

## 論文の内容の要旨

### 論文題目 Development of Catalytic Transformations of Phosphaalkynes into Phosphorous Heterocyclic Compounds

(ホスファアルキンを用いた含リンヘテロ環化合物の触媒的合成反応の開発)

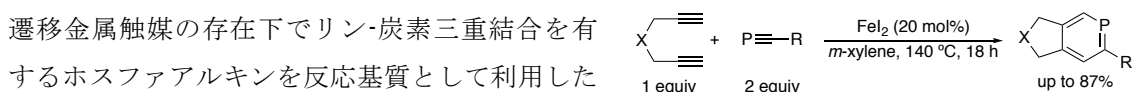
氏名 梁 聞斌

#### 1. 緒言

含リンヘテロ環化合物は特異な物理的および化学的性質を持つため、材料化学および配位化学の分野で大きく注目されている。含リン芳香族化合物は、リン原子の関与する $\pi$ 共役系とリン原子上の孤立電子対を利用することで、配位子および発光性材料などに応用できる。そのため、含リン芳香族化合物の新規合成法の開発は重要な研究課題である。しかしながら、これらの含リン骨格を形成するためには、しばしば厳しい反応条件が必要である。また、従来の合成法で得られた生成物は低収率に留まり、さらなる官能基化が困難であるなどの欠点があった。そのため、効率的な新規合成法の開発は、多様な含リン芳香族化合物を合成するために重要である。

新規合成手法を開発する戦略のひとつとして、遷移金属触媒の存在下でリン-炭素三重結合を有するホスファアルキンを反応基質として利用した環化付加反応の開発が考えられる。これまで、遷

Scheme 1



移金属錯体上での化学量論的なホスファアルキンの変換反応は広く研究されてきたが、ホスファアルキンの触媒的な変換反応については、数例に限られていた。こうした中で、最近、我々の研究室では、鉄触媒の存在下、ホスファアルキンおよびジインを基質として、ホスファベンゼンを合成する新規反応の開発に成功している(Scheme 1)。この方法では、高収率且つ高い官能基許容性で種々のホスファベンゼン誘導体を合成することに成功した。

この研究を踏まえ、私の博士論文研究では、多様な含リン芳香族化合物の合成を目的に、遷移金属錯体を用いる触媒反応について研究を行った。ホスファアルキンと種々の基質との反応を検

討した結果、ホスファベンゼン誘導体や、様々な含リン 5 員環芳香族化合物の合成に成功し、従来法では合成困難な含リン骨格の構築手法を開発することに成功した。

## 2. 鉄触媒を用いた[2+2+2]環化付加反応による 2-ホスファフェノール合成法の開発

我々の研究室では既に、鉄触媒の存在下、アルキンとホスファアルキンからのホスファベンゼン合成法の開発に成功している(Scheme 1)。しかしながら、この反応で適用可能なホスファアルキンは、アルキル基を有する基質に限られていた(Figure 1a)。

そこで、この反応系において適用可能な基質の適用範囲を拡張するため、酸素官能基を有するホスファアルキンの利用を目指すことにした(Figure 1b)。そして、酸素官能基を有するホスファアルキン類縁体として、アルコキシド塩であるナトリウムホスファエチノラートに着目した。ナトリウムホスファエチノラートは反応系中でシリル化できることが知られており、シロキシホスファエチンとして利用することができる。この方法によって系中で発生させたシロキシ基を有するホスファアルキンを用いることで、本研究では酸素官能基を有するホスファベンゼン誘導体である 2-ホスファフェノール誘導体の合成に成功した。

Figure 1a

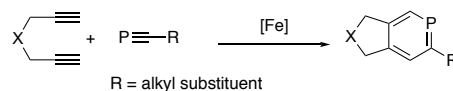
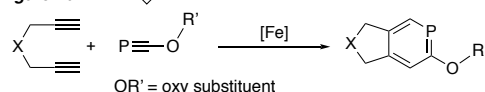
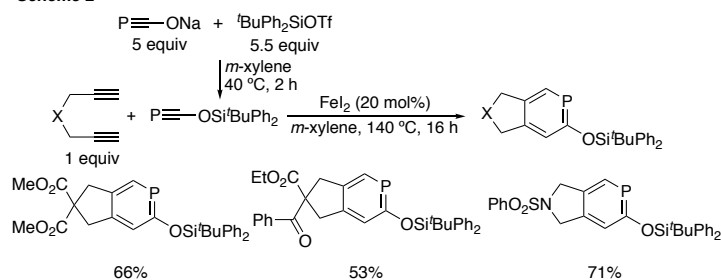


