応性に興味をもたれていたが、転位反応を利用した合成法での原料となる2,4,6-トリ-*t*-ペンチルフェニルホスフィン(2a)が空气中で不安定なために合成されていなかった。そこで本研究ではこの2,4,6-トリ-*t*-ペンチルフェニルホスファエチン(1a)の合成を検討した。

さらに、ホスファアルキンの反応性は立体保護基が-*t*-ブチル基の場合で広く研究されているが、その反応性の一般性、立体保護基の反応性に及ぼす影響を検討する上で他の立体保護基を有するホスファアルキンの反応性を比較検討することが必要である。こうした観点から本研究では、2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニルホスファエチン(1b)の反応性も検討した。

第二章 ホスファアルキンの新規合成経路

転位反応を利用するホスファアルキンの合成法はホスフィン(2)を原料とするために2が不安定な場合には、ホスファアルキンは合成できない(式1)。一方、ジホスフェン(6)はホスフィン(2)が不安定な場合でも安定な場合が多く、その大量合成も容易な化合物であり、6からジクロロホスファエチン(7)への変換もジクロロカルベンを利用させることにより可能である。そこで、7から(Z)-クロロリチオホスファエチン(8)や、(E)-クロロホスファエチン(3)を経由したホスファアルキン(1)への変換を検討した。

ホスファアルキンの新規合成法の開発研究には例として誘導体の物性がよく知られている Ar 基を立体保護基として用いた。まず、従来の転位反応と同様の条件でジクロロホスファエテン (7b) を THF 中-78°C でリチオ化して (Z)-クロロリチオホスファエテン (8b) とし、温度を室温へ上げホスファアルキン (1b) への転位反応を試みたが、反応は進行しなかった。これは 8b では転位反応の推進力となりうるリチウムと溶媒和した THF と立体保護基 Ar との立体反発が生じないことに原因があることが推定される。次に (Z)-リチオ体 (8b) に中圧水銀ランプの光を照射して (E)-リチオ体 (4b) へ異性化させた後に、転位反応によりホスファアルキンへ導くことを試みたが、立体的に不利な方への異性化となるためか、この光異性化は進行しないことがわかった。そこで、7b から容易に誘導できる (Z)-クロロホスファエテン (5b) の (E)-クロロホスファエテン (3b) への光異性化を検討したところ、5b と 3b の 1.8 : 1 の平衡混合物が得られ、この混合物から HPLC, GPC 等で容易に 3b を精製単離できることがわかった。こうして 7b から 3b への変換経路が見いだされ、ジホスフェンを原料とするホスファアルキンの新規合成経路が開発できた。

第三章 2,4,6-トリ-*t*-ペンチルフェニルホスファエチンの合成の試み

2,4,6-トリ-*t*-ペンチルフェニルホスファエチン (1a) は従来の合成法での出発原料となる一級ホスフィン (2a) が空気中で予想以上に不安定であるために合成が検討されていなかったが、ジホスフェン (6a) は比較的安定なことから著者が今回開発したホスファアルキンの合成法を適用すれば 1a の合成が可能であると考え、以下の実験をおこなった。その結果、1a の前駆体である 3a は立体保護基が Ar の場合とほぼ同様の反応条件で 6a から得られることがわかったが、1a を得る目的で 3a に対して *t*-ブチルリチウムを作用させ、いくつかの条件で転位反応を試みたが目的化合物は得られずにホスファエチン (9) が原料回収とともに得られた。系内で 1a がいったんは生成したものの共存する求核試薬の作用により 9 が得られてきたものと考えられる。このようにして、1a の単離はできなかったが、*t*-ブチルリチウムによる補捉という形で 2,4,6-トリ-*t*-ペンチルフェニルホスファエチン (1a) の生成を初めて確認することができた。

第四章 2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニルホスファエチンの反応性

ホスファアルキンの金属への配位様式はリン-炭素三重結合の π 電子によるものと、リンの孤立電子対による σ 電子によるものがある。従来は、金属の種類にもよるが前者の配位様式が一般的である。そこで 1b が後者の様式で配位した遷移金属錯体の合成を検討した。1b に対する (THF)₂W(CO)₆ との反応を種々条件を変えて検討したところ、THF 中還流の条件下で両者を作用させると目的の σ 錯体 (10) が、その二量体 (11) とともに得られることを見いだした。また、Cr(CO)₆ によってアレーン錯体 (12) を合成した際にも副生成物として σ 錯体 (13) が得られることが明らかとなった。d 電子数が 6 の金属であるタングステンや、クロムは通常正八面体構造の錯体を形成しやすいが、かさ高い立体保護基を有するホスファアルキンが配位する場

