

Studies on highly strained three-membered ring compounds containing sulfur

著者	Haniu Yukio
内容記述	Thesis--University of Tsukuba, D.Sc.(A), no. 293, 1985. 3. 25
発行年	1985
URL	http://hdl.handle.net/2241/4823

氏名(本籍)	羽生由紀夫 (茨城県)
学位の種類	理学博士
学位記番号	博甲第293号
学位授与年月日	昭和60年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
審査研究科	化学研究科 化学専攻
学位論文題目	Studies on Highly Strained Three-Membered Ring Compounds Containing Sulfur (含硫黄高歪み三員環化合物の研究)
主査	筑波大学教授 理学博士 安藤 亘
副査	筑波大学教授 理学博士 柿沢 寛
副査	筑波大学教授 理学博士 菊池 修
副査	筑波大学教授 工学博士 古川 尚道

論 文 の 要 旨

三員環化合物は、最も小さな環式化合物であり、分子内に大きな歪エネルギーを有している。この環炭素に、 sp^2 炭素を導入することにより、より大きな歪みエネルギーが蓄積され、これにより、その π -電子は特異な性質を示す。この研究は、環内に硫黄を含み、しかも sp^2 炭素を持つ高歪み三員環化合物を合成し、その特異な性質を明らかにしている。

第一章はアレンエピスルフィドの合成と酸触媒存在におけるチオオキシアリルイオンの確認について述べてある。アレンエピスルフィドは高歪の為に普通の化学的方法ではその合成は困難である。四員環硫黄化合物の分子内カルベン反応という特殊な方法によってのみ可能である。このアレンエピスルフィドは熱的な開環によりチオオキシアリルイオンの生成が酸素類似体から可能であるが、その確認が困難である。ここでアレンエピスルフィドの超強酸中、 -90° という条件で、初めてNMRスペクトルを測定することに成功し、そのチオオキシアリルイオンの存在が証明された。また室温、 BF_3 触媒では、このアリルイオンとアレンエピスルフィドの二量体が収率よく得られている。

第二章では、ジイソプロピリデンチイラン-1-オキシドの合成を述べている。三員環上に2つのエキソメチレンを有するこの化合物は、ヘテロラジアレンとしてその性質に興味もたれている。2,2-ジメチル-4-イソプロピリデン-3-チエノンより生成するカルベンは、分子内硫黄イリドを経て、高収率でチイラノラジアレンを生成する。このものは過安息香酸により、チイラン-1

一オキシドになる。

第三章はチイラノラジアレンとジエノファイルとの反応による縮環チイレンスルホキシドの生成を示している。一般のラジアレンはジエノファイルとは〔2+4〕付加は非常にむづかしく、その縮環生成物は得られない。チイラノラジアレンスルホキシドは、トリアゾリンジオン及び一重項酸素と定量的に反応し、縮環チイレンスルホキシドを生成している。この反応は、生成するチイレンスルホキシドの安定性の為と考えられている。またそのX-線回折からは、非常に歪みがかかっていることが確認されている。

第四章は上記で生成した縮環チイレンスルホキシドとメタノール、イソニトリル、フラン、およびジアゾアセタイトとの反応を示している。高歪みチイレンスルホキシドは、その特異な性質により、種々の求核試薬とそのオレフィン部分で容易に反応する。メタノールの反応ではスルフィン酸エステルを、イソニトリルとはジイミノチオフェンを、生成している。またフランとは、〔2+4〕付加反応し、プロペラン骨格を有すチイラノスルホキシドを生成している。付加の方向は立体特異的である。ジアゾアセタイトとは、〔2+3〕付加により、3H-ピラゾールを与えている。

第五章では縮環チイレンスルホキシドとジフェニルジアゾメタンとの反応を述べている。これは〔2+3〕の反応によりピラゾールを生成するが、このものを照射することにより、脱窒素反応がおこり、縮環したシクロプロペンを生成する。現在まで、この型のシクロプロペンを安定に単離した例はまったくない。更に興味あることは、その二重結合は平面でなく17.6°平面よりづれていることがX-線回折で確認された。

審 査 の 要 旨

ヘテロラジアレンの研究は非常に少なく、その特異な性質は、理論的にも、合成的にも大きな興味を持たれている。しかし、高歪化合物の合成は非常に困難であり、多くの化学者が失敗している。本論文では、分子内の硫黄を利用し、分子内カルベン反応により、容易に、しかも高収率でチイラノラジアレンの合成に成功している。また、この化合物とジエノファイルの反応により、更に高い歪を有する縮環チイレンスルホキシドが合成されている。この縮環チイレンスルホキシドは、その特異な性質により、種々の有機化合物と容易に反応し、安定な複素環化合物を生成する。中でも、ジアゾ化合物との反応で得られる縮環シクロプロペンは、その高い歪エネルギーの為に今まで合成不可能であった夢の化合物であり、ここに初めて安定に単離したことは有機化学はもちろん、物理化学の分野に大きな貢献をもたらしたものとして、高く評価できる。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものとみとめる。