

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25460016

研究課題名(和文) 三価の超原子価臭素ハイパー脱離基の脱離能の解明

研究課題名(英文) Quantitative evaluation of relative leaving group ability of hypervalent organobromanyl groups

研究代表者

宮本 和範 (Kazunori, Miyamoto)

東京大学・薬学研究科(研究院)・講師

研究者番号：40403696

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)：三価の超原子価有機ハロゲン、とくに臭素および塩素化合物の化学はほとんど未踏の研究領域であるため、我々はその反応特性の解明およびその反応化学への応用を念頭に研究を進めてきた。本課題研究ではこれらの反応性の根幹ともいえる脱離能を明らかにするため、種々の超原子価臭素、塩素化合物を合成し、それらの単分子分解反応の反応速度を測定してきた。検討の結果、従来不明であった超原子価置換基同士の反応性の差異を定量的に評価することができた。また、脱離能解明の過程で新規反応(ハロニウムイリドの熱分解によるC-H活性化、ジアリールヨードアレンからヨードアレンへのアリール基転移反応)を見出すことに成功した。

研究成果の概要(英文)：The chemistry of hypervalent organobromine(III) and chlorine(III) compounds are still remained to be established. Therefore, we have investigated the driving force of their reactivity and its synthetic use in current organic synthesis. In this research project, we synthesized hypervalent organobromine(III) and chlorine(III) compounds suitable for kinetic study in order to evaluate the relative leaving group ability. Rate constants for unimolecular decomposition of these reagents found to be effective to compare leaving group ability of hypervalent halogenyl groups. In addition, during the above kinetic study, we found several new reactions which are useful for organic synthesis such as C-H activation of hydrocarbons with thermal decomposition of halonium ylide and aryl transfer reaction of diarylbromane(III) with iodoarenes.

研究分野：有機合成化学

キーワード：超原子価 ハロゲン 臭素 塩素 キセノン 脱離能 ジアゾニウム

1. 研究開始当初の背景

最近我々は、従来発生させることが困難であった不安定ビニルカチオン「シクロペンテニルカチオン」を発生させることに世界で初めて成功した (H23-H24 年科学研究費補助金 若手研究 B)。この活性中間体の発生は S_N1 機構で起こるため、反応の成否は脱離基の脱離能に大きく依存する。そのため、これを発生させるためには、通常の置換基よりも遙かに脱離能の高い三価の超原子価臭素置換基 (ハイパー脱離基) が不可欠であった。この研究によって、三価の超原子価臭素脱離基は、十分な脱離能を持つことが判明したが、最近ではビス(トリフリル)カルペンの発生反応や、オルトシリルフェニルカチオンなど、他の化合物からはアクセス困難な高活性中間体を、超原子価臭素脱離基を用いれば発生可能であることも明らかにしつつある。しかし、このように、超原子価臭素脱離基が極めて高い脱離能を示す客観的根拠は多数あるものの、比較対象として適切なものが無いため、定量的な評価は全く行われていなかった。

2. 研究の目的

そこで、超原子価ハロゲンの化学的性質の理解を一層深めることを念頭に置きつつ、同族の三価の超原子価臭素および塩素化合物の基礎的性質である脱離能を解明することを研究目的として設定した。これにより、典型元素化学の一角を占める第 17 族元素の化学の理解が深まることが期待できる。具体的な恩恵としては、これらの脱離能を評価することにより、(1) 新たに合成する三価の超原子価臭素、塩素反応剤の安定性、反応性を予測することが可能となる。また、(2) 新たな反応を開発する際の実現可能性の指針となることが期待でき、その波及効果はきわめて大きいと予想される。

3. 研究の方法

(1) 適切な前駆体すなわち、ビニル、アリールホウ素誘導体あるいは、スズ誘導体を基に、ビニルプロマン、ジアリールプロマン、クロランなどの合成を検討する。(2) 合成した各種プロマン、クロランの各種溶媒中での熱分解反応を検討する。反応速度測定を実施し、三価の臭素、塩素置換基と、対応するヨウ素置換基との脱離能の違いを明らかにする。また、(3) 反応速度の温度依存性を調べ、活性化パラメータを算出する。この際、ジアゾニウム基や第 18 族の二価の超原子価キセノン置換基との脱離能の違いも評価する。(4) 分子軌道計算を実施し、算出した活性化パラメータの比較等、理論計算を駆使して相対的脱離能の妥当性を検証する。当初の研究は(1)-(3)を中心に検討するが、進捗状況に合わせ、臨機応変に対応する。

