

研究区分	教員特別研究推進 独創・先進的研究
------	-------------------

研究テーマ	硫黄原子の価数の自在制御を実現する硫黄導入型高選択的有機合成反応の開発				
研究組織	代表者	所属・職名	薬学部・准教授	氏名	小西 英之
	研究分担者	所属・職名		氏名	
		所属・職名		氏名	
		所属・職名		氏名	
	発表者	所属・職名	薬学部・准教授	氏名	小西 英之

講演題目

二酸化硫黄等価体を用いる非対称スルフィド新規合成法の開発

研究の目的、成果及び今後の展望

当研究室では近年、二酸化硫黄 (SO₂) の等価体としてピロ亜硫酸カリウム (K₂S₂O₅) を用いる Pd 触媒的な対称スルフィド合成法を見出している。本反応は SO₂ 源を用いたにもかかわらず、価数が 2 のスルフィドが得られることが特徴であり、SO₂ 等価体が反応条件により酸化状態を制御可能な硫黄原子源として機能することを示している。そこで、本合成法をさらなる一般化を目的に、非対称スルフィド合成法の開発研究を行った。

当初は Pd 触媒を用いる対称スルフィド合成法の反応条件に加えて、想定される中間体のトランスメタル化の促進を期待してボロン酸を加えて検討を行ったが、目的の非対称スルフィドの他に対称スルフィドや対称スルホンなどの副生成物が得られ、これらの副生成物の出現の抑制はできなかった。そこで金属触媒について検討したところ、Cu 触媒を用いたときに非対称スルフィドが少量ではあるものの、選択的に得られることを見出した。続いて Cu 触媒を用いて反応条件の最適化を行ったところ、目的物の収率を劇的に向上させることができた。触媒量を 10 mol% から 5 mol% に減らして基質一般性の検討を行ったが、様々な基質に対して本反応が適用可能であることを見出した。反応機構に関する知見を得るための検討を行ったところ、当初想定していたトランスメタル化を経由する反応経路ではなく、中間体として数種の硫黄化合物を経由する経路であることを見出した。この経路について計算化学的解析を行ったところ、反応の進行を支持する結果が得られた。

本合成法は SO₂ 等価体を硫黄原子源とし、これとヨードアレーン、ボロン酸による三成分カップリング反応により非対称のスルフィドのみを選択的に得るものである。実用的な観点から見ると、悪臭や安定性に問題のあるチオールやジスルフィドを原料とする従来法に比べて「臭くない」合成法であるため、反応実施の容易さを劇的に改善する点は特筆に値する。等価体由来する SO₂ の新たな合成的利用法のさらなる開拓が期待される。

