

氏名(本籍)	その べ ひて き 菌 部 秀 樹 (東京都)				
学位の種類	理 学 博 士				
学位記番号	博 甲 第 742 号				
学位授与年月日	平成 2 年 3 月 23 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				
学位論文題目	Studies on Generation and Reaction of Persulfoxide and Anthraceneendodisulfide (ペルスルホキッド及びアントラセンエンドジスルフィドの反応性に関する研究)				
主査	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	筑波大学教授	理学博士	徳 丸	克 己	
副査	筑波大学教授	工学博士	古 川	尚 道	
副査	筑波大学助教授	理学博士	手 塚	敬 裕	

論 文 の 要 旨

硫黄を含む有機化合物は、天然に数多く存在し、それらが硫黄原子を有することによる特異な反応性や、生理活性を有することから化学のみならず生物学、医学等多方面から注目されている。

本論文は生体系で注目されている種々の酸素、硫黄活性種の構造と反応性について検討し、有機硫黄化合物の反応そのものをより深く理解し、反応を制御することを目的としている。

第一章は反応活性なエピスルフィドの光増感酸素化によるパースホキッドの生成と反応について検討している。

ジアダマンチリデンエピスルフィドの光増感酸素化反応では、通常の酸化生成物であるスルホキッド、オレフィン及びその酸化生成物であるジオキセタン、エポキッドが得られている。メタノール (MeOH) 中での反応はスルホキッドが定量的に得られ、またジメチルスルホキッド (DMSO) 存在下では、スルホキッドの収率が増加している。このことにより本反応はパースルオキッド中間体を経て環化し、ジオキサチラン中間体となり、これがもう一分子のエピスルフィドを酸化し、スルホキッドが生成したものと考えている。オレフィンは、直接的な脱 SO₂により生成したか、あるいは、さらにスルホンを経由して生成したものと考えている。

ジオキセタン及びエポキッドは、オレフィンの一重項酸素 (¹O₂) による酸化生成物とを考えている。スルフィド類の光増感酸素化反応では、スルホンはほとんど生成しない本反応においては、嵩だか

い置換基のため、ジオキサチラン中間体の分子間反応が抑制され、また、基質が三員環構造を有することにより、ジオキサチラン中間体からの脱SO₂及びスルホンへの異性化が促進した結果であると考えている。

第二章はシクロヘキセンエピスルフィドの光増感酸素化によるパースルホキシドの生成と反応について検討している。

塩化メチレン中、シクロヘキセンエピスルフィドの光増感酸素化反応は、スルホキシドを生成しないが、DMSO存在下の反応ではスルホキシドが高収率で得られる。本反応はパースルホキシド中間体が重要であると考えている。MeOH中ではスルフィン酸エステル及びジスルフィドが得られる。パースルホキシド中間体は、捕捉剤(DMSO, MeOH等)のない時は分子間反応により開環重合し、MeOH存在下では効率よくMeOHの攻撃を受け、一酸素原子移動の後、脱水縮合してチオールスルフィナートを与える。パースルホキシド中間体がMeOHにより直接的に捕捉され、パースルホキシド中間体の性質等を知るうえで重要な知見を与えている。

第三章は二酸化硫黄存在下におけるオレフィン一重項酸素による光エポキシ化反応について検討している。オレフィンと一重項酸素の反応はジオキサタンが定量的に生成し、エポキシドはほとんど得られない。しかし二酸化硫黄の存在でエポキシドが定量的に得られる。本反応は、まずオレフィンと一重項酸素により生成するパーエポキシド中間体の求核的な酸素原子が二酸化硫黄により捕捉され、エポキシドと三酸化硫黄(SO₃)を生成する。他の種々のオレフィンを用いての二酸化硫黄存在下における光エポキシ反応についても検討を行っている。

第四章は、熱反応によるアントラセンエンドジスルフィドの生成と反応について検討している。

アントラセンの9, 10位に臭素を付加させた後、ジオチールとし、BF₃・Et₂O存在下、アニスアルデヒドとの反応で生成する環化付加体をm-CPBA酸化により得られる化合物は、1, 3-ジエン存在下、過塩素酸で処理すると、S₂のDiels-Alder付加体と考えられる1, 2-ジチンがアントラセン、p-アニスアルデヒド、少量の単体硫黄と共に得られる。このDiels-Alder付加体は、同条件下、単体硫黄を用いても全く生成しない。このことは、アントラセンエンドジスルフィドが中間体として生成し、さらに同反応条件下、速やかに分解してS₂を効率よく生成していることを示している。

オレフィンとS₂の反応は、エピスルフィドを生成し、その立体化学の検討より、S₂の新しい反応様式をも見出している。

第五章は、光反応によるアントラセンエンドジスルフィドの生成と反応について検討している。

アントラセンのジチオールとジクロロシラン、ジクロロゲルマンとの反応により合成した化合物を1, 3-ジエン存在下高圧水銀灯照射は、アントラセンエンドジスルフィドは単離されず、S₂のDiels-Alder付加体と考えられる1, 2-ジチンが低収率(6%)ながら、アントラセン(定量的)、チオフエン、少量の単体硫黄と共に得られた。1, 2-ジチンは、本反応条件下、不安定であり、光照射により分解し、高分子量生成物を与えるが、チオフエンは生成しなかった。

以上の結果、本反応においてアントラセンエンドジスルフィドが中間体として生成し、さらに反

応条件下、速やかに分解して S_2 を生成することを見出している。

審 査 の 要 旨

生体系における酸素酸化反応は、光力学作用として大変注目され多くの研究がなされている。特に硫黄化合物の酸素酸化における初期反応は、パースルホキシドの生成が提唱されており、光力学作用の点からも大変興味を持たれている。本論文は硫黄化合物として反応活性なエピスルフィドを用い、中間体としてパースルホキシドの反応性について検討している。アルコール中でのエピスルフィドの酸素酸化反応は中間体パースルホキシドを容易にアルコールにより捕捉することができ、その過酸化物が高い酸化能力を示すことは、光力学作用の機構を解明するには大変重要な意義を持つといえる。また、エピスルフィドの置換基の大きさにより脱硫反応がみられ、その速度が反応系の環境に大きく左右されている。これらの事実は光力学作用による基礎的な反応の選択性を議論する上で重要な知見といえる。更にアントラセンの9, 10位をジスルフィド結合で架橋した化合物であるアントラセンエンドジスルフィドは、その二環式の特異的な構造や反応性に注目され、また、この化合物が一重項酸素の発生剤としてよく知られているアントラセンエンドパーオキシドの硫黄類似体であり、反応性や有機合成への応用等に注目されている。この化合物が一重項二原子硫黄 (S_2) の発生剤であることを見出したことは大変意義深い。以上の結果、この論文は光力学作用の理論的研究の発展に大きく貢献したものとして高く評価できる。

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認める。