

氏 名	永 田 進 一 なが た しん いち
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 465 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 5 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 石 油 化 学 専 攻
学位論文題目	Theoretical and experimental studies on the electronic states and reactivity of organic sulfur compounds (有機硫黄化合物の電子状態と反応性に関する理論的実験的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 福 井 謙 一 教 授 米 澤 貞 次 郎 教 授 岡 本 邦 男

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、有機硫黄化合物の電子状態と反応性に関する理論的ならびに実験的研究の結果をまとめたもので、4部19章と結語よりなっている。

第一部は、硫黄と水素との化合物およびイオンの電子構造と性質を理論的に研究したもので、4章よりなる。

第一章は、序論である。第2章では、硫黄化合物の基本体の一つとして硫化水素アニオンラジカルの電子状態について非経験的方法を用いて研究し、3d および 4s 軌道が基底および励起状態の記述どの程度関与するかを、分子エネルギー、ESR 超微細結合定数などの計算を通じて明らかにしている。

第三章では、硫黄と水素とからなるカチオンの基底および励起電子状態と分子構造を非経験的方法で求め、対応する酸素化合物との比較を行なったほか、 H_3S^+ の反転障壁および硫化水素のプロトン親和力についての論議も行なっている。第四章は結論である。

第二部は、二価の硫黄化合物の電子構造について研究したもので、5章よりなっている。

第一章は、序論であって、第二章では、メチルメルカプタン、ジメチルスフィド、チイラン、チエタンなどの二価硫黄の化合物の一重項遷移のエネルギーおよび振動子強度を半経験的方法で求め、吸収スペクトルの帰属を行なった。さらに、低い励起状態への遷移のエネルギーに関する限り、d 軌道の関与はあまり重要でないことを示した。

第三章では、メタンおよびベンゼンのスルフェニルクロリドならびにその他の S-Cl 結合をもつ化合物の電子状態を半経験的に計算し、それらの吸収スペクトルの帰属を行なうとともに、S-Cl 結合の分子構造上の特質を論じている。

第四章では、エチレン、ピロピレン、イソブチレン、ブタジエンのエピスルホニウムイオンの電子状態を半経験的方法で求め、その電子構造を解析し、またその最低空軌道のひろがりのちがいに、クロリドアニオンの付加における配向が説明されるとした。第五章は結論である。

第三部は、 $R_2C=XH$ ($X=S^+, O^+, N$) の型の化合物の電子状態と NMR スペクトルに関する研究結果をまとめたものであって、5章よりなっている。

第一章は序論、第二章は ^{15}N , ^{13}C , 1H などの核のあいだのスピン結合定数の半経験的計算の結果について述べたもので、窒素や酸素の孤立電子対の効果を、局在化軌道や軌道相互作用の考えを使って、スピン分極の伝播機構により説明している。

第三章は、チオホルムアルデヒドのプロトン化の過程を非経験的に論じ、電荷分布や励起エネルギーのプロトン化に伴う変化を求めたものである。

第四章では、チオベンゾフェノンとジエーブチルチオケトンプロトン化の配向を、低温における NMR スペクトルと吸収スペクトルによって研究した結果を述べ、さらに理論計算により、それらの結果を解釈している。第五章は結論である。

第四部は、硫黄原子とカルボニル基との相互作用について論じたもので、第一章は序論、第二章ではチオ酢酸およびそのエステル、第三章ではフランおよびチオフエンのカルボニル化合物、第四章では置換チオフエンカルボニル化合物につき、吸収スペクトル、光電子あるいは NMR スペクトルを測定して得た知見を、さらに理論的に解釈している。第五章は結論である。

論文審査の結果の要旨

硫黄を含む有機化合物の性質は、対応する酸素化合物からの類推によって論ぜられることが多いが、この論文は、むしろ両者の顕著な差違に注目し、その原因を理論と実験の両面から考究したものである。理論的手段としては、非経験的および半経験的分子軌道法を用い、実験的手段としては、赤外吸収、紫外吸収、核磁気共鳴、光電子分光などを併用している。

まずスルフィド型の硫黄原子をもつ有機化合物 R_2S , RSH などの紫外吸収スペクトルから得られる情報を利用して、励起状態の解析を行い、 $S-H$, $S-C$ などの結合と $O-H$, $O-C$ 結合との特徴的な相違を説明した。塩化スルフェニル化合物 $RSCl$ では、脂肪族・芳香族を通じ、 $350\sim 400\text{ nm}$ の長波長域の吸収をもち、鮮やかな色を呈するが、著者は種々のスルフェニル化合物を合成してその吸収スペクトルを測定するとともに、その電子状態を計算し、 $S-Cl$ 結合がイオン性を帯びた弱い結合状態にあり、前記の特徴的な吸収は $n-\sigma^*(S-Cl)$ 遷移に基づくとした。さらに、 $RSCl$ 化合物は、オレフィン ($R'CH=CH_2$) に対する付加の配向性が、 R' が共役基であるか否かにより逆転することがあるが、著者はこの問題を理論的に研究し、これは従来考えられていた立体障害や溶媒効果によるとするよりも、むしろ中間体の電子状態のちがいで説明されるとした。

つぎにチオ酢酸誘導体およびチオフエン-2-カルボニル化合物の対応する酸素化合物との性質のちがいを研究した。チオ酢酸誘導体と酢酸誘導体とでは、 S と O の孤立電子対のイオン化のエネルギーが大きく異なるため、カルボニルの π 共役により、チオ酢酸ではカルボニルの反結合性 π 軌道を不安定化させていることを理論的に結論し、紫外吸収の位置と強度および光電子分光の結果を矛盾なく説明した。フラン-2-カルボニル化合物では、シン体とアンチ体がほぼ同量存在するが、対応するチオフエン誘導体ではシン体が大部分を占めることを核磁気共鳴で観測し、その結果をカルボニル基と硫黄の $3d$ 軌道との相互作用

用に起因するとして理論的に説明した。

チオケトンの性質についても、著者は興味ある研究結果を得ている。そのプロトン化の配向において、脂肪族チオケトンでは硫黄に起こるのに対して、芳香族チオケトンは炭素に起こることを核磁気共鳴吸収を用いて明らかにした。

著者は、この問題に関連して、 $\text{H}_2\text{C}=\text{XH}$ ($\text{X}=\text{O}^+$, N) 型の化合物の核スピン結合定数の値について軌道相互作用に基づく解釈を与え、またチオホルムアルデヒドのプロトン化の経路について詳しい理論的考察を行っている。

なお著者は、硫黄化合物と酸素化合物との比較においてしばしば問題となる d 軌道の有無の影響についても、理論的検討を加え、とくに励起状態における d 軌道の寄与の意義について考察を加えている。

以上を要するに、この論文は、硫黄を含む有機化合物の分子構造、物理性質、化学反応性などにおける特性、とくに対応する酸素化合物との相違点を、種種の物理的測定機器を駆使することにより追究して新しい事実をみいだすとともに、信頼度の大きい理論的手段を活用してその結果を解釈することによって、硫黄化合物の化学の発展に貢献したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。