

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K15097

研究課題名(和文) 超原子価ハロゲンおよびキセノン化合物による超活性種の発生とその性質の解明

研究課題名(英文) Generation and characterization of highly active intermediates by hypervalent halogen and xenon compounds

研究代表者

宮本 和範 (Miyamoto, Kazunori)

東京大学・大学院薬学系研究科(薬学部)・講師

研究者番号：40403696

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、従来発生させることが困難だった様々な超活性種を、穏和な条件下フラスコ内で発生させることに成功した。具体的には、二原子炭素や*m*-ベンザイン、ヒストリフリルカルベンが発生していることを様々な手法によって明らかにし、その物理・化学的性質を解明してきた。さらに、それらの反応性が合成化学的に有用であることも見出した。これらの発生の推進力は、いずれも超原子価ハロゲンあるいはキセノン超脱離基の脱離能である。

研究成果の概要(英文)：We successfully generated several super-reactive intermediates such as diatomic carbon, meta-benzene, bis(triflyl)carbene under mild reaction conditions in a flask and discovered their unique physical/chemical characters. The vastly enhanced nucleofugality of hypervalent halogen and xenon leaving groups are responsible for the generation of highly reactive intermediates.

研究分野：有機典型元素化学

キーワード：超原子価 ヨウ素 臭素 二原子炭素 キセノン 脱離能

1. 研究開始当初の背景

高度に実験的手法が成熟した現在においても、理論的には存在が想定されても、実験化学的に極めて発生が難しい活性種は多数存在する。申請者は従来、超原子価ヨウ素および臭素化合物の脱離能を活用して、種々の不安定活性種を発生させることに成功してきた。

2. 研究の目的

今回、超原子価ハロゲン化合物やキセノン化合物の極めて高い脱離能を活用することにより、これまで発生が非常に困難とされてきた高反応性中間体の発生に挑戦する。具体的には、アセチレン末端 sp 混成軌道に発生するアルキニルカチオン ($RC\equiv C^+$) や二原子炭素 (C_2)、酸素原子上に二つの正電荷を持つオキソニウムジカチオンの発生を検討する。これらの活性種の性質を調べることは有機化学の反応機構に新しい1ページを追加し、その進展を強く促す契機を提供すると期待できる。

3. 研究の方法

種々の超原子価ハロゲン化合物を合成し、その熱的分解反応および光分解反応による活性種の発生反応を検討した。それらのうち、アルキニルカチオンでは、種々の三価のアルキニル臭素誘導体を用いた。二原子炭素発生では、 β -(トリアルキルシリル)アルキニルヨウ素、臭素誘導体を用いた。また、オキソニウムジカチオンでは、ジアゾニウム塩やキセノン誘導体の利用を検討した。さらに、一級ビニルカチオンやアリールカチオンの発生についても対応するビニル、アリール臭素および塩素誘導体を合成し広く検討した。

4. 研究成果

これまで発生が困難で、その性質を調べることが困難だった高活性中間体(アルキニルカチオン、二原子炭素、*m*-ベンザイン、オキソニウムジカチオンなど)の発生に挑戦し、複数の活性種の発生ならびに興味ある知見を得ることに成功した。具体的には、炭素活性種として長い間注目を集めていた、二原子炭素の発生反応に成功した。生成した基底状態の二原子炭素は、計算化学で予想された通り一重項ビラジカルとして振舞うことがわかった。また、発生方法が、超高温下での熱分解による方法に限られていた、*m*-ベンザインの発生も強く示唆する結果を得た。これらは、いずれもケイ素置換基やホウ素置換基を有する三価の超原子価ハロゲン化合物を用いた戦略により実現に成功した。一方、アルキニルカチオンや1級ビニルカチオンと類似の反応性を示す新規反応剤を開発することにも成功した。これらは、未知のカルボカチオンに挑む大きな進展であると考えられる。また、非常に求電子性の高いビス(トリフルリル)カルベンを穏和な

