

2,6-ビス(ジアリールメチル)-4-メチルフェニル基を有するジクロロホスフィンの合成

(学習院大理) ○平野 碧・諸藤 達也・狩野 直和

Synthesis of dichlorophosphines bearing 2,6-bis(diarylmethyl)-4-methylphenyl group (*Fac. Sci., Gakushuin Univ.*) ○Aoi Hirano, Tatsuya Morofuji, Naokazu Kano

Multiple bond compounds of heavy main group elements are generally highly reactive and unstable. Such compounds are stabilized by kinetic stabilization using bulky steric protection groups. A variety of steric protection groups have been used to stabilize multiple bond compounds. We use novel steric protection groups, which cover the central atom, bearing diarylmethyl groups at the 2,6-positions of the benzene ring. Aryl iodides and dichlorophosphines bearing these groups were synthesized. DFT calculations of the aryl bromides revealed that the bromine atom was effectively surrounded by the group. The aryl dichlorophosphine was reduced to synthesize diphosphene. The stability of the diphosphene was evaluated.

Keywords : Steric Protection Groups; Dichlorophosphine; Kinetic Stabilization

高周期典型元素からなる多重結合化合物は、一般的に高反応性かつ不安定であるため、その合成には速度論的安定化の手法が用いられている。これまでに様々な立体保護基が開発され、多重結合化合物の安定化に利用されてきた。一方、ベンゼン環の2,6位にジアリールメチル基を有することで中心原子の周辺部位に空間的な広がりを持つ置換基が、NHC やアミド配位子の部分構造として使用されている。本研究では、この置換基を立体保護基としてリン化合物の速度論的安定化に利用した。

ベンゼン環の2,6位にジフェニルメチル基およびビス(*o*-トリルメチル)基を有するアリールヨード **1a,b** からアリールジクロロホスフィン **2a,b** を合成した。アリールブロミドの DFT 計算をおこない、% V_{bur} が十分に大きな値であることと、臭素原子の近傍が効果的に覆われていることから、優れた立体保護効果が期待された。次に、アリールジクロロホスフィン **2a** を、ナトリウムナフタレニドで還元した。生成物の ^{31}P NMR において、低磁場側にシグナルが観測され、ジホスフェン **3a** の生成が確認できた。ジホスフェンの重ベンゼン溶液を空气中で一晩放置してもシグナルは消失せず、その安定性を確認できた。このように、この置換基が立体保護基として有効であることを明らかにできた。