Figure 1b



Scheme 2

ナトリウムホスファエチノラートと嵩高い置換基を有するシリルトリフラートを *m*-キシレン中室温で 2 時間反応させ反応系中でシロキシホスファエチンを発生させた。その後、鉄触媒とジインを加えて、さらに 140 °C で 16 時間反応した。その結果、2-ホスファフェノール誘導体が良好な収率で得られた (Scheme 2)。本反応では、種々の置換基を有するジインが適用可能であり、対応する 2-ホスファフェノール誘導体が良好な収率で得られた。

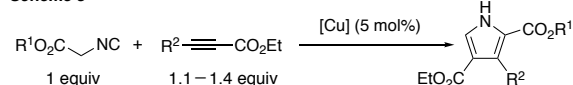


## 3. 銅触媒を用いた[3+2]環化付加反応による 1,3-アザホスホール合成法の開発

ヘテロホスホールはリンともう一つのヘテロ元素を含む 5 員環芳香族化合物である。このような化合物では、2 つのヘテロ原子に由来する特異な化学的性質が現れることから興味深い合成対象といえる。リンと窒素原子を含む 1,3-アザホスホールが代表的な化合物の一つとして挙げられる。現在までに、1,3-アザホスホールの合成手法は限られており、特に、縮環構造をもたない 1,3-アザホスホールはほとんど合成例がない。

イソシアニドは環化付加反応における含窒素ビルディングブロックとして大きな注目を集

Scheme 3

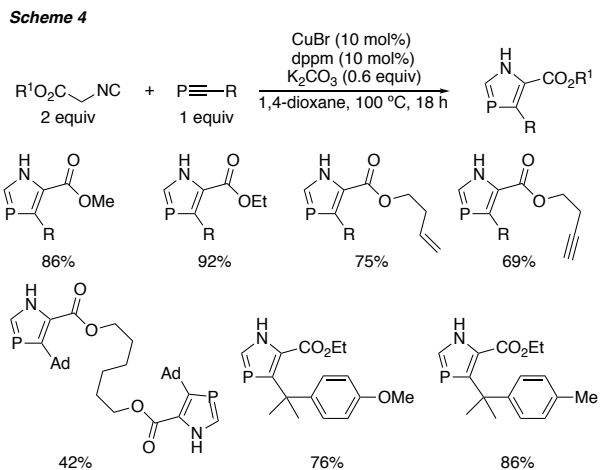


めている。2005 年に Yamamoto らおよび de Meijere らはそれぞれ銅触媒の条件下、イソシア

ニドとアルキンの[3+2]環化付加反応により、ピロールを合成している(Scheme 3)。

これらの背景を踏まえ、本研究では、銅触媒存在下、ホスファアルキンとイソシアニドを基質とした[3+2]環化付加反応による新規1,3-アザホスホール合成法の開発を行った。

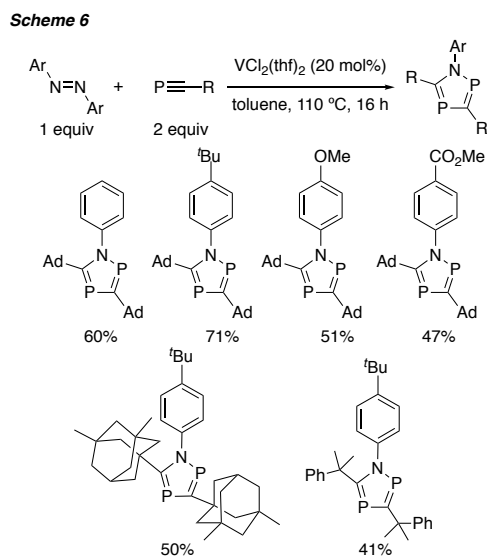
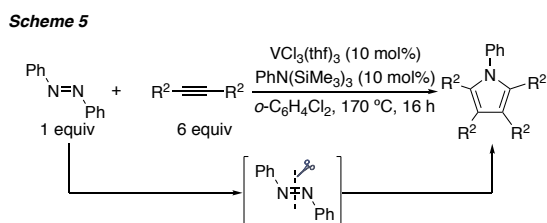
反応条件について詳細な検討を行った結果、銅触媒として臭化銅(I)、配位子として1,1-ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン(dppm)、塩基として炭酸カリウムの存在下、イソシアノ酢酸誘導体とホスファアルキンを1,4-ジオキササン中100 °Cで18時間反応させることで良好な収率で目的物が得られることを見出した(Scheme 4)。種々のイソシアニドとホスファアルキンの反応において、良好な収率で目的物が得られた。興味深いことに、アルケンおよびアルキン部位を有するイソシアニドにおいても、これらの官能基と反応することなく、良好な収率で1,3-アザホスホール誘導体が得られた。



