

氏 名	橋 本 嗣 夫
	はし もと つぎ お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 149 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 11 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 燃 料 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	二三のオニウム化合物の合成と反応に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 福 井 謙 一 教 授 多 羅 間 公 雄 教 授 新 宮 春 男

論 文 内 容 の 要 旨

この論文はスルホニウム、セレノニウム、テルロニウムなどの一連のオニウム化合物の合成と反応について研究した結果をまとめたもので、12の章からなっている。

第1章では、主として合成化学の立場から著者の研究を意義づけるため、第6族元素のオニウム化合物に関する従前の研究結果を概観し、これに批判検討を加えている。

第2章においては、チオキサチリウム塩とチアナフタレニウム塩の合成法に関して記述している。まずチオキサンテノールまたは9-置換チオキサンテノールとテトラフルオロホウ酸との反応によってテトラフルオロホウ酸チオキサンチリウムおよび9-置換チオキサンチリウムを新たに合成している。ついでイソチオクロメンまたはチオクロメンと塩化スルフリルとの反応生成物にテトラフルオロホウ酸を作用させることにより、テトラフルオロホウ酸2-および1-チアナフタレニウムを新たに合成している。さらに過塩素酸チアナフタレニウムおよびチオキサンチリウムを合成し、これを酢酸中でテトラフェニルホスホニウム塩と反応させることにより、その過塩素酸根を各種の陰イオンに置換する方法をみだし、この方法によって多くの新しいチアナフタレニウム塩およびチオキサンチリウム塩を合成している。

第3章においては、チオエーテル銀塩付加化合物からスルホニウム化合物を合成する方法について述べている。まず硫化フェニルと過塩素酸銀またはテトラフルオロホウ酸銀との反応によってこれらの付加化合物が生成することをみだし、さらにこの付加化合物にハロゲン化アルキルを反応させることによってスルホニウム化合物が得られることをみだしている。この方法は、チオエーテルとハロゲン化アルキルとの反応生成物に銀塩を反応させる従来法では合成が困難であったスルホニウム塩の製造にも適用することができるとしてその例をあげている。著者はこの方法により、多種の新しいモノアルキルジアリルスルホニウムテトラフルオロホウ酸塩および過塩素酸基を合成している。なお硫化フェニル、硫化フェニル n-ブチル、および硫化 n-ブチルと過塩素酸銀との反応熱を測定している。

第4章においては、フェナシル基をもつスルホニウム化合物の合成とその反成について記述している。

まずアセトフェノンとジメチルスルホキシドとよりジメチルフェナシルスルホニウム塩を得る反応に塩化水素を用いる従来法を臭化水素を用いて改善している。さらに著者はハロゲン化水素のかわりに臭素を用いる新方法をみいだしている。ジメチルスルホキシドのかわりにテトラメチレンスルホキシドを用いるときは、臭化フェナシルテトラメチレンスルホニウムが同様に得られる。なお臭素を用いる反応において、等モルの ω -ブROMアセトフェノンが副生し、アセトフェノンあたりの収率が低下するが、著者は反応系にフェノールを添加することによって p-ブROMフェノールが定量的に生成し、 ω -ブROMアセトフェノンの副生を抑止することができることをみいだしている。この方法により、アセトフェノンのかわりにプロピオフェノンを用いる場合にも好結果が得られることを明らかにしている。

さらに著者は塩化ジメチルフェナシルスルホニウムと金属塩化物、および臭化ジメチルフェナシルスルホニウムと金属臭化物との反応により、付加化合物が生成することをみだし、多くの新化合物を得ている。

