3版

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科研費 KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ３０ 年　 ６ 月 １４ 日現在

機関番号：３２６８６

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2015～2017

課題番号：１５Ｋ０５４３９

研究課題名（和文）互変異性化可能な高周期典型元素不飽和化合物の創製

研究課題名（英文）Creation of Novel Main Group Compounds Containing Tautomerizable Double Bonds

研究代表者

箕浦　真生（MINOURA, Mao）

立教大学・理学部・教授

研究者番号：３０２７４０４６

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,900,000円

研究成果の概要（和文）：互変異性化可能な高周期ケトン類縁体に必須となるα位に水素を有する嵩高い置換基を設計開発し、その合成と高周期元素の導入を行った。トリプチシル(Trp)骨格を拡張し、かつメチレン基を有する嵩高いTrp*CH2基を新規アルキル立体保護基として用い、α位に水素を有するケイ素―硫黄二重結合化学種であるシランチオン、ならびに中間体として得られるシリレンの合成検討を行った。嵩高いTrp*CH2とTrp基を用いることで、溶液中安定なシランチオンおよび熱的に極めて安定なジシレンに誘導することに成功した。ケイ素上に導入したTrp*CH2とTrp基の噛み合いによる新しい立体保護効果の発現といえる。

研究成果の概要（英文）：The concept of keto-enol type tautomerization contains fundamental importance in organic chemistry. However, little is known about the chemistry of tautomerization of the heavier congener of chalcogen compounds, due to their instability. In order to investigate the properties of such reactive species, we used "kinetic stabilization".
For the synthesis of tautomerizable heavier analogs of main group element compounds, a novel peripherally extended sterically demanding primary alkyl group based on the triptycene (Trp) framework, Trp*CH2, was designed and synthesized. The introduction of the Trp*CH2 and Trp groups onto a Si atom of Si=S allowed observation of a stable silanetion. The corresponding Si=Si double bond compound was also synthesized as the first stable tetraalkyldisilene that contains primary alkyl groups.
The observed non-bonding meshing-gear system of Trp* and Trp groups should offer an effective means of protecting the reactive chemical bonds.

研究分野：有機元素化学

キーワード：元素化学　典型元素　結晶構造　ケイ素　硫黄　有機化学

１．研究開始当初の背景

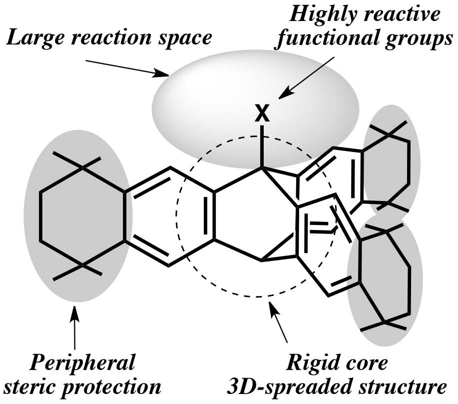
ケト-エノール異性化に代表される「互変異性化」は、「共鳴」と並んで最も重要な現象・概念の一つである。この互変異性化する化学種は化学結合が環境に応じて変化することを含み、生体内から機能性材料まで幅広くその存在が認められ活用されている。しかしながら、高周期典型元素を含む場合は、その研究例はほとんど無いのが現状である。例えば、ケト型の酸素を硫黄に変えたチオケト型では、互変異性するためにα位の水素が必須であるが、立体保護効果が減少するために自己多量化を起こすか、互変異性体のエンチオール型のチオール基が酸化的に分解してしまう。またいわゆる重いケトン類として知られるシランチオン（$R_2Si{=}S$）類は高度な立体保護による速度論的安定化が必要とされ、互変異性化可能な化学種は知られていない。

２．研究の目的

本研究では、互変異性可能な高周期典型元素不飽和化合物の創製を目指して、第２周期元素に限られていた化学結合の理解の拡張と学術的知的再生産を行うことを目的としている。互変異性化に必須となるα位に水素を有する嵩高い置換基を開発し、その合成と高周期元素の導入を行った。