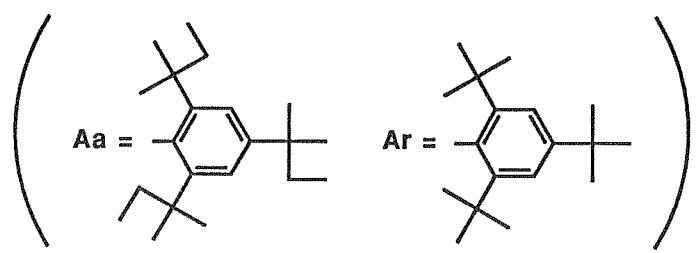
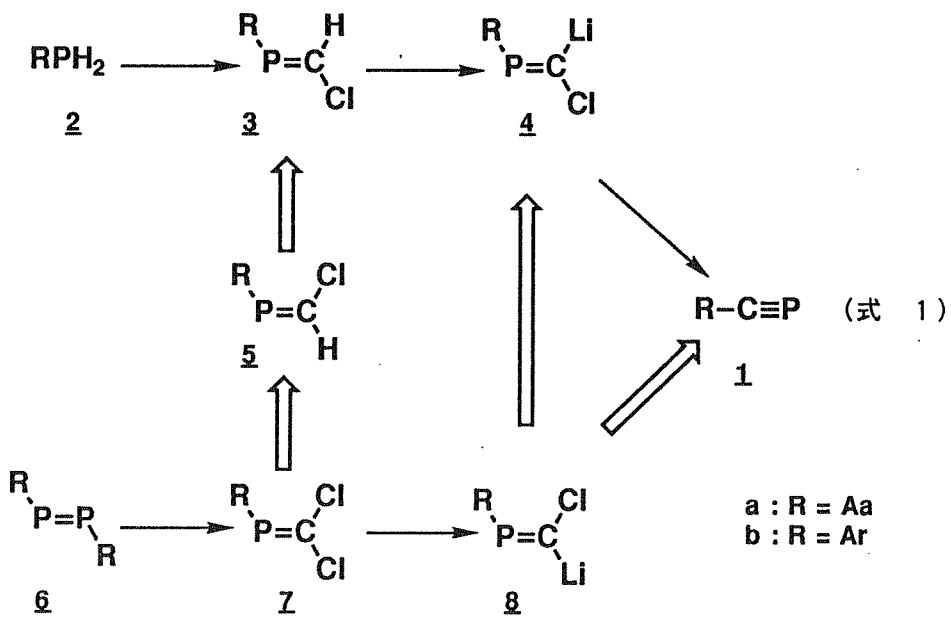
合はその立体障害のために π 型配位では正八面体構造をとれないために σ 型に配位して σ 錯体を形成したと考えられる。

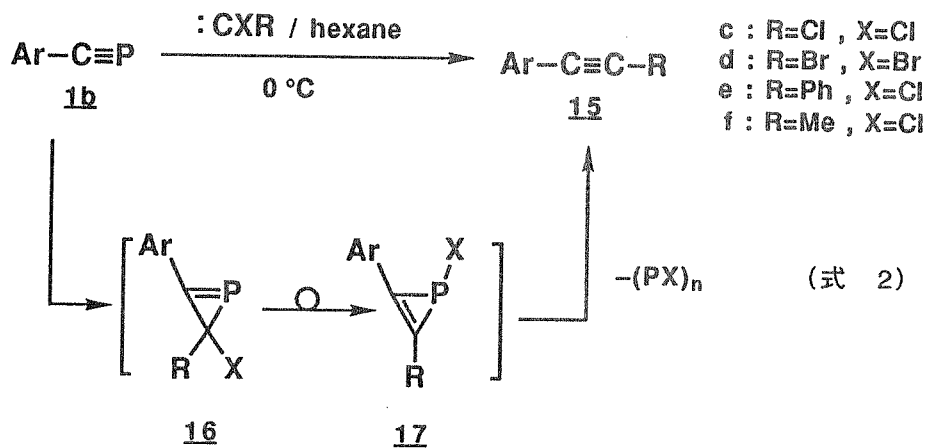
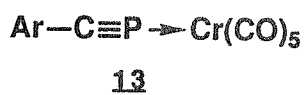
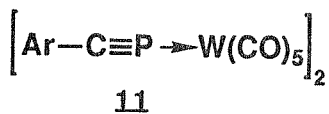
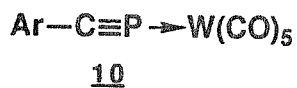
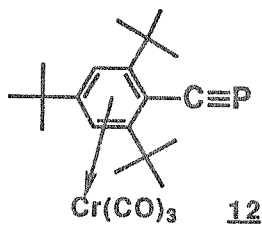
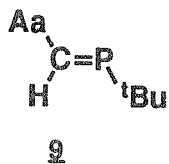
次に、ホスファアルキン (1b) のオリゴメリゼーションについて検討した。熱反応や、遷移金属錯体との反応をいくつかの条件で試みた結果、立体保護基が t -ブチルの場合とかなり異なり、いずれの場合でも反応は進行しないことが明らかとなった。このことから立体保護基 Ar によってホスファアルキンの反応性がかなり低下していることが示唆された。