条件下に発生できる新規プロモニウムイリドの合成にも成功しており、その分解機構を詳細に解明しつつある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計13件)

1. One-pot Annulation for Biaryl-fused Monocarba-closo-dodecaborate via Aromatic B-H Bond Disconnection.
Gaku Akimoto, Mai Otsuka, Kazunori Miyamoto, Atsuya Muranaka, Daisuke Hashizume, Ryo Takita, Masanobu Uchiyama
Chem. Asian J. **13**, 913-917 (2018).
2. *N*-Alkynylpyridinium Salts: Highly Electrophilic Alkyne-Pyridine Conjugates as Precursors of Cationic Nitrogen-Embedded Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.
Naoyuki Toriumi, Norihito Asano, Kazunori Miyamoto, Atsuya Muranaka, Masanobu Uchiyama
3. "Dumbbell"- and "Clackers"-Shaped Dimeric Derivatives of Monocarba-closo-dodecaborate.
Yu Kitazawa, Mamoru Watanabe, Yui Masumoto, Mai Otsuka, Kazunori Miyamoto, Atsuya Muranaka, Daisuke Hashizume, Ryo Takita, Masanobu Uchiyama
Angew. Chem. Int. Ed. **57**, 1501-1504 (2018).
4. Mechanistic Study on Aryl Exchange Reaction of Diaryl- λ^3 -iodane with Aryl Iodide.
Yui Masumoto, Kazunori Miyamoto, Takuto Iuchi, Masahito Ochiai, Keiichi Hirano, Tatsuo Saito, Chao Wang, Masanobu Uchiyama
J. Org. Chem. **83**, 289-295 (2018).

5. Iodoarene-catalyzed Oxidative Transformations Using Molecular Oxygen.
Kazunori Miyamoto, Junpei Yamashita, Shodai Narita, Keiichi Hirano, Tatsuo Saito, Chao Wang, Masahito Ochiai, Masanobu Uchiyama
Chem. Commun. **53**, 9781-9784 (2017).
 6. One-step Conversion of Levulinic Acid to Succinic Acid Using I₂ / t-BuOK System: The Iodoform Reaction Revisited.
Ryosuke Kawasumi, Shodai Narita, Kazunori Miyamoto, Ken-ichi Tominaga, Ryo Takita, Masanobu Uchiyama
Sci. Rep. **7**, 17967 (2017).
 7. Transition Metal-Free trans-Selective Alkynylboration of Alkynes.
Marina Nogami, Keiichi Hirano, Misae Kanai, Chao Wang, Tatsuo Saito, Kazunori Miyamoto, Atsuya Muranaka, Masanobu Uchiyama
J. Am. Chem. Soc. **139**, 12358-12361 (2017).
 8. Stille Coupling via C–N Bond Cleavage.
D. Wang, M. Kawahata, Z. Yang, K. Miyamoto, S. Komagawa, K. Yamaguchi, C. Wang, M. Uchiyama
Nature Commun. **7**, 12937 (2016).
 9. Cross-Coupling of Organolithium with Ethers or Aryl Ammonium Salts by C–O or C–N Bond Cleavage.
Z. Yang, D. Wang, H. Ogawa, H. Minami, T. Ozaki, T. Saito, K. Miyamoto, C. Wang, M. Uchiyama
Chem. Eur. J. **22**, 15693-15699 (2016).
 10. Rhodium-catalyzed (Perfluoroalkyl)olefination of Acetanilides Leading to Perfluoroalkylated Aromatics.
K. Harada, N. Tezuka, K. Hirano, K. Miyamoto, T. Saito, M. Uchiyama
Chem. Pharm. Bull. **64**, 1442-1444 (2016).
 11. Direct Hydroxylation and Amination of Arenes via Deprotonative Cupration.
N. Tezuka, K. Shimojo, K. Hirano, S. Komagawa, K. Yoshida, C. Wang, K. Miyamoto, T. Saito, R. Takita, M. Uchiyama
J. Am. Chem. Soc. **138**, 9166 - 9171 (2016).
 12. Gold-Catalyzed Annulation of Alkyne Alcohols: Regioselective Construction of Functionalized 6,6- and 6,7-Bicyclic Ethers.
M. Kubota, T. Saito, K. Miyamoto, K. Hirano, C. Wang, M. Uchiyama
Chem. Pharm. Bull. **64**, 845-855 (2016).
 13. Mechanistic Studies on the Generation and Properties of Super-electrophilic Singlet Carbenes from Bis(perfluoroalkanesulfonyl)bromonium Ylides.
K. Miyamoto, S. Iwasaki, R. Doi, T. Ota, Y. Kawano, J. Yamashita, Y. Sakai, N. Tada, M. Ochiai, S. Hayashi, W. Nakanishi, M. Uchiyama
J. Org. Chem., **81**, 3188-3198 (2016).
- [学会発表](計10件)
1. Mechanistic Investigation on the Generation and Properties of Super-electrophilic Singlet Carbenes from Bis(perfluoroalkanesulfonyl)halonium Ylides.
K. Miyamoto, S. Iwasaki, R. Doi, T. Ota, Y. Kawano, N. Tada, M. Ochiai, S. Hayashi, W. Nakanishi, M. Uchiyama
- 5th International Conference of Hypervalent Iodine Chemistry(スイス)
2016年07月03日~06日