4. 研究成果

三価の超原子価有機臭素および塩素化合物の化学はほとんど未踏の研究領域であるため、我々はその特異な反応性を明らかにし、またそれを合成化学的に応用すべく研究を行ってきた。本課題研究では、これらの化合物の反応特性の根拠ともいえる脱離能を明らかにするため、各種超原子価ハロゲン化合物、具体的には、初年度は種々検討の結果、シクロヘキセニルプロマン、各種ハロニウムイリド、およびジアリールクロラン、などを合成することに成功した。更に、二年目以降は、それらの分解反応速度の高精度測定を行ってきた。一連の実験の結果、これまで全く知られていなかった、超原子価ハロゲン化合物間の脱離能をはじめ定量的に比較することに成功し、また、優れた脱離基としてよく知られている、窒素 (ジアゾニウム基) の脱離能との相対的脱離能も明らかにすることができた。

一方、第 17 族の超原子価ハロゲンの化学のみならず、第 18 族超原子価キセノン化合物の特性についても解明すべく、アリールゼノニウム化合物の合成、およびその脱離能の解明についても広く検討した。その結果、これらキセノン誘導体の脱離能は上記ハロゲン族を大きく上回ることが判明した。

脱離能の評価に用いたジアリールハロガンの求核置換反応の反応機構については、実験化学、計算化学の両面から、従来にない、 S_N1 型の単分子分解機構を経由することも明らかにした。ハロニウムイリドの分解反応機構も同様に単分子分解機構を経由することを解明することができた。

また、一連の脱離能の評価の過程で、新規反応を見出すことに成功した。すなわち、ジアリールハロガンのヨードアレーンへのアリール基転移反応、ハロニウムイリドの熱分解によるアルカンおよびアレーンの C-H 結合の直接的ビス (トリフリル) メチル化反応の開発である。後者は既に国際誌に受理されている。

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 9 件)

Kazunori Miyamoto, Susumu Iwasaki, Ryusuke Doi, Taiga Ota, Yufuko Kawano, Junpei Yamashita, Yuuta Sakai, Norihiro Tada, Masahito Ochiai, Satoko Hayashi, Waro Nakanishi, Masanobu Uchiyama, Mechanistic Studies on the Generation and Properties of Superelectrophilic Singlet Carbenes from Bis(perfluoroalkanesulfonyl)bromonium Ylides, The Journal of Organic Chemistry, 81 巻, 2016 年, 3188-3198

Kazunori Miyamoto, Masaya Hirobe, Masanobu Uchiyama, Masahito Ochiai,

Stereoselective Synthesis of Gold(I) (Z)-enethiolates, Chemical Communications, 52 巻、2015 年、7962-7965

Mai Otsuka, Ryo Takita, Junichiro Kanazawa, Kazunori Miyamoto, Atsuya Muranaka, Masanobu Uchiyama, Conjugation between π and σ -Aromaticity in 1-C-Arylated Monocarba-closo-dodecaborate Anions, Journal of The American Chemical Society, 137 巻、2015 年、15082-15085

Daisuke Kurauchi, Keiichi Hirano, Hisano Kato, Tatsuo Saito, Kazunori Miyamoto, Masanobu Uchiyama, Dialkylzinc-mediated allylic polyfluoroarylation reaction, 71 巻、2015 年、5849-5857

Kazunori Miyamoto, Taiga Ota, Masahito Ochiai, Metal-free C-H amination of unactivated hydrocarbones with sulfonylimino- α -bromanes generated in situ from diacetoxybromobenzene, 13 巻、2015 年、2129-2133

Rino Kimura, Yusuke Sawayama, Atsuo Nakazaki, Kazunori Miyamoto, Masanobu Uchiyama, Toshio Nishikawa, Unexpected Metal-Free Transformation of gem-Dibromomethylene to Ketone under Acetylation Conditions, Chemistry An Asian Journal, 10 巻、2015 年、1035-1041

Kazunori Miyamoto, Synthesis of hypervalent organo- α -bromanes and their reactions by using leaving group ability of α -bromanyl group, 薬学雑誌, 134 巻、2014 年、1287-1300

