

氏名	杉本裕彦
	すぎもとひろひこ
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第309号
学位授与の日付	昭和47年11月24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	工学研究科合成化学専攻
学位論文題目	Studies on the Structure and Reaction Behavior of Thiopyrylium and Pyrylium Cations as the Non-benzoid Hetero-Aromatics (非ベンゼン系ヘテロ芳香族としてのチオピリリウム及びピリリウムカチオンの構造と反応挙動に関する研究)
	(主査)
論文調査委員	教授 吉田善一 教授 松浦輝男 教授 庄野達哉

論文内容の要旨

本論文はチオピリリウムイオンおよびピリリウムイオンの構造と反応挙動に関する研究を纏めたもので、九章からなっている。

第1章の諸論では芳香族性に関する歴史的背景と本研究の目的が述べられている。

第2章はチオピリリウムおよびピリリウムイオンの電子スペクトルと電子構造について述べたものである。両カチオンの電子スペクトルを測定し、その電子状態をベンゼンのそれと対比するため、半経験的SCF-MO-CI法で研究した結果、両カチオンの π 電子遷移はベンゼンのそれと同じ性質を示すが、対称性の低下のためベンゼンでの禁制遷移が両カチオンでは許容遷移になることを明らかにしている。また、両カチオンのSCF-MO研究から正電荷は6員環に非局在化しているが、カルボニウムイオン性はピリリウムイオンの方が大なることを明らかにしている。

第3章はチオピリリウムおよびピリリウムイオンの振動スペクトルの実験的ならびに理論的研究について述べたものである。両カチオンの赤外吸収スペクトルの測定ならびにGF行列法による基準振動解析の結果、炭素-ヘテロ原子の二重結合性および π 電子の非局在化はピリリウムイオンよりチオピリリウムイオンの方が大なることを明らかにしている。

第4章はチオピリリウムカチオンと活性メチレン化合物から得られるカルバニオンとの反応について述べたものである。塩基存在下2, 4, 6-トリフェニルチオピリリウムカチオンは活性メチレン化合物と容易に反応し1-置換-2, 4, 6-トリフェニルベンゼンを与えることが見出されている。一方、無置換チオピリリウムカチオンは同じ条件下では開環重合体を与えるが、低温ではチアベンゼン誘導体が得られることを見出し、両種の反応のメカニズムについて考察している。

第5章はチオピリリウムカチオンと芳香族アミンとの反応について述べたものである。芳香族第1および第2アミンはチオピリリウムカチオンと容易に反応し、開環生成物であるシアニン型色素を生ずることを見出すと共に、本反応の起り易さはアミンの塩基性に支配されると述べている。

第6章はチオピリリウムカチオンと脂肪族アミンとの反応について述べたものである。脂肪族第1および第2アミンもチオピリリウムカチオンと容易に反応し、シアニン型化合物を与える。生成物のスピノカップリング定数ならびに変角振動数から生成物が全トランス構造であることを明らかにしている。これに対し、2, 4, 6-トリフェニルチオピリリウムカチオンは反応性が低く、脂肪族第1アミンとのみ反応し、生成物もシアニンではなくピリジニウム化合物であることを見出している。実験事実と量子化学的に得られる反応性指数を用いて反応のメカニズムが議論され、無置換チオピリリウムカチオンと2, 4, 6-トリフェニル体で反応が相異なる理由について考察されている。

第7章は4-メトキシチオピリリウムカチオンと活性メチレン化合物との反応について述べたものである。塩基存在下4-メトキシチオピリリウムカチオンに活性メチレン化合物を反応させると無置換チオピリリウムカチオンの場合と全く反応位置、反応型式が相異し、ヘプタフルベンと等 π 電子的な4-(ジ置換メチレン)-4H-チオピランが得られる。これに反し、チオピリリウムカチオンの代りに4-メトキシ-1-チアナフタレニウムカチオンを用い同条件下で反応を試みても、このようなタイプの反応生成物は生じないことを明らかにし、これらの反応のメカニズムについて論議している。

