

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月17日現在

機関番号：16101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23790012

研究課題名（和文）三価の超原子価臭素ハイパー脱離基を活用したシクロペンテニルカチオン発生反応の開発

研究課題名（英文）Generation of cyclopentenyl cation using hyperleaving group: λ^3 -bromanyl group

研究代表者 宮本 和範 (MIYAMOTO KAZUNORI)

徳島大学・大学院ヘルスバイオサイエンス研究部・助教

研究者番号：40403696

研究成果の概要（和文）：カルボカチオンの基本的な一群であるビニルカチオンの中で、最後まで性質が明らかにされずに残されていた、「シクロペンテニルカチオン」を、三価の超原子価臭素化合物シクロペンテニルブロマンを活用することによって、発生させることができた。五員環ビニルカチオンの存在がはじめて証明された点、また、その反応性を詳細に解明することに成功したという点において、本研究は有機化学に重要な貢献をすることができたと考えられる。

研究成果の概要（英文）：We have succeeded in the generation and characterization of cyclopentenyl cation, which is hitherto unknown last one among the cyclic carbocation families. This methodology utilizes cyclopentenyl- λ^3 -bromane as the progenitor for cyclopentenyl cation, because of the vastly enhanced nucleofugality of hyperleaving group: λ^3 -bromanyl group.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：薬学・化学系薬学

キーワード：臭素、超原子価、ビニルカチオン、環状

1. 研究開始当初の背景

最近我々は、種々の三価の超原子価臭素化合物を合成することに成功しているが、これらを用いると、従来同族の三価のヨウ素化合物では全く進行しなかった反応が進行することが明らかになりつつある。三価の超原子価臭素置換基の極めて高い脱離能が、その推進力である。一方、環状ビニルカチオンの発生には長い歴史があるが、高いひずみを内包する5員環ビニルカチオン「シクロペンテニルカチオン」はこれまで全く発生例のない、性質の分かっていない最後のビニルカチオン

である。

2. 研究の目的

今回、三価の超原子価臭素脱離基を利用することにより、シクロペンテニルカチオンを発生させることを課題として設定した。さらにその性質について、精査する。

3. 研究の方法

三価の超原子価臭素脱離基を導入したシクロペンテニルブロマンを合成し、その加溶媒分解反応を行い、生成物解析、反応速度測定、同位体標識実験等により結果を評価する。

4. 研究成果

シクロペンテニルカチオンを発生させることに成功し、Angew. Chem. 誌にその成果が掲載された。

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 9 件)

1. K. Miyamoto, Y. Sakai, S. Goda, M. Ochiai

A catalytic version of hypervalent aryl- λ^3 -iodane-induced Hofmann rearrangement of primary carboxamides: iodobenzene as an organocatalyst and m-chloroperbenzoic acid as a terminal oxidant

Chem. Commun., 2012, 48, 982

DOI: 10.1039/C2CC16360H

査読あり

2. M. Ochiai, S. Yamane, M. M. Hoque, M. Saito, K. Miyamoto Metal-free \cdot -CH amination of ethers with hypervalent sulfonylimino- λ^3 -bromane that acts as an active nitrenoid., *Chem. Commun.*, 2012, 48(43), 5280.

DOI: 10.1039/C2CC31523H,

査読あり

3. K. Miyamoto, M. M. Hoque, S. Ogasa Reductive Detriflylation of N-Triflylamides with Red-Al., *J. Org. Chem.*, 2012, 77(18), 8317

DOI: 10.1021/jo300947h

査読あり

4. M. Saito, K. Miyamoto, M. Ochiai, Hypervalent phenyl- λ^3 -iodane-mediated para-selective aromatic fluorination of 3-phenylpropyl ethers. *Chem. Commun.*, 2011, 47, 3410

DOI: 10.1039/C1CC10215J

査読あり

5. M. Ochiai, T. Okubo, K. Miyamoto, Weakly Nucleophilic Conjugate Bases of Superacids as Powerful Nucleophiles in Vinylic Bimolecular Nucleophilic Substitutions of Simple β -Alkylvinyl(aryl)- λ^3 -bromanes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 3342

