

機関番号：12401

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550032

研究課題名 (和文) アルケンのチイラン化を志向した新規な硫黄原子導入試薬の開発

研究課題名 (英文) Development of novel sulfur-atom donating agents intended to thiiranate alkenes

研究代表者

杉原 儀昭 (YOSHIAKI SUGIHARA)

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：00272279

研究成果の概要 (和文)：硫黄原子に直接結合した置換基の電子吸引性や脱離能を活かした硫黄原子導入試薬を、市販の無機あるいは有機硫黄化合物を用いて簡便に合成した。それら試薬の硫化能を調べた結果、いくつかの試薬に立体保持してアルケンをチイラン化する能力があることがわかった。合成甘味料であるサッカリンから合成した硫黄原子導入試薬は、穏和な条件で電子豊富なヘテロ芳香族化合物であるベンゾチオフェンを硫化した。

研究成果の概要 (英文)： Sulfur-atom donating reagents taking advantage of both the electron withdrawing character and the leaving group ability of the substituents bonding directly with the sulfur atom were easily synthesized from inorganic or organic sulfur compounds. As a result of investigating their sulfuration ability, some reagents were found to thiiranate alkenes with retention of configuration. The reagent synthesized from artificial sweetener saccharin was able to sulfurate benzothiophene, one of the electron-rich heteroaromatic compounds, under mild reaction conditions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000円	480,000円	2,080,000円
2009年度	1,000,000円	300,000円	1,300,000円
2010年度	1,200,000円	360,000円	1,560,000円
年度			
年度			
総計	3,800,000円	1,140,000円	4,940,000円

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：硫黄原子導入・三員環化合物・アルケン・チイラン・チイラン化・電子吸引性基・脱離基・塩化スルファニル

1. 研究開始当初の背景

三員環化合物は、環歪みに由来する特異な性質を持ったため、合成、構造、反応性、および有機合成への応用などに関する興味から、これまでに幅広く研究が展開されてきた。酸素や窒素原子を一つ含むオキシランやアジリジンに関しては、アルケンに酸素原子導入試薬を反応させる方法やニトレン等価体を反応させる方法など、簡便かつ汎用な合成法がすでに確立されている。それゆえ、オキシ

ランやアジリジンの化学に関する研究は、この四半世紀で顕著な発展を遂げてきた。これら分野での多くの化学者の現在の興味は、光学活性体の排他的合成法の開発と機能材料や生理活性化合物など有用化合物合成への応用など、実用的な研究に向けられている。一方、硫黄原子を一つ含むチイランの化学に関する研究は、オキシランやアジリジンにくらべ発展途上である。有用な合成法の確立や硫黄原子導入試薬の開発が遅れていること

が、チイランの化学に関する研究の進展を遅らせた原因の一つとしてあげられる。実験室レベルでは、酸素原子導入試薬をアルケンに反応させてオキシランに変換したのち、チオ尿素やチオシアン酸カリウムなどを反応させる二段階法がチイラン合成において最も活用されており、この方法の反応条件改良の研究結果さえもが未だにインパクトファクターの高い速報誌に報告されている。また、工業的には、人の健康を害する恐れのあるハロメチルオキシランの硫化物塩による置換反応などが上記方法以外に使用されている。一方、アルケンからチイランを一段階で合成する方法も報告されているが、いずれも一般性に欠けるものであった。しかしながら、チイランをモノマーとするポリマーが高屈折率プラスチックレンズとして、主に眼鏡用として市販されており、またチイランを含むモノマーが歯科用貴金属の接着剤として研究開発され、応用の面からもチイランの重要性が益々高まっているのが現状である。それゆえ、有機硫黄化合物と小員環化合物の両者の特性を併せ持つチイランをアルケンから容易に合成できる硫黄原子導入試薬の開発は急務である。

