

立教大学学術推進特別重点資金 (立教 S F R)

大学院学生研究

2015年度研究成果報告書

研究科名	立教大学大学院	理学研究科	化学専攻
研究代表者 (2016年3月現在 のものを記入)	在籍研究科・専攻・学年	氏名	
	理学研究科・化学専攻 博士課程後期課程1年	行本万里子	印
指導教員	所属・職名	氏名	
	理学部化学科・教授	箕浦真生	印
自然・人文・社会の別	自然・人文・社会	個人・共同の別	個人・共同名
研究課題	高周期典型元素を含む未踏分子群の創製		
研究組織 (研究代表者 ・共同研究者) ※2016年3月現在 のものを記入	在籍研究科・専攻・学年	氏名	
	理学研究科・化学専攻 博士課程後期課程1年	行本万里子	
研究期間	2015年度		
研究経費 (1円単位)	(支出金額) 500,000円 / (採択金額) 500,000円		

研究の概要 (200~300字で記入、図・グラフ等は使用しないこと。)

互変異性化反応は有機化学の最も重要な概念の一つであるが、高周期典型元素を含む例は限られている。ケトン(C=O)のカルボニル炭素、酸素をそれぞれ同族の高周期元素で置き換えたシリランチオン(Si=S)の互変異性化反応が、通常のケト-エノール互変異性と比較してどのような違いをもつのかは興味深い事象であるにもかかわらず、Si=S結合の不安定性により実験的に示された例はない。

本研究では、 α -水素を有するシリランチオンなどの高周期ケトン類縁体を合成単離し、互変異性化反応の普遍性を明らかにすることを目的としている。

立教大学学術推進特別重点資金(立教 SFR)により、研究期間内に目的物である前駆体の合成を達成することができた。

キーワード (研究内容をよく表しているものを3項目以内で記入。)

[高反応性化学種] [互変異性化] [高周期元素]

研究成果の概要 (図・グラフ等は使用しないこと。)

高反応性化学種の合成・単離には、かさ高い置換基を用いた速度論的安定化が必須である。博士課程前期課程での研究において、トリプチシルメチル基が高反応性の化学結合を立体的に保護するとともに、反応空間を維持し、新しい結合の性質解明に適しているということを明らかにした。そこで、本研究では、トリプチシルメチル基を α -水素を有するかさ高い置換基として、ケイ素上に導入することとした。また、もう一方のかさ高い置換基には、トリプチシル基を選択した。

合成はトリプチシルメチル基へのケイ素の導入から着手した。ブromoメチルトリプチセンとリチウム試剤、ケイ素導入剤との反応によりトリプチシルメチル基上にケイ素を導入後、還元反応によってトリプチシルメチル基をもつトリヒドロシランを得た。続いて、トリヒドロシランとトリプチシルリチウムとの反応からトリプチシルメチル基、トリプチシル基を導入したジヒドロシランを得た。これにより、トリプチシルメチル基とトリプチシル基をケイ素上に有する骨格を構築できた。続いて、ジヒドロシランを臭素化し、ジブロモシランへと誘導した。ジブロモシランは還元反応により、高反応性化学種であるシリレンを発生させることができ、その後の反応によって種々の化合物への変換が可能となる。過去に報告されたシランチオンに関しても、ジブロモシランを還元しシリレンを発生させた後の硫黄との反応からテトラチアシロランを合成し、続く脱硫反応によってシランチオンの合成単離が成されている^[1]。そこで、ジブロモシランの還元反応を用いた反応によりシランチオンの合成を行うこととし、検討を開始した。

