

Title	チイラン1, 1-ジオキシドに関する研究
Author(s)	松村, 昌一
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/30145">http://hdl.handle.net/11094/30145</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	まつ 松	むら 村	しょう 昌	いち 一
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	1989	号	
学位授与の日付	昭和45年3月30日			
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	チイラン 1,1-ジオキシドに関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授 戸倉仁一郎			
	(副査) 教授 小森 三郎 教授 新良宏一郎 教授 三川 礼			
	教授 吉川 彰一 教授 田村 英雄 教授 塩川 二郎			
	教授 田中 敏夫			

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、スルホン基という強い電子吸引基を含む新しいヘテロ三員環化合物であるチイラン 1,1-ジオキシドの生成、化学反応性、およびその物理化学的性質などに関する基礎的研究をおこなった結果を記述したものであり、4章よりなっている。チイラン 1,1-ジオキシドは従来、その熱的不安定さの故に単離困難であり、生成の立体化学や化学的特性などについては全く未知であった。チイラン 1,1-ジオキシドの研究の意義、および有機化学の研究分野に占める位置が緒論に概説されている。

第1章では、チイラン 1,1-ジオキシド生成に関する立体化学が記述されている。シスチイラン 1,1-ジオキシドが特異的に生成し、これは熱分解により立体特異的にシスオレフィンを与える。このような実験事実は、シスオレフィン合成に重要な意義をもつのみならず、1,3脱離機構の立体化学に関し、興味深い結果を示している。

第2章では、標題化合物の化学反応性について検討が加えられている。まず、熱分解反応に関し上述のような結果より電子開環反応として確立されている Woodward-Hoffmann 則が成立しないことを見出した。しかも、反応は立体特異的である点是他の化合物に例を見ない。さらに、金属錯水素化物による還元反応が重点的に検討され、還元開裂の方向性に関し他のヘテロ三員環では見られなかった炭素-炭素結合切断反応が見出されている。この結果は、スルホン基のイオウ原子上の正荷電が開裂方向を規制するものであると結論づけられる。このことは、一般に環原子に正荷電を含む三員環の反応性として系統づけられ、新しい合成反応の可能性を予測させるものである。さらに、酸素による酸化反応、塩基による開環反応、およびその立体化学が検討され、特に有機リチウム化合物により新しい転位反応が見出された。その他、第3級アミン触媒によるポリスルホン生成は、工業的にも利用価値が大きい。

第3章では、チイラン 1,1-ジオキシドの物理化学的性質が述べられている。

第4章では、第2章の還元反応において、SO<sub>2</sub>と水素化ホウ素ナトリウムによりジボランが生成することが見出され、これを応用し液体亜硫酸、あるいは、ニトロメタン中で、ジボランやアミンボランにより新しい還元反応がおこることが明らかにされている。結論では、以上の結果が総括されている。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は、熱的にきわめて不安定なヘテロ三員環化合物であるチイラン 1,1-ジオキシド生成の立体化学に関し、シス体の単離に成功し、熱分解により、シス-オレフィンを立体特異的に生成することを見出したことは、理論有機化学的にも、有機合成的見地からも重要な意義を有する。

さらに、チイラン 1,1-ジオキシドの化学反応性が詳細に検討されており、今後、三員環化学の発展に寄与するところ大であると考えられる。また、ジボランによる新しい還元反応を見出したことは、合成化学の新しい方法として注目される。

他の三員環化合物が工業的に大いに利用されている現状を考えると、本論文に見るようなチイラン 1,1-ジオキシドの基礎的研究は今後、工業的応用に対しても、重要な示唆を与えるものと認められる。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。