



Title	Studies on Synthesis of Phosphorus-Containing Heterocycles through C-H Bond Cleavage
Author(s)	宇納, 佑斗
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61745
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (宇 納 佑 斗)

論文題名

Studies on Synthesis of Phosphorus-Containing Heterocycles through C-H Bond Cleavage
(炭素—水素結合の切断を伴った含リン複素環化合物の合成に関する研究)

論文内容の要旨

本研究ではリン化合物のユニークな反応性を活かし、炭素-水素結合直接官能基化と組み合わせることによって、これまで合成法が限られていた様々な含リン複素環化合物を効率的に合成する新規合成手法の開発に成功した。

第1章では、本研究を行なうに至った背景について、リン化合物の一般的な反応性や既存の含リン複素環の合成法および炭素-水素結合活性化反応について概観した。

第2章では、ロジウム触媒存在下アリアルホスフィン酸と内部アルキンとの酸化的環化反応について述べた。この反応ではホスフィン酸を配向基として用いることで、オルト位で位置選択的に炭素—水素結合を効率よく切断し、アルキンと反応させることで含リン複素環であるホスファイソクマリン類を効率よく合成できることを見出した。

第3章では、銀塩存在下、第2級ホスフィンオキシドと内部アルキンとの酸化的環化反応について述べた。この手法では、銀塩の作用によって生じたリンラジカル種がアルキンと付加環化反応することによって、様々な官能基を有するベンゾホスホール類が合成できることを見出した。この方法ではパラジウムやロジウムといった触媒は不要であり、入手容易な原料から簡便にベンゾホスホールを合成可能であることがわかった。

第4章では、ロジウム触媒存在下、芳香族リン化合物とオキサベンゾノルボルネン類との直接カップリング反応によるオルト位アリアル化反応について述べた。この手法により、様々なアリアルホスフィンオキシド類からビアリアルホスフィンオキシド類へ簡便に誘導できることがわかった。また、アリアルチオホスフィンアミドを基質に用いた場合、得られたアリアル化体さらに分子内phospha-Friedel-Crafts反応を施すことによって、ワンポットで縮環ジベンゾホスホール類へ変換する新手法についても述べた。

第5章では、ロジウム触媒存在下、アリアルチオホスフィンアミドと内部アルキンとの直接アルケニル化反応と、続く分子内環化反応の組み合わせによる位置選択的ベンゾホスホール合成について述べた。この方法により、第2章の酸化的ラジカル環化反応の改善点であった位置選択性の制御の問題を克服し、多様な置換基を有するベンゾホスホール類を位置選択的に合成可能であることを見出した。

第6章では、第2級ホスフィンオキシドとアルキンとの金属触媒を用いない求電子的ホスフィン化反応について述べた。この手法では、トリフルオロメタンスルホン酸無水物を用いて求電子的ホスフィン種を系中発生させ、アルキンと反応させることにより、対応するカップリング体が効率よく生成することを見出した。また、 ^{31}P NMRを用いた追跡実験を行ない、反応機構や実際の反応活性種に関する知見についても述べた。

最後に総括として、本研究から得られた結果や知見に関してまとめた。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (宇 納 佑 斗)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	三浦 雅博
	副 査	教授	茶谷 直人
	副 査	教授	木田 敏之
	副 査	教授	安田 誠
	副 査	教授	神戸 宣明
	副 査	教授	生越 専介
	副 査	教授	芝田 育也
	副 査	教授	真嶋 哲朗
	副 査	教授	安蘇 芳雄

論文審査の結果の要旨

本論文では、炭素―水素結合官能基化を応用した、様々な含リン複素環の効率的合成法の開発について述べられている。

第一章では、研究を行うに至った背景や重要性についての確に概観している。

第二章では、リン官能基が触媒反応における配向基として機能することを見出しており、ホスフィン酸とアルキンとの環化反応によってホスファイソクマリンを合成できることを明らかにしている。

第三章では、酸化的カップリングによるベンゾホスホール合成について述べられている。本反応は従来のパラジウムやロジウム触媒を用いる反応とは異なり、銀塩によるホスフィニル基の酸化を経るラジカル機構によって進行することが明らかにされている。

第四章では、ロジウム触媒を用いた芳香族リン化合物とオキサベンゾノルボルネンとのカップリング反応における、リン官能基の反応性の違いや反応機構について詳細に検討が行われている。また、チオホスフィンアミド配向基を用いた直接カップリングの後、酸触媒による環化反応を行なうことによってジベンゾホスホール類を合成できることが示されている。

第五章では、第四章で得られた知見の応用として、アリールチオホスフィンアミドとアルキンのカップリングによりベンゾホスホール類を合成する反応について述べられている。この方法により第二章での問題点であったベンゾホスホール環への位置選択的な置換基導入を達成している。

第六章では、金属を用いない求電子のホスフィン化反応の開発について述べられている。NMR 測定による詳細な機構研究によって鍵となる反応中間体の推定に成功し、ホスフィレニウムカチオン中間体生成を経て環化反応が進行することを明らかにしている。

以上のように、本論文ではリン化合物の多様な反応性を利用して、直接カップリング法に基づいた新たな効率的含リン複素環合成反応を多数見出している。また、これらの結果は学術論文として発表後に多くの引用を受けており、当該分野の発展に大きく貢献している。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。