

称号及び氏名	博士（工学） 池田 拓真
学位授与の日付	平成 25 年 9 月 30 日
論文名	「Studies on Highly Selective Synthesis of Alkenyl Chalcogenides and Its Application to Preparation of Sulfur-Containing Conjugated Polymer (アルケニルカルコゲニドの高選択的な合成と含イオウ共役系高分子合成への応用に関する研究)」
論文審査委員	主査 小川 昭弥 副査 中澄 博行 副査 松本 章一

## 論文要旨

近年、導電性有機化合物の応用展開は多様性を増してきており、特に、カルコゲンと呼ばれる 16 族ヘテロ原子であるイオウ、セレン、およびテルルは、電子状態に基づいた新機能を有する魅力的な研究対象であるだけでなく、材料、医療といった精密合成を必要とする学問領域の発展には欠くことのできない元素群となっている。現在、カルコゲン原子を複合化させた材料開発は、比較的合成が容易な化合物について実用化に向けた様々な研究がなされているが、耐久性や発光輝度、光吸収波長などについて、さらに高機能な分子材料が強く求められている。そのためには材料分子において、各元素を適切に配置する設計・合成が重要な課題となる。しかし、これらのカルコゲン原子は、金属に対する配位力が強い場合によっては触媒毒として働き、触媒の活性を大きく低減させてしまうことから、多くの遷移金属触媒反応を適用することができず、一般的な有機合成における炭素ユニットに見られるような選択的な合成法が十分には確立されていない。

これに対し、遷移金属触媒反応、および光誘起ラジカル反応について、各元素の特徴を制御することで、炭素-炭素不飽和結合に対するカルコゲン元素の位置および立体選択的な導入が可能であることが明らかとなりつつある。しかしながら、種々のカルコゲン原子含有化合物の位置および立体選択的合成法の共役系化合物や機能性分子への応用については、未だ非常に限られたものとなっている。

本論文は、16 族ヘテロ原子間単結合を有するジスルフィド、ジセレニド、ジテルリド、14-16 族ヘテロ原子間単結合を有する化合物、および 16 族ヘテロ原子-水素単結合を有するチオール、セレノールについて、各カルコゲン原子の反応特性を活かした遷移金属触媒反応および光誘起ラジカル反応を開発するとともに、材料科学分野への展開を目指し、高分子量化合物の合成や電子移動特性を有する基質への適用性について述べたものである。本論文は全 7 章から構成されており、各章の内容は以下の通りである。

第 1 章では、本研究の背景と目的、および概要について述べた。

第2章では、遷移金属触媒反応を用いるチオールのアセチレン誘導体への位置および立体選択的なヒドロチオレーション反応について詳細に調べた。一般に、チオール類はラジカル反応条件下において位置選択的に付加反応が進行し、*anti*-Markovnikov 型の付加生成物を与えるが、立体選択性は低く、シスとトランスの異性体混合物を与える。これに対し酢酸パラジウムを用いる遷移金属触媒反応では、位置および立体選択的に反応が進行し、Markovnikov 型の付加生成物を主に与えることが分かっている。そこで、種々の遷移金属触媒を用い、チオール類のアセチレン誘導体に対するヒドロチオレーション反応について検討した。その結果、塩化パラジウムベンゾニトリル錯体 ( $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ ) を用いることで、Markovnikov 型付加体の二重結合が内部に異性化したビニルスルフィドが選択的に得られた。これは本反応における中間体が  $\text{PdCl}(\text{SPh})\text{L}_n$  種を經由していることを示唆している。そこで、中間体パラジウム種を別途合成・単離して反応させたところ、同様の生成物が得られたことから、本反応系の反応経路を明らかにした。また、ウィルキンソン錯体 ( $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ) を用いた場合には、*anti*-Markovnikov 型の生成物が得られ、反応系中においてロジウムヒドリド種 ( $\text{HRhCl}(\text{SPh})\text{L}_n$ ) が生成することにより、位置および立体選択的にヒドロチオレーション反応が進行することについても明らかにした。

第3章では、第2章で述べた遷移金属触媒反応を、Si-Se、Ge-Se、Si-Ge 結合を有するインターエレメント化合物に応用し、反応の選択性について調べた。種々の遷移金属を用いて反応させたところ、これらの化合物は0価パラジウムを触媒とすることにより炭素-炭素三重結合に付加することが明らかとなった。反応系について、重水素化アセチレン誘導体 ( $\text{Ph-C}\equiv\text{C-D}$ ) を用いて生成物を詳細に調べることにより、本反応における位置および立体選択性を明らかにした。さらに、 $\text{Me}_3\text{Si-SePh}$  を用いた反応では、酸化的付加生成物である  $\text{Me}_3\text{Si-Pd-SePh}$  中間体を經由し、位置および立体選択的な反応が進行すること、また  $\text{Me}_3\text{Ge-SePh}$  を用いた反応においても、高位置および立体選択的な反応生成物が得られることについても示した。

第4章では、パラジウム触媒を用いたカルコゲン化合物の付加反応を有機合成において有用なカルボニル化合物の前駆体であるセレンオアセタール合成に応用することについて検討した。一般にセレンオアセタールの合成には、原料のカルボニル化合物に対しルイス酸存在下での反応を必要とするが、触媒による温和な合成が可能となれば、反応性官能基を有する基質に対しても有効なカルボニル前駆体を提供することが可能となる。そこで、ベンゼンセレンオールを用い、種々のアセチレン誘導体への触媒的セレンオアセタール部位の構築反応について検討した。反応系中に酢酸や水を添加することにより、良好にセレンオールのアセチレンへのダブル付加反応が進行し、対応するセレンオアセタール化合物を中程度ながら良好な収率で与えた。またエチニルフェロセンを基質とするセレンオアセタール化にも成功し、生成物を単結晶化後、X線結晶構造解析を行ったところ、対応するセレンオアセタール化合物が生成していることを確認し、分子構造の詳細を明らかにした。

