

氏 名	田 丸 良 直 た まる よし なお
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 345 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 9 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 合 成 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	NEW ASPECTS OF THIABICYCLIC CHEMISTRY (含イオウ多環化合物)
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

本論文は含イオウ多環化合物の化学を開拓するために行なわれた含イオウ多環化合物の合成、分子構造の研究ならびに各種の反応についての研究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。

序論では炭素陽イオン生成に対するイオウ原子の隣接基効果の熱力学的、反応速度論的研究の歴史が紹介され、イオウによる隣接基効果の本質を知り、かつそれを定量化するためには骨格の固定された含イオウ多環化合物を用いて研究を行なうことが必要であることを指摘すると共に各章の要約が述べられている。

第1章では歪の極めて大きな 5-チアビシクロ [2.1.1] ヘキサンおよびその 5,5-ジオキシドの合成とそのユニークな物理的、化学的性質が述べられると共に、その電子線回折の結果が述べられており、基準化合物に比し、イオウの原子価角 ($\angle CSC$) が極端に小さくかつ C-S 結合が伸びているという興味ある結果が見出されている。

第2章は従来置換基の導入に諸種の制約があった含イオウ化合物、とくにスルホンに位置特異的かつ定量的に塩素原子を導入する方法について述べたものである。すなわち、塩化スルフリルをスルホンに反応させるとイオウ原子の β -位にのみ塩素原子が直接的に導入されるという、合成的に極めて有用な方法が見出されている。

第3章は新らしく見出された塩化スルフリル-スルホラン系塩素化試薬による各種脂肪族炭化水素の位置選択的塩素化に関するものである。この試薬による塩素化は操作が簡単な上、位置選択性が優れ、かつ転位生成物が少ない特長を有することが述べられている。

第4章では 2-オキソおよび 2,5-ジオキソ-7-チアビシクロ [2.2.1] ヘプタンが熱により二酸化イオウを脱離し、それぞれシクロヘキセン-3-オンおよびヒドロキノンを定量的に与えることが述べられており、前者ではエノール型経路で極度に歪んだスルフォレンとしてシグマトロピックに脱離するのに対し、後者ではラジカル的に C-S 結合が切れ、二酸化イオウが脱離する機構が提出されている。

第5章は反応点および関与点の結合が自由回転しうる β -クロルエチルメチルスルフィドおよびチアエ

ピクロルヒドリンの加酢酸分解に関する研究結果をまとめたものである。この加酢酸分解では反応の律速段階はイオン化段階 (S_N1) であり、みかけの速度低下は遊離塩素イオンによるものと結論されている。

第6章は 2-エキソ-および 2-エンド-クロル-7-チアピシクロ [2.2.1] ヘプタンの加溶媒分解反応に関するものである。速度論的研究からエンド体はエキソ体の 4.7×10^9 倍 (イオウ原子による加速効果としては最大の値) も加速されること、これは相当する炭素環化合物 (ノルボルニルクロリド), 含酸素体 (7-オキサノルボルニルクロリド) と比較するとエンド体とエキソ体の速度比が全く逆転し、かつ反応性も大きくなること、エキソ体は普通の S_N1 反応であるのに対し、エンド体は S_N2 律速であることが示されている。また、その理論的解釈がなされている。

第7章は含イオウ多環化合物におけるイオウと炭素陽イオンとの相互作用系のモデルとして、2-オキソ-7-チアピシクロ [2.2.1] ヘプタンを選び、イオウ-カルボニル基の間の相互作用をスペクトル的に研究した結果をまとめたものである。紫外領域にはイオウからカルボニル基への電荷移動吸収が、また赤外領域には溶媒依存性の大きなカルボニル伸縮振動がみられ、イオウ-カルボニル基の間に電荷移動型相互作用があることが確められている。

論文審査の結果の要旨

多環化合物 (カゴ状化合物) は分子内結合の幾何学的配置が固定されているので、反応点と関与原子との間の相互作用の研究上好都合なモデルとなるばかりでなく、実用的にも興味ある化合物である。とくに、イオウ原子は電子供与性、 n -塩基性、 $3d$ 軌道を用いた電子受容性等一系列の興味ある性質を有するので、適当な構造の含イオウ多環化合物が合成できればイオウの関与する化学を発展させる上に極めて有用であるが、これまで、含イオウ多環化合物の化学はほとんど未開拓であった。

著者は含イオウ多環化合物の化学を開拓するために、各種の新らしい含イオウ多環化合物を合成し、その構造ならびに反応特性につき独創的研究を展開した。まず、5-チアピシクロ [2.1.1] ヘキサランならびに 7-チアピシクロ [2.2.1] ヘプタン (チアノルボルナン) を合成し、その分子構造を気体電子線回折法により研究することにより、C-S 結合の長さおよび $\angle CSC$ の大きさが、基準のテトラヒドロチオフェン ($1.839 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $93.4 \pm 0.5^\circ$) に比し、後者 ($1.837 \pm 0.006 \text{ \AA}$, $80.1 \pm 0.5^\circ$) では多少の角度の変化はあるものの大差がないのに反し、前者 ($1.865 \pm 0.04 \text{ \AA}$, $69.7 \pm 0.5^\circ$) では著しく変化することを明らかにした。イオウ化合物でこのように $\angle CSC$ が異常に小さくなったケースは本例が最初であり、この発見は内外で高く評価されている。

著者の行なった含イオウ有機化合物の反応のうち、とくに注目すべきことはチアノルボルナンの 2-エンド-クロル体および 2-エキソ-クロル体の加溶媒分解反応において、エンド体とエキソ体の反応性比 ($k_{\text{endo}}/k_{\text{exo}}$) が 4.7×10^9 と極めて大きなことを見出したことで、これはカルボニウムイオンに対するイオウ関与の値として最大のものであり、チアノルボルナン骨格のイオウをメチレンや酸素におきかえた場合の $k_{\text{endo}}/k_{\text{exo}}$ の値 (ともに約 10^{-2}) と逆転していることも注目すべきことである。2-クロルチアノルボルナンにおいてエンド体の加溶媒分解がエキソ体に比し、大きく加速されているのは 2-エキソの方向に生成する $2P$ 空軌道にイオウの $3P$ 電子の移動がおこり、その結果カルボニウムイオンが著しく

安定化されるためであると考え、この考えの正しいことを 2-オキソ-7-チアピシクロ [2.2.1] ヘプタンおよび類似化合物のイオウとカルボニル基間に電荷移動吸収スペクトルの認められることから立証している。

著者はまた鎖状、環状および多環スルホンの β 位に特異的に塩素原子を直接導入する方法を始めて見出したばかりでなく、この方法を拡張して各種炭化水素の位置選択的塩素化を可能にし、学術上はもちろん実用的にも有用な塩素化合物を合成する道を拓いた。

以上を要するに、本論文は現在著しく注目されている含イオウ多環化合物の化学に貢献すると共に、実用上有用な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。