第5章においては、各種のテトラフルオロホウ酸スルホニウム化合物の合成方法に関して研究した結果を記している。そのなかで著者は、テトラフルオロホウ酸トリメチルオキシニウムとメチオニンとの反応によって収率よくテトラフルオロホウ酸メチオニンメチルスルホニウムがえられること、臭化メチオニンフェナシルスルホニウムとテトラフルオロホウ酸銀との反応によりテトラフルオロホウ酸メチオニンフェナシルスルホニウムがえられること、硫化アルキルとテトラフルオロホウ酸トリアルキルオキシニウムとの反応によりテトラフルオロホウ酸トリアルキルスルホニウムが収率よくえられること、アルキルチオサリチル酸とテトラフルオロホウ酸トリアルキルオキシニウムとの反応によってテトラフルオロホウ酸 o-カルボキシフェニルジアルキルスルホニウムがえられること、ジアリルスルホキシドとテトラフルオロホウ酸トリメチルオキシニウムとの反応によりテトラフルオロホウ酸メトキシジアリルスルホニウムがえられることなどを明らかにするとともに、えられたテトラフルオロホウ酸塩のあるものに陰イオン交換を行なって新しいスルホニウム塩をもえている。

第7章においては、セレンニウム化合物の合成方法と性質について研究した結果を述べている。まず原料となるセレン化アルキルをセレン、ハロゲン化アルキル、水酸化カリウム、およびロンガリットを用いて合成し、ついでセレン化アルキルとヨウ化アルキルとの反応によりヨウ化トリアルキルセレンニウムを得ているほか、セレン化アルキル、ハロゲン化アルキル、およびテトラフルオロホウ酸銀または過塩素酸銀の反応によって相当するテトラフルオロホウ酸または過塩素酸セレンニウムがえられること、二塩化ジフェニルセレニドとベンゼンとよりえた塩化トリフェニルセレンニウムとテトラフルオロホウ酸銀との反応によって相当するテトラフルオロホウ酸がえられること、ならびにその陰イオン交換により相当するハロゲン化物がえられることなどをみいだしている。なおハロゲン化トリフェニルセレンニウムと分子状ハロゲンとの反応によりトリハロゲン化物が、また臭化フェナシルジメチルセレンニウムとスズ、アンチモン、水銀などのハロゲン化物とが付加化合物をつくることなどの性質をみだし、多くの新しい化合物をえている。

第8章はテルロニウム化合物の合成と性質について記したものである。著者はヨウ化メチルとテルル化メチルとからえたヨウ化トリメチルテルロニウムにテトラフルオロホウ酸銀を反応させてテトラフルオロ

ホウ酸トリメチルテルロニウムを収率よく得ている。また塩化テルル(IV)にフェニルリチウムを反応させ、ついでテトラフルオロホウ酸銀を作用させることによってテトラフルオロホウ酸トリフェニルテルロニウムをえている。ついでテトラフルオロホウ酸トリメチルまたはトリフェニルテルロニウムの陰イオン交換反応によって各種のハロゲン化テルロニウムを合成している。なおハロゲン化トリフェニルテルロニウムと分子状ハロゲンとの反応によりトリハロゲン化物がえられることを明らかにしている。

第8章においてはスルホン酸スルホニウム化合物の合成方法が述べられている。著者は硫化メチルと p-トルエンスルホン酸メチルとの反応により p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウムを合成する方法と、テトラフルオロホウ酸スルホニウムとスルホン酸カリウムとの陰イオン交換による方法とを明らかにし、多くの新しいスルホン酸スルホニウムを合成してその性質を記載している。

第9章ではスルホニウムおよびホスホニウムのフェナシリドの合成方法と性質が述べられている。著者は第4章の方法によって得た臭化ジメチル p-置換フェナシルスルホニウムに水素化ナトリウムを作用させることによって各種のジメチルスルホニウム p-置換フェナシリドを合成し、そのエタノール溶液につき pH 値を測定し、解離の pKa 値とハメットの置換基定数とのあいだに直線関係をみいだしている。ジメチルスルホニウムフェナシリドに臭素を作用させると臭化ジメチル α -ブロムフェナシルスルホニウムが生成し、さらにこれに水素化ナトリウムを反応させるとジメチルスルホニウム α -ブロムフェナシリドがえられること、ジメチルスルホニウムフェナシリドとイソシアン酸フェニルとの反応によりジメチルスルホニウムベンゾイル (N-フェニルカルバモイル) メチリドが生成すること、およびジメチルスルホニウムフェナシリドおよびトリフェニルホスホニウムフェナシリドとジアゾニウム塩とのカップリングによって安定なアゾ色素がえられることなどの新事実をみいだしている。なおジメチルスルホキシドまたはテトラメチレンスルホキシドと 1,3-インダンジオンとの反応によって 2-ジメチルスルホニウム またはテトラメチレンスルホニウム-1,3-インダンジオニドをもえている。

