

立体混雑したトリアリールホスフィンと過酸化物との反応

(東北大院理¹) ○佐々木 茂¹・豊田 耕三¹

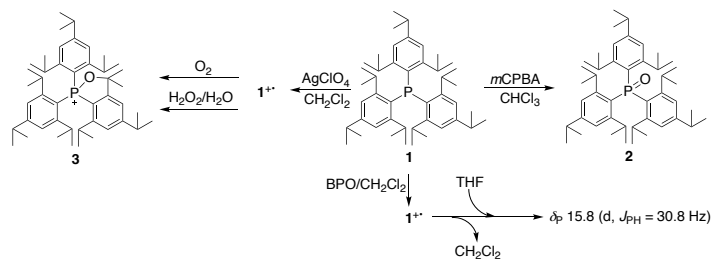
Reaction of sterically crowded triarylphosphines with peroxides (¹Graduate School of Science, Tohoku University) ○Shigeru Sasaki,¹ Kozo Toyota¹

Reaction of tris(2,4,6-triisopropylphenyl)phosphine (**1**) with *m*CPBA initially exhibits purple color suggesting formation of the radical cation and affords the corresponding phosphine oxide **2** as a main product. Phosphine **1** was allowed to react with benzoyl peroxide in dichloromethane to give a reddish purple solution assignable to the radical cation **1**^{•+}, and evaporation of the solvent followed by addition of tetrahydrofuran gave a product presumably formed by intramolecular cyclization with an *ortho* isopropyl group.

Keywords : Triarylphosphine; Oxidation; Radical Cation; Peroxide

立体混雑したトリアリールホスフィンとは、3つの嵩高い置換基の導入によりリン原子周辺の平面性が向上し非共有電子対の *p* 性が高くなることや嵩高い置換基による立体保護効果により低電位で可逆に安定なラジカルカチオンへと酸化される¹。代表的な立体混雑したトリアリールホスフィンであるトリス(2,4,6-トリイソプロピルフェニル)ホスフィン(**1**)は *m*CPBA との反応では対応するホスフィンオキシド **2** を与えるが、反応の初期段階ではラジカルカチオン由来と考えられる呈色が観測されホスフィンオキシドの生成機構に興味を持たれる²。一方、**1** のラジカルカチオンは酸素と速やかに反応し分子内環化したホスホニウム塩 **3** を与える²。そこで **1** の酸化反応機構の解明やその誘導体合成を目的として、**1** やそのラジカルカチオン **1**^{•+}と各種過酸化物との反応について検討を行った。

ホスフィン **1** のラジカルカチオンからホスフィンオキシド **2** への変換を期待して系中で発生させた **1**^{•+}に *m*CPBA を加えたが変化は見られなかった。一方 **1**^{•+}に過酸化水素水を加えると速やかに脱色しホスホニウム塩 **3** が主生成物として得られホスフィンオキシド **2** は微量の生成に留まった。一方 **1** と過酸化ベンゾイルとをジクロロメタン中反応させたところホスフィンのラジカルカチオン生成を示唆する赤紫色溶液が得られ、更にジクロロメタンを留去しテトラヒドロフランを加えたところ各種 NMR からオルト位のイソプロピル基と分子内環化をしたと考えられる **3** とは異なる生成物が得られた。



1) S. Sasaki, K. Sutoh, F. Murakami, M. Yoshifuji, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14830.

2) S. Sasaki, K. Sutoh, Y. Shimizu, K. Kato, M. Yoshifuji, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 322.