第5章では、前章までに明らかとなったヒドロチオレーション反応を、共役系高分子化合物の合成に展開した。近年、含イオウ高分子は、高屈折率材料や導電性化合物として注目されているが、その合成法は、エン-チオール、イン-チオール反応と呼ばれるチオールの不飽和結合へのラジカル付加反応やアリアルハライドとチオラートのクロスカップリング反応などが主となっている。そこで有機金属触媒を用いる高分子合成法を適用するために、ベンゼンのアセチレン二置換体、およびベンゼンのチオール二置換体を用いた反応について各々個別に検討したところ、いずれも付加反応は位置および立体選択的に進行した。さらにこれらの反応基質を混合して用いることにより、含イオウ共役系化合物の位置および立体選択的な合成について検討した。その結果、酢酸パラジウム、ウィルキンソン錯体を触媒とすることで、高分子量体を得ることに成功した。分子量、分子量分布、位置および立体選択性については、GPC と  $^1\text{H-NMR}$  を用いて詳細に調べる必要があることから、生成物の有機溶媒への溶解性を向上させるために、アルキル基を導入したアセチレン二置換体の高分子量化について検討した。反応生成物は有機溶媒に対し十分な溶解性を示し、分子量および分子量分布について測定したところ、平均分子量は  $M_n = 2,310$ 、分子量分布については  $M_w/M_n = 1.66$  の高分子量体であることを明らかにした。また  $^1\text{H-NMR}$  測定から

高位置および立体選択的反応に基づく生成物であることも確認された。従って、前章までに示したカルコゲン導入反応が、高分子合成にも適用可能であり、位置および立体選択的な含イオウ共役系化合物の合成が可能であることを明らかにした。

第6章では、前章までの遷移金属触媒反応と同様に、有効なカルコゲン導入反応であるラジカル反応について検討した。これまで光誘起ラジカル反応は、一般的な有機低分子不飽和化合物に対して調べられているが、電子移動特性を有する化合物については未検討の課題であった。そこで材料科学的特性を有する分子材料への展開を目指し、電子移動特性を有するフェロセン誘導体への光誘起ラジカル反応の適用性を調べることを目的として、カルコゲン-カルコゲン単結合を有する化合物のエチニルフェロセンへの光誘起ラジカル付加反応について検討した。反応は位置および立体選択的に進行し、対応するビスセレン化、ビステルロ化生成物を良好な収率で与えるとともに、異種原子であるセレン、テルルの複合導入にも成功した。これらビスカルコゲニドは、光照射によって生成するカルコゲノラジカル種の不飽和結合への反応性と、ラジカル付加の結果生じるビニルラジカルとジカルコゲニドとの反応性を適切に組み合わせることにより得られ、X線結晶構造解析により各分子の結晶構造を明らかにした。さらに生成したビスカルコゲニドの電子移動特性についてサイクリックボルタメトリーを用いて評価したところ、ビスセレンニド、セレンテルリド、ビステルリドの順にフェロセン部位の酸化還元電位が酸化側にシフトすることを明らかにした。

第7章では、本論文で得られた結果を総括した。

以上、本論文では、カルコゲンと呼ばれる16族ヘテロ原子を中心に、各カルコゲン原子の反応特性に基づく、位置および立体選択的なカルコゲン原子導入反応について系統的に調べるとともに、材料科学分野への展開について述べた。さらにこれら新反応系を高分子量体合成に応用し、含イオウ共役系高分子の位置および立体選択的合成が可能であることについても明らかにした。

## 審査結果の要旨

本論文は、16族ヘテロ原子-水素単結合、16族ヘテロ原子間単結合、および14族-16族ヘテロ原子間単結合を有する化合物群について、各カルコゲン原子の反応特性を活かした遷移金属触媒反応および光誘起ラジカル反応を開発するとともに、材料科学分野への展開を目的に、16族ヘテロ原子を有する $\pi$ 電子系高分子化合物の合成、並びに電子移動特性を有するヘテロ原子化合物の合成について研究したものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 遷移金属触媒存在下、チオールを用いるアセチレン誘導体のヒドロチオレーション反応について詳細に検討し、用いる遷移金属触媒を適切に選択することにより、位置および立体選択的にヒドロチオレーション反応を進行させることに成功している。
- (2) Si-Se、Ge-Se、Si-Ge 結合を有するインターエレメント化合物のアセチレン類への付加反応が、0価パラジウムを触媒とすることにより、位置および立体選択的に進行することを見出し、新たな異種ヘテロ元素複合導入法を明らかにしている。
- (3) パラジウム触媒を用いたセレノールのアセチレンへのダブル付加反応を見出し、合成化学的に有用なジセレノアセタールの合成に成功している。
- (4) 前章までに構築した高選択的なカルコゲン導入反応系をエチニルフェロセンやジエチニルベンゼンに応用することにより、電子移動能を有する共役系化合物やイオウを含む $\pi$ 電子系高分子化合物の精密合成に成功するとともに、これら分子の機能特性を評価している。

以上の研究成果は、カルコゲン原子化合物の高選択的な遷移金属触媒反応の開発と、その材料科学的応用について重要な知見を与えるものであり、本分野の学術的發展に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。