2. 研究の目的

オキシランの合成法はすでに確立されており、光学活性化合物の排他的合成法の開発が研究者の最近の興味になっている。アルケンの酸素原子導入試薬によるオキシラン化が幅広く利用されており、過カルボン酸、過酸化物、ジオキシラン、オキサジリジン、酸素/金属触媒、さらし粉/金属触媒、ハロゲン化試薬/水、OXONE® など過酸金属塩、酵素や微生物、など多種多様の汎用性のある酸素原子導入試薬(酸化剤)が開発されている。また、これら試薬は、他の有機化合物や、硫黄、窒素やリンなどのヘテロ原子を含む化合物の酸化にも使用されている。このような試薬に対応する多種多様な硫黄原子導入試薬が開発できれば、チイランの合成は容易になり、その化学のさらなる発展が見込めであろう。本申請研究では、アルケンをチイラン化する汎用性のある硫黄原子導入剤を開発することを目的とする。本研究では、求核性が低く、脱離能の高い置換基が硫黄原子に直接結合した新規な硫黄原子導入剤を設計・合成し、アルケンのチイラン化などの反応を行い、硫化能の検証することを目的に、以下の五つの研究課題について検討した: [課題 1] 置換基の脱離能を利用した硫黄原子導入試薬の合成と硫化能, [課題 2] アゾールを脱離基として利用した硫黄原子導入試薬の合成と硫化能, [課題 3] 1,2-ベンゾジチオール-3-オンおよび関連化合物の合成と硫化能, [課題 4] サッカリン及び関連化合物からの新規硫黄原子導入試薬の合成と硫化能, [課題 5] 含酸素脱離基が結合したジスルフィドあるいはチオスルホキシドの合成と硫化能。本申請研究の特色・独創的な点は、必要性が高いにも拘わらず、これまでに報告例がほとんどなかった汎用性のあ

る硫黄原子導入剤を見いだすことである。

3. 研究の方法

開発する硫黄原子導入試薬の特徴は、電子吸引性基により試薬の硫黄原子の求電子性を増大させ、電子豊富な化合物に反応させやすくすること、入手容易な有機硫黄試薬を用いて簡便に合成あるいは発生させること、反応後に変換された硫黄原子導入試薬由来の化合物が反応物や生成物とさらに反応しないこと、である。

[課題 1] トリフェニルメチル基、*t*-ブチル基、メチル基、あるいはアンモニオ基など、反応中間体からカチオンあるいは中性分子として脱離しやすい置換基を有する試薬の開発を行う。硫黄原子に直接結合したもう一つの置換基は、電子吸引性かつアニオンとして脱離しやすいものである。硫黄原子導入試薬を、市販の塩化トリフェニルメチルスルファニル、4,4'-ジチオジモルホリン、あるいは塩化クロロカルボニルスルファニルに銀塩、酸無水物あるいはアルコールなどを組み合わせ、簡便に合成・発生する。

[課題 2] ホスゲンなど毒性を有する化合物の塩素原子を置き換え低毒性化することができ、かつ脱離基として働くアゾールに着目し、*N*-置換アゾールが硫黄原子に直接結合した試薬の合成と硫化能の検討を行う。合成法については、市販のアゾールあるいは*N*-シリル置換アゾールに一塩化硫黄を反応させる方法を検討する。

[課題 3] カルボニル基と、スルホニル基など硫黄原子を含む電子吸引性基が直接結合して求電子性が増したスルファニル硫黄原子を持つ硫黄原子導入剤を、市販の3*H*-1,2-ベンゾジチオール-3-オンに酸素原子あるいは窒素原子導入剤を反応させ合成する。合成された硫黄原子導入剤の硫化能を、シリカゲルを用いたアルケンの固相チイラン化を用いて評価する。

[課題 4] スクシンイミドよりも酸性度が高いため脱離能に優り、かつ合成甘味料として入手が容易であるサッカリンが結合した新規な硫黄原子導入剤を調製し、その硫化能を*N,N'*-ジチオジスクシンイミドや*N,N'*-ジチオジフタルイミドと比較して評価する。

[課題 5] 一塩化硫黄の塩素原子の代わりにカルボキシラトやスルホナトが結合した化合物が安定に存在し得るか、折れ曲がり構造と枝分かれ構造のどちらの構造を採りやすいのか、などを実験化学と計算化学の手法を用いて検討する。

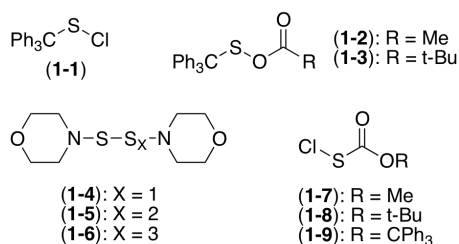
4. 研究成果

[課題 1]

