

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  
 2016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 (2017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2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	互変異性化反応を利用した新規硫黄有機化合物の合成		
研究組織 (研究代表者・共同研究者) ※2017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2年	行本万里子	
研究期間	2016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。)

有機化学の教科書に記載されているケト-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。しかしながら、高周期典型元素を含む場合は、その研究例は無いのが現状である。一方、申請者はこれまでの研究で、生理活性鍵中間体のエンスルフェン酸を初めて安定に単離することに成功し、さらに、エンスルフェン酸が定量的に対応するスルフィンへ互変異性化することを明らかにした。このエンスルフェン酸-スルフィン間の反応は異性化に伴い硫黄の形式的酸化数に変化する点で新しい。本研究では、エンスルフェン酸の酸化体であるエンスルフィン酸を合成単離し、互変異性化反応によって対応するスルフェンへと導くこととした。

立教大学学術推進特別重点資金(立教 SFR)により、研究期間内に高反応性前駆体の合成を行い目的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] [立体保護]

## 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。これまでの研究において、トリプチルメチル骨格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、トリプチル骨格によって速度論的に安定化されたエンスルフェン酸を用いて新規高反応性化学種の合成を目指した。

一般に、スルフェン酸は高反応性であり自然界では反応活性中間体として存在することが知られているが、かさ高い置換基を用いた速度論的安定化によって合成単離が可能となる。また、かさ高い芳香族置換基によって安定化されたスルフェン酸の酸化反応によって、対応するスルフィン酸が得られることも報告されている。<sup>[1]</sup> 一方、エンスルフェン酸同様、エンスルフィン酸についても、合成検討例はなく、その安定性、反応性は未知である。そこで、エンスルフェン酸の反応性解明およびエンスルフィン酸の合成を目的として、まず、エンスルフェン酸の酸化反応を行った。しかし、生成物は複雑な混合物であり、その中には、エンスルフェン酸が互変異性化したスルフィン、また脱硫後の生成物であるオレフィンなどが含まれていたことから、エンスルフェン酸およびエンスルフィン酸が非常に高反応性であり、酸化反応の条件に耐えられないことが明らかとなった。

エンスルフェン酸は対応するエンチオラートの酸化反応に続くプロトン化により得られることを申請者は先行研究において明らかにしている。そこで、対応するエンスルフェナートの酸化反応から、エンスルフィン酸の合成を試みた。しかし、エンスルフェン酸の酸化反応同様、複雑な混合物を得る結果となった。

一方、エンスルフェン酸にピリジンを添加すると、対応するピリジニウム塩が得られることが明らかとなった。また、得られたスルフェナートのピリジニウム塩を酸化すると対応するスルフィナートのピリジニウム塩が良好な収率で得られた。構造決定は X 線結晶構造解析によって行い、初めてのエンスルフィナートのピリジニウム塩の合成単離だけでなくその結晶構造を明らかにすることができた。今回得られたピリジニウム塩はプロトン化によって目的のエンスルフィン酸へ導くことが期待できる重要な前駆体である。現在、エンスルフィン酸の単離に向けて条件検討を行っている。

さらに、エンチオールの塩素化体であるエンスルフェニルクロリドについても酸化反応により対応する酸化体が得られることがわかった。これについても加水分解反応によりエンスルフィン酸への誘導が期待でき、現在検討を行っている。以上、研究期間内に目的物の重要な前駆体となる化学種の合成を達成した。

また、本研究の成果を報告した第 27 回基礎有機化学討論会では、若手口頭発表賞(RSC Advances 賞)を受賞することができた。

[1] K. Goto, M. Holler, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1460-1461.

研究成果の概要 つづき

**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] 平成 27 年度笹川科学研究奨励賞受賞研究発表会, 2016 年 4 月(東京), “高周期典型元素不飽和化合物の互変異性化: 幾何学的変化に伴う立体保護効果発現による不飽和スルフェン酸の合成と性質解明”
- [2] 5th Workshop of SeS Redox and Catalysis, ポスター発表, 2016 年 5 月(神奈川) ○Mariko Yukimoto, Mao Minoura, “Tautomerization Involving Oxidation State Change of a Stable Enesulfenic Acid: Synthesis and Reaction”  
*Marcello Tiecco Award* 受賞
- [3] 第 11 回有機元素化学セミナー, ポスター発表, 2016 年 6 月(京都), ○行本万里子, 箕浦 真生, “9-トリプチシル基を導入したシリレンの発生と捕捉反応”
- [4] 27<sup>th</sup> International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur, 口頭発表, 2016 年 7 月(Germany, Jena), ○Mariko Yukimoto, Mao Minoura, “Synthesis, Structure and Reaction of a Stable Enethiol and Its Derivatives Bearing 9-Triptycyl Group”
- [5] 第 27 回基礎有機化学討論会, 口頭発表, 2016 年 9 月(広島), ○行本 万里子, 箕浦 真生, “9-トリプチシルメチル基を用いた含硫黄高反応性化学種の速度論的安定化”  
若手口頭発表賞(*RSC Advances* 賞)受賞
- [6] 第 27 回基礎有機化学討論会, ポスター発表, 2016 年 9 月(広島), ○篠澤美穂, 行本 万里子, 箕浦 真生, “トリプチシルメチル基を有するケイ素化合物の合成と反応”
- [7] 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, ポスター発表, 2016 年 11 月(東京), ○行本 万里子, 箕浦 真生, “トリプチシルメチル骨格を活用した新規立体保護基の合成と反応”
- [8] 第 43 回有機典型元素化学討論会, 口頭発表, 2016 年 12 月(宮城) ○行本 万里子, 箕浦 真生, “トリプチシル骨格を活用した高反応性ケイ素化学種の合成”
- [9] 第 43 回有機典型元素化学討論会, ポスター発表, 2016 年 12 月(宮城), ○行本 万里子, 箕浦 真生, “トリプチシル基を活用したエンスルフェン酸の単離と互変異性化: PSA から LF への異性化の実験的観測”
- [10] 第 43 回有機典型元素化学討論会, ポスター発表, 2016 年 12 月(宮城), ○篠澤 美穂, 行本 万里子, 箕浦 真生, “トリプチシルメチル基を有するシリレンの捕捉反応”
- [11] The 4<sup>th</sup> International Symposium for Young Chemists on Stimuli-responsive Chemical Species for the Creation of Functional Molecules, ポスター発表, 2016 年 12 月(大阪), ○Mariko Yukimoto, Mao Minoura, “Synthesis of Stimuli-responsive Sulfur Species Utilizing Triptycylmethyl Framework”
- [12] 日本化学会第 97 春季年会, ポスター発表, 2017 年 3 月(神奈川), ○平野 佑馬, 行本 万里子, 箕浦 真生, “トリプチシル骨格を導入した  $\alpha$  水素を有するチオケトン類の合成”
- [13] 日本化学会第 97 春季年会, 英語口頭発表, 2017 年 3 月(神奈川), ○Mariko Yukimoto, Mao Minoura, “Synthesis and Reaction of Reactive Silicon Species Bearing Triptycylmethyl Framework”
- [14] 日本化学会第 97 春季年会, 口頭発表, 2017 年 3 月(神奈川) ○篠澤 美穂, 行本 万里子, 箕浦 真生, “9-トリプチシルメチル基と芳香族置換基を導入したシラン類の合成と反応”