

Novel Synthetic Method of Thiols using Heterogeneous Cobalt Catalysts from Hydrogen, Elemental Sulfur and Alkenes and Other Substrates

許, 柯

<https://hdl.handle.net/2324/7182298>

出版情報 : Kyushu University, 2023, 博士 (理学) , 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 許柯

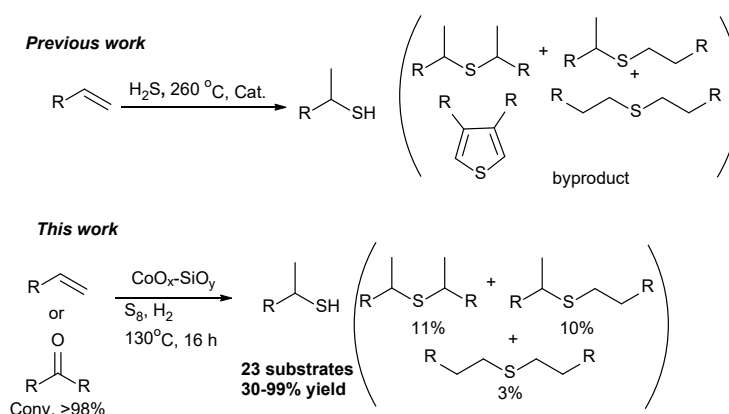
論文名 : Novel Synthetic Method of Thiols using Heterogeneous Cobalt Catalysts from Hydrogen, Elemental Sulfur and Alkenes and Other Substrates

(水素、硫黄、アルケン及びその他の基質からの不均一系コバルト触媒を用いたチオールの新規合成法)

区 分 : 甲

論文内容の要旨

チオール類は創薬化学や材料科学の分野でもしばしば利用される重要な有機硫黄化合物である。例えば、この硫黄化合物は構造の違いによって異なる匂いを持つため香料やガス添加剤等にも使用されている。工業的なアルキルチオールの合成法ではアルケンと硫化水素を原料とした触媒的合成法が用いられている。しかし硫黄源かつ水素源となる硫化水素は、高い毒性を持つため安全性と設備管理の面で懸念がある。そこで本研究では、硫化水素の取り扱い容易な代替反応剤として硫黄と水素を用いて、アルケンを主基質原料とするチオール類の新しい触媒的合成法の開発を目指して、研究を行った。



様々な触媒と反応条件で検討した結果では、コバルト珪素複合酸化物($\text{CoO}_x\text{-SiO}_y$)が最も良い触媒として、アルケン 6 mmol に対して、硫黄 3.3 当量、水素 7MPa、 $\text{CoO}_x\text{-SiO}_y$ (Co 6 mol%) を加えて、 130°C 、16 時間反応を行い、最も高いチオール類の収率が得られた。従来のコバルト酸化物触媒では、チオール収率が 20%-50%程度の低収率に留まったが、コバルト複合珪酸塩触媒では、多数のチオールが 64-99%収率で得られた。副生成物のジアルキルモノスルファン類は内部-内部、内部-末端や末端-末端三種類を合成して、同定できた。それぞれ 11%、10%と 3%の収率が得られた。 α,α 二置換アルケンでは、立体障害が S アルキル化の壁になるため、チ

オールが選択的に得られた。今回の合成法では脂肪族アルケンだけでなく、スチレン類、ヒドロキシ基、シリル基等様々な官能基を持つ基質に適用した。また、ケトン、アルデヒドなどのカルボニル化合物にも応用できた。

$\text{CoO}_x\text{-SiO}_y$ 触媒は、X 線構造解析、マイクロ波窒素プラズマ発光分光分析装置、比表面積解析と走査透過形電子顕微鏡を用いて、キャラクターゼーションを行った。 $\text{CoO}_x\text{-SiO}_y$ は、 $55.9 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を持ち、コバルト二価とコバルト三価が含まれ、反応後硫化されていることも確認した。反応機構について、硫化コバルト表面の水素活性化より、ジアルキルポリスルファンが形成して、その後、水素で還元してチオール類が得られたと考えています。

今回開発された方法は従来法と比べて、毒性が低い、幅広いチオールが合成できる等の特徴があるため、将来的にチオール類の工業的な合成法として期待している。