

Title	Studies on the Synthesis of Thiophene Derivatives via the Cleavage of Carbon-Sulfur Bonds in Aryl Sulfides
Author(s)	梶谷, 佳弘
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	https://doi.org/10.18910/72361
DOI	10.18910/72361
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

論文内容の要旨

氏名 (榎谷 佳弘)

論文題名

Studies on the Synthesis of Thiophene Derivatives via the Cleavage of Carbon-Sulfur Bonds in Aryl Sulfides
 (アリールスルフィドの炭素-硫黄結合の切断を利用したチオフェン誘導体の合成法に関する研究)

論文内容の要旨

ケイ素やリン、硫黄といったヘテロ原子をアリール基に導入する反応は有機合成化学において重要な反応である。中でも、これらの原子を π 共役系に導入したシロール、ホスホール、チオフェンなどの化合物は特徴的な性質を発現し、生理活性物質や有機エレクトロニクス材料の基本骨格として期待されている。本論文では、これらの化合物の中でもチオフェン誘導体の合成に焦点を当て、アリールスルフィドの炭素-硫黄結合の切断を利用した触媒的合成法の開発を行った。

第1章では、二価パラジウム触媒による、ビアリールスルフィドの炭素-水素結合と炭素-硫黄結合の、両方の切断を経るジベンゾチオフェン合成反応を見出した。本法は、これまでの遷移金属触媒を用いた炭素-水素結合の切断を経るジベンゾチオフェンの合成法とは異なり、炭素-ハロゲン結合や硫黄-水素結合などの反応性官能基や金属塩などの外部酸化剤を必要としない。さらにこの触媒的合成法の特徴は、従来の還元的脱離によりチオフェン骨格を形成する反応とは異なり、酸化的付加によってチオフェン骨格が形成される、という点にある。

第2章では、ゼロ価のパラジウム触媒を用いた、オルト位に硫黄原子を有するハロアレーンとアルキンとの環化によるベンゾチオフェン合成を開発した。この反応はLarockインドール合成をベンゾチオフェン合成に展開することができた初めての例である。本手法により、アルキンを変えるだけで2,3-二置換のベンゾチオフェンを簡便に合成可能である。

第3章では、第1章と第2章とは異なり、2つの炭素-硫黄結合の切断を経るジベンゾチオフェン合成が、触媒量のチオレートアニオンの存在下、進行することを見出した。この反応は従来のMeisenheimer錯体を経る機構ではなく、協奏的な芳香族求核置換反応($CSnAr$)のメカニズムで進行することをDFT計算により明らかにした。

従来の炭素-硫黄結合の切断は、低原子価金属への酸化的付加による方法が主流であった。本研究では触媒的なスルホニウム塩の形成あるいは、 $CSnAr$ 機構という炭素-硫黄結合切断における新しいアプローチを開発した。この手法はチオフェン環の構築以外の変換反応や、他の炭素-ヘテロ原子結合の切断を利用した分子変換への応用が期待される。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (榎 谷 佳 弘)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授 茶谷 直人
	副 査	教授 三浦 雅博
	副 査	教授 木田 敏之
	副 査	教授 安田 誠
	副 査	教授 神戸 宣明
	副 査	教授 生越 専介
	副 査	教授 鷹巢 守
	副 査	教授 芝田 育也
論文審査の結果の要旨		
<p>本論文で学位申請者は、アリールスルフィドの炭素-硫黄結合の切断を利用したチオフェン誘導体の触媒的合成法の開発を行った。</p> <p>第 1 章では、二価パラジウム触媒による、触媒的なスルホニウム塩の形成とそれを利用した炭素-硫黄結合の切断というアプローチのもと、ピアリールスルフィドの炭素-水素結合と炭素-硫黄結合の切断を経るジベンゾチオフェン合成反応を開発した。第 1 章で申請者が開発した反応は、従来の遷移金属触媒を用いた炭素-水素結合の切断を経るジベンゾチオフェンの合成法とは異なり、ハロゲンやチオールなどの反応性官能基や外部酸化剤を必要としない。さらにこの反応の特徴は、従来の還元的脱離によりチオフェン骨格を形成する反応とは異なり、酸化的付加によってチオフェン骨格が形成される、という点にある。</p> <p>第 2 章では、Larock インドール合成をベンゾチオフェン合成へと展開した初めての反応例を述べている。第 1 章でも述べた、触媒的なスルホニウム塩の形成手法を拡張した結果、オルト位に硫黄原子を有するハロゲン化アリールとアルキンとの環化によるベンゾチオフェン合成を開発した。</p> <p>第 3 章で申請者は、2 位と 2' 位に硫黄原子を有するピアリールの 2 つの炭素-硫黄結合の切断を経るジベンゾチオフェン合成が触媒量の求核剤の存在下進行することを明らかにした。この反応では、高価な遷移金属触媒が不要である。また申請者は DFT 計算により、その反応機構を調査した。その結果、従来の Meisenheimer 錯体を経る機構ではなく、協奏的な芳香族求核置換反応(CS_NAr)が進行していることを明らかにした。</p> <p>以上のように、本論文では炭素-硫黄結合を切断するアプローチとして、触媒的なスルホニウム塩の形成、あるいは CS_NAr 機構というこれまでに報告例のない反応を見出した基礎学術的に意義深い研究である。この炭素-硫黄結合を切断する新たなアプローチは、他の炭素-ヘテロ原子結合の切断に応用可能な重要な知見を与えた。</p> <p>よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。</p>		