第8章はチオピリリウムカチオンとグリニヤール試薬との反応について述べたものである。無置換チオピリリウムカチオンに臭化ベンジルマグネシウム、臭化フェニルマグネシウムを反応させると2, 4, 6-トリフェニルチオピリリウムカチオンの場合と相異して γ -位にこれらグリニヤール試薬からのカルバニオンが付加した生成物を与えること、生成物の脱水素化により、 γ -位にベンジル基やフェニル基をもつチオピリリウムカチオンを合成しうることを見出している。

第9章の結論は以上の研究結果を総括したもので、電子スペクトルおよび振動スペクトルに関する実験的ならびに理論的研究は一致してチオピリリウムおよびピリリウムカチオンともに芳香族性を有すること、芳香族性は前者の方が大であることを示し、チオピリリウムカチオンの求核試薬に対する反応のユニーク性と合成化学的有用性について述べている。

論文審査の結果の要旨

チオピリリウムカチオンおよびピリリウムカチオンはそれぞれチオピラン類ならびにピラン類の加溶媒分解のさい、中間に生ずる炭素陽イオンであるが、イオウや酸素原子による安定化のため適当な方法により塩として単離することができる。このような化学種についての構造化学的ならびに反応化学的研究は反応中間体の化学の研究上興味深い。他方、これら両カチオンは単環状 6π カチオン、つまりトロピリウムカチオンと等 π 電子的な非ベンゼン系芳香族としても興味深い、その化学はほとんど未開の分野であった。

著者は構造上極めて興味深いチオピリリウムカチオンならびにピリリウムカチオンの化学を開拓するために、これらを塩として単離し、その構造と反応挙動について独創的研究を展開した。まず、無置換チオピリリウムおよびピリリウムカチオンの電子スペクトルならびに振動スペクトルの実験的ならびに理論的研究から、両カチオンの π 電子遷移は性質上ベンゼンのそれと同じものであるが、対称性の低下のためベンゼンでの禁制遷移が両カチオンでは許容になることを明らかにすると共に、両カチオンとも正電荷が6員

環に非局在化しているが、その非局在化はチオピリリウムイオンの方が大であることを明らかにしている。

最も注目すべきことはチオピリリウムカチオンの反応がこのカチオン上の置換基と求核試薬の種類によりドラマティックに変わることを見出したことであって、これは海外でも高く評価されている。たとえば、2, 4, 6-トリフェニルチオピリリウムカチオンは塩基存在下活性メチレン化合物と容易に反応して 1-置換-2, 4, 6-トリフェニルベンゼンを好収率で与えるのに反し、4-メトキシチオピリリウムカチオンの場合には同条件下の反応でヘプタフルベンと等 π 電子構造をもつ 4-(ジ置換メチレン)-4 H-チオピランを与える。これに対し、無置換チオピリリウムカチオンと活性メチレン化合物との反応ではチアベンゼン誘導体が生成することを見出している。著者の見出したチアベンゼン合成法は全く新しい方法として注目すべきものである。従来、チアベンゼン類は置換チオピリリウムカチオンと有機リシウム化合物あるいはグリニヤール試薬との反応によってのみ合成された。著者は無置換チオピリリウムカチオンとある種のグリニヤール試薬の反応ではチアベンゼンの代りに γ -位にグリニヤール試薬からのカルバニオンが付加した生成物を生じ、その脱ヒドライドにより γ -置換チオピリリウムカチオンが容易に好収率で得られることを見出し、置換チオピリリウムカチオンの新しい合成法を開拓している。

また、無置換チオピリリウムカチオンと脂肪族ならびに芳香族第 1 および第 2 アミンとの反応では感光色素として有用なシアニン色素を与えることを見出し、実用的にも寄与している。

以上を要するに、本論文は現在活潑な発展を遂げつつある非ベンゼン系芳香族化学ならびに炭素陽イオン化学に貢献すると共に、実用上有用な化合物の新合成法を開拓したものであって、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。