

## チオホスホリルラジカルおよび関連するリン中心ラジカルの合成研究

(東北大院理<sup>1)</sup>) ○吉田 有佑<sup>1</sup>・石田 真太郎<sup>1</sup>・岩本 武明<sup>1</sup>

Synthetic Study on Thiophosphoryl and Related Phosphorus-centered Radicals (<sup>1</sup>*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Yusuke Yoshida,<sup>1</sup> Shintaro Ishida,<sup>1</sup> Takeaki Iwamoto<sup>1</sup>

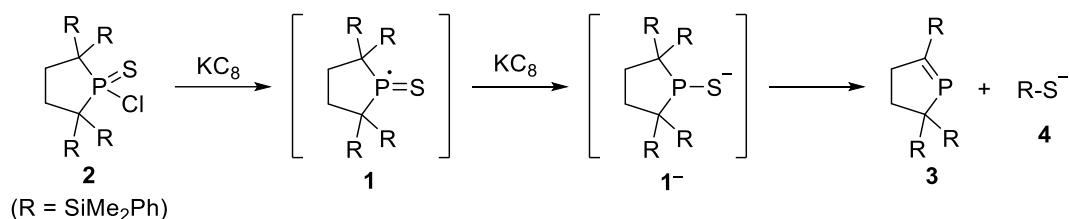
Thiophosphoryl radicals, phosphorus-centered radicals derived from secondary phosphine sulfides, are known as important reactive intermediates in various reactions of secondary phosphine sulfides.<sup>1</sup> However, spectroscopic observation of thiophosphoryl radicals in a condensed phase has not been reported and the nature of thiophosphoryl radicals remains elusive. Herein, we report a synthetic study on a kinetically-stabilized thiophosphoryl radical having bulky substituents. Reaction of **2** with KC<sub>8</sub> (1.0 equiv.) afforded phosphalkene **3** and silyl thiolate **4** (Scheme 1). In this reaction, a half equivalent of **2** remained. These results suggested desired radical **1** would be formed as an intermediate.

**Keywords** : Phosphorus, Radical, Sulfur

チオホスホリルラジカルは第二級ホスフィンスルフィド類から誘導されるリン中心ラジカルであり、アルケンやアルキンへの付加反応など様々なリン化合物の反応に関わる中間体である。しかし、このラジカル種の溶液中における分光学的観測は報告されておらず、その性質は未解明な部分が多い。本研究ではかさ高い置換基による立体保護により安定化されたチオホスホリルラジカル **1** の合成を試みた。

クロロホスフィンスルフィド **2** の一電子還元による **1** の合成を検討した (Scheme 1)。**2** に対して一当量の KC<sub>8</sub> を THF 中で作用させたところ、**1** は観測されず、ホスファアルケン **3** および未反応の **2** がそれぞれ 37% および 54% の NMR 収率で観測された。また、シリルチオラート **4** の生成も捕捉反応により確認された。これらの結果から、**2** の一電子還元により目的化合物 **1** が生成するものの、**1** は速やかに還元されて **1**<sup>-</sup> が生じ、続く **4** の脱離により化合物 **3** が生じたと考えられる。

**Scheme 1**



1) D. Leca, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 858.