

氏 名	杉 本 豊 成
	すぎもととよなり
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 344 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 SULFUR-BRIDGED CARBONIUM ION CHEMISTRY: REACTIONS OF THIOPYRYLIUM CATIONS (イオウ架橋カルボニウムイオンの化学: チオピリリウムカチオンの反応)
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

本論文は新しいタイプのイオウ架橋カルボニウムイオンであるチオピリリウムカチオンの反応に関する研究成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、イオウ架橋カルボニウムイオンの化学において、6個の π 電子を有するチオピリリウムイオンの化学、とくにその反応研究の重要性を指摘すると共に、各章の要約が述べられている。

第1章は γ 炭素に塩素原子をもつチオピリリウムカチオンと各種求核試薬の反応結果をまとめたもので、試薬の性質により、反応様式が著しく異なること、すなわち、チオフェノール、アニリンおよびアルコールとの反応では γ -置換体が生成するのに反し、ジメチルアミンとの反応では α -炭素攻撃後環開裂により、シアニン型染料が生成することが見出されている。

第2章はチオピリリウムイオンと芳香族炭化水素、オレフィン間の電荷移動錯体についての研究結果をまとめたもので、電荷移動錯体生成定数ならびに電荷移動吸収極大の比較から、チオピリリウムイオンが典型的 π 受容体(テトラシアノエチレン、トリニトロベンゼン)とは著しく異なった π 受容体であることを明らかにしている。

第3章はチオピリリウムカチオンとシクロペンタジエンとの新奇[4+2]環化付加反応に関する研究をまとめたものである。付加体として可能な16異性体中、ただ1つの異性体しか得られないことと、付加体の構造から、本反応においてチオピリリウムカチオンは 4π 系として協奏的にシクロペンタジエンと反応すると述べている。

第4章ではチオピリリウムカチオンと亜鉛の反応により生成するチオピラニルラジカルの二量化反応と二量体(4,4'-ジチオピラン)の脱ヒドリドによる4,4'-ジチオピリリウムカチオンの生成が述べられている。また、このジカチオンの核磁気共鳴ならびに電子スペクトルが考察されている。

第5章は4,4'-ジチオピリリウムジカチオンの一電子還元により生成する4,4'-ジチオピリリウムラジカルカチオンの電子スピン共鳴法による研究結果をまとめたもので、この研究でラジカルが両環に均等に

分布していることを明らかにしている。

第6章はフェニル置換チオピリリウムおよびピリリウムカチオンの光酸素化反応の研究結果をまとめたもので、生成物として、チオフェノール（あるいはフェノール）、ベンズアルデヒド、安息香酸および安息香酸エステルを見出すと共に、反応条件の検討から、光酸素化は光励起により生じる三重項カチオンと基底状態酸素との反応により進行すると述べている。

第7章では、チオピリリウムカチオンの核磁気共鳴スペクトルをこれと等電子的なピリジニウムおよびピリリウムカチオンのスペクトルと比較することにより、その特異な電子構造を指摘すると共に、その理論的解釈を行なうため、イオウの3d軌道を考慮した拡張ヒュッケル法により研究した結果、チオピリリウムイオンではイオウの3p軌道のほかに3d軌道が関与していることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

チオピリリウムイオンはペンタジエニルカチオンの両端炭素をイオウで架橋したカルボニウムイオンである。カルボニウムイオンは一般に寿命が短いため、取扱い上不便であったが、チオピリリウムイオンは比較的安定なので、反応研究上好都合であり、その化学的諸性質の研究は架橋カルボニウムイオンの化学の開拓上興味深い。またチオピリリウムイオンは6 π 電子系の複素環カチオンでもあるので、芳香族的性質が期待され、実用的にも興味あるカチオンであるが、その化学はほとんど未開の状態であった。

著者はチオピリリウムイオンの化学を開拓するために、これを塩として単離し、その電子状態と反応挙動につき独創的研究を展開した。まず、チオピリリウムイオンの β 水素がこれと等 π 電子的なピリジニウムイオンおよびピリリウムイオンの β 水素に比し、著しく低磁場シフトしていることを見出し、この異常性はチオピリリウムイオンの β 炭素からイオウに電子移動が起こり、その結果 β 炭素が陽性となり、かつ α 炭素とイオウとの間に(2p-3d) π 結合が形成されるためであることを拡張ヒュッケル法による研究から明らかにした。

注目すべきは、チオピリリウムイオンがピリジニウムイオンと相異して、オレフィンや芳香族炭化水素と電荷移動錯体を形成するが、そのさい、オレフィンとの電荷移動錯体生成の平衡定数(K)ならびに電荷移動吸収帯の極大波長(λ)がオレフィンよりイオン化電位の小さな芳香族炭化水素とのKならびに λ より著しく大きなことを見出したことである。これは π 受容体として最も一般的なテトラシアノエチレンや1,3,5-トリニトロベンゼンの場合と全く逆のケースの発見であって、国際的にも高く評価されている。著者はこの理由についても合理的説明を与えている。

著者はまた、チオピリリウムイオンの各種の反応を試み、興味ある成果を得ているが、なかでも、チオピリリウムイオンがジエン成分としてシクロペンタジエンと常温で立体特異的に反応し、ほぼ定量的に、ただ一種の[4+2]環化付加体を与えることを見出し、(1)Diels-Alder反応がカルボニウムイオン型ジエンとの間にも起こること、(2)シクロペンタジエンの付加位置がチオピリリウムイオンの α , α' でなく α , β' であることを明らかにしたことは[4+2]型環化体加反応に新しい反応例をつけ加えたものとして注目されるべきものである。

また、著者が4,4'-ジチオピリリウムカチオンの合成に成功し、その一電子環元により生じるカチオン

ラジカルの特性を明らかにしたこと，チオピリリウムイオンの光酸素化が極めて容易に起こり，環開裂生成物を与えることを見出したこと，さらに，チオピリリウムイオンの γ -クロル置換体がいろいろの求核試薬と求核置換反応を起こすことを見出したことはチオピリリウムイオンの化学の開拓上寄与するところが大きい。

以上を要するに本論文は現在活潑な発展をなしつつある架橋カルボニウムイオンの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。