

氏 名 (本 籍)	森 下 剛 志 (京都府)
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	博 甲 第 106 号
学 位 授 与 年 月 日	昭和56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 Preparation and Reactions of Reactive Organic Sulfur Compounds Containing Sulfinyl Functional Moiety (スルフィニル基を有する反応性有機硫黄化合物の合成と反応の研究)
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 安 藤 亘
副 査	筑波大学教授 理学博士 表 美 守
副 査	筑波大学教授 理学博士 柿 澤 寛
副 査	筑波大学助教授 工学博士 古 川 尚 道

## 論 文 の 要 旨

$\alpha$ -ケトスルホキシド,  $RC(O)S(O)R'$ , という化合物は反応中間体として考えられたことはあるが未だ単離されたことはない。非常に強力なアシル化試剤となりアシルCoAという補酵素もあるいはいったんこのような中間体にまで酸化されてアシル移動反応をおこしているのではないかとさえ考えられることもある。

ところでこの化合物の反応性を直接探索することが出来ないで類縁の $\alpha$ -スルフィニル炭酸エステル $RS(O)CO_2CH_2Ph$ を合成しこの化合物の無水酢酸との反応を調べたところ、 $\alpha$ -アセチルチオスルホキシド,  $RS(O)CH(SCOCH_3)Ph$ , のような異常な生成物の生成してくることが見出され、この反応の生成物の詳細が第 1 章に述べてある。そしてこの異常な生成物が熱分解で生成するスルフェン酸,  $RSOH$  の二量化して生成するチオールスルフィナート,  $RS(O)SR$ , の無水酢酸との反応から由来することが明らかにされている。第 2 章ではチオールスルフィナートと無水酢酸との反応の機構の詳細を D とか  $^{13}C$  とか  $^{18}O$  をラベルしたジベンジルチオールスルフィナート,  $PhCH_2S(O)SCH_2Ph$ , を用いて行われたトレーサー実験および途中で熱分解によって生成するスルフェン酸,  $RSOH$ , をアクリル酸エステルによってトラップする実験などによって明らかにされたことが述べられている。つまりいったんチオールスルフィナートがスルフェン酸,  $RSOH$  とチオアルデヒド,

$\text{RCH}=\text{S}$  とに熱分解し、それが再結合することによって反応が進むことが明らかにされたのである。第3章ではチオールスルフィナートとものと強力なアシル化剤であるトリハロ酢酸との反応の機構の詳細な研究が書かれている。この場合アシル化がおこって反応が進むことが $^{18}\text{O}$ の実験からも明らかにされており、中間にスルフェニルトリハロアセテート、 $\text{RSOC}(\text{O})\text{CX}_3$ 、が生成して進むことも解明されている。第4章には更にこうして生成する中間体、 $\text{RSOC}(\text{O})\text{CX}_3$ がオレフィンにトランス付加して1-スルフェニル、2-トリハロアセテート、の付加体を生成する反応の詳細が述べられている。

## 審 査 の 要 旨

反応出発物が不安定であり、中間に生成する反応中間体は極めて不安定であるために、かなりの熟練を重ねた実験をこなせる研究者でないとこの種の研究は不可能である。それを克服してDとか $^{13}\text{C}$ とか $^{18}\text{O}$ の安定同位元素を使って細かい実験を重ねて得られた結果は大変価値の高いものであり、一見複雑に見える反応機構の詳細をきっちりと解明して行った研究は高く評価されてよい。チオールスルフィネートの容易におこる熱解離の様式を明らかにしたことも今後に残る知見であるし、親電子性の強いアシル化剤であるトリハロ酢酸無水物との反応でいったんスルフェニル・トリハロアセテート、 $\text{RSOC}(\text{O})\text{CX}_3$ が生成することを明らかにした研究は単に反応の機構の詳細を解明したにとどまらず、それがオレフィンに容易に親電子付加をおこして有用な $\alpha$ -スルフェニル、 $\beta$ -トリハロアセテート、 $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}(\text{SR})-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{OC}(\text{O})\text{CX}_3$ 、を極めて好収率で与えるという合成化学的にも非常に役に立つ反応が見出されている。しかもその付加が非常に早くおこり、生成物の付加配向性も明らかにされてきたので有用性は更に高められている。

研究は非常に細心の注意を要する高度の実験技術に頼ってのみ可能なものであり、しかも非常に地味な基礎研究である。しかしながら得られた結果は全くゆるぎない実験に裏づけられた極めて重要な知見であり、今後ずっと長く有機硫黄化学の基礎的データとして残る研究といえよう。

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。