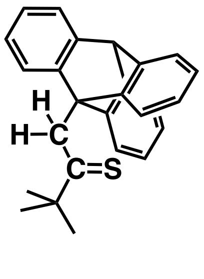
３．研究の方法

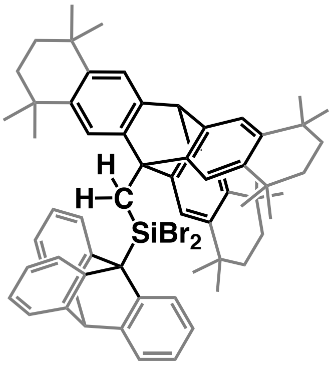
最近、我々は、立体保護基として導入した9-トリプチシル基がα水素を有するチオケトン１およびその高反応性誘導体の単離に有効に働くことを明らかにした。リプチセンは剛直で三次元に広がったかさ高い構造を有することから、これまでに立体保護基として活用され、種々の高反応性化学種の速度論的安定化に応用されてきた。一方で、トリプチセン骨格の周縁部にさらなる立体保護効果を付与することができれば、より汎用的な応用が可能になると考えられる。そこで、３つの 1,2,3,4-テトラヒドロ-1,1,4,4-テトラメチルナフタレンからなる縮環型アルキル基を導入したアルキル立体保護基（Trp*基、Trp*CH_2基）を新たに設計・合成した。



Trp*–X

また、これを用いて高反応性ケイ素化学種においても、トリプチシル骨格を活用した速度論的安定化が可能と考え、その出発物質として、ジブロモシラン２を設計、合成した。



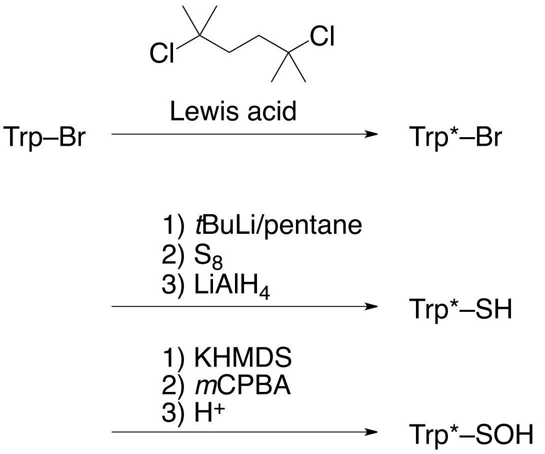


1　　**2**

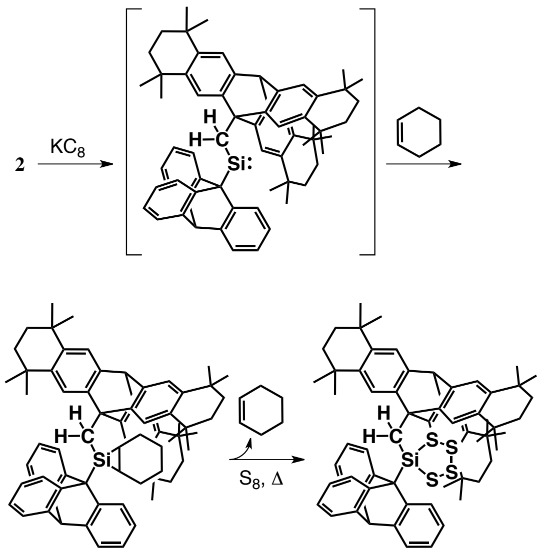
４．研究成果

Trp*CH_2基を設計し、対応する 9-トリプチシルメチルブロミド（TrpCH_2Br）に対してルイス酸触媒存在下、2,5-ジクロロ-2,5-ジメチルヘキサンを作用させることで高収率にて合成した。

周縁部の立体保護効果は Trp*基に高反応性官能基であるスルフェン酸を導入することで確認した。合成・単離した Trp*-SOH は重ベンゼン中 80 ℃で加熱しても全く分解せず熱的に非常に安定であり、Trp*基の保護能が高いことが明らかとなった。

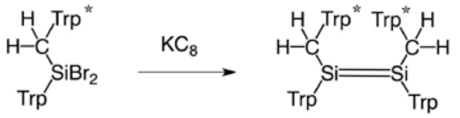


ケイ素化合物においては、ケイ素上にTrp*CH_2基と Trp 基を導入したジブロモシラン２を合成し、シクロヘキセン存在下での還元反応により、対応するシリレンの捕捉体であるシラシクロプロパン３が得られた。シラシクロプロパン３は室温下、空気中安定であるが、100 ° C に加熱するとシクロヘキセンの脱離が確認できた。また、シラシクロプロパン３の加熱反応を硫黄存在下で行うとテトラチアシロラン４を与えた。この４の脱硫反応により対応するα位に水素を有するシランチオンの溶液中での合成が各種スペクトルおよび捕捉反応により確認できた。

