P-C クロスカップリング反応を用いた環状ホスフィン化合物の合成と構造

(愛媛大院理工) ○足羽 健作・湯浅 亮輝・太田 英俊・林 実

Synthesis and Structure of Cyclic Phosphine Compound via P-C Cross-coupling

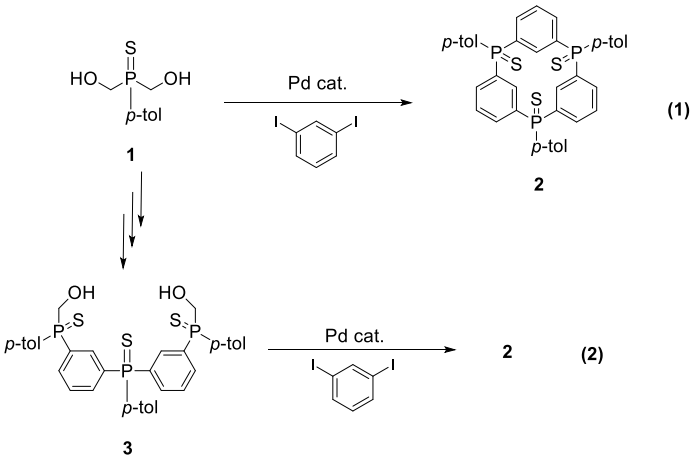
(*Graduate School of Science and Engineering, Ehime University*) ○ Kensaku Ashiba, Ryoki Yuasa, Hidetoshi Ohta, Minoru Hayashi

Cyclic phosphines are interesting compounds because these compounds provide unique coordination environments. However, there are quite limited examples of such compound, probably due to the lack of synthetic methods required for cyclic organophosphines. On the other hand, we have already developed highly selective P-C cross-coupling reactions. We have also reported the synthesis of macrocyclic phosphines linked with *p*-phenylene groups by using the P-C cross-coupling reactions. Herein, we report a successful synthesis and isolation of cyclic oligophosphine compounds with *m*-phenylene linkers. Structural analysis of the obtained cyclic phosphines will also be reported.

Keywords: Oligophosphine; Cross coupling; Macrocycles; Phosphine synthesis

環状ホスフィン類は、潜在的に特異な配位環境を構築できる興味深い化合物群であるが、汎用的な合成手法は確立されておらず、報告例は極めて限られている。一方、演者らは、高選択的 P-C クロスカップリング反応 [1,2] を駆使し、*p*-フェニレン基で連結された大環状ホスフィン類の合成を行ってきた [3]。今回、リンカー部位に *m*-フェニレン基を用いた環状ホスフィン化合物の合成・単離に成功したので、その構造解析と併せて報告する。

環状ホスフィン化合物の合成は 2 通りの経路で行った。まず、二官能性モノホスフィン前駆体 **1** と *m*-ジヨードベンゼンとの P-C クロスカップリング反応によって得られるオリゴ、ポリホスフィン生成物から、三量体環状ホスフィン化合物 **2** を分離した (**eq. 1**)。しかしながら、この方法では単位ユニット当たりの分子量差が小さく、リサイクル分取 GPC における分離効率が悪かった。そこで、一旦トリホスフィン前駆体 **3** を合成し、その環化による **2** の合成を試みたところ、分離効率が向上し、比較的良好な収率で **2** が得られた (**eq. 2**)。発表では、化合物 **2** の立体異性体の分離・同定及びその構造の他、置換基の異なる環状ホスフィン化合物の合成についても述べる。



1) M. Hayashi, T. Matsuura, I. Tanaka, H. Ohta, and Y. Watanabe, *Org. Lett.* **2013**, 15, 628.
2) H. Ohta, Q. Xue, M. Hayashi, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 735.
3) 湯浅 亮輝, 太田 英俊, 林 実, 2019 日本化学会中国四国支部大会, 1F-04.

© The Chemical Society of Japan