

## メカノケミストリーを用いたホスフィンオキシサイドの還元反応

(北海道大学大学院工学研究院<sup>1</sup>・北海道大学化学反応創成研究拠点<sup>2</sup>)

○久積 怜苑<sup>1</sup>・瀬尾 珠恵<sup>1</sup>・久保田 浩司<sup>1,2</sup>・伊藤 肇<sup>1,2</sup>

Mechanochemistry-Enabled Highly Efficient Deoxygenation of Phosphine Oxides In Air  
(<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Hokkaido University, <sup>2</sup>WPI-ICReDD, Hokkaido University)

○Reon Hisazumi,<sup>1</sup> Tamae Seo,<sup>1</sup> Koji Kubota,<sup>1,2</sup> Hajime Ito<sup>1,2</sup>

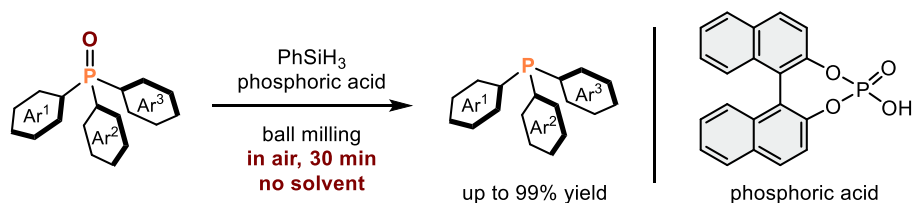
Phosphine oxides have been widely used as synthetic intermediates for organic tertiary phosphines. In addition, phosphine oxides are generated as stoichiometric byproducts in various classic organic transformations including the Wittig reaction. Reduction of phosphine oxides has therefore attracted attention for the efficient synthesis of tertiary phosphines and the recycling of phosphorus resources.<sup>1</sup> However, existing protocols usually require long reaction times, harmful solvents, and complicated operating conditions under an inert gas atmosphere.<sup>2</sup>

In this study, we demonstrated that a mechanochemical protocol enabled highly efficient solvent-free reduction of phosphine oxides with hydrosilanes. This reaction does not require potentially harmful reaction solvent and all synthetic operations can be carried out in air. In particular, mechanochemical reduction of poorly soluble phosphine oxides showed much faster reaction kinetics than that of solution-based reactions.

**Keywords :** Mechanochemistry; Ball mill; Phosphine oxide; Solid-State Reaction; Reduction

ホスフィンオキシサイドは、有機ホスフィンの合成中間体として幅広く利用されている。また、Wittig 反応などの有用な変換反応における副生成物としても得られる。したがって、ホスフィンオキシサイドの還元は、有機ホスフィンの合成や再利用のための重要な反応である<sup>1</sup>。しかし、既存の方法の多くは、長い反応時間と有害な有機溶媒、また不活性ガス雰囲気下での煩雑な実験操作が必要であった<sup>2</sup>。

本研究では、ボールミルを用いた無溶媒メカノケミカル条件下、ヒドロシランを用いたホスフィンオキシサイドの還元反応が効率良く進行することを見出した。この反応では、反応溶媒が不要な上、すべての実験操作を空気下で簡便に実施することができる。特に、難溶性のホスフィンオキシサイドのメカノケミカル還元においては、従来の溶液条件に比べて大幅な反応加速効果が確認された。



1) Hérault, D.; Nguyen, D. H.; Nuel, D.; Buono, G. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2508–2528.

2) Li, Y.; Lu, L.; Das, S.; Pisiewicz, S.; Junge, K.; Beller, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18325–18329.