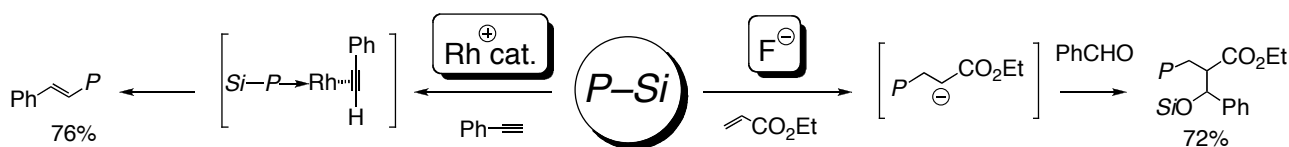


機能性有機リン化合物の創製を目指した自在合成法の開発

物質工学専攻 博士後期課程 松浦 豊

今日の有機合成において、遷移金属錯体を触媒とする炭素-炭素結合生成反応が主流を占めてきており、その反応性を大きく左右する配位子の開発および選定はますます重要になっている。これまでに様々な有機リン化合物が配位子として遷移金属触媒反応に用いられ、Ru(II)-BINAPによる不斉水素化やRu(II)-カルベン錯体によるオレフィンメタセシスに代表されるような革新的な反応が見出された。一般に遷移金属触媒反応の配位子として用いられるのは炭素-ヘテロ元素（窒素やリンなど）結合を有する有機化合物であるが、その合成には未だにアルカリ金属等を用いる $\text{Ph}_2\text{P}(0)$ 基の導入、光学分割、還元を経て合成され、反応効率などに問題がある。ヘテロ元素間結合を有する化合物は、それぞれの元素の電子的特徴とヘテロ元素間結合の反応性を併せ持つため、それらを活かすことにより多官能性化合物合成への利用が期待できる化合物である。中でも、リン-ケイ素結合を有するシリルホスフィン類は遷移金属触媒反応の配位子等に用いられる有機リン官能基と、多様な変換反応が知られている有機ケイ素官能基を含むにもかかわらず、酸素や湿気に対して不安定であることが多く、一般的な有機リン化合物の合成に用いられることはまれであった。そこで、その反応性を制御しつつ、リン-ケイ素結合の性質を活かした有機リン化合物合成法の開発を目的として研究を行った。

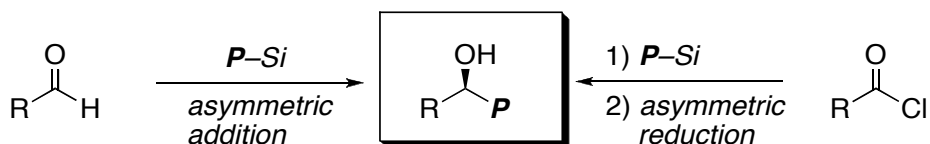


1) フッ化物イオンを用いた不飽和結合へのリン付加反応

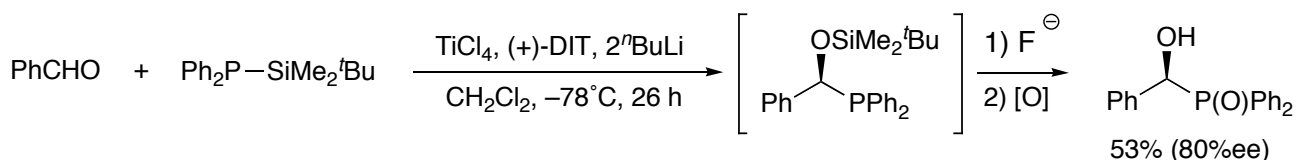
シリルホスフィンが電子吸引性の官能基を有するアルキン類との反応により、高収率で付加生成物を与えるが、その他のアルキンやアルケン類との反応は進行しなかった。フッ化物イオンはケイ素に対して高い親和性を示すことが知られているため、シリルホスフィン類に作用させることにより、リン原子の求核性を向上させる効果が期待できる。実際に、フッ化物イオンを用いて、種々の求電子剤との反応を行ったところ、付加反応が収率よく進行することがわかった。

2) カチオン性ロジウム錯体を触媒としたアルキン類との反応

遷移金属触媒によるヘテロ元素間結合の切断とその利用が活発に研究されているが、リン-ケイ素結合を有するシリルホスフィン類を基質とした触媒反応はあまり知られていない。そこで、様々な遷移金属触媒を用いてシリルホスフィン類の反応を検討した結果、カチオン性ロジウム錯体を触媒として用いることにより、シリルホスフィンがアルキンと位置選択的に反応し、対応するアルケニルホスフィンを収率良く与えることを見出した。



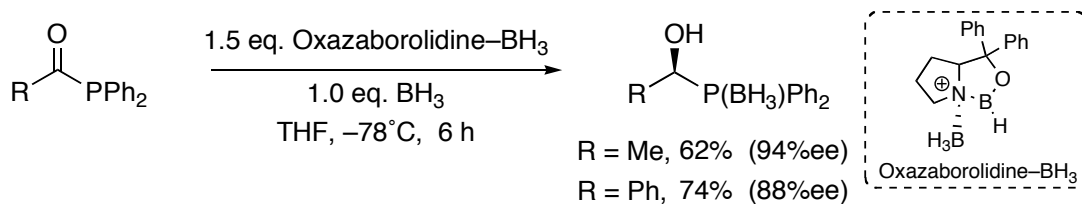
3) ルイス酸活性化による付加反応



嵩高いケイ素置換基を有するシリルホスフィンがアルデヒドに対する反応性が低く、そのままではほとんど反応が進行しないが、触媒量のルイス酸の添加により、反応性が著しく高まり、円滑に付加体を与えることを見出した。この結果から、キラルルイス酸による立体制御を行えば α -キラルホスフィンの不斉合成が可能であると考えられる。そこで、種々のキラルルイス酸を用いた不斉付加反応について検討した結果、酒石酸エステルと四塩化チタンから調製したキラルチタン化合物を用いることにより、最高 80%ee で α -キラルホスフィンが得られることがわかった。

4) アシルホスフィンの不斉還元反応

アシルホスフィン類は、酸塩化物とシリルホスフィンから一段階で定量的に合成できることが知られており、アシルホスフィンのカルボニル基をエナンチオ選択的に還元することで、上記不斉付加反応と同種の生成物が得られることから、相補的合成法として検討を行った。



プロリン由来の光学活性オキサザボロリジン-ボランを還元剤として用い、系中で調整したアシルホスフィンを還元したところ、最高 94%ee に対応する還元体が収率良く得られた。生成物はホスフィン-ボラン錯体として得られるため、空気中においても酸化されることなく取扱うことができることから、様々な α -キラルリン化合物への誘導および遷移金属触媒反応の配位子としての利用についても検討したので併せて述べる。