

ビス（ジフェニルホスフィノ）メタンとアルキンとの光触媒付加環化反応による環状ジホスホニウムモノイリドの合成

(北大理¹・WPI-ICReDD²) ○増田侑亮¹・劉小武¹・澤村正也^{1,2}

Photocatalytic Cycloaddition of Bis(diphenylphosphino)methane to Alkynes for Synthesis of Cyclic Diphosphonium Mono ylides (¹Hokkaido University, ²WPI-ICReDD) ○ Yusuke Masuda,¹ Xiaowu Liu,¹ Masaya Sawamura^{1,2}

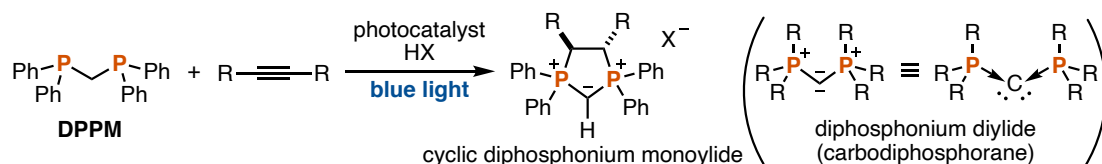
Diphosphonium mono ylides, compounds having two phosphonio groups attached to a negatively charged carbon center, serve as synthetic precursors to diphosphonium diylides (carbodiphosphoranes), which are regarded as *P,P*-coordinated atomic carbon species.^[1] Cyclic diphosphonium mono ylides are also of interest due to their unique chemical properties, however, synthetic methods are currently limited to the reaction of bisphosphine compounds with dihaloalkanes, resulting in a lack of structural diversity.^[2]

We report that bis(diphenylphosphino)methane (DPPM) and alkynes undergo formal [3+2] cycloaddition to produce cyclic diphosphonium mono ylides under photocatalytic reaction conditions in the presence of a proton source. The chemical structure of the product was confirmed by X-ray diffraction analysis. The cyclic phosphonium ylides can be converted into the corresponding bis(diphenylphosphino)ethanes by treatment with water.

Keywords : DPPM, alkyne, photoredox catalyst, phosphonium, ylide

アニオン性炭素原子に2つのホスホニオ基が置換したジホスホニウムモノイリドは、*P,P*-配位型原子状炭素と見なすことができるジホスホニウムジイリド（カルボジホスホラン）の合成前駆体である^[1]。環状のジホスホニウムモノイリドについてもその化学的性質に興味を持たれるが、合成法はビスホスフィン化合物とジハロアルカンとの反応に限定されており、合成可能な分子の多様性に乏しいのが現状である^[2]。

本研究では、入手容易なビス（ジフェニルホスフィノ）メタン（DPPM）とアルキンの混合物に対して、光酸化還元触媒およびプロトン源の存在下で青色可視光を照射することで、環状ジホスホニウムモノイリドが合成できることを見出した。2つの sp^3 -炭素上置換基（R）のトランス配置は単結晶X線構造解析により確認した。さらに、得られた環状ジホスホニウムモノイリドを水で処理することで開環させ、ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン誘導体へと変換することができた。



[1] Tonner, R.; Öxler, F.; Neumüller, B.; Petz, W.; Frenking, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038.

[2] (a) Schmidbaur, H.; Costa, T.; Milewski-Mahrla, B.; Schubert, U. Ring-Strained Carbodiphosphoranes. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 555. (b) Aversa-Fleener, C. R.; Chang, D. K.; Liberman-Martin, A. L. *Organometallics* **2021**, *40*, 4050.