

称号及び氏名 博士（工学） 佐賀 勇太

学位授与の日付 平成 28 年 3 月 31 日

論文名 「機能性リン化合物の合成と応用に関する研究」

論文審査委員  
主査 小川 昭弥  
副査 池田 浩  
副査 久本 秀明

## 論文要旨

有機リン化合物は、医薬、農薬、高分子添加剤、金属錯体配位子、金属抽出剤、表面処理剤、有機合成試薬など様々な分野に利用されている。中でも、高分子難燃剤、不斉反応に利用可能な光学活性リン配位子など、高い機能性を持つ有機リン化合物は工業的な利用が広がり、開発が進んでいる。高分子難燃剤分野においては、近年有毒な臭素系化合物の利用が出来なくなったことから、ビニルリン化合物の利用が進められている。ビニルリン化合物は、高分子鎖に直接難燃成分を導入することで、難燃成分の脱離（ブリードアウト）や高分子の物理的、熱的性質低下の防止、難燃性能の向上など有用な性質を持つことが知られている。近年までビニルリン化合物の合成法は限定されており、大量の副生成物が廃棄物として発生する方法しか知られていなかったため、工業スケールでの製造が難しく、その利用も限定されていた。しかし、近年、遷移金属触媒反応を用いたビニルリン化合物の実用的な合成法が開発され、商業的な供給がされ始めている。例えば、遷移金属触媒を用いたアルキン類へのヒドロホスホリル化反応により、工業的に安価なアセチレンガスからビニルリン化合物が合成されている。しかし、本ヒドロホスホリル化反応では、70%の目的生成物のビニルリン化合物の他に、複数の生成物が見られるという問題があった。本反応の効率化を達成するには、その副生成物を突き止め、その生成機構を解明することが重要な課題であった。また、本ヒドロホスホリル化反応において、生成物のビニルリン化合物は容易に金属と錯形成するため、金属成分の分離が非常に難しく、煩雑な精製工程が必要となりコストの増大を招くという問題もあった。

本論文は、これらの諸問題を解決し、リン化合物の新規合成手法の開発に応用した研究成果をまとめたものである。すなわち、ヒドロホスホリル化反応における副生成物の1つが1,2-ビスホ

スホリルエタン類であり、原因が配位子であるホスフィンに由来することを明らかにし、これに基づいて 1,2-ビスホスホリルエタン類の新規合成手法を開発した。また、他の副生成物が溶媒のクロロホルムに安定剤として含まれるエタノールと原料の H-P 結合を有する化合物との反応により生成することを見出し、これをリン酸エステルの新規合成法に応用した。触媒のビニルリン生成物からの金属成分の除去については、機能性 *P*-フルオラスホスフィンを用いるフルオラス二相系抽出(FBS)による分離を検討し、*P*-フルオラスホスフィンがロジウム、イリジウム、白金、金などの金属に配位可能であることを明らかにした。

本論文は 6 つの章で構成されており、各章の概要は以下に記載している。

第一章では、本研究の背景と目的、および概要について述べた。

第二章では、トリメチルホスフィン触媒存在下、 $R_2P(O)H$  化合物のビニルリン化合物への付加による 1,2-ビスホスホリルエタンの位置選択的な合成法について述べた。ビニルリン化合物製造の工程で発生する副生物の生成機構解明の過程で、ホスフィン化合物が触媒として働き、 $R_2P(O)H$  化合物がビニルリン類へ付加し、1,2-ビスホスホリルエタン類を生成することを見出した。この反応は、触媒量のトリメチルホスフィンを使用することで、室温、短時間で効率よく反応が進行し、高収率で 1,2-ビスホスホリルエタン類を得ることが可能である。さらに、基質の適用範囲が広く、様々な  $R_2P(O)H$  化合物とビニルリン化合物の組み合わせを用い、目的の付加生成物が得られる。本合成手法の大きな利点として、触媒として使用するトリメチルホスフィンが、減圧留去により容易に除去可能であり、すなわち反応完了後の反応液を数時間減圧乾燥することで 1,2-ビスホスホリルエタン類を得ることができ、スケールを上げた合成にも対応可能であった。本手法で合成された 1,2-ビスホスホリル化合物は、二座型ホスフィン配位子の前駆体として注目され、その高いリン含有率から高分子難燃剤として利用されている化合物である。従来の合成手法では、金属触媒やハロゲン化合物から合成されていたため、ハロゲン、金属成分が残存しており、絶縁性など高い電気特性が要求される電子材料分野へ利用する場合、特殊な精製工程が必要であった。しかし、本手法を用いることで、ビスホスホリルエタン類を金属、ハロゲン成分を用いずに、 $R_2P(O)H$  とビニルリン化合物を用いることで、大量に合成することが可能となった。

第三章では、トリメチルホスフィン触媒とした光学活性  $R_2P(O)H$  化合物の電子求引基を有するビニル化合物への付加による光学活性リン化合物の製法について述べた。第二章の研究結果のさらなる利用を検討する上で、二座型ホスフィン配位子の前駆体としての利用に着目し、付加反応の立体について検討した結果、配位子合成に重要な光学活性リン化合物が合成できることを見出した。触媒量のトリメチルホスフィン存在下、光学活性  $R_2P(O)H$  化合物は電子求引基を有するビニル化合物へ *P* 原子上の立体化学を保持して付加し、高収率で対応する光学活性なリン化合物を得ることに成功した。これに対して、従来のアニオン触媒を用いた Michael 付加反応では、付加生成物はラセミ化を起し、光学活性なリン化合物を得ることができなかった。さらに、アルケンへの立体選択的反応として、ラジカル付加反応が知られているが、電子求引性置換基を持つアルケンを用いた場合、ポリマー化が優先して進行し目的物を得ることができない。今回開発した反応を用いることで、容易に、効率よく光学活性なリン化合物を得ることが可能となった。