#### 4. バナジウム触媒を用いた[2+2+1]環化反応による1,2,4-アザジホスホール合成法の開発

最近、Tsurugi、Tonks、Mashimaらのグループはバナジウム触媒の存在下、アゾベンゼンおよびアルキンを基質とした[2+2+1]型のピロール合成法を報告している(Scheme 5)。この反応系では、アゾベンゼンの窒素-窒素二重結合がバナジウム錯体により切断され、活性種となるイミド錯体が生成することが、触媒サイクルの鍵段階となっている。この研究を踏まえて、次に私は、類似の反応系において、アゾベンゼンとホスファアルキンを基質とする、新たな1,2,4-アザジホスホール合成法の開発を行った。

バナジウム触媒として  $\text{VCl}_2(\text{thf})_2$  の存在下、アゾベンゼンとホスファアルキンをトルエン中110 °Cで16時間反応した(Scheme 6)。その結果、1,2,4-アザジホスホール誘導体を良好な収率で得ることに成功した。また、種々の官能基を導入したアゾベンゼンおよびホスファアルキンを検討したところ、対応する1,2,4-アザジホスホールがそれぞれ良好な収率で得られた。

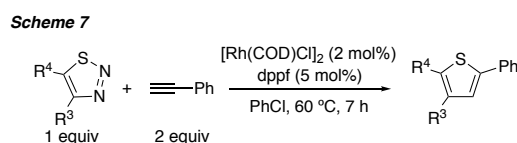


#### 4. ロジウム触媒を用いた脱窒素を経由する 1,3-チアホスホール合成法の開発

ここまで、リンと窒素原子を含むヘテロ芳香環の合成を行ってきたが、ホスファアルキンをビルディングブロックとする環化反応を用いることで、リンと硫黄原子を含むヘテロ環についても合成が可能であると考えられる。このような化合物の一つに 1,3-チアホスホールが挙げられる。リンと硫黄の 2 つの元素からなる芳香環は魅力的な構造であるが、その合成法は限られており、チアホスホールの合成例およびその物性等に関する研究はごく限られている。

最近、Gevorgyan らはロジウム触媒の存在下、ジアゾ化合物とアルキンを基質とする、チオフェン誘導体の合成法を報告している (Scheme 7)。

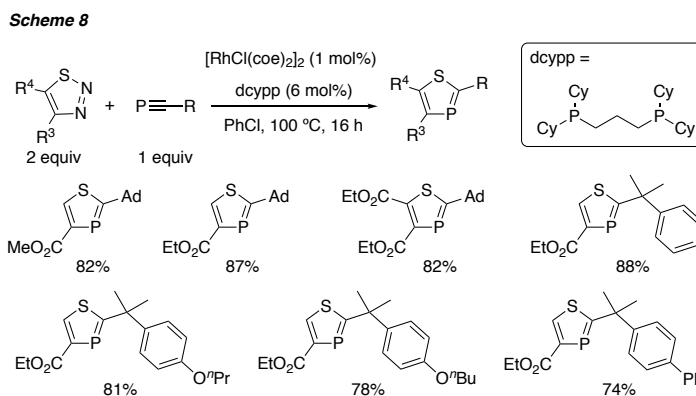
この反応系では、ジアゾ化合物から脱窒素によりロジウムカルベン錯体を生成することが鍵段階と考えられている。



以上の背景に基づき、本研究では、ロジウム触媒の存在下、ジアゾ化合物とホスファアルキンを基質として、新たな 1,3-チアホスホール合成法の開発を行った。

ロジウム触媒として  $[\text{RhCl}(\text{coe})_2]_2$ 、配位子として 1,3-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)プロパン (dcypp) の存在下、1,2,3-チアジアゾール誘導体とホスファアルキンを、クロロベンゼン中 100 °C で 16 時間反応を行った。

その結果、1,3-チアホスホール誘導体が高収率で得られることを見出した (Scheme 8)。また、種々の 1,2,3-チアジアゾール誘導体および、ホスファアルキンについて検討を行い、様々な 1,3-チアホスホール誘導体を高収率で合成することに成功した。



#### 5. まとめ

本研究では、遷移金属触媒の条件下、ホスファアルキンをビルディングブロックとして利用し、新規な含リンヘテロ環化合物の合成法の開発に成功した。今回合成した含リンヘテロ環化合物は既存の手法では合成の困難な骨格であり、こうした化合物を合成するための、新しい方法論を提示することができた。また、得られた含リンヘテロ環化合物は良好な収率、高い官能基許容性を示し、今後さらなる誘導体へと展開できると考えられる。

含リンヘテロ環化合物は、対応する含窒素ヘテロ環化合物などと比較して、その合成法が限られていたために、その物性や反応性に関する研究が限定的であった。このような化合物群に対して、新しい合成法を開発することは、今後のさらなる応用研究に対して重要な基盤を提示するものであると考えられる。そのため、本研究は有機リン化学の更なる発展に貢献する重要な研究成果であると考えている。