

## 審査の結果の要旨

氏名 梁 聞斌

本学位論文は、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について検討し、その研究成果についてまとめたものであり、全部で六章から構成されている。

第一章では、ホスファアルキンの反応性、遷移金属への配位構造、金属錯体の存在下での反応性について概観し、本論文の研究背景について述べている。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、発光性材料などに応用できる。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、化学量論的の遷移金属錯体を用いた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、数例の報告がなされているのみであった。先行研究の一つとして、本申請者のグループでは鉄触媒の存在下、ホスファアルキンとジインを反応基質として、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。このような背景のもと、本学位論文では、ホスファアルキンを含リンビルディングブロックとする触媒的な変換反応を開発した。具体的には、ホスファアルキンを反応基質として、2-ホスファフェノール誘導体、1,3-アザホスホール、1,2,4-アザジホスホール、1,3-チアホスホールの触媒的な合成反応の開発に取り組んだ。

第二章では、鉄触媒の存在下、2-ホスファフェノール誘導体の合成について述べている。先行研究の知見を踏まえて、ホスファアルキンの基質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。本

研究では、ナトリウムホスファエチノラート類とジインを反応基質とする、新規な[2+2+2]型環化付加反応により、対応する 2-ホスファフェノール誘導体の合成に成功した。また、得られた生成物のさらなる変換反応にも成功した。

第三章では、銅触媒の存在下、ホスファアルキンとイソシアニドを基質とする、1,3-アザホスホール合成法の開発について述べている。環化付加反応の基質としてイソシアニドを含窒素ビルディングブロックとすることに着目し、新たな[3+2]型環化付加反応を開発した。様々な基質の検討を行い、対応する 1,3-アザホスホールが高収率で得られた。反応中間体の合成および単離についても検討を行い、二核銅錯体が活性種であることを明らかにした。また DFT 計算によって、反応機構の詳細を明らかにした。また、得られた生成物のさらなる変換反応にも成功した。

第四章では、バナジウム触媒の存在下、ホスファアルキンとアゾベンゼンを反応基質とする、1,2,4-アザジホスホールの合成法について述べている。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の生成が触媒サイクルの鍵段階となっている。反応条件の最適化を行い、種々の官能基を導入したホスファアルキンとアゾベンゼンとから、対応する 1,2,4-アザジホスホールが良好な収率で得られた。

第五章では、ロジウム触媒の存在下、ホスファアルキンと 1,2,3-チアジアゾール誘導体を反応基質とする 1,3-チアホスホールの合成法について述べている。反応基質の 1,2,3-チアジアゾール誘導体は、開環体のジアゾ化合物を経由して脱窒素反応が進行することで活性種となるロジウムカルベン錯体を与えると推定される。種々のロジウム前駆体および配位子の組み合わせについて検討を行い、反応条件を最適化した。最適化条件下、種々の官能基を導入したホスファアルキンと 1,2,3-チアジアゾール誘導体とから、対応する 1,3-チアホスホールが高収率で得られた。また、得られた生成物のさらなる変換反応にも成功した。

第六章では、本論文のまとめと共に、今後の展望について述べている。

以上、本学位論文では、ホスファアルキンを反応基質として用いた触媒的な含リンヘテロ環化合物の合成法を開発した。本研究は、有機リン化学分野において重要で新しい方法論を提示するものであり、関連する材料および医薬品等の発展に大きく寄与する研究成果である。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。