

## 平成18年度顕在化ステージ 事後評価報告書

シーズ顕在化プロデューサー所属機関名：高砂香料工業株式会社

研究リーダー所属機関名：東京農工大学

課題名：不斉[2+2+2]付加環化反応による新規軸不斉ピアリールホスフィン配位子の創製

### 1. 顕在化ステージの目的

軸不斉ピアリールホスフィン配位子は、多くの不斉触媒反応に使用されている。その合成法として触媒的不斉カップリング反応が報告されているが、配位子として有用なオルト四置換ピアリール合成はビナフトール誘導体に限定され一般性に乏しいこと、芳香環へのリン原子導入工程が必須であること、などの問題点があった。本研究では、申請者らが開発したカチオン性ロジウム / BINAP系錯体触媒を用いた [2+2+2] 付加環化反応にアルキニルリン化合物を用い、ピアリール骨格の構築、芳香環へのリン原子導入、軸不斉のエナンチオ選択的構築、の3つをワンステップで達成可能とする革新的な軸不斉ピアリールホスフィン配位子合成法を開発する。

### 2. 成果の概要

#### 大学の研究成果

カチオン性ロジウム / BINAP系錯体触媒を用いることにより、アルキニルホスフィンオキシド及びホスホネートと、  
ニジンとの触媒的 [2+2+2] 付加環化反応が進行し、アリールホスフィンオキシド及びホスホネートが高収率で得られることを見出した。また、カチオン性ロジウム / H<sub>2</sub>-BINAP錯体触媒を用いることにより、アリールアルキニルホスフィンオキシド及びホスホネートと、ニジンとの触媒的不斉 [2+2+2] 付加環化反応が進行し、軸不斉単座ピアリールホスフィンオキシド及びホスホネートが高収率かつ高光学純度で得られることを見出した。

#### 企業の研究成果

分子間不斉 [2+2+2] 付加環化反応に有用な、二面角及び電子的 / 立体的性質の異なる様々な BINAP系配位子、1) BINAP誘導体 (4種)、2) H<sub>2</sub>-BINAP誘導体 (2種)、3) SEGPHOS誘導体 (4種) を合成し大学 (研究リーダー) に提供した。軸不斉単座ピアリールホスフィン配位子を用いた不斉触媒反応の市場性調査したところ、合成法・物質共に新規であり製法及び物質の両方をクレームした特許出願を行った。従来の合成法では合成困難な骨格を有しており、これまで不斉触媒反応への適用が試されていないので、本研究で合成された新規軸不斉単座ピアリールホスフィン配位子は、従来の単座配位子とは異なる性能が期待できる。

### 3. 総合所見

挑戦的な目標を達成し、期待通りの成果が得られている。特許も出願されており、産学共同の相乗効果が発揮された研究が進められたと思われる。