

Pd 触媒を用いた安定ジホスフィンのリン-リン結合直接活性化による末端アルキンへのリン官能基の位置・立体選択的導入

(山梨大院総研¹) ○ 可児 玲大¹・山本 結生¹

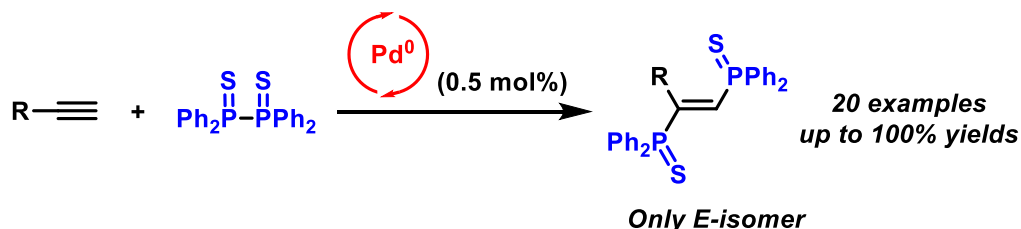
Pd-Catalyzed Regio- and Stereoselective Bisphosphination of Terminal Alkynes via Direct Activation of P-P Bond of Stable Diphosphines (¹*Graduate Faculty of Interdisciplinary Research, University of Yamanashi*) ○ Reiya Kani,¹ Yuki Yamamoto¹

Regio- and stereoselective bisphosphination of carbon-carbon unsaturated compounds are essential transformations for the synthesis of functional phosphorus ligands. However, most of these reactions are stepwise and use excessive amounts of air- and moisture-sensitive phosphorus sources. In this study, we have found for the first time that the regio- and stereoselective bisphosphination of terminal alkynes proceeds dramatically via Pd-catalyzed direct activation of the P-P bond of the air- and moisture-stable diphosphine, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{-P}(\text{S})\text{Ph}_2$, with excellent atom-economy.

Keywords: *Diphosphines, Transition-metal-catalyst, Regio- and stereoselective reactions*

炭素-炭素不飽和結合化合物への複数のリン官能基の位置・立体選択的導入反応は、機能性リン配位子合成に必要な変換である。一方、その多くは空気や湿気に不安定な過剰量のリン源を使用した段階的反応であるため、安定なリン源を用いて高原子効率的にリン官能基導入を達成可能な遷移金属触媒反応の開発が求められている¹⁾。

当研究グループではこれまでにリン-リン単結合を有するジホスフィン遷移金属触媒により活性化することで、末端アルキンに対するリン官能基導入法の開発を進めてきた²⁾。本研究では、空気や湿気に安定で取り扱いが容易な $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{-P}(\text{S})\text{Ph}_2$ のリン-リン結合を Pd 触媒によって直接活性化することで、多彩な末端アルキンに対して複数のリン官能基の位置・立体選択的導入が極めて円滑に進行することを初めて見出した。発表では、反応条件や基質適用範囲の検討結果および反応経路に関する洞察について述べる。



- (a) M. Arisawa, M. Yamaguchi, *et al. Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 5211. (b) H. Yorimitsu, K. Oshima, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4099. (b) K. Hirano, M. Miura, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 13558.
- (a) A. Ogawa, *et al. Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 6637. (b) A. Ogawa, *et al. J. Org. Chem.* **2008**, 73, 7928. (c) Y. Yamamoto, A. Ogawa, *et al. Organometallics* **2023**, 42, 2590.