2 . 超原子価ジアリールプロマンを用いたアルキルトリフラートの新規合成法: ヨードアルカンの超原子価への活性化

川角亮介、宮本和範、増本優衣、内山真伸

第42回反応と合成の進歩シンポジウム (清水市) 2016年11月07日~08日

3 . 超原子価ジアリール- λ^3 -プロマンによる低反発性求核試剤の求電子的アリール化反応

宮本和範、川角亮介、増本優衣、山下泰生、中西和郎、林聡子、内山 真伸

第43回有機典型元素化学討論会 (仙台市) 2016年12月08日~10日

4 . 超原子価アルキニル- λ^3 -ヨーダンをを用いた二原子炭素の発生法の開発およびその化学的 性質の解明

成田将大、宮本和範、金井美沙衣、内山真伸

第43回有機典型元素化学討論会 (仙台市) 2016年12月08日

5 . 超原子価アルキニルヨーダンをを用いた二原子炭素発生法の開発とその性質の解明

成田将大、宮本和範、金井美沙衣、内山真伸

日本薬学会第137年会 (仙台市) 2017年03月24日~27日

6 . C-H Amination Reaction Using Hypervalent λ^3 -bromanes

Kazunori Miyamoto, Motomochi Saito, Shinichi Yamane, Tomomi Nakamura, Shunsuke Goda, Taiga Ota, Masahito Ochiai, Masanobu Uchiyama

HALCHEM VIII (犬山市) 2017年9月12日~15日

7 . 超原子価ヨウ素試薬を用いたシクロプロパンカルボン酸の脱炭酸的臭素化反応の開発

渡辺歩実、宮本和範、内山真伸

第44回有機典型元素化学討論会 (大岡山) 2017年12月07日~09日

8 . 超原子価ヨウ素を触媒として用いる酸化反応の開発

宮本和範、山下準平、成田将大、酒井裕太、落合正仁、内山真伸

第112回有機合成シンポジウム (西早稲田) 2017年12月06~07日

9 . ジアリールクロラン(III)の合成、構造とその反応

中島美涼、宮本和範、内山真伸

日本薬学会第138年会 (金沢市) 2018年03月25日~28日

10 . 三価の超原子価ヨウ素試薬を用いた脂肪族カルボン酸の脱炭酸-臭素化反応の開発

渡辺歩実、宮本和範、内山真伸

日本薬学会第138年会 (金沢市) 2018年03月25日~28日

{図書}(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮本 和範 (MIYAMOTO KAZUNORI)

東京大学大学院薬学系研究科 講師

研究者番号：40403696

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()