DOI: 10.1021/ja200479p

査読あり

6. M. M. Hoque, K. Miyamoto, N. Tada, M.

Ochiai, Synthesis and Structure of Hypervalent Diacetoxybromobenzene and Aziridination of Olefins with Imino- λ^3 -Bromane generated in Situ under Metal-Free Conditions. *Org. Lett.*, 2011, 13, 5428

DOI: 10.1021/o1201868n

査読あり

7. M. Ochiai, A. Yoshimura, M. M. Hoque, T. Okubo, M. Saito, K. Miyamoto Oxidation of Primary Aliphatic and Aromatic Aldehydes with Difluoro(aryl)- λ^3 -bromane., *Org. Lett.*, 2011, 13, 5568

DOI: 10.1021/o1202248x

査読あり

8. M. Ochiai, N. Tada, K. Miyamoto, M. Shiro Synthesis and Structure of Aliphatic Phenylchloronium Ylide., *Heteroatom Chem.*, 2011, 22, 325

DOI: 10.1002/hc.20683

査読あり

9. K. Miyamoto Synthesis and reaction of hypervalent λ^3 -iodine-crown ether complexes., *Yakugaku Zasshi*, 2011, 131(4), 545

査読あり

[学会発表] (計 20 件)

1. 岩崎 進, 太田 泰雅, 宮本 和範, 落合 正仁, 城 始勇, 松本 崇

五価の超原子価臭素プロミルベンゼンの合成、構造 と反応

日本薬学会第 133 年会, 2013 年 3 月 30 日

パシフィコ横浜 (神奈川県)

2. 合田 峻輔, 宮本 和範, 落合 正仁

超原子価ジアセトキシプロマン(III)を用いた効率的芳香族 C-H アミノ化反応

日本薬学会第 133 年会, 2013 年 3 月 30 日

パシフィコ横浜 (神奈川県)

3. 太田 泰雅, 宮本 和範, 落合 正仁

三価の超原子価プロマンとアミドを用いたアルカン C-H 結合の直接アミノ化反応

日本薬学会第 133 年会, 2013 年 3 月 30 日

パシフィコ横浜 (神奈川県)

4. 宮本 和範, モハメドマブブル ホク, 落合 正仁

超原子価プロマン(III)を用いた不活性アルカンのケトンへの直接酸化反応

第 38 回反応と合成の進歩シンポジウム,

2012 年 11 月 5 日

タワーホール船堀 (東京都)

5. 合田 峻輔、宮本 和範、落合 正仁
ジアセトキシプロマン(III)を用いた芳香族
C-H アミノ化反応
第 51 回日本薬学会中国四国支部学術大会、
2012 年 11 月 10 日
サンラポーむらくも (島根県)

6. 齊藤 基道、和田 文恵、宮本 和範、城 始
勇、落合 正仁
環状プロモシルベンゼンを用いたオレフィン
のエポキシ化反応
第 51 回日本薬学会中国四国支部学術大会、
2012 年 11 月 10 日
サンラポーむらくも (島根県)

7. 太田 泰雅、ホク モハメドマブブル、宮
本 和範、落合 正仁
超原子価ジアセトキシプロマンを用いたアル
カン C-H アミノ化反応
第 51 回日本薬学会中国四国支部学術大会、
2012 年 11 月 10 日
サンラポーむらくも (島根県)

8. 宮本 和範、岡田 拓也、多田 教浩、
落合 正仁
Rh(II)触媒によるヨードニウムイリドのヨ
ードアレンへのトランスイリド化反応
第 15 回ヨウ素学会シンポジウム、2012 年 9
月 11 日
千葉大学けやき会館 (千葉県)

