

塩化チタンを使った C(sp³)-P 結合の切断反応によるジホスフィンの生成

(長岡技科大院工) ○西口 未玖・戸田 智之・竹中 克彦

Formation of diphosphine by C(sp³)-P bond cleavage reaction using titanium chloride (Nagaoka University of Technology) ○Miku Nishiguchi, Tomoyuki Toda, Katsuhiko Takenaka

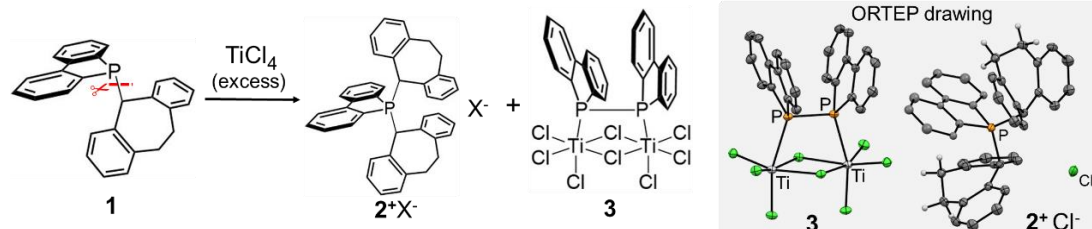
Cleavage of carbon-phosphorus bonds, such a reaction observed in the Wittig reaction, is an important reaction in organic synthesis. However, most of them are C(sp²)-P bond cleavages, and few examples of C(sp³)-P bond cleavages are reported. In this presentation, we report the cleavage of the C(sp³)-P bond of compound **1** and formation of phosphonium salt accompanied with diphosphine by titanium(IV) chloride.

Phosphorus compound **1** reacted with titanium(IV) chloride to produce a phosphonium salt [**2**⁺X⁻]. The ³¹P NMR chemical shift (δ_P = 34) of the salt produced [**2**⁺X⁻] agreed well with that of the separately synthesized phosphonium chloride [**2**⁺Cl⁻]. The crystals deposited from the reaction solution were analyzed by single crystal X-ray structure analysis. It was confirmed that a titanium dinuclear complex **3** of diphosphine in which two phosphorus atoms were coordinated to two titanium were produced. The above-mentioned results indicated that the cleavage reaction of the C(sp³)-P bond in **1** by titanium chloride proceeded. Considering the cleavage reaction of **1** with metal compounds other than titanium(IV) chloride, it was concluded that this reaction was initiated by a single-electron oxidation of **1** with titanium(IV) chloride to generate phosphine radical cation.

Keywords: Phosphorus compound; Titanium; Phosphonium salt; Diphosphine; cleavage reaction

Wittig 反応において見られるような炭素-リン結合の切断は、有機合成において重要であり、最近では金属錯体による炭素-リン結合の切断が報告されている¹⁾。しかし、これらはいずれも C(sp²)-P 結合の切断であり、C(sp³)-P 結合の切断例は非常に少ない。本発表では、リン化合物 **1** と塩化チタン(IV)との反応を行ったところ、C(sp³)-P 結合の切断反応が起こり、ホスホニウム塩とジホスフィンが生成することを見出したので報告する。

リン化合物 **1** と塩化チタン(IV)を反応させたところ、³¹P NMR からはホスホニウム塩 [**2**⁺X⁻] が生成していることを確認した。生成したホスホニウム塩 [**2**⁺X⁻] のシグナル (δ_P = 34) は、別途合成したホスホニウム塩 [**2**⁺Cl⁻] のシグナル (δ_P = 34) と一致した。また、反応溶液から析出した結晶について単結晶 X 線構造解析を行ったところ、リンがチタンに配位したジホスフィンのチタン二核錯体 **3** が生成していることが明らかとなった。塩化チタン(IV)以外の金属化合物との反応も行い、反応メカニズムを検討したところ、本反応では一電子酸化を伴うラジカルカチオン種の発生に続き C(sp³)-P 結合切断が起こっていると考えられる。



1). L.Wang, *et al.*, *Chem. Asian. J.*, **13**, 2164-2173(2018)