

C₃ 対称性を持つ新規なホスフィン、ヘキサヒドロホスファフェナレンの合成

(静岡大理) ○松浦 亜侑美・坂本 健吉

Synthesis of Hexahydrophosphaphenalene, a Novel Phosphine with C₃ Symmetry
(Department of Chemistry, Faculty of Science, Shizuoka University) ○Ayumi Matsuura, Kenkichi Sakamoto

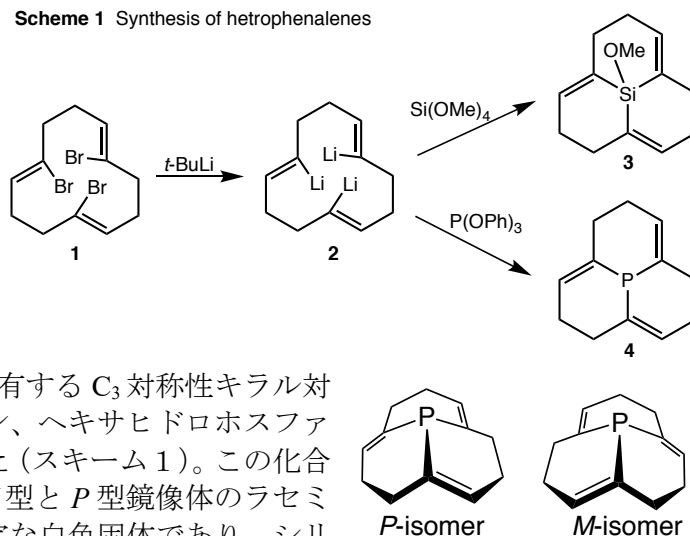
We have recently synthesized a cyclic trianion, trithiocyclododecatriene **2**, and have shown its synthetic values. For example, we have employed **2** to synthesize hexahydrosilaphenalene **3**, a novel framework containing a silicon atom at the center of the tricyclic skeleton. In this study, we have synthesized hexahydrophosphaphenalene **4** by the reaction of **2** with triphenyl phosphite (Scheme 1). This bowl-shaped compound has C₃ axial chirality and is a racemic mixture of *M*- and *P*-type mirror images. Compound **4** is a white solid, stable at room temperature in air, and isolated by silica gel chromatography. DFT-GIAO calculations (B3LYP, 6-311+G**) reproduced well the obtained NMR chemical shifts and coupling constants. In this talk, we will also discuss the reactivities of **4**.

Keywords : Chiral Phosphine; Synthesis of Phosphine; C₃ Symmetry; Trianion

先に我々は環状トリアニオンであるトリリチオシクロドデカトリエン **2** の合成に成功し、その有用性を示してきた。例えば、**2** を用いてケイ素を中心を含む新規骨格、ヘキサヒドロシラフェナレン **3** の合成に成功している。今回、**2** を亜リン酸トリフェニルと反応させることで炭

素 12 員環骨格の中心にリンを有する C₃ 対称性キラル対称性を持つボウル型ホスフィン、ヘキサヒドロホスファフェナレン **4** の合成を達成した (スキーム 1)。この化合物は軸性キラリティを持ち、*M* 型と *P* 型鏡像体のラセミ体である。室温・空气中で安定な白色固体であり、シリカゲルクロマトグラフによって単離が可能である。同定は質量スペクトルおよび各種 NMR およびによって行った。DFT-GIAO 計算 (B3LYP, 6-311+G**) は得られた NMR の化学シフト値および結合定数を良く再現していた。講演では **4** の反応性についても述べる。

Scheme 1 Synthesis of hetrophenalenes



4: MS (EI, 70 eV, *m/z*) *M*⁺ obsd 190.09116, calcd for C₁₂H₁₅P 190.09114;

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, δ) 2.26-2.30 (m, 3H), 2.38-2.45 (m, 9H), 5.77-5.80 (m, 3H);

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃, δ) 30.8, 31.2 (d, ³*J*_{C-P} = 16 Hz), 125.7, 135.2 (d, ¹*J*_{C-P} = 10 Hz);

³¹P NMR (243 MHz, CDCl₃, δ) -58.7.