

論文審査の結果の要旨

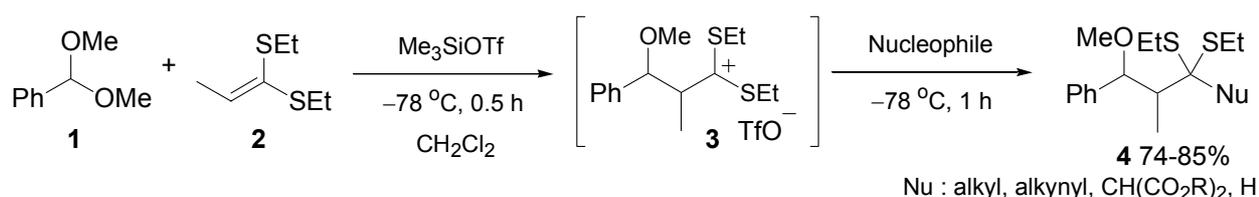
齋藤 輝伸

本論文は、アルキルチオ基あるいはアリール基で安定化されたカルボカチオンを利用する新しい合成手法の開発について、4章にわたり述べたものである。

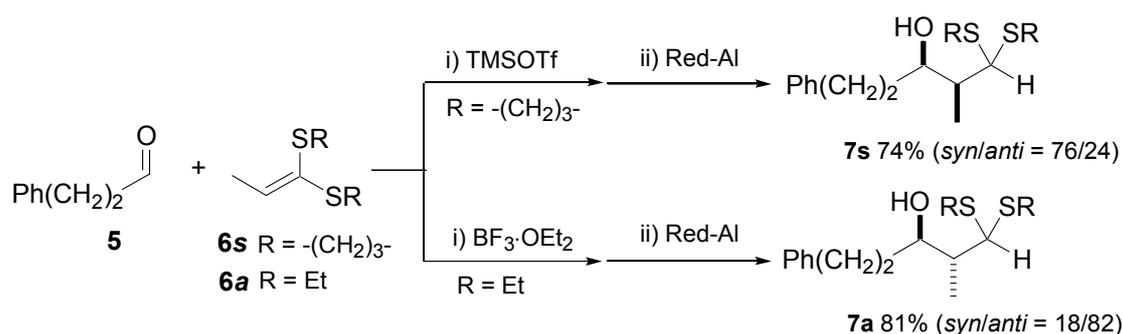
カルボカチオンは非常に不安定な化学種として知られており、その確認には低温かつ超強酸性条件を必要とする。しかし、カルボカチオンの反応性は、カチオン炭素に結合する置換基の種類により大きく異なる。筆者は、アルキルチオ基およびアリール基のカルボカチオン安定化効果に着目し、比較的安定なカルボカチオンを合成反応の中間体あるいは合成試剤として利用することを目的に研究を行い、3成分連結反応および新しい2電子酸化剤の創製とそれを利用した酸化反応を開発している。

第一章では、2つのアルキルチオ基で安定化されたカルボカチオンを合成中間体とする反応の開発として、ケテンジチオアセタールを用いる3成分連結反応について述べている。

ケテンジチオアセタール **2** は、トリメチルシリルトリフラートの存在下でアセタール **1** に求核攻撃し、2つのアルキルチオ基で安定化されたカルボカチオン中間体 **3** を生成する。そこに高次有機銅試薬を作用させると、ケテンジチオアセタールのオレフィン両末端にアセタール部位とメチル基が導入されたβ-メトキシジチオアセタール **4** がワンポットで合成できる。

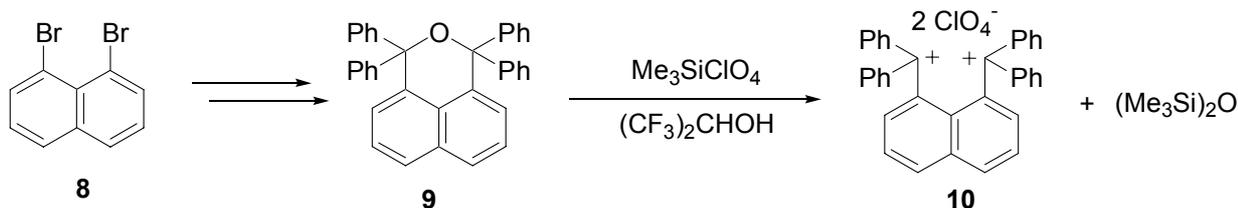


また、アセタールの代わりにアルデヒドで同様に反応を行うと、用いる活性化剤の種類により生成するβ-ヒドロキシジチオアセタール **4** のジアステレオ選択性が大きく変化することを明らかにしている。特に、環状ケテンジチオアセタール **6s** とトリメチルシリルトリフラートの組み合わせでは *syn* 体の生成物 **7s** が、ジエチルケテンジチオアセタール **6a** と BF₃·OEt₂ の組み合わせでは *anti* 体の生成物 **7a** が、優先して得られる。

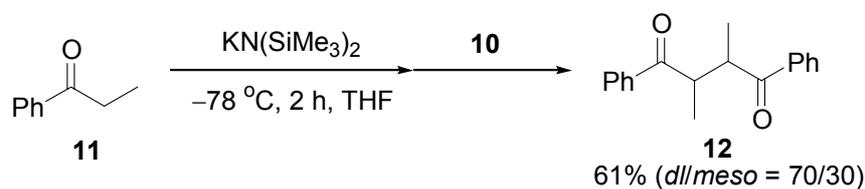


第二章から第四章では、ナフタレンの1,8位にトリアリールメチリウム部位をもつ新しいジカチオン化合物の創製と、それを2電子酸化剤として用いる酸化反応について述べている。