第四章では、アルコールやチオールと二級ホスフィンオキシドのクロロホルムを用いた Atherton-Todd 型反応によるホスフィン酸エステルやホスフィン酸チオエステル化合物の合成について述べた。ビニルリン化合物製造工程において、副生物の生成機構の解明を行った結果、クロロホルム存在下強塩基を用いると、ホスフィンオキシドとアルコールが反応し容易にエステル化合物が得られることを見出した。特にフェノール、チオフェノール類との反応性が高く、対応するエステル類を高収率で得ることが可能である。この反応は有毒な四塩化炭素を塩素源、かつ溶媒として用い、簡便に  $R_2P(O)H$  化合物のエステル、およびアミドが高効率で合成できる Atherton-Todd 反応とよく似た反応である。しかし、四塩化炭素は工業的な使用が困難であり、代

替化合物への転換が進められている。四塩化炭素を用いない Atherton-Todd 反応の研究は行われているが、プロモホルム、ヨードホルムなど毒性の高い化合物を用いる手法が知られているのみで、工業的な利用は難しかった。今回見出した反応を利用することで、四塩化炭素の代わりにクロロホルムを用い、Atherton-Todd 反応と似た条件下で、ホスフィナート、およびチオホスフィナート類を高効率で得ることが可能となった。本反応は、農薬分野に広く利用されているホスフィナート、およびチオホスフィナートの製造において、四塩化炭素の代わりにクロロホルムを用い、環境汚染の少なく低コストとなる合成手法として期待される。

第五章では、貴金属触媒に利用できる機能性配位子の新しい分類として、*P*-ペルフルオロアルキルホスフィンの配位したロジウム、イリジウム、プラチナ、金の錯体の合成について述べた。ペルフルオロアルキル基を有するホスフィン化合物は、フルオラス(ペルフルオロアルカン)溶媒に可溶性機能性リン化合物であり、その金属錯体はフルオラス性を利用した有機溶媒/フルオラス溶媒の液-液二相系による簡便な抽出が可能となることが期待されている。最近、リン原子上に長鎖のペルフルオロアルキル基が直接結合した *P*-ペルフルオロアルキルホスフィンの効率的な合成法が見出された。この *P*-フルオラスホスフィンを用いることで金属をフルオラス抽出によって分離・精製可能であることを確かめるために、まず、種々の金属との錯体形成について検討した。*P*-フルオラスホスフィン-ロジウム錯体  $\text{RhCl}(\text{CO})(^i\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{PPh}_2)_2$ 、-イリジウム錯体  $\text{Ir}(\text{CO})(^i\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{PPh}_2)_2$ 、-白金錯体  $\text{PtCl}_2(^i\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{PPh}_2)_2$ 、および-金錯体  $\text{AuCl}(^i\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{PPh}_2)$  を合成し、さらに、これらの錯体の溶解性を調べた結果、金錯体を除く3つの錯体は、フルオラス溶媒に可溶であることが明らかとなった。このことから、これらの錯体のフルオラス抽出による分離が可能であることを示し、希少金属の簡便なリサイクルシステム構築の基盤技術に利用できることが明らかとなった。

第六章では、本論文の総括を行った。

以上のように本研究では、ヒドロホスホリル化反応に関する副反応の機構を解明し、これに基づいて副反応を効率的に抑制し、ヒドロホスホリル化反応の選択性が大幅に改善されることとなった。さらに、この手法を不斉二座ホスフィンの合成に応用し、工業レベルでの製造の基盤を確立した。また、希少金属錯体の回収を目的に *P*-フルオラスホスフィンの各種金属に対する配位能を解明し、これに基づいて生成物(製品)に混入する金属成分の容易な分離法の開発の可能性を示した。

## 審査結果の要旨

本論文は、共役系分子の構築と官能基化を目指して、多様な典型元素の反応特性を活かした新しい有機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) ビニルリン化合物製造時に発生する副生成物の生成機構を明らかにし、その生成機構に基づいて、ビニルリン化合物と H-ホスホリル化合物から、難燃剤として利用されている 1,2-ビスホスホリルエタン類を簡便に、短工程で、かつ効率的に合成することに成功している。
- (2) 光学活性ホスフィン 2 座配位子の合成を指向して、トリメチルホスフィンを用いた光学活性ホスホリル化合物のビニルリン類への付加反応を検討し、様々な光学活性リン化合物を簡便に、かつ効率的に合成することに成功している。
- (3) ビニルリン類製造時の副生成物発生の原因を明らかにし、それに基づいて、有毒な四塩化炭素を用いることなく、ホスフィンオキシドからホスフィナートおよびチオホスフィナートを高効率で得ることに成功している。
- (4) 希少金属の簡便なりサイクルシステム構築を目指し、高いフッ素系溶媒親和性を有する *p*-ペルフルオロアルキルホスフィンに着目して、希少金属との錯形成、並びにその触媒機能について詳細に検討し、希少金属回収システム構築のための基盤技術を明らかにしている。

以上の諸成果は、機能性リン化合物の高効率な合成法の開発、およびそれらの工業的利用について探求したものであり、得られた知見は有機合成化学、有機工学化学、および元素科学の発展に大きく貢献するものである。また、本論文は、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するものである。