

【 2 】

氏名(本籍)	しよ 谷 直 応 (香川県)		
学位の種類	博 士 (理 学)		
学位記番号	博 甲 第 925 号		
学位授与年月日	平成 3 年 7 月 31 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	Ligand Exchange and Ligand Coupling Reactions of Sulfoxides Bearing Pyridine Ring: Reaction Mechanism and Application to Organic Synthesis (ピリジル基を有するスルホキシドの置換反応とカップリング反応： その反応機構と有機合成への応用)		
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	筑波大学教授	工学博士	細 見 彰

論 文 の 要 旨

本論文は、ピリジン環を主とするヘテロ環を有するスルホキシドを合成し、主として有機金属試薬の有機リチウム、グリニヤール試薬を利用した、硫黄原子上での求核置換反応による、配位子交換反応、配位子カップリング反応の詳細な反応機構と有機合成への応用についてまとめたものである。また、ピリジン環の強い電子吸引性を利用して、ピリジルスルホキシドをLithiumdiisopropyl amide(LDA)のような強塩基との反応により、ピリジン環のみをリチオ化、後アルデヒドのような親電子試薬との反応で位置特異的に置換基をスルフィニル基の α 位に導入する方法、これらの置換ピリジンスルホキシドを用いたカップリング反応等、新しい有機合成反応の発見についての研究が4部にまとめられている。

第1部は序論で、本研究のバックグラウンドとなった現在までに行われたヘテロ環を含む有機硫黄化合物の研究、特に求核置換反応の機構について記述されている。

第2部ではピリジル環を有するスルホキシドとグリニヤール試薬を用いた硫黄原子上での置換反応の機構について詳しく研究され、ピリジン環につくスルフィニル基の位置により攻撃するグリニヤール試薬の炭素基またはスルホキシドの硫黄原子につく置換基がグリニヤール交換を起こして、新しく3-、または4-ピリジルグリニヤール試薬が得られると言う有機合成上きわめて有用な反応を見いだしている。一方、2-ピリジル基を有するスルホキシドでは反応温度により、リガンド交換または、リガンドカップリング反応を行い後者では、各種のビピリジル、ピリジルフエニルを

良い収率で合成できる結果を述べている。

第3部では、特にリガンドカップリング反応について詳しい研究が報告されている。まず、今まで合成が非常に困難であった2-, 4-位のピリジルグリニヤール試薬を相当するヨード化ピリジンとアルキルグリニヤール試薬とを用いて初めて合成し、有機合成試薬としての用途を検討している。更に、このようにして得られたピリジルグリニヤール試薬と各種ピリジルスルホキシドとを反応させ、多数の置換ピリジル類の合成を収率良く得る事に成功している。

第4部では、アリールピリジルスルホキシドとLDAによる官能基選択的、位置選択的リチオ化反応と、親電子試薬との反応による各種置換ピリジルアリールスルホキシドの合成、光学活性スルホキシドを用いた不斉誘導による光学活性アルコキシル基の導入が行われている。このようにピリジル環上、スルフィニル基の α 位に置換基、特に光学活性基を有するスルホキシドと各種アリールグリニヤール試薬の反応ではリガンドカップリング反応により、炭素上に光学活性中心を有し、さらにジアリール基の回転障害による軸不斉を合わせもつ新規光学活性化合物の合成に成功し、温度可変NMRを用いたラセミ化の測定により、ジアリール環の回転障害のエネルギーを求める等有機合成上有用な反応を多数見いだしている。

審 査 の 要 旨

従来、ヘテロ環を有するスルホキシドは合成例も少なく、反応性、物理的性質についての研究は殆どなかった。本研究では、このようなヘテロ環を有する有機硫黄化合物として、ピリジルスルホキシドを合成し、その反応性について詳細に研究した結果、3-, 4-位のピリジルアリールスルホキシドとグリニヤール試薬の反応は S_N2 形の反応機構で進行すること、2-位のピリジルスルホキシドではリガンドカップリングが主反応であり、スルフィニル基のつく位置により反応の形式が大きく異なるという興味ある事実を見いだしている。さらに、このスルホキシドを用いた位置選択的な置換基の導入法の開発、新しいピリジルグリニヤール試薬の合成、リチオ化とリガンドカップリング法による光学活性で軸不斉を有するピアリール類の合成等硫黄原子上での求核反応の基本的な化学反応をもとに、多数の新しい合成反応を見いだした点有機化学の研究に寄与する事が多く、高く評価される。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。