

(続紙 1)

京都大学	博士（ 工学 ）	氏名	松本 浩一
論文題目	Organic Reactions Mediated by Electrochemically Generated ArS ⁺ (電気化学的に発生させた ArS ⁺ を用いる有機反応)		
(論文内容の要旨)			
有機イオウカチオン種は、有機化合物に直接的にアリールチオ基を導入することができるために重要な活性種の一つである。有機イオウカチオン種は、芳香族化合物とのフリーデル・クラフツ反応や、炭素-炭素二重結合との反応によるエピスルホニウムイオン中間体の形成がその反応形式として広く知られている。 有機イオウカチオン種 (ArS⁺) そのものは非常に不安定な活性種であると報告されており、その存在は気相中でのみ検出・確認されている。一般に、有機イオウカチオン種 (あるいは、その等価体) の発生方法としては ArS-X (X: ハロゲン) に銀塩などを作用させる方法が用いられてきたが、ArS-X が空気に対して不安定であることや重金属などを使用する問題点を有している。ArSSAr (ジアリールジスルフィド) の電気化学的な酸化による“ArS⁺”の発生方法も報告例は多数あるが、電解酸化後に生じる活性種 (“ArS⁺”) の構造や反応性について詳細な情報は極めて少なく、本活性種を用いた新規な反応設計には、活性種の構造や性質を明らかにする必要性があった。 申請者の所属している研究室では最近、低温電解酸化を利用した「カチオンプール法」という新しい方法論を確立した。この方法では、求核剤の存在しない条件で電解酸化を行なうことで、炭素カチオンを溶液中、比較的高い濃度で分解させることなく蓄えることができる。また、これらの炭素カチオンは、求核剤と反応することにより効果的に炭素-炭素結合を形成する。 本論文では、カチオンプール法の条件で ArSSAr の低温電解酸化により有機イオウカチオン種 (“ArS⁺”) を発生・蓄積をして、その構造や反応性を明らかにするとともに、本活性種を高活性な反応剤として用いることで、新規な有機反応の開発を行いその研究成果をまとめたものである。 第1章では、ArSSAr の低温電解酸化をカチオンプール法と同条件で行い、活性種 (“ArS⁺”) の構造・性質の同定を行った結果について述べている。はじめに、分子軌道計算を用いて詳細な検討を行い、生じる活性種として ArS(ArSSAr)⁺ (アリール (ビスアリールチオ) スルホニウムイオン) の生成の妥当性を検証した。さらに、ArSSAr の電極からの1電子酸化で生じるラジカルカチオン中間体から ArS(ArSSAr)⁺が生成する機構が、ラジカルカチオン中間体ともう1分子の ArSSAr の反応により ArS(ArSSAr)⁺が生成するメカニズムであることを明らかにした。 また、低温 NMR 測定およびコールドスプレー質量分析 (CSI-MS) 等を駆使することにより、蓄えた活性種が ArS(ArSSAr)⁺であることを実験的に初めて明らかにした。 第2章では、第1章で明らかにした ArS(ArSSAr)⁺をチオフィリックな反応剤として、チオアセタールに作用させることで、迅速に炭素カチオン (アルコキシカルベニウムイオン) のプールを作る「インダイレクト・カチオンプール法」について述べている。低温 NMR 測定によって炭素カチオンが蓄積されていることを確認するとともに、発生・蓄積したアルコキシカルベニウムイオンは、アリルシランやエノールシリルエーテルなどの各種炭素求核剤と高速に反応し対応する炭素-炭素結合形成が効率よく起こることがわかった。また、アルコキシカルベニウムイオンの熱的安定性を検討したところ、-50 度以上の温度では不安定であることも明らかになった。 第3章では、第2章で開発したインダイレクト・カチオンプール法により発生・蓄積したアルコキシカルベニウムイオンとスチルベン誘導体との反応の結果を述べている。スチルベン誘導体を求核剤として作用させると、複素環化合物のチオクロマンを得た。本手法は、アルコキシカルベニウムイオン・ArSSAr・スチルベンの3成分からなる初めてのチオクロマンの合成方法である。 第4章では、電気化学的に発生させた有機イオウカチオン種 (“ArS⁺” (=ArS(ArSSAr)⁺)) が、チオアセタールに対してチオフィリックである性質を利用して、分子内にオレフィン部位を有するチオアセタールのカチオン環化反応について検討した結果を述べている。ArSSAr の電極反応により調製し			