Kazunori Miyamoto, Yukie Yokota, Takashi Suefuji, Kentaro Yamaguchi, Tomoyuki Ozawa, Masahito Ochiai, Reactivity of Hydroxy- and Aquo(hydroxy)- α -iodane-Crown Ether Complexes, Chemistry An European Journal, 20 巻、2014 年、5447-5453

Kazunori Miyamoto, Mai Suzuki, Takashi Suefuji, Masahito Ochiai, In Situ Generation Technology of α -butoxycarbonyliodonium Ylide: A Hypervalent Analogue of the Darzens Reagent, European Journal of Organic Chemistry, 2013 年、3662-3666

〔学会発表〕(計 9 件)

Yui Masumoto, Takuto Iuchi, Masahito Ochiai, Kazunori Miyamoto, Masanobu Uchiyama, Mechanistic Study on Direct Aryl Transfer of Diaryliodonane(III) with Iodoarene, Pacificchem, 2015 年 12 月 15-20 日、ホノルル(アメリカ)
Ryosuke Kawasumi, Kazunori Miyamoto,

Yui Masumoto, Masahito Ochiai, Hypervalent diaryl- α -bromane mediated iodine/triflate exchange of iodoalkanes: Direct arylation of iodoalkanes with diaryl(triflate)- α -bromane, Pacificchem, 2015 年 12 月 15-20 日、ホノルル(アメリカ)

Kazunori Miyamoto, Yuuta Sakai, Shunsuke Goda, Masahito Ochiai, Masanobu Uchiyama, Iodoarene-catalyzed Hofmann rearrangement of primary amide, Pacificchem, 2015 年 12 月 15-20 日、ホノルル(アメリカ)

宮本和範、岩崎進、土井龍輔、河野由布子、多田教浩、落合正仁、中西和郎、林聡子、内山真伸、ビス(ペルフルオロアルキルスルホニル)カルベン：超求電子性カルベンの発生とその反応特性、第 41 回反応と合成の進歩シンポジウム、2015 年 10 月 26-27 日、近畿大学 1 1 月ホール(大阪府)

Kazunori Miyamoto, Generation and Properties of Super-electrophilic Singlet Carbenes from Bis(perfluoroalkanesulfonyl)bromonium Ylides, 東大・ケンブリッジ大学・CIMR 合同シンポジウム、2015 年 11 月 23-24 日、ケンブリッジ(イギリス)

増本優衣、井内拓人、落合正仁、宮本和範、内山真伸、ヨードアレーンへのジアリールヨーダン(III)による直接アリール基転移反応の反応機構の解析、日本薬学会第 135 年会、2015 年 3 月 25-28 日、神戸学院大学(兵庫県)

山下準平、宮本和範、内山真伸、CH 活性化の新しい方法：PhI(OAc)₂-スルホンアミドによるエーテルのメタルフリー位 CH アミノ化反応、日本化学会第 95 回春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県)

ジアリールハロガン(III)の SN1 型加溶媒分解反応を活用した三価の超原子価ハロガン置換基の脱離能の評価、第 40 回反応と合成の進歩シンポジウム、2014 年 11 月 10-11 日、東北大学川内萩ホール(宮城県)

Kazunori Miyamoto, Yuuta Sakai, Junpei Yamashita, Masanobu Uchiyama, Iodoarene-catalyzed Oxidative Transformations Using Molecular Oxygen as Oxidant, International Conference on Hypervalent Iodine Chemistry, 2014 年 7 月 2-5 日、ヒルトン成田(千葉県)

〔図書〕(計 3 件)

宮本和範、落合正仁、超原子価で切拓く未踏ハロゲンの化学、現代化学、2015 年 Kazunori Miyamoto、Bromonium

[4-(trifluoromethyl)phenyl][(trifluoromethyl)sulfonylamino]-, Inner Salt、
Encyclopedia of Reagent for Organic
Synthesis、2015年
Kazunori Miyamoto、Guaiacol、
Encyclopedia of Reagent for Organic
Synthesis、2014年

〔産業財産権〕

出願状況（計0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0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
<http://www.f.u-tokyo.ac.jp/~ki-soyuki/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮本和範 (Kazunori Miyamoto)
(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

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし