

2017 年度 博士論文

嵩高い新規アルキル置換基の開発と

高反応性化学種への応用

Newly Designed Bulky Alkyl Groups,  
Triptycylmethyl and Triptycyl\*methyl Groups:  
Synthesis and Application for Highly Reactive Compounds

立教大学大学院理学研究科 化学専攻

博士課程後期課程

行本 万里子

指導教員 箕浦 真生

参考論文

“The Synthesis of a Novel Bulky Primary Alkyl Group and Its Application Toward the Kinetic Stabilization of a Tetraalkyldisilene”

Mariko Yukimoto, Mao Minoura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in press (2018).

“Synthesis of a Peripherally Extended Triptycyl Group as an Aliphatic Steric Protection Group and Its Application to the Kinetic Stabilization of an Aliphatic Sulfenic Acid”

Mariko Yukimoto, Ryohei Nishino, Fumiaki Suzuki, Michihiro Ishihara, Koh Sugamata, Mao Minoura, *Chem. Lett.* in press (2018).

## 目次

略語表 .....	5
-----------	---

### 第1章

#### 序論

1-1. 速度論的安定化 .....	8
1-2. 熱力学的安定化 .....	13
1-3. 本研究の目的 .....	14
1-4. トリプチシルメチル骨格の立体保護効果 .....	16
1-5. 参考文献 .....	18

### 第2章

#### トリプチシルメチル骨格の有機硫黄化学種への応用

2-1. 緒言 .....	22
2-2. 結果・考察 .....	45
2-3. 本章のまとめ .....	54
2-4. 実験項 .....	56
2-5. 参考文献 .....	66

### 第3章

#### トリプチシルメチル骨格の高反応性ケイ素化学種への応用と保護能の評価

3-1. 緒言 .....	71
3-2. 結果・考察 .....	75
3-3. 本章のまとめ .....	93
3-4. 実験項 .....	94
3-5. 参考文献 .....	103

## 第4章

トリプチシル\*メチル骨格の設計・合成およびその高反応性ケイ素化学種への応用と保護能の評価

4-1. 緒言	107
4-2. 結果・考察	110
4-3. 本章のまとめ	131
4-4. 実験項	132
4-5. 参考文献	141

## 第5章

トリプチシル\*メチル骨格を導入したシランチオンの発生と捕捉反応

5-1. 緒言	144
5-2. 結果・考察	146
5-3. 本章のまとめ	156
5-4. 実験項	157
5-5. 参考文献	160

総括 ..... 162

謝辞 ..... 167

## 要約

自己多量化反応や大気中で酸化、加水分解反応などで失活しやすい単寿命化学種は、高反応性化学種と呼ばれており、未解明の化学結合や反応性を有していることから、合成化学における標的分子となっている。これら高反応性化学種の化学は嵩高い置換基の開発に伴って発展してきた。これまでに、嵩高い置換基の開発と共に、数々の高反応性化学種が合成単離されその化学結合の性質が解明されてきた。現在、剛直で立体保護基として利用しやすく合成が容易な芳香族置換基がひろく用いられている一方で、嵩高いアルキル置換基はその合成上の困難さと立体反発のため、合成例が限られており、アルキル置換基により速度論的安定化をうけた高反応性化学種の研究は立ち後れている。本研究では、 $\alpha$ -水素を導入可能かつ嵩高くアルキル立体保護基として利用できるトリプチシルメチル基およびトリプチシル\*メチル基を設計、合成し、その立体保護能を評価するとともに、高反応性化学結合に直接  $\text{CH}_2$  基を有する化学種の合成とその性質解明を目的とした。

第2章では、トリプチシルメチル基を導入した  $\alpha$ -水素を有するチオケトンを実験的に設計合成し、それを原料とした反応について述べた。高反応性の  $\alpha$ -水素を有するチオケトンから、中間体としてその存在が予想されるのみであったエンスルフェン酸の合成単離を達成できたことで、開発したトリプチシルメチル基の立体保護効果が証明された。また、トリプチシルメチル骨格を用いたことで、これまで報告例のなかった有機硫黄化学種の反応性解明を達成した。

第3章では、トリプチシルメチル基の汎用性を調べるために行ったケイ素化学種の合成について纏めた。トリプチシルメチル基とトリプチシル基を導入したシリレンの発生と捕捉反応から、ケイ素上にメチレン基が存在する場合でもシリレンの発生が可能であることが実証できた。一方で、発生させたシリレンが非常に高反応性であり、トリプチシルメチル基のベンゼン環のCH結合と容易に環化反応を起こすことが明らかとなった。

第4章では、トリプチシルメチル基のベンゼン環周辺を修飾し、保護能を向上させた嵩高い置換基であるトリプチシル\*メチル基を設計・合成し、高反応性ケイ素化学種の合成に用いた。このことで、環化副反応を抑制可能と考えた。重要な出発原料となるブロモメチルトリプチセン\*は、対応する9-ブロモメチルトリプチセンと2,5-ジクロロ-2,5-ジメチルヘキサンを用いたフリーデルクラフツ反応によって合成した。反応は効率よく進行し、トリプチシル基の3枚の芳香環を一気に拡張することに成功した。また、トリプチシル\*メチル基の立体保護能を評価するべく、シリレンを経由するテトラアルキル

ジシレンの合成を行った。トリプチシル\*メチル基を用いることで、テトラアルキル置換ジシレンを単離し結晶構造解析を行うことができた。テトラアルキルジシレンが安定に高収率で合成単離できたことから、トリプチシル\*メチル基が立体保護基として有用であることがわかった。

第5章では、トリプチシル\*メチル基を立体保護基としたケイ素硫黄間不飽和化学種の合成検討について述べた。第3章で用いたトリプチシルメチル基から、トリプチシル\*メチル基へと嵩をあげたことで、シリレンのベンゼン環のC-H結合への挿入反応が抑制され、寿命が延び、ケイ素硫黄間不飽和化学種前駆体であるテトラチアシロランを得ることが可能となった。さらに、テトラチアシロランの脱硫反応によって、目的化合物が発生していることを捕捉反応により確認することができた。

以上、本研究では、高反応性化学種の速度論的安定化に利用できる立体保護基の開発を行い、新規高反応性化学種の合成へ応用し、新しい化学結合の反応性を明らかにした。