市販の塩化トリフェニルメチルスルファニル(1-1)と酢酸銀を過剰のノルボルネン

存在下, 低温で反応させると, 酢酸トリフェニルメチルスルフェニル (1-2) が収率良く得られた. 反応温度を上昇させた場合やノルボルネンの量を減少させた場合には, (1-2) の収率は低下した. 触媒量の TMEDA や 2,2'-ビピリジンなどキレート配位子の存在下で反応を行ったときには, ノルボルネンを用いたときよりも短時間で反応は完結し, 収率よく (1-2) を与えた. 一方, 過剰のノルボルネン存在下, (1-1) に 2,2-ジメチルプロパン酸銀を低温で反応させると 2,2-ジメチルプロパン酸トリフェニルメチルスルフェニル (1-3) が得られた. (1-2) と (1-3) の硫化能を (1-1) と比較するため, ある種のアルケンとの反応を検討した結果, (1-2) と (1-3) を用いると, (1-1) を用いた場合よりも反応の進行は遅くなったが, 試薬の分解が起こりにくくなり, チイランの収率が向上することがわかった. 一方, 触媒量の *p*-トルエンスルホン酸存在下でアルケンに (1-2) と (1-3) を作用させると, 若干の試薬の分解は観測されたが, 硫化反応の進行が速まることがわかった.

4,4'-ジチオジモルホリン (1-4) と酸無水物を用いたアルケンのチイラン化反応について検討し, 酸無水物の組み合わせが有効であること, 特に無水酢酸中で反応を行うと生成したチイランが他の化合物に変換されることがないことを見いだした. このチイラン化が立体特異的に進行することも明らかにした. また, 無水酢酸の使用量を減らすためにリチウム塩存在下での反応や, 他のアルケンのチイラン化反応についても見いだした.



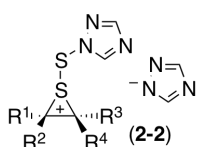
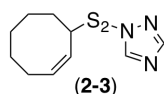
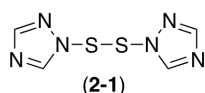
4,4'-オリゴチオジモルホリンに Bronsted 酸あるいは Lewis 酸を作用させると, 不均化反応が進行して硫黄原子の数が増減した 4,4'-オリゴチオジモルホリンが生成することを見いだした. (1-4) あるいは 4,4'-テトラチオジモルホリン (1-6) に等モルのカルボン酸を作用させると, 前者では 4,4'-トリチオジモルホリン (1-5) と (1-6) が生成し, 後者では少量の (1-6) の生成が確認されたが, ほとんどは出発物質の回収であった. 用いるカルボン酸の酸性度が低くなると, (1-4) と (1-6) のいずれの反応も出発物質の消費が遅くなることがわかった. 一方, (1-6) と *p*-トルエンスルホン

酸の反応では微量の (1-4) の生成が確認され, (1-6) から 2つの硫黄原子が減少する現象が観測された. (1-4) や (1-6) に触媒量の金属トリフラートを作用させても, 硫黄原子増減反応の進行が確認された. これら反応では, 硫黄原子を 5つ以上含む 4,4'-オリゴチオジモルホリンの生成は確認できなかった.

シクロヘキセンと塩化メトキシカルボニルスルファニル (1-7) を室温で反応させた. 極性の高い溶媒中では, ハロゲンの付加と同様, 主として *trans*-1,2-付加物を与えたが, 極性の低い溶媒中での反応は進行しなかった. シクロヘキセンよりも反応性が高いベンゾノルボルナジエンの反応では, 高極性溶媒中では転位生成物を含む複数の化合物の混合物を生成したが, 低極性溶媒中では収率よくチイランを生成した. 一方, シクロヘキセンと塩化 *t*-ブトキシカルボニルスルファニル (1-8) の反応では, 低極性あるいは高極性溶媒中のいずれも出発物質が回収され, 置換基の立体効果が顕著であった. 塩基存在下で塩化クロロカルボニルスルファニルにトリフェニルメタノールを作用させたが, 望む塩化トリフェニルメトキシカルボニルスルファニル (1-9) を得ることができなかった.

