

氏名(本籍)	お ^{がわ} 小 ^{さとし} 川 智 (神奈川県)
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	博 乙 第 652 号
学位授与年月日	平成 3 年 2 月 28 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
審査研究科	化学研究科
学位論文題目	Studies on the Reactions and Synthetic Applications of Sulfoxides Having Pyridyl or Aryl Ligands (ピリジルあるいは芳香族配位子を持つスルホキシドの反応 および合成的応用に関する研究)
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

本研究は、ピリジン環、ベンゼン環等の複素環や芳香族環を配位子とするスルホキシドを各種合成し、有機合成への特性と反応試剤としての用途、硫黄原子上での置換反応において従来仮定されていた超原子価結合 (Hypervalent Bond) を有する化合物 (スルフラン) が反応性中間体として存在することを明らかにすることを目的とし、近年、有機化学において発展しているヘテロ原子化学の重要な展開となる研究をまとめたものである。特に、スルホキシドは光学活性を有すること、 α -カルバニオンを安定化すること、金属との配位能力が強いこと、硫黄原子が部分プラス電荷を有し求核試薬の攻撃を受け易い性質等を組み合わせた研究である。全体は 6 章にまとめられている。

第一章は、本研究に関連して、現在までに報告されている各種スルホキシドの反応性、硫黄を中心として展開されているヘテロ原子化学の特性や、3-中心-4電子結合 (超原子価結合) を有する化合物の合成、反応性、構造等についての歴史的な背景、現在の研究の方向性についてまとめられている。

第二章では、ピリジン環の 2,6-位に側鎖としてポリスルフィニル基を導入したスルホキシド類を合成し、金属に対する高い配位能力を利用した新しい相間移動触媒の開発と、有機合成への利用が述べられている。

第三章では、ピリジン環等複素環上のスルフィニルやスルホニル基は脱離能力が優れ求核試剤と容易に反応し、各種の置換ピリジンが容易に得られる。この反応を更に拡張し、複素環上の置換反応を利用した新しい大環状化合物の合成に成功した反応が述べられている。

第四章では、スルフィニル基を脱離基とした硫黄原子上での置換反応を利用した芳香環の活性反応種の発生を目指し、チアンスレンモノスルホキシドとグリニヤール試薬を反応させ、開環反応を行い、 α,α -魚-ビスジフェニルスルフィドのグリニヤール試薬を発生することに成功し、アルデヒド等の求電子試薬との反応を用いてジフェニルスルフィドの α,α -一位に置換基を導入し、更に、超原子価結合を有するスルフランの合成を行った例が述べられている。

第五章では、ジアリルスルホキシドと有機リチウム、グリニヤール試薬の低温(-100°C)での反応でも配位子の非常に速やかな交換の起こることを初めて見だし、置換基の効果、温度の効果、光学活性スルホキシドを用いた立体化学の研究等よりこの反応では超原子価を有するスルフランが中間体として存在することを実験的に証明している。また、他のヘテロ原子化合物のセレノキシド、ホスフィンオキシドでも同様に有機リチウムと反応して速い配位子の交換が起こることを突き止め、反応機構を明らかにしている。

第六章では、スルホキシドの α -カルバニオンが容易に生成することは知られているが、スルフィニル基がベンゼン環についた場合でも、そのオルト位のプロトンは位置特異的に強塩基で容易に引き抜かれ、スルフィニルカルバニオンを発生することを明らかにしており、ベンゼン環上へ位置特異的に各種の置換基を導入できる方法を見だし、光学活性スルホキシドを用いた新しい不斉誘導反応を利用した光学活性アルコールの合成と反応の機構について述べている。

審 査 の 要 旨

従来、スルホキシドの化学はアルキルやアルキルアリル体を用いた反応が主となり、反応性の検討や合成化学への利用が行われていた。本研究では、ジアリル体や、複素環を配位子とするスルホキシドを用いて有機合成上有用な反応試剤を見いだしたこと、ジアリル型スルホキシドの特異な反応性、とくに有機リチウムとの反応では触媒量でも非常に速い配位子の交換が起こることから、従来の硫黄原子上とは全く異なる反応が進行していることを明かにし、スルホキシドと有機金属化合物との反応には特に注意が肝要なことを示した。これらの研究結果は、硫黄原子上の置換反応でスルフランの存在することを突き止めた点で有機硫黄化学の研究のみならず、ヘテロ原子化学の研究に寄与する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。