

【 4 】

氏 名 (本 籍)	きく	ち	かつ	あき	(栃木県)
学 位 の 種 類	理	学	博	士	
学 位 記 番 号	博	甲	第	323	号
学 位 授 与 年 月 日	昭	和	60	年	10
学 位 授 与 の 要 件	学	位	規	則	第
審 査 研 究 科	学	化	学	研	究
学 位 論 文 題 目	Studies on the Substitution on the Tricoordinate Sulfur Atom (三配位硫黄原子上の置換反応の研究)				
主 査	筑波大学教授	工	学	博	士
副 査	筑波大学教授	理	学	博	士
副 査	筑波大学教授	理	学	博	士
副 査	筑波大学教授	理	学	博	士

論 文 の 要 旨

本研究は、有機硫黄化合物と求核剤の反応において、反応点が3配位硫黄原子上で起こる反応について、攻撃基と脱離基の遷移状態における相互位置を系統的に分類した上で、立体化学および反応速度論的に反応の機構を明らかにし、炭素原子上における置換反応との違いを明らかにしようとしたものである。

第一章においては、3配位硫黄原子上の置換反応に対する基本的概念と、研究の行われた歴史的背景について述べられており、特に3配位硫黄原子を持つ化合物では安定な光学活性体の合成が容易であり、従って3配位硫黄原子上での求核置換反応を立体化学的に取扱うのがいかに容易であるかが詳述されている。このような立体化学的研究に基いて、硫黄原子上での求核置換反応は、攻撃基と脱離基の硫黄原子上での結合生成および切断のタイミングにより、3つの型が存在していることが述べられている。これらの内、攻撃基と脱離基が硫黄原子上で同時に結合に関与する場合は、5配位の間媒体となり、これは炭素原子上では全く考えられなかった反応型体であり、この中間体をいかにして確認するか、または単離するかが研究の主題となる。第2章においては、本研究の主基質として用いられている、光学活性のスルフィリミン、アミノスルホニウム塩の合成と熱安定性についての研究が述べられており、これらの化合物は室温化では安定であるが、加熱することにより光学活性が失われるが、その反応は結合の切断は伴はない単なる熱によるピラミッド反転の機構で進行することを明らかにしており、速度論的にアミノスルホニウム塩の反転の速さが、スルフィ

ルイミンの約 10 倍であることを明らかにしている。第 3 章においては、光学活性アルコキシルホニウム塩と各種のアミデートアニオンの反応が述べられ、アニオンの種類により、硫黄上の置換反応の立体化学が立体反転が主の場合と、立体保持が主になって進行する 2 つの反応型体があることを明らかにしている。光学活性なメントキシルホニウム塩を合成し、例えば安息香酸アミドアニオンや、酢酸、モノクロル酢酸のアミドアニオンとの反応では硫黄原子上の光学活性が反転したスルフィリミンが得られるのに対し、ジクロル酢酸、トリクロル酢酸、トリフロロ酢酸アミドのアニオンでは逆に立体保持したスルフィリミンを得ている。この立体化学の違いは、後者の反応においては、電子吸引性の強い塩素やフッ素が多くついている酸アミドでは、アミド窒素上の残りの水素が強い酸性となるため、脱離基であるメンチルオキシ基の酸素に配位し、ためにアミドアニオンが脱離基の丁度前面から攻撃するため脱離基と攻撃基が 90° の角度をなして立体保持するという興味ある事実が述べられている。第 4 章においては、ジアリールスルホニオジメチルスルホキシミニウム塩のアルカリ条件下における加水分解反応が述べられている。この条件下ではジアリールスルホキシドとジメチルスルホキシミンが生成物として得られており、やはり 3 配位硫黄原子上の置換反応の例の一つとなり、反応の速度論的研究と置換基効果の検討、立体化学の研究より反応は、スルフランを中間体として、光学反転を伴う機構で進行していることを明らかにしている。

審 査 の 要 旨

硫黄原子上の求核置換反応の研究では、殆んどの場合、立体反転を伴う立体経路で進行する。本論文の著者は 3 配位硫黄原子上の求核置換反応の機構を明らかにするため、光学活性のアルコキシルホニウム塩やアミノスルホニウム塩を合成し、その熱安定性が丁度、立体化学を研究する上で最も好適な化合物であることを見出した。更にアルコキシルホニウム塩と各種のアミデートアニオンの反応でスルフィリミンが得られる反応を深く追求し、アミデートアニオンの種類により、立体反転したスルフィリミンと立体保持したスルフィリミンが得られるという興味ある事実を見出し、立体保持の反応はアミデートアニオン上の強い電子吸引基の影響で、アミド上のプロトンが強い酸性となり、それが駆動力となり、脱離基の前面から硫黄原子を攻撃するという新しい反応を見出した。また 3 配位硫黄原子上の加水分解反応を始めて速度論的に解明し、スルフランを経由する反応であることを示した。以上のように本論文は 3 配位硫黄原子上の置換反応を体系化し、新しい事実を発見した点で高く評価される。

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認める。