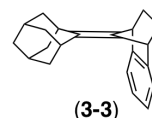
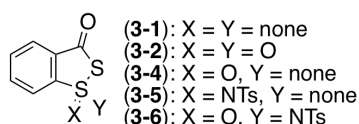
[課題 2]

環状二置換あるいは鎖状四置換アルケンに低温で 1,1'-ジチオビス(1*H*-1,2,4-トリアゾール) (2-1) を反応させると, 対応するチイランが生成することを見いだした. 本反応では, 4,4'-ジチオジモルホリン (1-4) の反応とは異なり, 酸や酸無水物など活性化試薬を必要とせず, また溶媒に (2-1) のほとんどが溶解している状態で進行した. *cis*-と *trans*-の立体異性の関係にあるアルケン, およびノルボルネン類を用いた実験より, 本チイラン化がアルケンの立体化学を保持して進行すること, および排他的に *exo*- π 面を選択してチイラン化が進行することが明らかとなった. また, *trans*-シクロオクテンをもちいた反応では, チイラニウム塩中間体 (2-2) の形成を示唆するアリルジスルフィド (2-3) を得ることに成功した. 一方, 上述のアルケンにくらべて求電子試薬との反応性が低いシクロヘキセン, 電子吸引性基をもつクマリン, および鎖状一置換アルケンであるドデセンに (2-1) を室温で作用させても対応するチイランは得られず, その使用限界を明らかにした. (2-1) よりも溶媒への溶解度を高くした硫黄原子導入剤を合成するため, 置換イミダゾールや 1,2,4-トリアゾールあるいはそれらの *N*-シリル置換誘導体に一塩化硫黄を作用させる方法を種々検討したが, いずれの場合においても望む化合物を得ることができなかった.



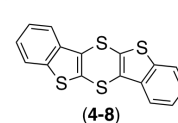
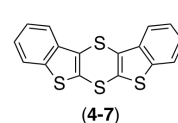
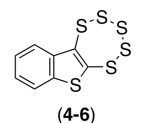
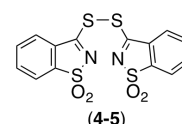
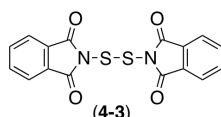
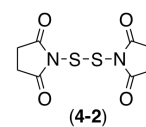
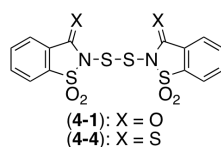
[課題 3]

3*H*-1,2-ベンゾジチオール-3-オン (3-1) と過剰のジメチルジオキシランより調製した 3*H*-1,2-ベンゾジチオール-3-オン 1,1-ジオキシド (3-2) と アルケン (3-3) の反応が、これら化合物と市販のシリカゲルの混合物を乳鉢中、乳棒ですりつぶしたのち放置すると、固相で進行することを見出した。結晶の (3-2) と (3-3) およびシリカゲルの三成分を一緒にすりつぶしたのち、放置せずに生成物を取り出すと、その中には (3-2) と (3-3) のみが含まれていた。また、これら三成分の混合方法を変えた実験を行った結果、三成分を一緒にすりつぶす方法を用いるのがチイランの収率が最も高いことを明らかにした。これらの結果から、三成分を一緒にすりつぶしたのち放置することが、本チイラン化反応において重要であることを明らかにした。一緒にすりつぶした三成分の反応混合物中に過剰の KBr を加えてさらにすりつぶしたのち室温で放置した反応では、KBr を加えない反応と比較して (3-2) の消費速度やチイランの収率に差はほとんどなかった。また、加える KBr の量を変えて反応を行っても (3-2) の消費速度やチイランの収率に大きな差が認められなかった。これらの結果から、(3-2)、(3-3) およびシリカゲルを一緒にすりつぶすと三成分間に相互作用が生じることを明らかにした。シリカゲルの代わりに水酸基をトリメチルシリル化して修飾したシリカゲルを用いて反応を行うと、(3-2) と (3-3) が定量的に回収されたことから、シリカゲルの水酸基がチイラン化に影響することを明らかにした。シリカゲル内で水素結合していない孤立水酸基をほとんど有さない微細シリカゲルを用いて反応を行うと、(3-2) の分解が確認され、(3-3) が定量的に回収されたことから、シリカゲルの孤立水酸基がチイラン化に関与することを明らかにした。(3-1) とジメチルジオキシランより調製した 3*H*-1,2-ベンゾジチオール-3-オン 1-オキシド (3-4)、(3-3)、およびシリカゲルを上述の条件にふしたが、対応するチイランはほとんど得られず、(3-2) のスルファニル硫黄原子上の電子吸引性基が反応の進行に関与することを明らかにした。一方、(3-1) や (3-4) にクロラミン T を作用させたが、望む (3-5) や (3-6) を得ることができなかった。



[課題 4]

サッカリンに水素化ナトリウムを作用させたのち、一塩化硫黄を反応させ、*N,N'*-ジチオジサッカリン (4-1) を合成した。(3-3) との反応の結果から、(4-1) ~ (4-3) の硫化能について比較した。(3-3) に 1 モル当量の *N,N'*-ジチオジスクシンイミド (4-2) あるいは *N,N'*-ジチオジフタルイミド (4-3) を室温で作用させたが、反応の進行は確認されなかった。(4-2) を活性化させるため 0.1 モル当量の *p*-トルエンスルホン酸を加え室温で反応を行うと、対応するチイランが収率よく得られた。(4-3) は (4-2) よりも反応性が低く、*p*-トルエンスルホン酸存在下での反応は室温では進行せず、加熱条件下で進行した。一方、(4-1) を用いた反応では、活性化試薬を加えなくても室温でチイランを生成した。これらの結果から、(4-1) ~ (4-3) の (3-3) に対する反応性の序列は、(4-3) < (4-2) < (4-1) であることを明らかにした。(4-1) のアミド基よりも電子吸引性が高いチオアミド基を有する (4-4) を合成するため、チオサッカリンナトリウムと一塩化硫黄の反応を検討したが、(4-4) は得られず、収率よくジスルフィド (4-5) が生成した。

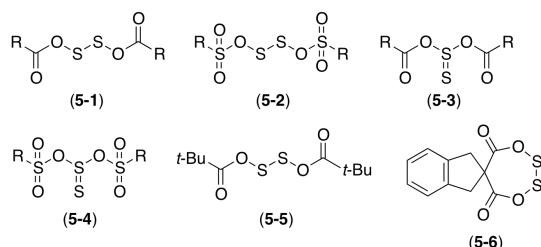


p-トルエンスルホン酸存在下、ベンゾチオフエンと (4-1) の加熱反応では (4-6) ~ (4-8) が得られた。一方、同様の条件下、(4-1) の代わりに (4-2) あるいは (4-3) を作用させても、出発物質が回収された。*p*-トルエンスルホン酸存在下、2-フェニルインドールと (4-1) の室温での反応では複雑な混合物が得られた。

[課題 5]

計算化学の手法を用いて折れ曲がり構造をもつジアシロジスルファンとジスルホナ

トジスルファン, (5-1) と (5-2), および枝分かれ型のジアシロナトスルファン S-スルフィドとジスルホナトスルファン S-スルフィド, (5-3) と (5-4), の安定性を算出すると, 前者の方が後者よりも 10~14 kcal mol⁻¹ 安定であることがわかった. しかしながら, 算出された前者の S-O 結合長は, スルフェン酸誘導体 (R-S-OH) のそれ (1.58~1.63 Å) よりも長く, 1.72~1.78 Å であったことから, 基底状態でも不安定化されていることが示唆された. 鎖状あるいは環状ジアシロジスルファン, (5-5) と (5-6), を合成するため, ピバル酸のナトリウム塩や銀塩および誘導体化されたマロン酸の二ナトリウム塩に一塩化硫黄をそれぞれ作用させたのち, 生成物の単離を試みたが, 複雑な混合物を与えるのみであった. 後者の反応を行ったのち, 反応液にアルケンを作用させると対応するチイランが得られたが, 望む (5-6) の発生を明らかにすることができなかった.



以上のように, アルケンのチイラン化を志向した, 新規な硫黄原子導入試薬の開発を検討してきた. 硫黄原子導入剤は, 酸素原子導入剤 (酸化剤) にくらべ, これまでに開発されてきた種類および数とも圧倒的に少ない. 市販されている試薬のうち, 実際には実験室などで主に使われているものは, 単体硫黄や塩化硫黄類に代表されるように, 反応性の高低が極端な無機硫黄化合物である. いくつかの有機硫黄化合物も市販されているが, 用いられた反応の種類は少ない. 本研究では, 市販の無機あるいは有機硫黄化合物を元に簡便な操作で調製できる導入剤の開発を行い, アルケンのチイラン化を主とする硫化反応へ応用してきた. 本研究およびこれに端を発する研究で開発する有機原子導入試薬がチイランの合成を簡便にできれば, チイランおよび関連化合物の化学は, 現在よりもさらに発展するであろう. また, 現在多くの機能材料などに含まれる硫黄原子も, さらに条件を煮詰めれば, 簡便に導入することも可能になるであろう. 本研究は, 学術的見地では有機合成化学のみならず, 有機典型元素化学, 複素環化学や有機工業化学など広範囲の有機化学研究分野の発展に大きく寄与するものであり, 産業界でも化学産業や医薬産業などの発展に寄与できるものであると確信する. 以前より, チイランの化学の研究に関する問い

合わせが, タイヤゴム会社, ゴム薬品会社, 医薬品原料を製造する化学薬品メーカーやチイランモノマーおよびポリマーの開発に携わる総合化学メーカーなどの化学産業界, 有機化学や高分子化学を研究する他大学の教員, 学生, 公的研究機関などの研究員から多数あることから, 本申請研究の成果はインパクトの高いものであると推測される. 本申請研究に関連する硫黄原子導入剤に関する研究を系統的かつ積極的に行っている研究グループは国内外問わずなく, 申請者が唯一無二である. それゆえ, 本研究成果を基軸にして, 供与される硫黄原子に直接結合する置換基をさらに検索することで, より有効に働く硫黄原子導入剤を開発していくことが今後の私たちの使命である.

なお平成 22 年度に, 本研究の成果をとりまとめた内容の講演を産業技術総合研究所と首都大学東京で行っている.

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 5 件)

① Yoshiaki Sugihara, Kaoru Onda, Miho Sato, Takahito Suzuki, A Novel Method for Thiirane of Alkenes with 1,1'-Dithio-bis(1*H*-1,2,4-triazole), *Tetrahedron Letters*, 査読有, **51**, 2010, 4110-4112.

② Yoshiaki Sugihara, Hiroki Koyama, Juzo Nakayama. Effect of a Metal Salt on Thiirane of 2'-Adamantylidene-9-benzonorbornenylidene with 4,4'-Dithio-dimorpholine and Acetic Anhydride, *Heterocycles*, 査読有, **78**, 2009, 325-330.

③ Yoshiaki Sugihara, Ayumi Kobiki, Juzo Nakayama, Synthesis and Sulfuration of 2'-Adamantylidene-9-benzonorbornenylidene, *Heterocycles*, 査読有, **78**, 2009, 103-105.

④ Yoshiaki Sugihara, Hiroko Nozumi, Juzo Nakayama, "Thiirane of 2'-Adamantylidene-9-benzonorbornenylidene Using 4,4'-Oligothiodimorpholine and Brønsted Acid," *Heteroatom Chemistry*, 査読有, **20**, 2009, 12-18.

⑤ Yoshiaki Sugihara, Hiroki Koyama, Yuri Yasukawa, Juzo Nakayama. Thiirane of 2'-Adamantylidene-9-benzonorbornenylidene and *cis*- and *trans*-Cyclooctenes with 4,4'-Dithiodimorpholine in Acetic Anhydride, *Chemistry Letters*, 査読有, **37**, 2008, 1176-1177.

〔学会発表〕(計15件)

