

ビス(メチレン)- λ^5 -ホスファンアニオンの合成・構造および反応性

(筑波大理工¹・立教大理²・筑波大数理物質・TREMS³)

○野元 彬弘¹・菅又 功^{2#}・笹森 貴裕³

Synthesis, Structure, and reactivity of bis(methylene)- λ^5 -phosphane anions

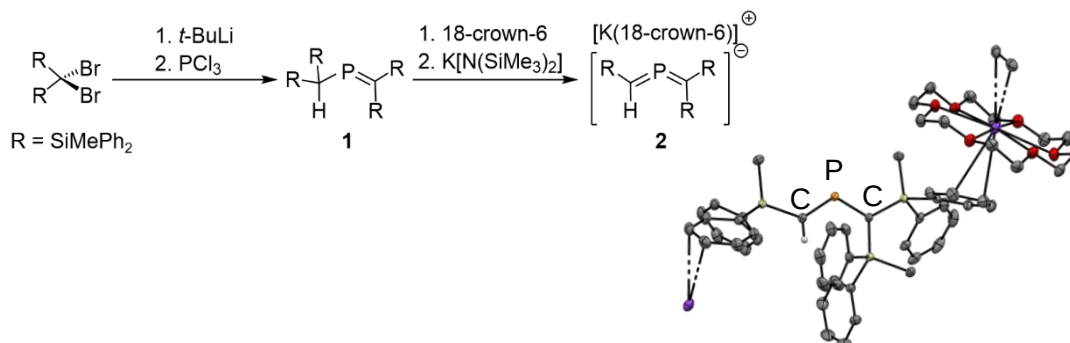
(¹Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba, ²Department of Chemistry, College of Science, Rikkyo University, ³Institute of Pure and Applied Sciences, and TREMS, University of Tsukuba) ○Akihiro Nomoto,¹ Koh Sugamata,^{2#} Takahiro Sasamori³

(# present address, Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba)

2-Heteraallenes, in which the central carbon atom of an allene is replaced with a heavier main group element, are known to have unique structures and properties that differ from those of allenes. The bis(methylene)- λ^5 -phosphane anion, an anionic phosphorus-centered allene-type molecule is isoelectronic with bis(methylene)- λ^4 -sulfane, which have been recently isolated. Here, we report the synthesis and structure of the first stable bis(methylene)- λ^5 -phosphane anion by utilization of bis(silyl)carbenoid. The reactivity of the bis(methylene)- λ^5 -phosphane anion will be also discussed.

Keywords : 2-heteraallene; phosphorous; silyl group; double bond; reactivity

アレンの中心炭素を高周期典型元素で置き換えた 2-ヘテラアレンは、炭素のアレンとは異なるユニークな構造や性質を持つことが知られている¹⁾。今回我々は、既に合成に成功している、硫黄を中心とする 2-ヘテラアレンである、ビス(メチレン)- λ^4 -スルファン²⁾と等電子構造体の化合物として、リンを中心とするアニオン性アレン型分子ビス(メチレン)- λ^5 -ホスファンアニオンの合成を検討した。かさ高いシリル基を有するカルベノイドと三塩化リンとの反応により対応するホスファアルケン **1** を合成・単離した。化合物 **1** に対し、18-crown-6 存在下で $K[N(SiMe_3)_2]$ を作用させたところ、目的のビス(メチレン)- λ^5 -ホスファンアニオン **2** を黄色の固体として得ることに成功した³⁾。本発表では、その合成や構造、反応性について報告する。



1) K. Sugamata, T. Sasamori, *Dalton Trans.* **2023**, 52, 9882–9892.

2) K. Sugamata, D. Hashizume, Y. Suzuki, T. Sasamori, S. Ishii, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 6922–6926.

3) A. Nomoto, K. Sugamata, T. Sasamori, *Chem. Sci.* **2024**, 15, 20509–20514.