

氏名(本籍)	かわい 河合 勉 (静岡県)
学位の種類	理学博士
学位記番号	博甲第289号
学位授与年月日	昭和60年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
審査研究科	化学研究科 化学専攻
学位論文題目	Studies on the Reactions of Organo-sulfur Compounds Bearing Pyridine Nuclei (ピリジン環を有する有機硫黄化合物の反応についての研究)
主査	筑波大学教授 工学博士 古川 尚 道
副査	筑波大学教授 理学博士 安藤 亘
副査	筑波大学教授 理学博士 柿沢 寛
副査	筑波大学助教授 理学博士 鹿島 長 次

## 論 文 の 要 旨

本研究は、ピリジン環等のヘテロ環を持つ有機硫黄化合物の新規合成と新反応の開発を目的としたもので、ピリジンの $\alpha$ -位にスルフィニル基を持つ化合物とグリニヤ試薬や有機リチウム化合物の反応では、 $\sigma$ -スルフランを中間体とする配位子のカップリング反応という新しい反応を見出しその反応機構を明らかにしている。更にこの反応の展開として新しいピピリジンの合成法の開発や、スルフィニル基、スルフォニル基を脱離基とする新反応の開発の成果がまとめられている。

第1章では、本研究(2~5章)の背景となった、従来の3配位有機硫黄化合物と強塩基や、各種求核剤の反応の展開や反応機構の研究等についての歴史的経緯が述べられている。第2章では、 $\alpha$ -ピコリルフェニルスルホキシドと、強塩基との反応で得られる $\alpha$ -スルフィニルカルバニオンは、ヨウ化メチルのような親電子試剤と反応する際に非常に高い立体選択性を示す反応を見出し、合成化学への応用について述べられている。第3章では、 $\alpha$ -ピリジルベンジルや $\alpha$ -ピリジルアリールスルホキシドと各種のグリニヤ試剤の反応で、 $\alpha$ -ピリジル基とベンジルやアリール基が分子内でカップリングして $\alpha$ -ベンジルピリジン等を高収率で与える反応が述べられている。この反応で、クロスオーバー実験や、光学活性な $\alpha$ -ピリジルー $\alpha$ -フェニルエチルスルホキシドとグリニヤ試薬を用いた立体化学の研究から、反応の機構は中間体に、5配位の硫黄化合物である $\sigma$ -スルフランを経由する分子内のリガンドカップリング機構が進むことを明らかにしている。また中間体の詳細な挙動や出発物質、生成物質の立体構造のX-線による決定等も述べられている。第4章では、ピリジルメチルやキノリルメチルスルホキシドのように、ヘテロ環を持ついくつかのスルホキシド

とフェニルグリニヤ試薬等の反応でビピリジンやその誘導体が良い収率で得られる反応について述べられている。この反応は3章で述べられた反応と同様に、中間体にピリジン環を2ヶ持つ $\sigma$ -スルフランが生成し、ピリジン環同志のカップリングにより反応が進むことが明らかにされている。この反応は従来合成の困難とされていたビピリジンの新しい合成法として有用であることも述べられている。第5章では、ピリジン環の $\alpha$ -または $\gamma$ -位にスルフィニルやスルホニル基を持つ化合物と各種求核剤の反応で、スルフィニル基やスルホニル基が容易に脱離し、ipso-置換反応が進行することが述べられている。これらの反応では、従来のベンゼン環上で見られた脱離基の脱離能がヘテロ環上の置換反応では、あてはまらないことも見出されており、反応の詳しい機構が考察されている。

## 審 査 の 要 旨

ヘテロ環を持つ有機硫黄化合物の合成例は殆んどなく、性質、反応性についての研究例も少ない。本論文の著者は、ピリジン環の持つ金属との配位能力と強い電子求引性の性質に注目し、スルフィニルやスルホニル基のような硫黄官能基との組み合わせによる、新しい反応の開発という漸新なアイデアで研究に着手し、有機硫黄化学で今まで見られなかった新しい反応をいくつか見出すことに成功している。特にピリジン等の含窒素ヘテロ環の $\alpha$ -位にスルフィニル基を導入した化合物と強塩基やグリニヤ試薬等の反応で、新しい型のリガンドカップリング反応を見出し、反応中間体に $\sigma$ -スルフランを通る反応であることを明らかにし、この反応を用いて、各種のピリジン誘導体やビピリジン類の合成等に応用した点は、物理有機化学のみならず、有機合成化学の新しい展開法として高く評価される。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものとみとめる。