

称号及び氏名 博士（工学） 川口 真一

学位授与の日付 平成 24 年 3 月 31 日

論文名 「Studies on Clarification of Characteristic Features of Phosphorus-Containing Inter-Element Compounds and Their Application to Organic Synthesis」  
(リンを含むインターエレメント化合物の反応特性の解明とその合成化学的応用に関する研究)

論文審査委員 主査 小川 昭弥  
副査 池田 浩  
副査 松岡 雅也

## 論文要旨

有機化学の発展により数々の高機能性有機材料が創出され、様々な場面で応用されている。これらの高機能性有機材料にはヘテロ原子を有する化合物が数多く用いられている。15 族ヘテロ元素であるリンを有する有機化合物は、医薬品、農薬、耐熱性高分子材料、触媒の配位子、合成中間体などに広く用いられており、このためこれらの化合物の高効率および高選択的な合成手法の開発が望まれている。このような背景から、本論文では、リン原子導入試剤としてリンを含むインターエレメント結合を有するジホスフィンおよびその誘導体に着目し、これらの反応特性を明らかにし、その特性を活かした新規合成反応を開発することを目的に検討した。ホウ素、ケイ素、スズ、および硫黄などを含むインターエレメント化合物は、光照射および金属触媒により活性化され、炭素-炭素不飽和結合への付加反応が進行し、優れたヘテロ元素源となることがすでに報告されている。リン-リン単結合を有するジホスフィン類は、潜在的に優れたリン元素源としての可能性を秘めていると考えられるが、それらを用いた反応に関する報告は限られている。本論文では、ジホスフィンの光照射条件下での反応特性や遷移金属触媒共存下での反応特性を解明し、これに基づいてジホスフィンの炭素-炭素不飽和結合への高選択的な付加反応を明らかにした。さらに、16 族や 17 族のヘテロ原子間単結合を有す

る化合物との複合系での反応特性を詳細に検討することによって、リン官能基だけでなくこれらヘテロ元素の高選択的な導入法の開発へと展開した。本論文は全 7 章から構成されており、各章の内容は以下のとおりである。

第 1 章では、本研究の背景と目的、および概要について述べた。

第 2 章では、テトラフェニルジホスフィンの光照射下での炭素-炭素不飽和結合への付加反応について述べた。テトラフェニルジホスフィン、酸素および水の存在下、容易に酸化および加水分解を受け、テトラフェニルジホスフィンモノオキシド、ジオキシド、およびジフェニルホスフィンオキシドなどを与える。この反応は光照射下で促進され、これらの酸化物は系を複雑化する要素となる。一方、テトラフェニルジホスフィンは紫外から近紫外光の照射により、ジフェニルホスフィノラジカルを発生させることが知られている。そこで、不活性ガス雰囲気下、ジホスフィンに末端アセチレンを共存させて光照射を行ったところ、ラジカル付加反応が進行し、ジホスフィンの 1,2-付加体が生成することを見い出した。一方、アルケン存在下では、ジホスフィンの 1,2-付加反応は進行しなかった。同様に光照射下、関連するリン化合物のアルケンへの付加反応を詳細に検討した結果、ジホスフィンから誘導可能なジフェニルホスフィンオキシドがアルケンに位置選択的に付加し、良好な収率で 3 級ホスフィンオキシドが得られることを明らかにした。

第 3 章では、光照射条件下、ジホスフィンとジカルコゲニドとの複合系を用いた炭素-炭素不飽和結合へのヘテロ原子複合導入反応について述べた。16 族ヘテロ原子間単結合を有するジスルフィド、ジセレニド、およびジテルリドの複合系では、これらのヘテロ原子化合物のラジカル反応特性の違いから、アルキン類に選択的に二種類のカルコゲノ基を一挙に導入できることが報告されている。そこで、テトラフェニルジホスフィンとジスルフィドの複合系を用いて検討した。末端アルキン共存下、350 nm 以上の波長の光照射を行うことにより系中で生成したリン-硫黄インターエレメント結合の開裂を伴ったラジカル反応が進行し、アルキンの末端炭素にチイル基が、内部の炭素にホスフィノ基が位置選択的に導入された付加生成物が得られることを見い出した。ジセレニドを用いた場合にも同様に、リン-セレン結合を有するインターエレメント化合物が系中で生成し、アルキンの末端炭素にセレノ基が、内部の炭素にホスフィノ基が導入された付加生成物が位置選択的に得られた。一方、ジテルリドを用いた場合には位置選択性が逆転し、末端にホスフィノ基が内部にテルロ基が導入された化合物が得られることを見い出した。それぞれの付加反応の位置選択性の結果より、各種ヘテロ原子ラジカルのアルキンへの攻撃能力は  $\text{PhS}\cdot > \text{PhSe}\cdot > \text{Ph}_2\text{P}\cdot > \text{PhTe}\cdot$  の順であると考えられる。このように光照射条件下、リン官能基とカルコゲン官能基をアルキン類へ同時にかつ位置選択的に導入する合成手法を開発した。

