

特異な構造をもつ有機分子の電子的性質

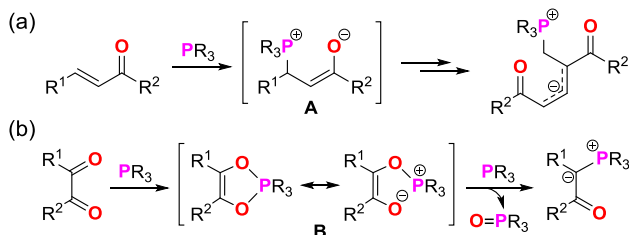
Electronic Properties of Organic Molecules with Novel Structure

京都大学化学研究所 物質創製化学研究系 構造有機化学領域 村田 靖次郎

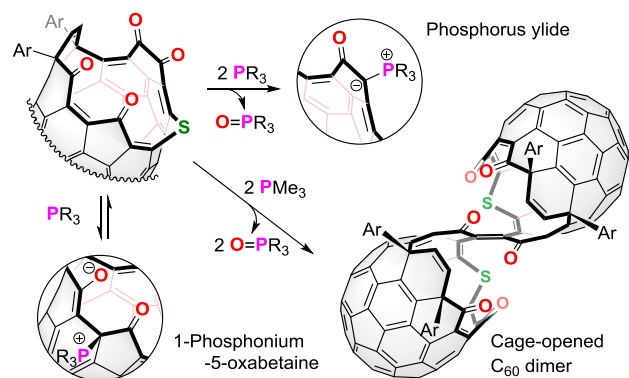
研究成果概要

ホスフィン是一般式  $\text{PR}_3$  で表される化合物であり、同族元素誘導体であるアミンと同様に求核性をもつ一方で、優れた脱離能を示すことから、炭素-炭素結合形成や環化反応の触媒として1990年以降盛んに研究されてきた。これらの反応では、 $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル部位への phospho-Michael 付加反応を起点とし、対応するホスホニウムベタイン体が生成すると考えられているが、その Michael 付加体 **A** の単離に成功した例は2010年の1例のみに限られており、反応機構解析についても大きく立ち遅れている(右図)。また、1960年代から、ホスフィンと1,2-ジカルボニル化合物との反応により、Kukhtin-Ramirez 付加体 **B** を経由して、リンイリド体が生成することが知られているが、提案されている反応機構には議論の余地がある。

Previous work:



This work:



本研究では、 $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニルおよび1,2-ジカルボニルの両方の構造特性をもつ開口フラーレン  $\text{C}_{60}$  誘導体に着目した。 $\text{C}_{60}$  は電子受容性骨格であり、開口部上のオレフィンやカルボニル基はホスフィンに対して反応活性であると期待され、ベタイン体やリンイリド体の構造特性や反応機構を解明する上で理想的なモデル分子系であると考えた。そこで、開口  $\text{C}_{60}$  誘導体を用いて、ホスフィンとの一連の反応について検討した。その結果、phospho-Michael 付加体が速度論支配の生成物として、リンイリド体が熱力学支配の生成物として得られ、後者はカルベン中間体を経由して生成したわけではなく、ベタイン体を鍵中間体とし、 $\text{S}_{\text{N}}2$  機構により生成したことが示された<sup>1</sup>。

発表論文(謝辞なし)

1. Hashikawa, Y.; Okamoto, S.; Murata, Y. *Commun. Chem.* **2020**, *3*, 90.