

Utilizing Elemental Sulfur and Molecular Hydrogen Combination: Cobalt Silicate-Catalyzed Thiol Synthesis from Carbonyls and Other Functional Groups

齊, 維昕

<https://hdl.handle.net/2324/7396159>

出版情報 : Kyushu University, 2025, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名	齊 維 昕					
論 文 名	Utilizing Elemental Sulfur and Molecular Hydrogen Combination: Cobalt Silicate-Catalyzed Thiol Synthesis from Carbonyls and Other Functional Groups (単体硫黄と分子状水素の活用：カルボニル化合物などを原料とするコバルトシリケート触媒によるチオール合成)					
論文調査委員	主 査	九州大学		准教授	山本 英治	
	副 査	九州大学		教授	徳永 信	
	副 査	九州大学		教授	大石 徹	
	副 査	福岡工業大学工学部生命環境化学科		教授	蒲池 高志	

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

チオールは医薬品、香料、材料分野において広く利用される重要な化合物であり、これまでに多様な合成法が報告されている。しかしながら、依然として有害な硫化水素の使用や、金属ヒドリド類・シラン類など原子効率の低い還元剤を必要とする手法が多く、より安全かつ効率的な合成法の開発が求められている。単体硫黄と分子状水素は、それぞれ理想的な硫化剤および還元剤であるが、両者を用いた触媒的硫黄化合物合成法は極めて限られており、既存の報告例では高温・高圧条件を要するなど、実用性や基質適用範囲に課題が残されていた。

齊氏は、研究室の異動を経て 2024 年 4 月より触媒有機化学研究室に所属し、これらの課題の解決に向けた研究に取り組んだ。博士学位審査対象研究は、単体硫黄と分子状水素を用いた新規チオール合成法の開発に関するものであり、以下のような顕著な成果を挙げている。

本研究では、不均一コバルト-シリケート触媒 ($\text{CoO}_x\text{-SiO}_y$) を用い、カルボニル化合物（アルデヒドおよびケトン）、単体硫黄、分子状水素から第一級および第二級チオールを温和な条件下で効率的に合成する手法を確立した。特に、従来のアルケンを基質とする方法では困難であった末端チオールの選択的合成を、アルデヒドを出発原料とすることで初めて実現した点は重要である。また、触媒は少なくとも 6 回の再利用において活性を保持し、高い安定性と再利用性を示した。

さらに、触媒のキャラクタリゼーションおよびコントロール実験により、触媒中のナトリウム含有量が反応活性に大きく影響すること、反応系中に硫黄ラジカル種が生成していることを明らかにした。これらの知見に基づき、スルホニウムカチオンおよびポリスルフェン中間体を經由する合理的な反応機構を提案している。加えて、ニトリルを基質として用いた場合にも対応するチオールが良好な収率で得られることを見出しており、反応の汎用性を示す結果となっている。

以上のように、齊氏は、コバルト触媒を用いることで、カルボニル化合物から第一級および第二級チオールの効率的合成を確立し、合理的な反応機構を提案した。特にアルデヒドを出発原料とすることで、従来困難であった末端チオールの選択的合成を達成した点は特筆に値する。本研究成果は、有機合成化学分野において高い学術的意義を有しており、博士（理学）の学位を授与するに十分値するものと判断された。よって、本申請者は博士（理学）の学位を授与される資格を有するものと認める。