第 4 章では、遷移金属触媒存在下でのテトラフェニルジホスフィンのアルキン類に対する反応特性を検討し、一連の位置選択的なヒドロホスフィネーションを明らかにした。

ことを述べた。ヘテロ原子-ヘテロ原子単結合を有する化合物は遷移金属触媒存在下、アルキン類に付加することが知られている。ジホスフィンについて同様の反応が生起するならば、リン系二座配位子の直截的な合成手法となり有用であるが、そのような触媒反応は未だ報告されていない。そこで、パラジウム触媒存在下、ジホスフィンの末端アルキンへの付加反応について検討した。その結果、予想された 1,2-付加体は得られなかったがアルキンへのヒドロホスフィネーションが選択的に進行し、末端炭素に水素が内部の炭素にホスフィノ基が導入されたビニルホスフィンが位置選択的に得られることが明らかとなった。アセチレンの末端水素を重水素化したフェニルアセチレンを用いた実験からアセチレンの末端水素が本反応の水素源であることが示された。そこで、水素源としてヒドロシランを用いたところ、アルキンへのヒドロホスフィネーションが位置選択的に良好な収率で進行することを見い出した。反応経路に対する詳細な検討の結果、本反応が良好に進行するためにはジホスフィンに対して約 1/4 当量の酸素が必要であることが見い出された。酸素はテトラフェニルジホスフィンを酸化し、テトラフェニルジホスフィンモノオキシドを与え、これがパラジウムに酸化的付加することにより触媒活性種が生成することを明らかにした。また、最適化した条件下、パラジウム触媒の代わりにウィルキンソン触媒を用いて反応を行うと、パラジウム触媒の場合とは位置選択性が異なるヒドロホスフィネーションが選択的に進行し、アセチレンの末端炭素にホスフィノ基が導入されたビニルホスフィンが得られた。このように遷移金属触媒存在下でのテトラフェニルジホスフィンの反応特性を詳細に検討し、触媒の選択により、位置相補的な末端アルキンへのヒドロホスフィネーションの新手法を創出した。

第 5 章では、0.1 当量のジフェニルホスフィンオキシド共存下でのウィルキンソン触媒による位置および立体選択的な内部アルキンへのヒドロセレン化反応について述べた。電子求引基を有する活性アルキンへのヒドロセレン化反応は通常マイケル付加型の反応が進行し、立体選択的に反応を進行させることは困難である。さらに、セレンオールは空気中の酸素により容易に酸化されジセレニドを与え、これは、遷移金属触媒下では、アルキンへの選択的な付加反応を妨げる原因となる。ホスフィン化合物とセレン化合物の反応性を詳細に検討した結果、ジフェニルホスフィンオキシドを共存させることにより、ウィルキンソン触媒を用いたベンゼンセレンオールの活性内部アルキンへの立体選択的なヒドロセレン化反応を見い出した。ヒドロセレン化反応はシン付加で進行する。ジフェニルホスフィンオキシドはベンゼンセレンオールと速やかに反応しリン-セレン結合を有するセレンホスフィンオキシドを与える。ロジウム触媒はリン-セレン結合と速やかに酸化的付加を起こすことにより、ベンゼンセレンオールの酸化を抑え、かつ速やかにアルキンへのシン付加反応を誘起すると考えられる。このようにリン-セレンインターエレメント結合の反応特性を活かした内部アルキン類の立体選択的なヒドロセレン化反応を開発した。