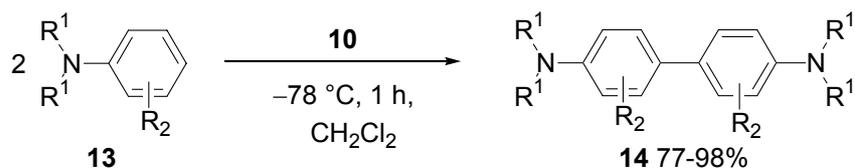
筆者は2つのトリアリールメチリウム中心が分子内の非常に近い位置に固定されているジカチオン化合物 **10** を設計した。2つのトリアリールメチリウム中心を近接に固定することにより、メチリウム中心に対する求核剤の求核攻撃が立体障害の影響で抑えられ、代わりに2電子酸化剤として働くことを期待している。ジカチオン化合物 **10** は、1,8-ジブロモナフタレンから容易に誘導できるエーテル **9** にヘキサフルオロ-2-プロパノール中過塩素酸トリメチルシリルを作用させ、エーテル酸素をジシロキサンとして取り除くことにより無水条件で合成することに成功している。



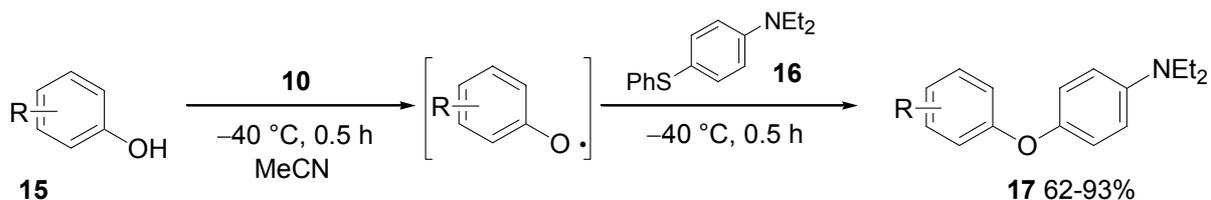
合成したジカチオン化合物 **10** にケトンエノラートを反応させると、予想したようにエノラートのジカチオン化合物 **10** に対する求核攻撃はほとんど起こらず、酸化的カップリングが進行して対応する1,4-ジケトン **12** が得られる。この結果より、ジカチオン化合物 **10** が求核剤に対しても2電子酸化剤として働くことを明らかにしている。



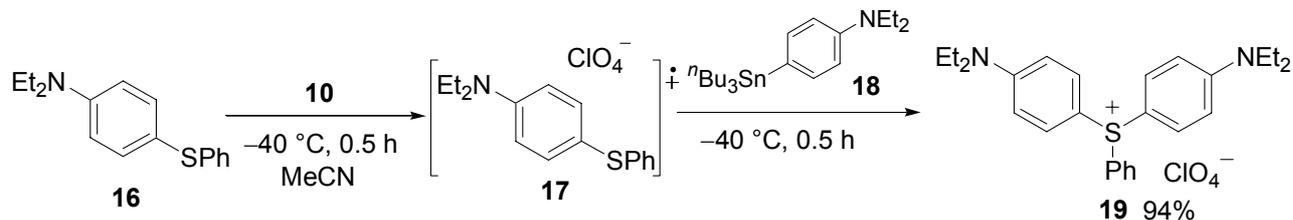
次に、求核剤として *N,N*-ジアルキルアニリンを選び、同様の酸化的カップリングを試みている。*N,N*-ジアルキルアニリン類にジカチオン化合物 **10** を作用させると、高収率でパラ位同士が結合した二量体化合物が得られる。窒素原子上の置換基は、メチル基、エチル基だけでなくベンジル基やアリル基の場合にも、同様のカップリング反応が高収率で進行する。



また、フェノール類 **15** にジカチオン化合物 **10** を作用させて低温下でフェノキシラジカルを調製し、そこに 4-フェニルチオアニリン **16** を添加すると、フェニルチオ基とフェノール類 **15** のイプソ位置置換が進行し、ジアリールエーテル **17** が収率良く合成できることを見出している。



さらに、ジカチオン化合物 **10** を用いる酸化反応をスルホニウム塩合成反応に展開している。すなわち、4-フェニルチオアニリン **16** とジカチオン化合物 **10** を反応させて調製できるラジカルカチオン **17** に 4-ジエチルアミノフェニルスズ **18** を作用させると、4-ジエチルアミノフェニルラジカルが硫黄原子上に付加し、トリアリールスルホニウム塩 **19** が合成できることを見出している。



以上述べたように、安定化されたカルボカチオンを合成中間体あるいは2電子酸化剤として活用する新しい合成手法の開発を行っている。特にジカチオン化合物の創製とその特徴ある反応性明らかにした研究業績は、有機構造化学や有機合成化学の分野に貢献すること大である。本研究は、向山光昭、市川淳士、多田智之、神保尚久、吉田優、との共同研究であるが、論文提出者の寄与は十分であると判断される。したがって、博士（理学）の学位を授与できるものと認める。