

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：32686

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14204

研究課題名(和文)多置換複素環形成を目指した新規ヘテロウムレン類の開発

研究課題名(英文)Development of novel heterocumulenes for the formations of multi-substituted heterocyclic compounds

研究代表者

菅又 功(SUGAMATA, Koh)

立教大学・理学部・助教

研究者番号：80646886

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文):高周期16族元素である硫黄やセレンを中心とするヘテロアレン類、ビス(メチレン)-4-カルコゲナンはこれまでに安定な化合物として合成・単離された例はなかった。最近、研究代表者らはそれらを安定な化合物として合成・単離することに成功し、その構造や性質を明らかとした。本研究課題ではそれらの反応性調査を検討し、ビス(メチレン)セランと塩化水素、ハロゲン化試剤との反応において1,3-付加型の生成物を定量的に与えることを明らかにした。また塩化金(I)ジメチルスルフィド錯体との反応では硫黄、セレン類縁体ともに特異な反応を起こし、それぞれ対応するカルベン金(I)錯体が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高周期典型元素を中心とするヘテロアレン類は、炭素のみからなるアレン類とは大きく異なるユニークな性質を有する。しかしながら、空気中において不安定である化合物がほとんどであり、その合成・単離例は少なく反応性の調査もほとんど行われていない。本研究課題では、最近合成・単離に成功した高周期16族元素である硫黄やセレンを中心とするヘテロアレン類を用い、その反応性を調査したところ1,3-付加型の反応性を起こすことを明らかとした。この結果を鑑み、求双極子剤との1,3-付加反応が効率的に進行すれば、これまでにない含高周期16族元素複素環合成が可能となり、新規色素や電子材料へと応用が期待される。

研究成果の概要(英文):Recently, we have successfully synthesized and isolated of the first sulfur- and selenium-centered allene-type bis(methylene)sulfane and bis(methylene)selane as stable compounds. In the present study, the reactions of these bis(methylene)chalcogenanes with HCl and halogenation reagents such as SO₂Cl₂ and Br₂ afforded the corresponding 1,3-adducts quantitatively. Unexpectedly, the reactions of chalcogen-centered heteroallenes with AuCl(SMe₂) gave the stable (thio) and (seleno)(silyl)carbene gold(I) complexes.

研究分野：有機元素化学

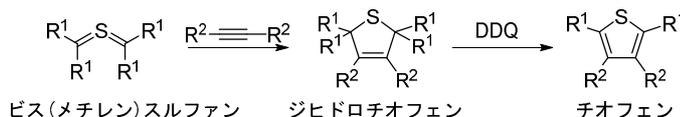
キーワード：ヘテロアレン 高周期16族元素 単結晶X線構造解析 カルベン錯体 高周期典型元素

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

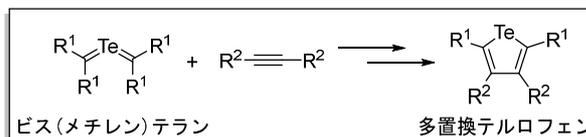
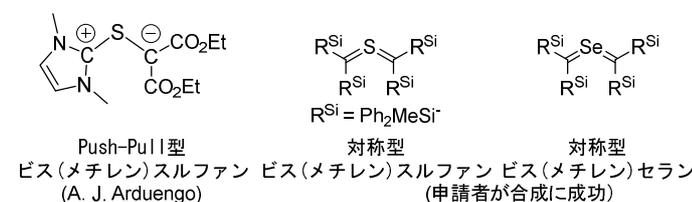
1. 研究開始当初の背景

有機エレクトロニクス分野において、優れた電子輸送特性を示す化合物の開発は重要な課題のひとつである。その材料としてチオフェン骨格を有する高平面性 π 共役系ポリマーが有望視されている。また、チオフェンの高周期類縁体であるセレンフェンやテルロフェン、特に後者は、炭素に対し高い σ 供与性を示すため、チオフェンよりも高い導電性を有すると考えられている。しかしながら、テルロフェンの炭素上への置換基導入が困難であるため、その応用研究はチオフェンやセレンフェンに比べて遅れている。ここで、複素環形成反応のひとつである環化付加反応は、高効率かつ高選択性の環骨格形成反応として広く知られており、中でも二つの有機分子同士を容易に連結し、複素環を形成できる反応として、1,3-双極子と求双極子剤による[3+2]環化付加反応が注目を集めている。1,3-双極子剤である含硫黄ヘテロクムレン、ビス(メチレン)スルファンは、高い反応性を有し、無触媒下、室温でも容易にアルキン類と[3+2]環化付加反応を起こし、対応するジヒドロチオフェン類を高選択的に与えることが知られている。そこで、この反応を硫黄原子から高周期元素であるテルル原子に適用できれば、テルロフェン骨格上に自由に置換基が導入可能となると考えた。

・[3+2]環化付加反応によるチオフェン類の合成



・単離可能なビス(メチレン)カルコゲナン



2. 研究の目的

[3+2]環化付加反応をテルロフェン合成へと適用するために、そのビルディングブロックとなるビス(メチレン)テランの合成法の確立および性質解明が必要である。そこで、ビス(メチレン)テランを合成・単離し、その構造や反応性の詳細な調査を行う。このビス(メチレン)テランをテルロフェンのビルディングブロックとして活用することを目的とする。