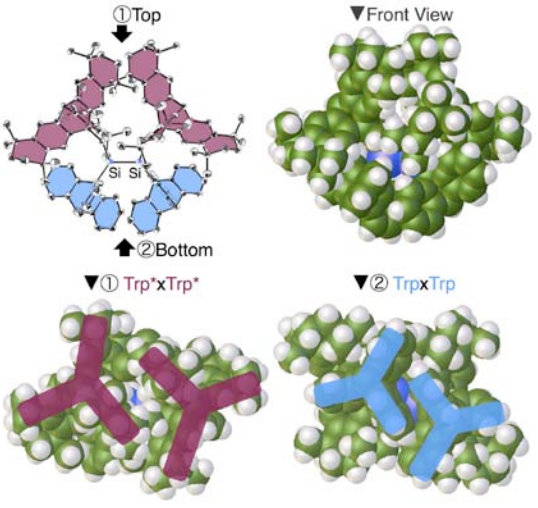


3　　4

一方で、ジブロモシランを還元することで、対応するテトラアルキルジシレン 5 を熱的に安定な黄色固体として得ることに成功した。X 線結晶構造解析により、Si=Si 結合周りが 4 つのトリプチシル骨格により有効に保護されていることがわかった。さらに、溶液中においても、[1]H NMR で Trp*の噛み合いに基づく挙動が観測された。



2　　5



本研究課題では、新しいアルキル立体保護基の開発に成功し、α位に水素をもたせることが可能となった。また、重いケトン類であるシランチオンの合成では、保護効果を減少させるメチレン基が導入されていても高い安定性を有することから、ケイ素上に導入した Trp*CH2 基の噛み合いによる有効な立体保護効果の発現によるといえる。 これらの新規知見に基づき、開発したアルキル置換基を立体保護基として活用する新しい典型元素化学種の合成を行い、性質解明は基より、α水素引き抜きによるエノラート型化学種の活用による高周期元素を含む反応開発、元素導入化学種へ応用する。

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　２件、査読有り）

① Yukimoto, M.; Nishino, R.; Suzuki, F.; Ishihara, M.; Sugamata, K.; Minoura, M., "Synthesis of a Peripherally Extended Triptycyl Group as anAliphatic Steric Protection Group and Its Application to the Kinetic Stabilization of an Aliphatic Sulfenic Acid" *Chem. Lett.*, **2018**, *47*, 425-428 (DOI: 10.1246/cl.171230)

② Yukimoto, M.; Minoura, M., "The Synthesis of a Novel Bulky Primary Alkyl Group and Its Application Toward the Kinetic Stabilization of a Tetraalkyl-disilene" *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2018**, *91*, 585-587. (DOI:10.1246/bcsj.20170422)

〔学会発表〕（計 82 件）

①"結晶構造解析で困ったときは：空間群決定と双晶解析の実例を中心に"　箕浦真生，日本化学会第 98 春季年会（特別企画講演），日本大学理工学部船橋キャンパス（千葉），2018 年

② "Synthesis and Reductive Coupling Reaction of a Dichlorostibine Bearing Extended Triptycyl Group" Nishino, R.; Minoura, M., 12th International Conference on Heteroatom Chemistry, University of British Columbia (Canada, Vancouver), 2017 年

③ "Synthesis and Reaction of A Stable Disilene Bearing Triptycylmethyl Frameworks" Yukimoto, M.; Minoura, M., 12th International Conference on Heteroatom Chemistry, University of British Columbia (Canada, Vancouver), 2017 年

④ "Synthesis of a Stable Disilene Having Bulky CH_2 Substituents on the Si=Si Double Bond" Yukimoto, M.; Minoura, M., the 18th International Symposium on Silicon Chemistry in conjunction with the 6th Asian Silicon Symposium, Shandong University (China, Ji'nan), 2017 年

⑤ "What we talk about when we talk about love – Chemistry and Crystals" 箕浦

真生, 第 52 回有機反応若手の会(招待講演), (三重) 2017 年

⑥ “トリプチシル基を活用した高反応性典型元素化学種の速度論的安定化” 箕浦真生, 第 11 回有機元素化学セミナー (招待講演), 京都大学宇治キャンパス(京都), 2016 年

⑦ “Synthesis, Structure and Reaction of a Stable Enethiol and Its Derivatives Bearing 9-Triptycyl Group” Yukimoto, M; Minoura, M., 27th International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur, Friedrich-Schiller- University Jena (Germany, Jena), 2016 年

⑧ “Synthesis and Tautomerization of a Stable Enesulfenic Acid” Yukimoto, M.; Minoura, M., 11th International Conference on Heteroatom Chemistry, University of Caen Basse-Normandie (France, Cean), 2015 年

〔その他〕

プレスリリース：新規アルキル立体保護基の開発とテトラアルキルジシレンの合成を達成
http://www.rikkyo.ac.jp/news/2018/04/mknpps000000i3n3.html

６．研究組織

(1)研究代表者

箕浦　真生 (MINORUA, Mao)
立教大学・理学部・教授
研究者番号：３０２７４０４６