

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

研究テーマ	二酸化硫黄の新たな反応性の開拓に基づく新規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	二酸化硫黄等価体の合成化学的有用性の拡大に基づく新規硫黄化合物合成法の開発
------	---------------------------------------

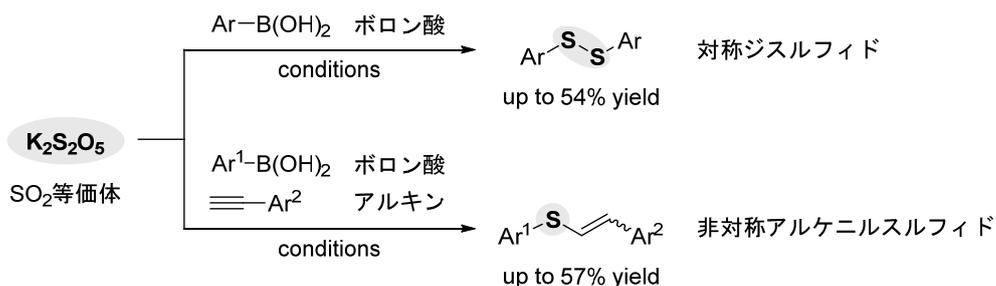
研究の目的、成果及び今後の展望

当研究室では二酸化硫黄 (SO₂) の等価体としてのピロ亜硫酸カリウム (K₂S₂O₅) に注目し、この化合物が様々な原子価数を有する硫黄原子源として有機合成化学的に利用できることを見出している。そこで私は、K₂S₂O₅ の合成化学的有用性のさらなる拡大を志向して、様々な骨格および原子価数を持つ硫黄化合物の合成法について検討を行ったところ、新たに対称ジスルフィドおよび非対称アルケニルスルフィドがそれぞれ選択的に得られることを見出した。

最近報告した K₂S₂O₅・ボロン酸・ヨードアレーンの三成分反応による銅触媒の非対称スルフィド合成法¹⁾において、途中で対称ジスルフィドを経由して目的物が得られることが明らかとなった。そこで、簡便に対称ジスルフィドを得る反応条件を探索したところ、ある種の添加物を加えることにより、ボロン酸から中程度の収率で得られることを見出した。従来法ではジスルフィドの合成に安定性の低さや悪臭が問題となるチオールが必要であったが、本反応は容易に入手可能で「臭くない」原料を用いる対称ジスルフィド合成を可能とするため、今後のさらなる用途拡大が期待される。

一方、非対称スルフィド合成法において生成する中間体と選択的に反応できる試薬の利用により、合成可能な硫黄化合物の構造多様化が実現できるのではないかと考え、種々の検討を行った。初期的な結果ではあるが、ボロン酸・アルキン・K₂S₂O₅ の三成分反応により非対称アルケニルスルフィドが得られることを見出した。

本研究の成果は、極めて安価な等価体由来の SO₂ を起点とする様々な骨格を持つ硫黄化合物合成手法を拡張するものである。今後、新たに見出したこれらの反応の条件最適化および機構解明をすすめるとともに、SO₂ 等価体を用いる硫黄原子導入型の新規有機合成反応の開発を行う予定である。



1) Konishi, H.; Aoki, Y.; Yamaguchi, M.; Manabe, K. *ACS Catal.* **2024**, *14*, 15348-15355.