1b とジアゾ化合物との反応では速やかに位置選択的な [2+3] 環化反応が進行し、ジアザホスホール化合物 (14) を与えた。この位置選択性はジアゾ化合物の HOMO と 1b の LUMO の相互作用によって反応したために現れたと考えられる。

また、1b に対して t -ブトキシカリウムとハロゲン化合物で発生させたハロカルベンをヘキサシクロペンタジエン中で作用させると、生成を予想していなかったアセチレン化合物 (15) が得られることを見いだした。これは [2+1] 環化反応によってホスフィレン (16) が生成した後、熱力学的に安定な構造の (17) に転位し、立体保護基と置換基 R との立体反発によりリンの部分が脱離して 15 が生成したものと考えられる (式 2)。立体保護基が t -ブチルの場合では 17 に対応する化合物が単離されているのとは対照的で、興味ある結果である。

1b とイソベンゾフラン、シクロペンタジエン、エナミン等との環状付加反応についても検討をしたが、いずれの場合も反応は進行しなかった。このことからホスファアルキン (1b) の反応性は立体保護基 Ar によってかなり低下していることが明らかとなった。





論文審査の結果の要旨

川井良憲提出の本論文は、かさ高い置換基により立体保護されたホスファアルキンの合成とその反応性の研究を内容としている。

リン原子のような第3周期以降の典型元素の低配位多重結合は、従来、不安定であるとされてきたが、分子内にかさ高い置換基を導入することにより、そのような結合を速度論的に安定化できることが最近明らかになってきた。そこで、極めてかさ高い2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル基や類似の置換基に潜在する強力な立体保護効果に着目し、従来あまり知られていなかった1配位状態の $P \equiv C$ 結合をもつホスファアルキンの合成を検討した。

まず、ジクロロ(2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル)ホスフィンから容易に調製できるジホスフェンにジクロロカルベンを作用させ、ジクロロホスファエチレンとし、ハロゲン-メタル交換反応により選択的にトランス位のリチオ化を行い、光反応によるその異性化を検討した。リチオ体では進行しなかったが、プロトン化したものは、E/Z異性化が進行し、ホスファアルキンに変換可能なE-クロロホスファエチレンが得られることを見い出した。すなわち、 -78°C で*t*-ブチルリチウムによる選択的シス位のリチオ化を行った後、昇温したところ、立体保護基の転位が進行し、2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニルホスファアルキンが生成した。しかし、2,4,6-トリ-*t*-ペンチルフェニル基の場合にこの合成経路を適用したが、一旦は生成すると思われるホスファアルキンに、共存する求核試剤が反応してしまい、目的のホスファアルキンそのものを得るには至らなかった。

次に、2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニルホスファアルキンの反応性を調べる目的で、6族金属カルボニル化合物との反応を行い、いくつかの興味ある σ 錯体や π 錯体を得た。さらに、ジアゾメタンとの反応では、環化付加反応によりジアザホスホール誘導体が見い出された。また、ジハロカルベンとの反応では、中間体として生成するホスフィレン誘導体からPCIの脱離によりアセチレン化合物が生成することがわかった。そのほか、いくつかの環化付加反応を試み、3,3-ジメチル-1-ホスファ-1-ブチンとその反応性を比較検討し、 $P \equiv C$ の有する得異なる反応性に関する多くの新しい知見を得た。

以上、本論文は、本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって、川井良憲提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。