リン原子の 1,2-転位を伴うトリ(*t*-ブチル)ホスフィンとアルキンの光触媒的[3+2]付加環化反応

（北大理[1]・京大院工[2]・WPI-ICReDD[3]）○増田侑亮[1]・池下大智[2]・東田皓介[3]・吉田真樹[1]・石田直樹[2]・村上正浩[2]・澤村正也[1,3]

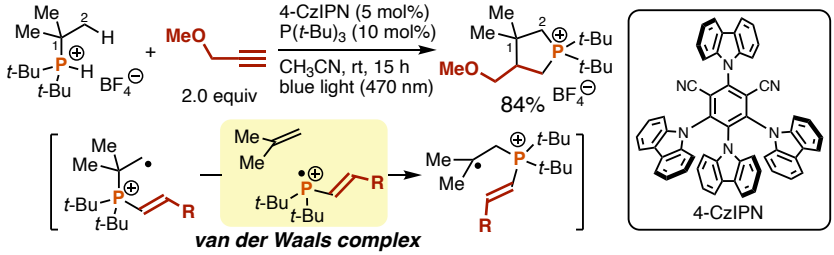
Photocatalytic 1,2-Phosphorus-Migrative [3+2] Cycloaddition of Tri(*t*-butyl)phosphine with Alkynes ([1]*Hokkaido University,* [2]*Kyoto University,* [3]*WPI-ICReDD*) ○ Yusuke Masuda,[1] Daichi Ikeshita,[2] Kosuke Higashida,[3] Masaki Yoshida,[1] Naoki Ishida,[2] Masahiro Murakami,[2] Masaya Sawamura[1,3]

Tri(*tert*-butyl)phosphine and terminal alkynes undergo 1,2-phosphorus-migrative [3+2] cycloaddition under photocatalytic conditions. The reaction exhibits broad functional group tolerance and affords substituted cyclic phosphonium salts, which are amenable to further derivatization by Wittig olefination. Experimental and theoretical studies suggest that the 1,2-phosphorus migration of a β-phosphonioalkyl radical proceeds through a phosphine radical cation–alkene van der Waals complex as a pseudointermediate.

Keywords : 1,2-migration, phosphonium salt, alkyne, cycloaddition, photoredox catalyst

アルキルラジカルはβ位原子の1,2-転位によって熱力学的により安定なアルキルラジカルを生成することが知られている[1)]。アリール基やカルボニル基といった炭素原子のラジカル1,2-転位反応が広く研究されている一方で、ヘテロ原子の転位反応については報告例が限られている。中でもリン原子のラジカル1,2-転位反応はこれまでに報告されていない。

本研究では、トリ（*t*-ブチル）ホスホニウムテトラフルオロボレート、トリ（*t*-ブチル）ホスフィン、および末端アルキンの混合物に対して光酸化還元触媒(4-CzIPN)の存在下可視光を照射することで、リン原子の1,2-転位を伴う[3+2]付加環化反応が進行し、５員環ホスホニウム塩が得られることを見出した[2)]。実験と計算による反応機構解析の結果、β−ホスホニオアルキルラジカルの1,2-リン原子転位は、ホスフィンラジカルカチオンとアルケンのファンデルワールス錯体を経由して進行することが示唆された。



1) For a selected review, see: X. Wu, Z. Ma, T. Feng, C. Zhu, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 11577.
2) Y. Masuda, D. Ikeshita, K. Higashida, M. Yoshida, N. Ishida, M. Murakami, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 19060.

© The Chemical Society of Japan