Osaka University Knowledge Archive

Title	不飽和スルホン誘導体とカルバニオンとの反応に関する研究
Author(s)	吉田, 康夫
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32797
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【7】

氏名・(本籍)	吉田康夫（よしだ やすお）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 5266 号
学位授与の日付	昭和56年3月25日
学位授与の要件	工学研究科 石油化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**不飽和スルホン誘導体とカルバニオンとの反応に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 阿河 利男 (副査) 教授 松田 治和 教授 園田 昇 教授 大平 愛信 教授 竹本 喜一 教授 笠井 暢民 教授 林 晃一郎

論文内容の要旨

本論文は有機硫黄化合物の合成化学的利用に関する基礎的知見を得ることを目的とし，ビニルスホン，ブタジエニルスルホンおよびチイレンジオキシド等の不飽和スルホン誘導体とカルバニオンとの反応に関する研究結果をまとめたものである。

本論文は緒論，本文4章および結論よりなりたっている。緒論では有機硫黄化合物の持つ特性および合成化学的有用性を概観し，本研究の目的と意義について述べている。

第1章ではビニルスルホン誘導体とシアノカルバニオンとの反応での置換基効果を検討し，3—オキソチアンジオキシドとシアノシクロプロパンの選択的合成反応を明らかにするとともに，ビニルスルホン誘導体の合成化学的有用性を示している。

第2章ではブタジエニルスルホン誘導体とカルバニオンとの反応を検討し，カルバニオンの付加の位置が求核性により変ること，および安定なエノレートアニオンとの反応では位置選択的な付加が起こることを明らかにしている。さらに，これらの反応のアニュレーションへの応用の可能性を示している。

第3章では大きな環歪みを有するチイレンジオキシドとシアノカルバニオンとの反応を検討し，開環および環拡大によるビニルスルホンやスルホレンの生成を明らかにし，本反応の複素環合成における有用性を示している。さらにアルキル置換チイレンジオキシドのカルバニオンに対するアンビデント親電子性について明らかにしている。

第4章ではチイレンジオキシドの炭素—炭素2重結合へのシクロ付加反応を検討し，活性な1,3—双極性試薬や電子供与性ジエンがSO_2の脱離をともないシクロ付加することを明らかにしている。ま

た置換基により環拡大が起き，チアジンジオキシドが生成することを見出している。

結論では本研究で得られた結果をまとめ，それらの持つ意義について述べている。

論文の審査結果の要旨

本論文は有機硫黄化合物の中でも合成化学的研究が遅れている不飽和スルホン誘導体をとり上げ，カルバニオン等に対する反応を検討し，不飽和スルホン誘導体の新しい反応を開発するとともに合成化学的有用性を提示したものである。

まずビニルスルホン誘導体とシアノカルバニオンとの反応では，カルバニオンの置換基を選ぶことにより合成化学上有用な骨格である環状スルホン，またはシアノシクロプロパンが高収率で得られることを見出している。これらはスルホン誘導体の有用性を示唆するものとして評価される。

また，ブタジエニルスルホン誘導体と種々のカルバニオンとの反応では，置換基による付加位置の選択性およびアニュレーション反応への応用の可能性等を明らかにしている。

一方，大きな環歪みを有するチイレンジオキシドとシアノカルバニオンとの反応を検討し，有用な含硫複素環合成の新しいルートを確立している。また，チイレンジオキシドのアンビデント親電子性という興味ある化学的性質を明らかにしている。さらにチイレンジオキシドは活性な1,3—双極性試薬や電子供与性ジエンと容易にシクロ付加し，環拡大反応を行うことを見出し，チイレンジオキシドの合成化学的有用性を示唆している。

以上のように，本研究は不飽和スルホン誘導体のカルバニオンに対する反応性を解明するとともに，種々の新合成反応の開発を行ったものであり，その結果は有機合成化学の分野のみならず工業化学的にも貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。