

P⁺-C 結合の双方向性イオン開裂における置換基効果およびホスホニウムフルオレセイン誘導体の合成

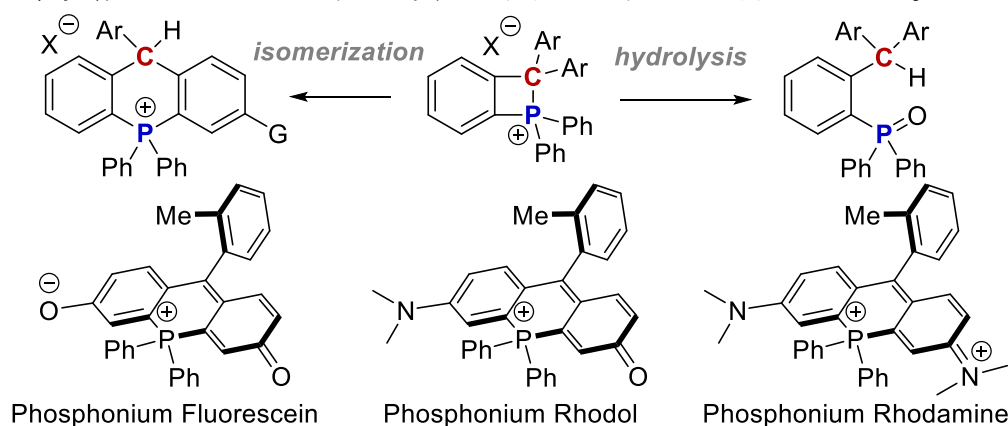
(名大 WPI-ITbM¹・名大院工²・北大触研³・) ○太田 匡人^{1,2}・神作 八起^{1,2}
浦口 大輔³・大井 貴史^{1,2}

The Substituent Effect on Ambivalent P⁺-C Bond Cleavage and Synthesis of Phosphonium-Fluorescein Derivatives (¹WPI-ITbM, Nagoya Univ. ²Grad. Sch. of Eng., Nagoya Univ. ³Institute for Catalysis, Hokkaido Univ.,) ○Masato Ota,^{1,2} Yaoki Kansaku,^{1,2} Daisuke Uraguchi,³ Takashi Ooi^{1,2}

Cleavage of chemical bond between two elements is one of the most fundamental processes in organic transformations. We were interested in the ambivalent nature of P⁺-C bond toward the bond cleavage reaction and hence evaluated the effect of benzylic substituents on the reactivity using a benzophosphetanium ion, which exhibits extremely high reactivity in the carbocationic and carbanionic bond cleavage owing to its strained structure. In addition, we succeeded in applying the isomerization reaction of the benzophosphetanium ion via a carbocationic intermediate to the synthesis of phosphonium-fluorescein, phosphonium-rhodol, and phosphonium-rhodamine derivatives, which have unique properties as near-infrared fluorescent organic dyes.

Keywords : phosphetanium ion, bond cleavage, phosphonium-fluorescein, near-infrared dyes

化学結合の開裂は、有機合成反応における重要な反応過程のひとつである。本研究では、双方向性の結合開裂のいずれに対しても環ひずみに基づく高い反応性を備えたベンゾホスフェタニウムイオン¹⁾を取り上げ、ベンジル炭素上の置換基が P⁺-C 結合開裂の反応速度に及ぼす影響を調べた。さらに、カルボカチオン生成を伴うベンゾホスフェタニウムの異性化反応を利用し、分子内イオン対構造をもつ有機色素であるホスホニウムフルオレセインに加え、カチオン性のホスホニウムロドール、ジカチオン性のホスホニウムローダミンの合成に成功した。また、これらが近赤外蛍光色素として働き、既存のキサンテン色素とは異なる物性を示すことを明らかにした。



1) K. Chansaenpak, M. Yang, F. P. Gabbaï, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2017**, 375, 20170007.