た触媒量の“ ArS^+ ”をチオアセタールに作用させたところ、有機イオウ部位が導入された環化生成物が高立体選択性かつ良好な収率で得られた。本反応では、有機イオウカチオン種が開始剤およびチェイン・キャリアとして働き、カチオン連鎖機構で反応が進行したことが示唆された。

有機イオウカチオン種は炭素-炭素二重結合に対して付加をして、エプスルホニウム中間体を生成することが広く知られている。

第5章では、電解酸化により調製した触媒量の有機イオウカチオン種 (“ ArS^+ ” ($=\text{ArS}(\text{ArSSAr})^+$)) とジエンとの反応の結果を述べている。 ArSSAr 存在下、触媒量の $\text{ArS}(\text{ArSSAr})^+$ をジエンに反応させることで、エプスルホニウムイオンを発生させ、もう一方のアルケン部位による分子内環化反応が進行し、環化して2つの ArS 基が導入された生成物が立体選択的に得られた。本反応も有機イオウカチオン種が反応の開始剤およびチェイン・キャリアとして働くカチオン連鎖機構で進行したことが示唆された。

(論文審査の結果の要旨)

有機イオウカチオン種 ArS^+ は高活性で不安定な化学種であり、溶液中では“ ArS^+ ”と表わされる等価体として存在すると考えられているが、その構造や反応性については未知の点が多かった。本論文は、 ArSSAr の低温電極反応による“ ArS^+ ”の発生・蓄積およびその構造に関する理論的・実験的研究、ならびに化学量論量および触媒量の“ ArS^+ ”を用いる新規有機合成反応の開発について記述したものであり、その概要は以下の通りである。

1. ArSSAr の低温電解酸化により発生・蓄積した有機イオウカチオン活性種の構造を、計算および実験により明らかにした。分子軌道計算により、電極での 1 電子酸化により生じた ArSSAr のラジカルカチオン種から $\text{ArS}(\text{ArSSAr})^+$ (アリール (ビスアリールチオ) スルホニウムイオン) が生成する過程が最もエネルギー的に有利であることを明らかにした。さらに、低温 NMR 測定、およびコールドスプレー質量分析により、活性種が $\text{ArS}(\text{ArSSAr})^+$ であることを実験的に示した。
2. 電極反応により調製した $\text{ArS}(\text{ArSSAr})^+$ をチオアセタール類に作用させると、迅速にアルコキシカルベニウムイオンが発生・蓄積されることを低温 NMR 測定により明らかにした。また、この活性種は炭素求核剤と迅速に反応して炭素-炭素結合形成した生成物を与えることも見出した。
3. 上記のアルコキシカルベニウムイオンに対して、炭素求核剤としてスチルベン類を作用させると、薬理活性から興味深いチオクロマン類が効率よく合成できることを明らかにした。
4. $\text{ArS}(\text{ArSSAr})^+$ が反応の開始剤および電荷のキャリアとなるカチオン連鎖反応を開発した。すなわち、分子内にオレフィン部位を有するチオアセタールに対して触媒量の $\text{ArS}(\text{ArSSAr})^+$ を作用させたところ、環化生成物が高収率で得られた。
5. また、 ArSSAr 存在下非共役ジエンに対して触媒量の $\text{ArS}(\text{ArSSAr})^+$ を作用させたところ、環化して 2 つの ArS 基が導入された生成物が良好な収率で得られた。本反応も同様のカチオン連鎖機構で進行したものと推定される。

以上、本論文は、有機カチオン化学および有機イオウ化学の新しい可能性を開くもので、新規で有用な知見を多く含んでおり、学術上、實際上、寄与するところが少なくない。よって、本論文は、博士 (工学) の学位論文としての価値のあるものと認めた。また、平成 22 年 1 月 26 日、論文内容とそれに関連する事項について試問を行った結果、合格と認めた。