- ①佐藤美穂, 杉原儀昭, 環状アルケンと塩化メトキシカルボニルスルフェニルの反応, 日本化学会第91春季年会, 平成23年3月29日(東日本大震災のため中止), 神奈川大学横浜キャンパス(神奈川県横浜市).
- ②杉原儀昭, 齋木彩, 小室亮輔, 宮下勇二, 坂本章, 箕浦真生, 3*H*-1,2-ベンゾジチオール-3-オン 1,1-ジオキシドとシリカゲルを用いた固相でのアルケンのチイラン化, 第40回複素環化学討論会, 平成22年10月14日, 仙台市民会館(宮城県仙台市).
- ③杉原儀昭, 齋木彩, 宮下勇二, 坂本章, 箕浦真生, 3*H*-1,2-ベンゾジチオール-3-オン 1,1-ジオキシドとシリカゲルを用いた固相でのアルケンのチイラン化: 機器による反応解析, 日本化学会第90年会, 平成22年3月27日, 近畿大学本部キャンパス(大阪府東大阪市).
- ④齋木彩, 杉原儀昭, 坂本章, 3*H*-1,2-ベンゾジチオール-3-オン 1,1-ジオキシドとシリカゲルを用いた固相でのアルケンのチイラン化反応, 第36回有機典型元素化学討論会, 平成21年12月10日, とりぎん文化会館(鳥取県鳥取市).
- ⑤杉原儀昭, 小山裕貴, 鈴木隆仁, 恩田馨, 安川友梨, 佐藤美穂, ジアミノスルファンを用いたアルケンのチイラン化, 第39回複素環化学討論会, 平成21年10月16日, さわやかちば県民プラザ(千葉県柏市).
- ⑥鈴木隆仁, 杉原儀昭, 塩化アルコキシスルフェニルを用いたアルケンのチイラン化, 第39回複素環化学討論会, 平成21年10月15日, さわやかちば県民プラザ(千葉県柏市).
- ⑦齋木彩, 杉原儀昭, 坂本章, 3*H*-1,2-ベンゾジチオール-3-オン 1,1-ジオキシドとシリカゲルを用いた固相での 2'-アダマンチリデン-9-ベンゾノルボルネニリデンのチイラン化反応: IR スペクトルによる反応解析, 第20回基礎有機化学討論会, 平成21年9月29日, 群馬大学桐生キャンパス(群馬県桐生市).
- ⑧鈴木隆仁, 佐藤美穂, 恩田馨, 杉原儀昭, 1,1'-ジチオビス(1*H*-1,2,4-トリアゾール)を用いたアルケンのチイラン化, 第3回日本化学会関東支部大会, 平成21年9月4日, 早稲田大学戸山キャンパス(東京都新宿区).
- ⑨玉井美奈子, 杉原儀昭, 酸による *N,N'*-オリゴチオジアミンの硫黄原子増減反応, 日本化学会第89春季年会, 平成21年3月27日, 日本大学船橋キャンパス(千葉県船橋市).
- ⑩齋木彩, 杉原儀昭, 3*H*-1,2-ベンゾジチオール-3-オン 1,1-ジオキシドとシリカゲルを用いた固相での四置換アルケンのチイラン化反応, 日本化学会第89春季年会, 平成21年3月27日, 日本大学船橋キャンパス(千葉県船橋市).

- ⑪新井雅俊, 杉原儀昭, トリアリールメチルスルファニル基を持つ新規な硫化試薬の合成と反応, 第35回有機典型元素化学討論会, 平成20年12月11日, 首都大学東京南大沢キャンパス(東京都八王子市).
- ⑫玉井美奈子, 杉原儀昭, 酸による 4,4'-オリゴチオジモルホリンの硫黄原子増減反応, 第35回有機典型元素化学討論会, 平成20年12月11日, 首都大学東京南大沢キャンパス(東京都八王子市).
- ⑬恩田馨, 杉原儀昭, 1,1'-ジチオビス(1*H*-1,2,4-トリアゾール)や関連化合物を用いたアルケンのチイラン化, 第35回有機典型元素化学討論会, 平成20年12月11日, 首都大学東京南大沢キャンパス(東京都八王子市).
- ⑭星野裕一, 杉原儀昭, 電子吸引性基が窒素原子上に結合したジアミノスルファンを用いた硫化反応第35回有機典型元素化学討論会, 平成20年12月11日, 首都大学東京南大沢キャンパス(東京都八王子市).
- ⑮齋木彩, 杉原儀昭, 3*H*-1,2-ベンゾジチオール-3-オン 1,1-ジオキシドとシリカゲルを用いた固相でのアルケンの硫化反応, 第38回複素環化学討論会, 平成20年11月22日, 広島県民文化センターふくやま(広島県福山市).

〔その他〕

〔講演〕(計2件)

- ①杉原儀昭, 新規なアルケンのチイラン化法の開発, 産総研-大学連携セミナー, 平成22年7月26日, 産業技術総合研究所(茨城県つくば市).
- ②杉原儀昭, アルケンを出発物質とするチイランの一段階合成法の開発, 第167回化学コースコロキウム, 平成23年1月13日, 首都大学東京理工学研究科分子物質化学専攻(東京都八王子市).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉原 儀昭 (SUGIHARA YOSHIAKI)
埼玉大学・理工学研究科・准教授
研究者番号: 00272279