まず、ジブロモシランを還元しシリレンを発生させた後の、硫黄との反応からテトラチアシロランの合成を試みたが複雑な混合物が得られた。そこで、シリレンの発生を確認するため、シリレンの捕捉剤存在下でのジブロモシランの還元反応を行った。シリレンの捕捉剤として、トリエチルシランやトラン、シクロヘキセンなどが知られている。今回合成したトリプチシルメチル基、トリプチシル基を導入したジブロモシランの還元反応におけるシリレンの捕捉反応は、トリエチルシラン、シクロヘキセンを捕捉剤として用いた場合に確認できた。いずれの捕捉体も X 線結晶構造解析によってその構造を決定した。これらのシリレン捕捉体からは、光反応や熱反応で対応するシリレンを再発生することができ、シランチオンの有用な前駆体となり得る。捕捉剤としてシクロヘキセンを用いた反応で得られた捕捉体(シラシクロプロパン)は、昇温 NMR でシクロヘキセンの脱離が確認できた。現在、得られたシリレン捕捉体と硫黄との反応からシランチオンの原料となるテトラチアシロランの合成を検討している最中である。

以上、研究期間内に目的物の前駆体となる化学種の合成を達成した。

[1] H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, M. Goto, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11578, T. Iwamoto, K. Sato, S. Ishida, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *51*, 16914.

研究成果の概要 つづき

※この(様式2)に記入の成果の公表を見合わせる必要がある場合は、その理由及び差し控え期間等を記入した調書(A4縦型横書き1枚・自由様式)を添付すること。

研究発表 (研究によって得られた研究経過・成果を発表した①~④について、該当するものを記入してください。該当するものが多い場合は主要なものを抜粋してください。)

- ①雑誌論文 (著者名、論文標題、雑誌名、巻号、発行年、ページ)
- ②図書 (著者名、出版社、書名、発行年、総ページ数)
- ③シンポジウム・公開講演会等の開催 (会名、開催日、開催場所)
- ④その他 (学会発表、研究報告書の印刷等)

④その他 (学会発表、研究報告書の印刷等)

[1] 第 10 回有機元素化学セミナー, ポスター発表, 2015 年 6 月(京都)

○Mariko Yukimoto, Mao Minoura,
“Total Synthesis of an Enesulfenic Acid” [P-56]

[2] 11th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-11),
口頭発表, 2015 年 6 月(フランス)

○Mariko Yukimoto, Mao Minoura, “Synthesis and Tautomerization of a Stable Enesulfenic Acid” [KN-11]

[3] 第 26 回基礎有機化学討論会, ポスター発表, 2015 年 9 月(愛媛)

○行本 万里子, 箕浦 真生, “嵩高い置換基を有するスルフィナートの
ピリジニウム塩の合成と構造” [1P093]

[4] 第 5 回 CSJ 化学フェスタ, ポスター発表, 2015 年 10 月(東京)

○入江達也, 行本 万里子, 箕浦 真生, “トリプチシルメチル基を導入した
ベンゼンチオール誘導体の合成と反応” [9P-034]

[5] Stimulating Meeting for Young Researchers in Chemistry on Stimuli-responsive
Chemical Species, 口頭発表, 2015 年 11 月(京都)

○Mariko Yukimoto, Mao Minoura, “Isolation and Tautomerization of a Stable Enesulfenic Acid Bearing Bulky Group” [0-5]

[6] 有機典型元素化学討論会, ポスター発表, 2015 年 12 月(愛知)

○行本 万里子, 箕浦 真生, “9-トリプチシルメチル基を有する
シラン類の合成” [P-08]

[7] 有機典型元素化学討論会, ポスター発表, 2015 年 12 月(愛知)

○入江達也, 行本 万里子, 箕浦 真生, “トリプチシルメチル基を有する
芳香族スルフェン酸の合成” [P-22]

[9] 第 96 日本化学会春季年会, 2016 年 3 月(京都), 口頭発表,

○Mariko Yukimoto, Mao Minoura, “Tautomerization and Reaction of
a kinetically Stabilized Enesulfenic Acid” [4F7-08]

[10] 第 96 日本化学会春季年会, 2016 年 3 月(京都), ポスター発表,

○行本 万里子, 箕浦 真生, “かさ高い置換基を導入したシラン類の合成と反
応”

[3PC-061]

[11] 第 96 日本化学会春季年会, 2016 年 3 月(京都), 口頭発表,

○入江達也, 行本 万里子, 箕浦 真生, “9-トリプチシルメチル基を
両オルト位に導入したベンゼンチオール誘導体とスルフェン酸の合成” [4F7-17]