



Title	Studies on the Palladium-and Platinum-Mediated Cleavage of Carbon-Sulfur Bond of Thioesters and Their Addition to Alkynes
Author(s)	Minami, Yasunori
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2748
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	みなみ 南	やす 安	のり 規
博士の専攻分野の名称	博士(工学)		
学位記番号	第 23777 号		
学位授与年月日	平成22年3月23日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
	工学研究科応用化学専攻		
学位論文名	Studies on the Palladium-and Platinum-Mediated Cleavage of Carbon-Sulfur Bond of Thioesters and Their Addition to Alkynes (パラジウム及び白金錯体によるチオエステル類の炭素-硫黄結合の切断 及びアルキンへの付加反応に関する研究)		
論文審査委員	(主査) 教授 神戸 宣明 (副査) 教授 三浦 雅博 教授 茶谷 直人 教授 井上 佳久 教授 明石 満 教授 馬場 章夫 教授 生越 専介 教授 関 修平 教授 真嶋 哲朗 教授 安蘇 芳雄 教授 芝田 育也		

論文内容の要旨

本論文は、遷移金属錯体を触媒として用いることによりチオエステル($R^1C(O)SR^2$)及びその類似化合物であるイミノスルフィド($R^1C(=NR^2)SR^3$)の、炭素-硫黄結合の切断を伴ったアルキンとの新規反応を開発するとともに、その遷移金属錯体との反応機構に関する研究結果についてまとめたものであり、緒言、本論4章、および総括で構成されている。

緒言では、本研究の背景と目的について述べている。

第1章では、0価パラジウム触媒存在下、 $Ph_3PCH_2CH_2PPh_3$ (DPPE)を配位子として用いることにより、アリールチオエステル($ArC(O)SR$)のカルボニル炭素-硫黄結合にアルキンが効率よく進行し、エノン類が得られることを示した。また、本反応においてDPPE配位子はチオエステルの脱カルボニル化を抑制するという、極めて重要な役割を果たしていることを明らかにしている。さらに、0価白金触媒を用いることにより、トリフルオロメチル基を有するチオエステル($CF_3C(O)SR$)からも付加によるエノンが生成することを示した。この反応では、カルボニル炭素に結合している CF_3 の存在が不可欠であることも明らかにしている。

第2章では、0価パラジウム触媒存在下、イミノスルフィドのアルキンへの付加により、1-アザジエン(α, β -不飽和イミン)誘導体が効率よく得られることを示した。その中で、イミノスルフィドのイミノ炭素上に CF_3 基を導入すると、反応が大きく促進されることを明らかとした。1-アザジエンは合成化学的に有用な基質であり、一つの応用例として、本手法を利用し窒素官能基を有するフランの合成法を開発した。

第3章では、触媒量の塩化パラジウム、ヨウ化銅、 Et_3N 及び K_2CO_3 存在下、 $p-NO_2C_6H_4$ 基を有する α, β -不飽和チオエステル($(R^1)(H)C=C(R^2)C(O)S-p-NO_2C_6H_4$)とプロパルギルアルコール($HC\equiv C(R^3)(R^4)OH$)との反応により、硫黄原子を含む6員環生成物、チオピラン誘導体がone-potで生成することを示した。本反応の機構についても検討を加え、3つの反応; Sonogashira型クロスカップリング、チオールのアルキンへのトランス付加、芳香族求核

置換の3段階の反応を経由することにより進行することを明らかにした。

第4章では、 α, β -不飽和チオエステルの0価白金錯体への酸化的付加の反応機構について詳細に検討し、初期中間体としてチオエステルのエン部位が白金フラグメントに配位した錯体を生じ、その後に分子内酸化的付加が進行することを明らかとした。さらに後者の酸化的付加の段階には、白金錯体がカルボニル炭素-硫黄結合へ直接攻撃する経路と、一旦チオエステルの β -炭素を攻撃し、続く転位反応により進行する経路の2つの可能性があることを示した。

総括では、本研究で得られた主要な成果とその意義をまとめた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、パラジウム及び白金触媒によるチオエステル及びイミノスルフィドの炭素-硫黄結合の切断およびアルキンへの付加反応に関する研究の成果をまとめたものであり、緒言、本論4章、および総括より構成されている。本研究により得られた主な成果は次の通りである。

- (1) カルボニル炭素上にアリール基を有する芳香族チオエステルと末端アルキンを、触媒量のパラジウム錯体および二座配位子の存在下で反応させることにより、位置選択性的付加が進行し、対応するビニルスルフィドが生成することを見出している。また、触媒をパラジウムから白金に変えることにより、トリフルオロメチル基を有するチオエステルの付加反応を達成している。
- (2) チオエステルの類縁体であるイミノスルフィドとアルキンとの反応を検討し、パラジウム触媒存在下で位置および立体選択性的付加反応が効率よく進行することを明らかにしている。さらに、本反応で得られる生成物から窒素官能基を有するフラン類の新規構築法を開発し、合成化学の応用へと研究を展開している。
- (3) パラジウム触媒と銅触媒を組み合わせて用いることにより、塩基存在下、 α, β -不飽和チオエステルとプロパルギルアルコールとの環化反応が進行し、6員環化合物であるチオピランがone-potで効率よく生成することを見出している。本反応の経路を詳細に検討し、チオエステルとプロパルギルアルコールとのクロスカップリング、生成したイノンへのチオールの共役付加、芳香族求核置換反応による分子内環化の3段階よりなる反応経路を提案している。
- (4) α, β -不飽和チオエステルの0価白金錯体への酸化的付加反応の過程を詳細に検討することにより、金属が直接炭素-ヘテロ結合を切断する従来型の反応機構だけでなく、不飽和チオエステルに対する金属錯体の共役付加を鍵とする新規な反応機構で進行している可能性を提唱している。この結果は2重結合を有する数多くの不飽和化合物と低原子価遷移金属錯体との反応を理解する上で、重要な知見であると考えられる。

以上のように、本研究ではパラジウム及び白金錯体と有機硫黄化合物の反応を詳しく検討することにより、これらの金属を触媒とするチオエ斯特ル及びイミノスルフィドのアルキンへの付加反応及び付加環化反応を開発するとともに、反応機構に関する多くの重要な知見を得ている。これらの成果は、有機合成化学、触媒化学及び有機金属化学の発展に大きく寄与するものと考えられる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。