第10章においては、スルホン酸スルホニウム化合物を用いる炭化水素の液相酸素酸化について述べ、数種の化合物がテトラリンあるいはクメンの酸化を顕著に加速する性質をもつことを明らかにしている。

さらに第11章ではスルホニウムフェナシリドもテトラリンあるいはクメンの液相酸素酸化を促進することを述べ、反応の経時変化および反応生成物をしらべてその様相を明らかにしている。

第12章ではオニウム化合物のあるものが β -プロピオラク톤の開環重合を加速する性質をもつことをみいだした結果が述べられている。この場合、オニウム化合物として塩化トリエチルスルホニウムまたは塩化トリフェニルスルホニウムを、溶媒として塩化エチレンまたはクロロホルムを用いるのが最適であること、オニウム化合物のアニオン部分の構造が活性に重要な関係をもつこと、スルホニウムイリド型化合物は大きい活性をもたないことなどの事実を明らかにしている。

なお本論文に記載されている新化合物は付加化合物をも含めて約170種である。

論文審査の結果の要旨

オニウム化合物のうち、スルホニウム、セレノニウム、およびテルロニウム化合物については、アンモニウムおよびホスホニウム化合物に比していまだ研究がすくなく、有機化学に豊富な研究材料を提供して

いる。

著者はこの未開発分野にとり組み、主として合成化学の立場から研究を進め、つぎのような成果を得ている。

1. チアナフタレニウム塩およびチオキサンチリウム塩の標準的合成法を確立した。
2. チオエーテルと銀塩との付加反応をみだし、それを利用してスルホニウム塩の新らしい合成法を確立し、在来法によっては合成が困難であった多くの化合物をこの方法で得た。
3. ジアルキルフェナシルスルホニウム塩を合成する方法を改良した。
4. アリルジアルキル、メトキシジアリル、および二三の特殊なトリアルキルスルホニウム塩の合成法を明らかにした。
5. スルホン酸スルホニウム塩の系統的合成法を明らかにした。
6. スルホニウムイリドの合成法に新しい知見を加えた。
7. セレニウムおよびテルロニウム化合物の系統的な合成法を確立し、26種の新しいセレニウムおよび10種の新しいテルロニウム化合物を記載した。
8. スルホニウムおよびホスホニウムのイリドとジアゾニウム塩との反応により新しいアゾ色素を得た。
9. スルホニウム塩およびセレニウム塩のあるものは金属ハロゲン化合物と付加化合物をつくることをみいだした。
10. スルホン酸スルホニウムおよびスルホニウムフェナシリドが炭化水素の液相単化触媒となること、および塩化トリエチルあるいはトリフェニルスルホニウムが β -プロピオラク톤の開環重合の触媒となることを明らかにした。

以上を要するに、この論文はスルホニウム、セレニウムおよびテルロニウム化合物につきその標準的あるいは系統的な合成法を明らかにするとともに、その途次において多くの新しい反応をみだし、また百数十種にのぼる新しい化合物をつくってその性質を記載し、さらにえられたオニウム化合物の有機触媒としての性質をしらべて新しい用途をみいだす端緒を開いたもので、オニウム化合物の化学に寄与することはもちろん、実際上の意義もすくなくない。

よって本論文は工学博士の学位論文としての価値を有するものと認める。