

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18065014

研究課題名（和文）均一系分子触媒による有機ホスフィンの新規合成法の開発とその新触媒創製への利用

研究課題名（英文）New methods for the synthesis of organophosphines and their application to creation of new catalysts.

研究代表者：大嶋 幸一郎 (KOICHIRO OSHIMA)  
京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00111922

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：ホスフィン、均一系分子触媒、配位子、協奏機能

### 1. 研究計画の概要

有機ホスフィン  $R_3P$  は有機合成における反応剤、遷移金属触媒の配位子や機能性有機材料など広範に利用されており、その有用性は図り知れない。一方で有機ホスフィンを合成する手法は含酸素、含窒素化合物のそれと比べて極めて限定的である。また反応は一般に非常に強い塩基性条件で行われ一般性に欠ける。本研究では均一系分子触媒を用いた有機ホスフィンの精密かつ自在な合成を達成するべく検討を行う。具体的には遷移金属錯体を触媒とする有機ハロゲン化物のホスフィン化、アルケンやアルキンのヒドロホスフィン化、カルボホスフィン化を検討する。こうして合成できるホスフィン群を用いた新しい協奏機能触媒の創製も視野に入れて研究を進めていく。

まず穏和な条件下での均一系銅ジアミン錯体による有機ハロゲン化物のホスフィン化反応の開発を行う。次に均一系遷移金属触媒によるアルキニルホスフィンのヒドロホスフィン化やカルボホスフィン化反応について検討を行う。これらの独自の新しい手法により合成した様々な置換様式の有機ホスフィンを配位子として、遷移金属錯体のライブラリー合成を行う。得られたライブラリーを用いて革新的触媒機能を有する遷移金属錯体を探索していく。探索により得られた新規均一系錯体触媒を固体表面に集積し、均一系触媒と不均一系触媒の利点を併せ持つ協奏機能触媒を創製する。

### 2. 研究の進捗状況

(1) 銅触媒による 1-アルキニルホスフィンのヒドロホスフィン化による (*Z*)-1,2-

### ジホスフィノ-1-アルケンの高効率合成

触媒量のヨウ化銅と炭酸セシウム存在下 *N,N*-ジメチルホルムアミド溶媒中 1-アルキニルジフェニルホスフィンに対してジフェニルホスフィンを室温で作用させると、(*Z*)-1,2-ビスジフェニルホスフィノ-1-アルケンがほぼ定量的に得られた。

#### (2) パラジウム触媒による 1-アルキニルホスフィンのヒドロチオ化

エタノール中室温で触媒量の酢酸パラジウム存在下、1-アルキニルジフェニルホスフィンにチオールを作用させたところ、(*Z*)-1-ホスフィノ-2-チオ-1-アルケンが高収率かつ単一の異性体として得られた。ヒドロホスフィン化と同様に本反応も様々な官能基が基質内に共存していても問題なく進行する。

#### (3) ロジウム触媒による 1-アルキニルホスフィンスルフィドと 1,6-ジインの形式的 [2+2+2] 環化付加反応

リン原子周りがかさ高いホスフィン配位子は遷移金属触媒反応における有用な配位子として注目を集めている。しかしながらかさ高いホスフィン配位子の合成法は限られている。我々はカチオン性ロジウム触媒存在下、1,6-ジインと 1-アルキニルホスフィンスルフィドを反応させると形式的 [2+2+2] 環化付加が起こり、対応するチオホスフィニル置換ベンゼンが高収率で得られることを見いだした。

### 3. 現在までの達成度

② おおむね順調に進行している。

当初の目的であるホスフィンライブラリーの構築を達成した。現在、協奏機能触媒の創製に向けて、研究を遂行している。

#### 4. 今後の研究の推進方策

これまでに開発した配位子を利用した新規均一系遷移金属錯体触媒の開発も並行して行っていく。現在のところ画期的新反応を見いだすには至っていない。しかしながら我々が開発したホスフィン配位子が既存の配位子よりも有効である系を予備的ではあるもののいくつか見いだしている。均一系遷移金属触媒の研究を通じて我々が培ってきた知見に不均一系触媒化学の知見も加味し、革新的協奏機能触媒を創製できると考えている。

#### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

1) “Synthesis of Bulky Arylphosphanes by Rhodium-Catalyzed Formal [2 + 2 + 2] Cycloaddition Reaction and Their Use as Ligands” Takayuki Kobatake, Azusa Kondoh, Suguru Yoshida, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1613–1619.

2) “Regio- and Stereoselective Hydroamidation of 1-Alkynylphosphine Sulfides Catalyzed by Cesium Base” Azusa Kondoh, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3093–3095.

3) “Synthesis of Bulky Phosphines by Rhodium-Catalyzed Formal [2 + 2 + 2] Cycloaddition Reactions of Tethered Dienes with 1-Alkynylphosphine Sulfides” Azusa Kondoh, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6996–6997.

4) “Copper-catalyzed *anti*-Hydrophosphination Reaction of 1-Alkynylphosphines with Diphenylphosphine Providing (*Z*)-1,2-Diphosphino-1-alkenes” Azusa Kondoh, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4099–4104.

5) “Palladium-Catalyzed *anti*-Hydrothiolation of 1-Alkynylphosphines” Azusa Kondoh, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1383–1385.

[学会発表] (計 9 件)

[その他]

ホームページ:

<http://concerto.cstm.kyushu-u.ac.jp/>