

## ■ はじめに

リン化合物は、生命活動に深くかかわり、医薬、農業、材料、反応触媒など様々な分野に用いられており、現代社会において必要不可欠な化合物である。近年、高分子難燃剤の分野では、ダイオキシンなど環境汚染の問題から臭素系化合物の使用が禁止され、その代替化合物としてリン化合物が広く用いられている。しかし、リン化合物の既知製造法は有毒な原料(PCl<sub>3</sub>など)や金属試薬を用いるものがほとんどである。これらの手法では、原子効率が悪く大量の廃棄物が発生する、原料由来の成分が生成物に残存し除去のための工程が必要となるなど問題点があった。また、官能基やリン原子上に不斉点を持ったリン化合物の「精密な」合成が難しく、研究開発の障害となっている。そのため、有用なリン化合物の合成法を開発できれば、世の中のリンの研究開発に大きな波及効果を生み出すことができる。我々は、ヘテロ原子が遷移金属錯体により容易に活性化されることを見出し、ビニルリン化合物の触媒的製造法を開発した。さらに、JST独創的シーズ展開事業・委託開発の支援の下、民間企業と連携し、工業的プロセスの開発に成功した。現在ビニルリン化合物は、反応型難燃剤、化粧品、電池材料、金属抽出剤などの分野に供給されている。

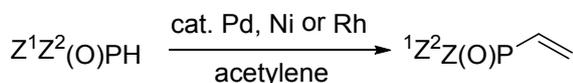


図1 ビニルリン化合物の触媒的合成法

今回、我々は高分子難燃剤や二座型ホスフィン配位子前駆体として有用な化合物である、1, 2-ビスホスホリルエタン類のビニルリン化合物を用いた金属、ハロゲンフリーな合成法を開発したため報告を行う。

## ■ 活動内容

1. ビニルリン化合物へのR<sub>2</sub>P(O)H化合物の付加反応

触媒量のホスフィンを用いることで、室温、短時間で反応が進行し、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、基質の適応範囲が広く、様々なR<sub>2</sub>P(O)H化合物とビニルリン化合物の組み合わせを用い、付加物が得られる。(図2[1])従来合成手法では、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、特別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、1,2-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<sub>2</sub>P(O)Hとビニルリン化合物を用いることで可能となった。

## 2. 光学活性リン化合物の合成法

原料としてリン原子上にキラリティを有する光学活性リン化合物(-)-Menthyl (R<sub>p</sub>)-phenylphosphinateを用いることにより、リン原子上の立体を保持したまま、電子吸引基を有するアルケン化合物へ付加し、高収率で対応する光学活性な付加物を得ることに成功した。(図2[2])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。

本手法の利点として、安価な原料を用い、容易にスケールアップが可能で、簡単に触媒を除去でき、目的物を得ることができることから、1, 2-ビスホスホリルエタン類や光学活性リン化合物の実用的な製造法として期待ができる。

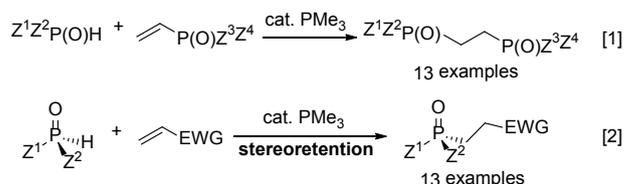


図2 ホスフィン触媒を用いた付加反応

## ■ 関連情報等(特許関係、施設)

- 1) Y. Saga, D. Q. Han, S.-i Kawaguchi, A. Ogawa, L.-B. Han, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 5303.
- 2) Y. Saga, Y. Mino, S.-i Kawaguchi, D. Q. Han, A. Ogawa, L.-B. Han, *Tetrahedron Asymmetry* **2017**, *28*, 84.
- 3) Q. Xu, L.-B. Han, *Organomet. chem.*, **2011**, *696*, 130.
- 4) 第25回つくば奨励賞技術部門(実用化研究部門)
- 5) 平成27年度文部科学大臣表彰(技術部門)

代表発表者 佐賀 勇太(さが ゆうた)  
所属 国立研究開発法人 産業技術総合研究所  
触媒化学融合研究センター  
ヘテロ原子化学チーム  
問合せ先 〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1中央第5  
TEL:029-861-4855 FAX:029-861-6344  
E-mail: y.saga@aist.go.jp

■キーワード: (1)機能性リン化合物  
(2)高分子難燃剤  
(3)有機分子触媒

■共同研究者: 韓立彪(産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター ヘテロ原子化学チーム)