

1, 2-ジアリールエタンをリンカーとするビス(ジホスフェン)の合成と錯形成

(阪公大院理¹⁾) ○飯阪 智也¹・津留崎 陽大¹・神川 憲¹

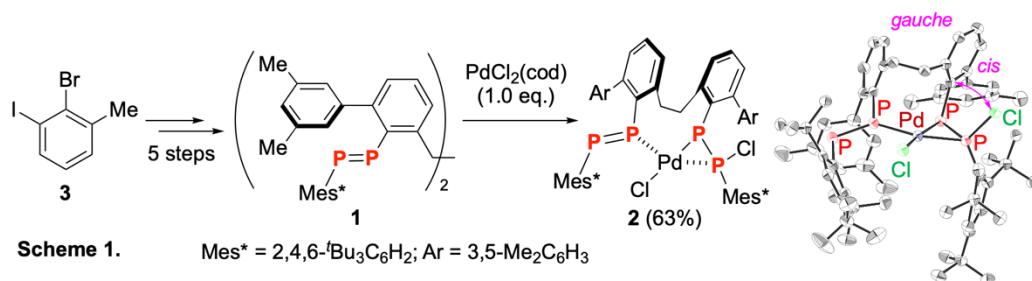
Synthesis and Complexation of Bis(diphosphene)s with 1,2-Diarylethane as a Linker
(¹Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University) ○Tomoya Iisaka,¹ Akihiro Tsurusaki,¹ Ken Kamikawa¹

The reaction of bis(diphosphene) **1** bearing two 3',5'-dimethyl-1,1'-biphenyl groups connected by an ethylene tether with PdCl₂(cod) provided η^1 -diphosphene/ η^2 -phosphanylphosphido palladium(II) complex **2** in 63% yield as an orange solid via a chlorine migration from palladium to phosphorus (Scheme 1). X-ray crystallographic analysis of **2** revealed that one of chlorine atoms located at a phosphorus atom with the Mes* group and showed in a *cis* relationship with the biphenyl group. Furthermore, two benzene rings with a phosphorus atom were in *gauche* conformation around the ethylene tether.

Keywords : Diphosphene; Bidentate Ligand; Complexation Reaction; Ethylene Linker;

我々はエチレン架橋ビス(ビナフチルジホスフェン)と PdCl₂(cod)との反応により、パラジウム上の塩素がリンへの転位を伴って η^1 -ジホスフェン/ η^2 -ホスファニルホスフィド錯体 **A** が生じることを報告した¹⁾。しかしながら、このパラジウム(II)錯体 **A** は NMR, MS などのスペクトルと理論計算によって同定したためその構造は明確ではなかった。本研究では、2,2'-ビナフチル基をよりシンブルな 3',5'-ジメチル-1,1'-ビフェニル基に変更したビス(ジホスフェン)**1** を用いて同様のパラジウム(II)錯体 **2** の合成を行った。

ビス(ジホスフェン)**1** は、化合物 **3** から 5 段階で合成した(Scheme 1)。ビス(ジホスフェン)**1** と PdCl₂(cod)との反応を行ったところ、錯体 **A** と類似した ³¹P NMR 化学シフト値を有するパラジウム(II)錯体 **2** を 63% の収率で橙色固体として得た。X 線結晶構造解析の結果、塩素原子は Mes* 基上のリン原子へと転位し、ビフェニル基と *cis* の関係にあった。また、リン原子を有する二つのベンゼン環はエチレン部位に対して *gauche* 配座を取っていた。本発表では、錯体 **2** の合成と構造の詳細、ジホスフェン **1** を用いた他の錯形成反応についても述べる予定である。



1) R. Ura, A. Tsurusaki, K. Kamikawa, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 2943-2952.