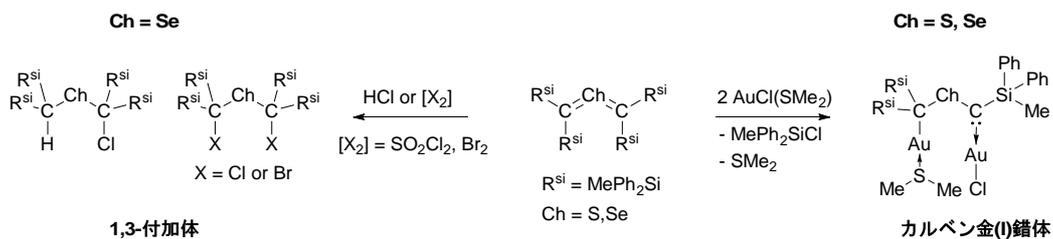
3. 研究の方法

これまでに合成法が確立している硫黄、セレンを中心とするヘテロアレン型分子、ビス(メチレン)スルファンおよびセランの合成法を鑑み、ビス(メチレン)テランを合成・単離し、X線結晶構造解析や各種分光分析、計算などによってこの新規結合 $>C=Te=C<$ の結合状態を明らかにする。また、このビス(メチレン)テランと各種アルキン類との反応を検討し、これまでに不可能であった多置換テルロフェンの合成法を確立する。テルロフェンの β 位への置換基導入がテルロフェンに与える物性に注目し、合成したテルロフェンの性質解明を行う。

4. 研究成果

本研究課題を遂行するにあたり、目的のビス(メチレン)テランの合成検討のみではなく、硫黄およびセレン類縁体の反応性の調査も同時に行ってきた。目的のビス(メチレン)テランの合成検討では、硫黄・セレン類縁体の合成法と同様、発生させたビス(シリル)カルベノイドと単体テルルとを反応させることで、目的のビス(メチレン)テランと考えられる濃青色の化合物を得ることができている。しかしながら、硫黄・セレン類縁体よりもはるかに不安定であり、これまでにその単離には至っていない。一方で、硫黄・セレン類縁体の反応性を検討したところ、硫黄類縁体では反応しなかった1,3-付加型の反応がセレン類縁体では高選択的に進行した。例えば、

塩化水素や臭素との反応では、1,3-付加体を定量的に与えることを明らかとした。これは立体的要因および HOMO-LUMO ギャップの減少による影響であると考えられ、テルル類縁体がより高反応性であることが期待できる結果となった。さらには、硫黄・セレン類縁体と塩化金(I)錯体 AuCl(SMe₂)との反応では、予想外の(チオ)および(セレノ)(シリル)カルベン金(I)錯体が選択的に発生するといったユニークな反応性を示した。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sugamata Koh, Hashizume Daisuke, Suzuki Yuko, Sasamori Takahiro, Ishii Shigeru	4. 巻 24
2. 論文標題 Synthesis and Structure of a Stable Bis(methylene)- 4-sulfane	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 6922 ~ 6926
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201800828	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sugamata K., Urao Y., Minoura M.	4. 巻 55
2. 論文標題 A stable bis(methylene)- 4-selane with a >C=Se=C< bond containing Se(iv)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 8254 ~ 8257
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC04121D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sugamata Koh, Urao Yukiko, Minoura Mao	4. 巻 -
2. 論文標題 (Thio)(silyl)carbene and (seleno)(silyl)carbene gold(i) complexes from the reaction of bis(methylene)- 4-sulfane and bis(methylene)- 4-selane with chloro(dimethylsulfide)gold(i)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0DT00967A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Koh Sugamata, Daisuke Hashizume, Yuko Suzuki, Takahiro Sasamori, Shigeru Ishii, Yukiko Urao, Mao Minoura
2. 発表標題 Synthesis and Structure of a Stable Bis(methylene)-14-sulfane
3. 学会等名 28th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浦尾有紀子、菅又 功、箕浦真生
2. 発表標題 セレンを中心とする新規ヘテロアレンの合成
3. 学会等名 第45回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浦尾有紀子、菅又 功、箕浦真生
2. 発表標題 高周期16族元素を中心とする新規ヘテロアレンの合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Koh Sugamata, Yukiko Urao, Mao Minoura
2. 発表標題 Synthesis, structures, and properties of stable bis(methylene)- 4-chalcogenanes
3. 学会等名 13th International Conference on Heteroatom Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Urao Yukiko, Koh Sugamata, Mao Minoura
2. 発表標題 Stable Bis(methylene)- 4-selane; The Type of >C=Se=C< with Se(IV)
3. 学会等名 14th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浦尾有紀子、菅又 功、箕浦真生
2. 発表標題 セレンを中心とするヘテロアレンBis(methylene)- 4-selaneの合成と性質
3. 学会等名 第5回日本セレン研究
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浦尾有紀子、菅又 功、箕浦真生
2. 発表標題 硫黄・セレンを含む累積多重結合化合物の合成と構造
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浦尾有紀子、菅又 功、箕浦真生
2. 発表標題 (カルコゲノ)(シリル)カルベン金錯体(I)の合成と構造
3. 学会等名 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 浦尾有紀子、菅又 功、箕浦真生
2. 発表標題 ビス(メチレン)- 4-セランの反応性
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----