

氏 名	三 木 定 雄 み き きた お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 566 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 7 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	Syntheses and Physical Organic Chemistry of Thiocyclopropenium Salts and Related Compounds (チオシクロプロペニウム塩および関連化合物の合成と 物理有機化学)
論文調査委員	(主 査) 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

本論文はアルキルチオ基を有するシクロプロペニウム塩および関連化合物の合成、構造および反応について研究した結果をまとめたもので、序論と7章の本論からなっている。

序論ではシクロプロペニウム系化合物の化学の歴史が紹介され、チオ置換体の化学の意義と重要性が指摘されると共に各章の要約が述べられている。

第1章ではトリス（アルキルチオ）およびトリス（フェニルチオ）シクロプロペニウム塩の合成と諸性質が述べられている。また、分光学的ならびに分子軌道法的研究により硫黄原子と三員環との $n-\pi$ 型および $d-\sigma$ 型相互作用が系の安定化に役立つことを見出している。

第2章ではトリス（アルキルチオ）シクロプロペニウム塩とアルキルメルカプチドとの反応によるテトラキス（アルキルチオ）アレンの定量的合成、および速度論的手法による本反応の機構の研究が述べられている。また、テトラキス（アルキルチオ）シクロプロペンが初めて合成され、4個のアルキルチオ基の存在によりシクロプロペン環のイオンの開裂が容易となることが明らかにされている。

第3章ではトリス（アルキルチオ）シクロプロペニウム塩とカルバニオンおよびアミン類との反応が述べられ、その反応挙動が芳香族性、高歪構造、ならびに置換基効果の観点から考察されている。また、トリス（アルキルチオ）シクロプロペニウムイオンとカルバニオンおよびアミン類との反応は強塩基性条件下では、それぞれ、ブタジエン誘導体およびシアニン系色素を与えるのに対し、弱塩基性条件下ではアルキルチオ基が脱離し、求核置換生成物を与えることが見出され、このシクロプロペニウムイオンの合成中間体としての多様性が指摘されている。

第4章ではトリス（アルキルチオ）シクロプロペニウム塩から対応するシクロプロペノン、シクロプロペンチオンおよびシクロプロペンセロンの合成とこれらの化合物の諸性質が述べられている。また、ビス（メチルチオ）シクロプロペノンと PhOH との水素結合錯体生成定数が決定され、メチルチオ基のシクロプロベニル系への置換基効果がフェニル基と同程度であることが見出されている。

第5章はビス(アルキルチオ)シクロプロペノン、チオンおよびセロンの化学反応性について述べたものである。著者はジチオシクロプロペノンが対応するチオンおよびセロンと全く異なる反応挙動を示すことを実験的に示すと共に、その理由をこれらの化合物の電子構造から説明している。また、ビス(アルキルチオ)シクロプロペンチオンがトリチオ三角酸ジエステルと呼ぶにふさわしい反応挙動(アミド化、エステル縮合など)を示すことを見出し、トリチオ三角酸モノエステルの合成にも成功している。

第6章ではビス(アルキルチオ)シクロプロペニリデン骨格を有する各種化合物の合成と諸性質が述べられている。とくに、ビス(アルキルチオ)トリアペンタフルバレンは母体炭化水素に最も近い電子構造を有することがH-NMRスペクトルの解析から示されている。

第7章ではジアルキルアミノ基およびアルキルチオ基の両者を有するシクロプロペノン、シクロプロペンチオン、シクロプロペンセロン、シクロプロペンイミンおよびトリアフルベンにおける分極構造の寄与をアミノ窒素と環炭素の結合(C-N結合)の回転エネルギーを測定することにより決定し、かつこの寄与の大きさがこれらの化合物におけるエキソ二重結合の π および π^* のエネルギー準位により定まることを明らかにしている。また、分極構造の寄与を基にして、これらの化合物群が示す物理的、化学的性質の相異を説明している。

論文審査の結果の要旨

シクロプロペニウムイオンは従来、その 2π 系閉殻構造に基づく芳香族性に興味をもたれたため、その研究は無置換体、アルキル置換体およびアリール置換体の合成と構造化学に重点がおかれ、シクロプロペニウムイオンの化学の発展上重要なヘテロ置換体についてはアミノ置換体を除き系統的研究が見られなかった。本論文はヘテロ置換基としてチオ基を有するシクロプロペニウムイオンおよび関連体の合成、構造および反応につき初めて系統的に研究した結果をまとめたものであって、得られた成果の主なものは次の通りである。

1. トリチオシクロプロペニウムイオンの合成に初めて成功し、そのUV, IR, Raman, ^1H -NMR, ^{13}C -NMRスペクトルならびにCNDO/2法による研究から、チオ基の安定化効果がPhのそれに近く、チオ基の3p電子と三員環 π 系との共役に加え、チオ基の3d軌道と三員環のbent σ 結合との相互作用がこのイオンの安定化に寄与していることを明らかにした。

2. トリチオシクロプロペニウムイオンとメルカプタドとの反応によりテトラチオアレンが定量的に生成することを見出した。さらに、本反応の中間体、テトラチオシクロプロペンの合成にも成功し、機構論的研究から、本反応がシクロプロペン環のイオンの開裂により生ずるカルベン種を経由することを明らかにした。

3. トリチオシクロプロペニウムイオンとカルバニオンおよびアミン類との反応は反応系が弱塩基性条件下ではチオ基が脱離し、何れも求核置換体を与えるのに対し、強塩基性条件下ではそれぞれ、実用上有用なプタジエン誘導体およびシアニン色素を与えることを見出し、この反応挙動を芳香族性、高歪構造および置換基効果の観点から説明している。

4. ジチオシクロプロペノン、ジチオシクロプロペンチオンおよびジチオシクロプロペンセロンの合成

に初めて成功し、その IR, Raman, UV, ^1H -NMP および ^{13}C -NMR スペクトルの研究からその構造化学的特徴を明らかにし、分極構造の寄与は後者ほど大きなことを見出した。また、これらの化合物に対する求核試剤の反応性の研究から、後二者は前者と全く相異した反応特性を示し、ジチオシクロプロペンチオンがトリチオ三角酸ジエステルと呼ぶにふさわしい反応特性を有することを見出した。トリチオ三角酸モノエステルの合成にも成功している。

5. チオ基とアミノ基の両者を有する一連のシクロプロペニリデン体を合成し、分光学的手法によりその分極構造の寄与がシクロプロペニリデン炭素に結合する置換基 ($=\text{X}$) により左右され、 $\text{X: Se} > \text{S} > \text{NCN} > \text{C}(\text{CN})_2 > \text{C}(\text{CO}_2\text{Me})_2 > \text{O}$ の順に減少することを見出した。また、ジチオトリアペンタフルバレンの合成に初めて成功し、この化合物の構造化学的特性を明らかにした。

以上を要するに、本論文はチオ基を有する一連のシクロプロペニウムイオンおよび関連体の合成に初めて成功し、その構造および反応特性を明らかにすると共に、それらに理論的解釈を与え、さらに、実用上有用な化合物の合成にも成功したものであって、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文を工学博士の学位論文として価値あるものと認める。