

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：17401

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14630

研究課題名(和文)ユニークな反応化学種と有機リン化合物との特異な反応の開発および機能性分子の創製

研究課題名(英文)Development of Unique Reactions between Unusual Reactive Species and Organophosphorus Species, and Synthesis of Functional Molecules

研究代表者

荒江 祥永(Arae, Sachie)

熊本大学・大学院生命科学研究部附属グローバル天然物科学研究センター・講師

研究者番号：90754896

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：リン原子を含むユニークな機能性分子の創製を目的として、VQMと各種有機リン化学種との反応を検討した。その結果、o-アルキニルアリアルベンゾホスホールカルコゲニドの分子内環化異性化反応、o-アルキニルアリアルホスフィン分子の分子内環化反応、o-アルキニルナフトールとトリフェニルホスフィンの分子間反応を見出した。いずれも、興味深い反応性を示すとともに、得られた生成物がユニークな物性を示すことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機リン化合物は、様々な分子中にみられる有用な元素である。しかしながら、リン原子の性質により、特異な構造や物性を有する有機リン化合物の合成は困難であった。これに対して本研究では、我々のこれまでの知見をもとに、ユニークな反応中間体であるVQMと、調整や入手が容易な各種有機リン化学種との反応を検討した。その結果、新たに3つのユニークな反応を見出すことに成功した。

研究成果の概要(英文)：We investigated the reactions between VQM and organophosphorus chemical species for the synthesis of unique functional molecules containing phosphorus atoms. As a result, we found intramolecular cycloisomerization of o-alkynylarylbenzoheterole chalcogenides, intramolecular cyclization of o-alkynylarylphosphine, and intermolecular reaction of o-alkynylnaphthol and triphenylphosphine. All of those reactions showed interesting reactivity and the obtained products exhibited unique physical properties.

研究分野：有機化学

キーワード：リン中心性不斉 環化異性化

1. 研究開始当初の背景

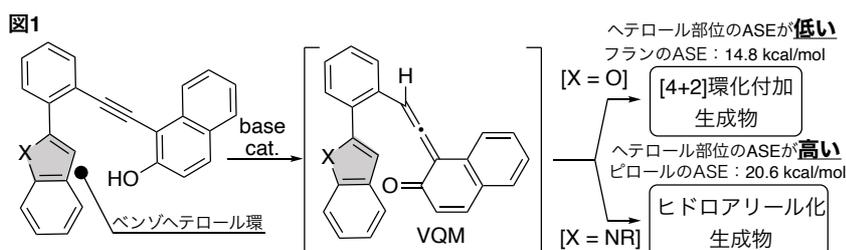
リンは、生体内の様々な分子にみられるほか、農/医薬分子、機能性分子にも用いられるなど非常に重要な元素である。これはリンが、典型元素ではありながら、炭素/窒素/酸素の第2周期の元素を中心とした有機化合物にはみられない特異な構造や反応性、物性を示すことが期待されているからである。これらの特異性は、リンの以下の特性によるものである。①リン原子は、*d*軌道が結合形成に関与するため、多様な原子価をとることができる(原子価の変化に伴い、構造も多様に変化する)。②3価の有機リン化合物は一般にピラミッド構造をとることが知られているが、その窒素類縁体が容易に立体化学的反転を起こす(反転障壁が小さい)のとは対照的に、比較的反転が起こりにくい(安定な「リン中心不斉」化合物が存在する)。③Michaelis-Arbusov反応やPerkow反応にみられるように、3価のリン化合物は強い求核性を示す。このように有機リン化合物には、その構造および反応性が多様である一方、それによって反応の制御が難しく、特異な構造を有するリン化合物の合成が困難になるというジレンマがある。

2. 研究の目的

我々は、VQM (Vinylidene *ortho*-Quinone Methide) というユニークな反応中間体に着目し研究を行っている。この化学種は、*ortho*-QM のビニログ体であり、アレン部に由来する軸不斉反応中間体である。また、アレン部の中心炭素が求電子性を有するので、分子内に様々な求核部位を導入することで、特異な構造を有する多様な複素芳香族環化合物が得られることを報告している。そこで本研究では、前述の「リンの特異な性質」を踏まえ、「合成や調製が容易なリンを含む求核的な化学種」と「求電子的な化学種であるVQM」を反応させることで、これまででない立体化学・物性を示す有機リン化合物が得られると考えた。

3. 研究の方法

先に我々は、VQM とベンゾヘテロール (フランもしくはピロール) の分子内環化反応を報告している。本反応は、「ベンゾヘテロール部位の種類」により、連続する不斉炭素中心を有する[4+2]環化付



加生成物 (*Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *46*, 6914) もしくは、軸不斉を有するヒドロアリール化生成物 (*Org. Lett.* **2018**, *20*, 4796) という特異な構造の多環式芳香族化合物が得られる。これは、求核部位である「ヘテロールの種類」の芳香族安定化エネルギー (ASE) がそれぞれ異なり、反応の位置選択性が変化することに由来する。すなわち、ASE の大きいピロールを有する基質はヒドロアリール化生成物を与えやすく、ASE の低いフランを有する基質ではヘテロール部位が脱芳香化した[4+2]環化付加生成物を与えやすくなる。これらの知見を踏まえて、本研究では求核部位として入手容易な既存の有機リン分子骨格を導入した基質を合成し、これまででない特異な構造・物性を有する有機リン化合物の合成を目指した。

4. 研究成果

本研究では、以下に示すユニークな反応を見出した。

o-アルキニルアリールベンゾホスホールカルコゲニドの分子内環化異性化反応

前項 (研究の方法) で述べたとおり、我々が先に報告している VQM とベンゾヘテロール (フランもしくはピロール) の分子内環化異性化反応は、ヘテロールの芳香族安定化エネルギーの違いに応じて反応の位置が制御される。一方で、リン原子を導入したヘテロールである「ホスホール」は、その芳香族性をリン原子の価数によって、顕著に切り替えることができるため、これまで報告している VQM-ベンゾヘテロール系の反応ではみられない特性が現れるのではないかと期待して、*o*-アルキニルアリールベンゾホスホール類縁体の環化異性化反応について検討した。

基質となる *o*-アルキニルアリールベンゾホスホール類縁体の合成にあたり、アルキンに対するヒドロアルミニウム化を利用したベンゾホスホール類縁体の量的合成手法を確立した。本反応ではリン原子上の置換基 (R) の大きさによって、反応性に大きな違いが生じることも明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 荒江 祥永, 入江 亮
2. 発表標題 リン中心不斉を有する架橋アルキン-ベンゾホスホールカルコゲニド系の分子内環化異性化反応
3. 学会等名 第49回反応と合成の進歩シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 荒江 祥永, 入江 亮
2. 発表標題 ヘテロ重原子を含む α -アルキニルフェニルベンゾヘテロール類の合成と分子内環化異性化反応
3. 学会等名 第68回有機金属化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 荒江 祥永, 入江 亮
2. 発表標題 有機触媒を用いた架橋アルキンベンゾホスホールカルコゲニド系の分子内環化異性化反応
3. 学会等名 第120回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 荒江 祥永, 中野将太郎, 入江 亮
2. 発表標題 α -アルキニルアリアルベンゾホスホールスルフィドの環化異性化に基づく複数のキラリティを有するユニークな多環式複素環化合物の合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------