

4P018

マルチ化された 1,3-ジホスファシクロブタン-2,4-ジイルの構造と物性

(東北大院理¹, アラバマ大²) ○三浦穰史¹, 森田昇¹, 吉藤正明², 伊藤繁和¹

【序】我々は、かさ高いアリール置換基で速度論的に安定化された炭素・リン三重結合を含む化合物（ホスファアルキン）**1**の反応化学を利用することにより、4員環アニオン**2**を経由して、特異な一重項ビラジカルとしての性質を有する1,3-ジホスファシクロブタン-2,4-ジイル**3**の汎用的合成法を確立している（Figure 1）^[1-5]。このビラジカル型化合物**3**の多くは、かさ高い置換基とリン原子の効果が巧妙に組み合っているために、室温・空気中でも取り扱いが可能である程の高い安定性を示す。この**3**の物性に関連する知見として我々は、電子供与体としての性質を電気化学測定によって見いだしており^[1,4]、さらに一電子酸化によるカチオンラジカル種への誘導を報告している^[6]。本発表では、ビラジカル型環状分子構造を分子内に複数個有する化合物の合成と、得られた「マルチビラジカル」の構造と物性に関する知見を述べる。

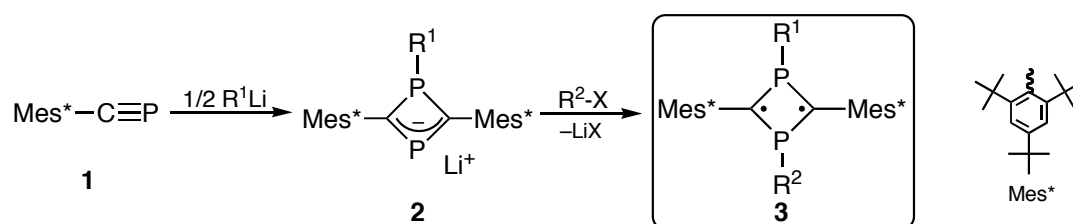


Figure 1. Preparation of 1,3-diphosphacyclobutane-2,4-diyls.

【結果と考察】Figure 1において、*t*-ブチルリチウムを求核試薬として用いて**1**から環状アニオン**2** (R = *t*-Bu) を調製し、これに α,α -ジブromo-*m*-キシレンを求電子試薬として作用させることによって、分子内に4員環ビラジカル構造を2つ含む化合物**4**を得た。同様に、1,3,5-トリス(ブロモメチル)ベンゼンを求電子試薬として用い、反応条件を工夫することによって、分子内に4員環ビラジカル構造を3つ含む化合物**5**を合成することに成功した（Figure 2）。

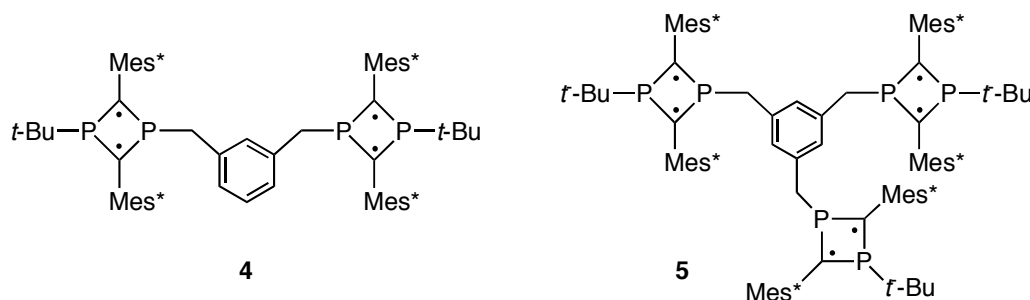


Figure 2. Formulas of “Multi-Biradicals”.

合成したマルチビラジカル **4**, **5** はいずれも室温・空気中で高い安定性を示す濃青色固体で、塩化メチレン、トルエン、ヘキサン等の有機溶媒に可溶である。X線構造解析に適した単結晶の作成は難航したが、最近、**4** を塩化メチレンから再結晶させることによって構造解析可能な結晶を得ることに成功し、現在構造解析を進めている。なお、マルチビラジカルのX線構造解析に先立って、既に構造解析を完了している **3** ($R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$) のデータ^[3]をもとに作成したマルチビラジカルのモデル分子構造を用いて検討を行ったところ、**4** については、ベンゼン環平面に対して4員環ビラジカル部位が上下に配置された、立体反発を軽減するようなコンホメーションが安定であること等が予想された。

化合物 **4**, **5** の他にもマルチビラジカルの合成を試みている。環状アニオン **2** に α,α -ジブromo-*p*-キシレンを反応させたところ、期待した構造の生成物が質量分析によって同定されたものの、殆どの溶媒に極めて難溶で、通常のスペクトル測定等は困難であった。一方、**2** と α,α -ジブromo-*o*-キシレンの反応では、過度の立体障害のために、同一分子内に2つのビラジカルユニットを導入することが不可能であった。

今回得られたマルチビラジカル **4**, **5** の構造は、明確にビラジカル部位が共役するような要素を含んでいない。実際、**4** と **5** の紫外可視吸収スペクトルを測定すると、ビラジカル構造が分子内に1つである **3** とほぼ同じ波長域に吸収極大を示した。これに対して、**4** と **5** の酸化還元電位をボルタンメトリー法によって測定したところ、ビラジカル構造の個数に対応するような分裂した酸化電位が観測された (Figure 3)。詳細については現在検討中であるが、ビラジカル部位間の空間的な相互作用の可能性が考えられる。

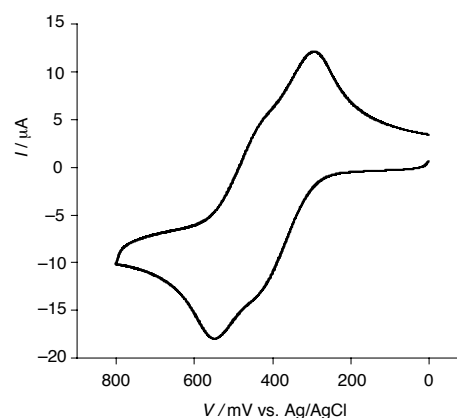


Figure 3. Cyclic voltammogram of **4**.

[文献]

- [1] H. Sugiyama, S. Ito, M. Yoshifuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3802.
- [2] H. Sugiyama, S. Ito, M. Yoshifuji, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2700.
- [3] M. Yoshifuji, H. Sugiyama, S. Ito, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2515.
- [4] S. Ito, M. Kikuchi, H. Sugiyama, M. Yoshifuji, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2761.
- [5] S. Ito, M. Kikuchi, M. Yoshifuji, A. J. Arduengo, T. A. Konovalova, L. D. Kispert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4341.
- [6] M. Yoshifuji, A. J. Arduengo, T. A. Konovalova, L. D. Kispert, M. Kikuchi, S. Ito, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 1136.