第 6 章では、ジフェニルホスフィンオキシド-ヨウ素複合系を用いたアルキン類への

位置選択的なヒドロヨウ素化反応について述べた。ビニルヨージドは有用な合成中間体であり、クロスカップリング反応などにより、各種ビニル化合物に変換することが可能である。従って、ビニルヨージドの位置及び立体選択的な合成法の確立は重要な研究課題である。アルキンへのヨウ化水素(HI)の付加によるビニルヨージドの合成は、最も直截的な合成法の一つと考えられるが、通常 HI は水溶液として用いられるため、水層に溶解しないアルキン類への HI の付加は困難であり、ビニルヨージドの位置選択的な合成法は限定されている。ジホスフィンとヨウ素のアルキンに対する反応特性を詳細に検討した結果、ジフェニルホスフィンオキシド-ヨウ素複合系を用いることでアルキン類への位置選択的なヒドロヨウ素化反応が進行し、マルコフニコフ型のビニルヨージドが良好な収率で得られることを見出した。本反応ではヨウ素分子の二つのヨウ素原子をヒドロヨウ素化反応に用いることが可能であり原子効率に優れている。また、ジフェニルホスフィンオキシドの代わりに、より安価な亜リン酸-リン酸複合系を用いても同様にアセチレン類のヒドロヨウ素化反応が良好に進行した。

第7章では、本研究で得られた成果を総括した。

以上本研究では、リン-リン単結合を有するジホスフィンの反応特性を詳細に検討し、その結果、光照射または遷移金属触媒による高選択的なリン原子導入反応を見出したことを述べた。さらに、リン化合物の反応特性をヘテロ原子複合系に展開することにより、カルコゲン元素やヨウ素の炭素-炭素不飽和結合への選択的導入反応の開発を達成したことを述べた。

## 審査結果の要旨

本論文は、有機リン化合物の高効率かつ高選択的な合成手法の開発を目的に、リンを含むインターエレメント化合物の反応特性の解明とそれに基づいた新規合成反応の開発について研究したものであり、以下の成果を得ている。

(1) リン-リン単結合を有するジホスフィンの反応特性を解明し、これに基づいて、光誘起ラジカル反応によるアルキン類への新規なリン官能基導入法の開発に成功している。また、光誘起ヒドロホスフィニレーションによるアルケン類への選択的なリン官能基導入法の開発に成功している。本手法により合成したホスフィン化合物は、難燃性材料や配位子、合成中間体に利用できる有用な物質である。

(2) ジホスフィンとジカルコゲニドを組み合わせた複合ラジカル反応系を開発し、この反応系が、光照射条件下での炭素-炭素不飽和結合への異種ヘテロ官能基同時導入に有効であることを明らかにしている。ヘテロ原子ラジカルの反応性の違いから、炭素-炭素不飽和結合へ位置選択的にリン官能基とカルコゲン官能基が一挙に導入可能であることを明らかにしている。

(3) 遷移金属触媒下におけるジホスフィンの炭素-炭素不飽和結合に対する付加反応特性を解明し、用いる触媒の種類により、リン官能基を導入する位置を制御することに成功している。また、遷移金属触媒存在下におけるリン-セレン結合を有するインターエレメント化合物のアルキンへの反応性を明らかにし、位置および立体選択的なセレン官能基の導入反応に応用している。

(4) リン-ヨウ素単結合を有するインターエレメント化合物のアルキン類への付加反応について検討し、位置選択的なビニルヨードの合成法の開発に成功している。合成されたビニルヨードはカップリング反応などによって有用分子に変換できる優れた合成中間体であり、本手法は合成化学的に利用価値の高い反応である。

以上の諸成果は、リンを含むインターエレメント化合物の炭素-炭素不飽和結合への付加反応について系統的な研究を行ったものである。さらに、明らかとなったインターエレメント化合物の反応性はリンのみならず他のヘテロ原子についても重要な知見を数多く含んでおり、今後、インターエレメント化合物を用いた合成手法の発展に大きく貢献するものである。また、申請者が自立して研究活動を行うにあたり、十分な能力と学識を有することを証したものである。