9. Hiroki Yamashita, Kazunori Miyamoto,
Masahito Ochiai, Satoko Hayashi, Waro
Nakanishi
Thermal Nucleophilic Aromatic
Substitution of Diaryl- \cdot^3 -bromanes
10th International Conference on
Heteroatom Chemistry, 2012, May, 京都大学
(京都府)

10. Md. Mahbubul Hoque, Kazunori Miyamoto,
Norihiro Tada, Motoo Shiro, Masahito
Ochiai
Aziridination of Olefins with Hypervalent
Imino- \cdot^3 -bromane Generated In Situ from
(Diacetoxybromo)benzene under Metal-free
Conditions
10th International Conference on
Heteroatom Chemistry, 2012, May, 21, 京都
大学 (京都府)

11. Motomichi Saito, Fumie Wada, Kazunori
Miyamoto, Motoo Shiro, Masahito Ochiai
Synthesis, Structure, and Reaction of
Br-Hydroxybenzobromoxolone

10th International Conference on
Heteroatom Chemistry, 2012, May 21, 京都
大学 (京都府)

12. Susumu Iwasaki, Taiga Oota, Ryusuke
Doi, Kazunori Miyamoto, Masahito Ochiai,
Motoo Shiro, Satoko, Hayashi, Waro
Nakanishi
Thermal Decomposition of
Bis(perfluoroalkanesulfonyl)bromonium
Yildes in Alkenes: Generation of
Intramolecularly Stabilized Carbene That
Is Singlet

10th International Conference on
Heteroatom Chemistry, 2012, May 21, 京都
大学 (京都府)

13. Yuuta Sakai, Shunsuke Goda, Kazunori
Miyamoto, Masahito Ochiai
Catalytic Version of Hypervalent
Aryl- \cdot^3 -iodane-Induced Hofmann
Rearrangement of Primary Carboxamides
10th International Conference on
Heteroatom Chemistry, 2012, May 21, 京都
大学 (京都府)

14. 太田 泰雅, 安岡 輝, 宮本 和範, 落合
正仁
三価の超原子価臭素および塩素置換基の超
脱離能の評価,
日本薬学会第 132 年会, 2012 年 3 月 29 日
北海道大学 (北海道)

15. 合田 峻輔, 酒井 祐太, 宮本 和範, 落
合 正仁 :
触媒的 Hofmann 転位による脂肪族アミンの高
効率合成法の開発,
日本薬学会第 132 年会, 2012 年 3 月 29 日
北海道大学 (北海道)

16. Hoque Mahbubul Md., Kazunori
Miyamoto and Masahito Ochiai :
Highly Selective, Unactivated Alkane C-H
Oxidation to Ketones with
(Diacetoxybromo)benzene,
日本薬学会第 132 年会, 2012 年 3 月 29 日
北海道大学 (北海道)

17. 齋藤 基道, 和田 文恵, 宮本 和範, 落
合 正仁, 城 始勇 :
超原子価ヒドロキシプロモキシロンの合成
とその構造,
日本薬学会第 132 年会, 2012 年 3 月 29 日
北海道大学 (北海道)

18. 山下 泰生, 宮本 和範, 落合 正仁, 林
聡子, 中西 和郎 :

ジアリールプロマン(III)の求核置換反応,
日本薬学会第 132 年会, 2012 年 3 月 29 日
北海道大学 (北海道)

19. 鈴木 麻衣, 宮本 和範, 末藤 孝志, 落
合 正仁 :
モノエステルヨードニウムイリドの発生お
よびアルデヒドとの反応,
第 14 回ヨウ素学会シンポジウム, 2011 年 11
月 18 日
千葉大学けやき会館 (千葉県)

20. 宮本 和範 :
高活性ヨードシルベンゼン単量体を活用す
る炭素-炭素二重結合の酸化的切断反応,
関西創農薬学会, 2011 年 10 月 14 日
キャンパスプラザ京都 (京都府)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮本 和範 (MIYAMOTO KAZUNORI)
徳島大学・大学院ヘルスバイオサイエンス
研究部・助教
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 :

