

氏名(本籍)	とうごう	ひで	お	雄	(茨城県)
学位の種類	理	学	博	士	
学位記番号	博	甲	第	190	号
学位授与年月日	昭和58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	Reduction of Organosulfur Compounds (有機硫黄化合物の還元反応)				
主査	筑波大学教授	理学博士	大	饗	茂
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	安	藤	亘
副査	筑波大学助教授	工学博士	古	川	尚道

論 文 の 要 旨

有機硫黄化合物の硫黄上でおこる主要な反応のうち置換反応は比較的良好に調べられている。最近酸化反応もかなり系統的な研究がなされてきて、少しずつ解明されて来た。ところが還元反応の系統的な研究は殆んど手をつけられていなかった。殊にスルフィン酸やスルホン酸、そして無機の硫酸イオンなどの直接1段階の還元は全く手をつけられていなかったといつてよい。それを手がけて新しい還元方法と、それらの反応の解明に新しい方向を打ち出したのがこの論文の研究の課題である。緒論に有機硫黄化合物の物理化学的挙動、化学反応などについての歴史的考察、および発展過程などが詳しく述べてある。そして可能な還元プロセスについての考察もされている。

第1章にはスルホン酸誘導体のチオールによる還元でスルフィン酸を生成する反応の数多い例と機構が述べられている。第2章にはスルフィン酸そのもののチオールとの反応の様相と機構の詳細な研究が書かれている。第3章から中心命題であるスルホン酸の3価のリン化合物とヨードおよびジアリールジスルフィドによる直接還元で芳香族スルホン酸はチオールに脂肪族スルホン酸は沃化アルキルに一段のプロセスで変換出来るという画期的な反応と、それらの機構が述べられている。第4章には同じような反応で硫酸が硫化水素とか硫黄に還元できるという生化学的還元モデル反応としても考えられるプロセスの詳細が書かれてある。第5章には更に、生体内のATPに似たリン酸結合をもつポリリン酸とか5配位リンとかPPEのような縮合剤を用いてスルホン酸類の沃化カリとかヨードイオンによるチオールへの還元がうまく進む反応が述べられており、第6章には、同じ

系で硫酸や硫酸イオンの硫化水素、硫黄への生化学的プロセスに似た反応の成功した例が述べられている。更にその中間体として3酸化硫黄が介在することがトラップ実験で確認され、また二酸化硫黄が中間体であることも確認されたことが述べてある。第7章には、その応用とでも言うべきスルホン酸の5硫化リンによる直接の還元でジスルフィドを好率よく与える反応の見出されたことが書かれている。第8章には、スルホキシドやスルフィルイミンのチオールと塩化トリメチルシリルによる有用なスルフィドへの還元が述べてある。

審 査 の 要 旨

有機硫黄酸化物の直接一段階還元は、合成化学的にも有意義であるが、生物界においてもそれがどうやって進んでいるか解明されていなかっただけに、この種の一連の系統的な還元反応の研究成果のもたらす意義は大きい。殊に火山や煙塵や硫安から出てくる亜硫酸、硫酸が生物体でどうやって還元されて行くか、いくつかの仮説は立てられて来たが、それを実証した実験データは皆無であった。それが非常に単純な系を用いて非常に温和な条件で硫化水素とか単体硫黄とか2価の硫黄化合物に直接還元され得ること、硫酸イオンの還元で、3酸化硫黄つまり無水硫酸に一旦変換され、亜硫酸ガスを経て還元が進むことを実証出来たこの研究の意義は大きい。既に昨年イギリスでの国際学会で著者自ら発表した講演で非常に高い国際的評価を受けている。今後有機硫黄化学の発展の歴史に長く残るよい内容の研究である。

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。