

Title	1, 2, 4-チアジアゾリジン誘導体に関する研究
Author(s)	木下, 武
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31870
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

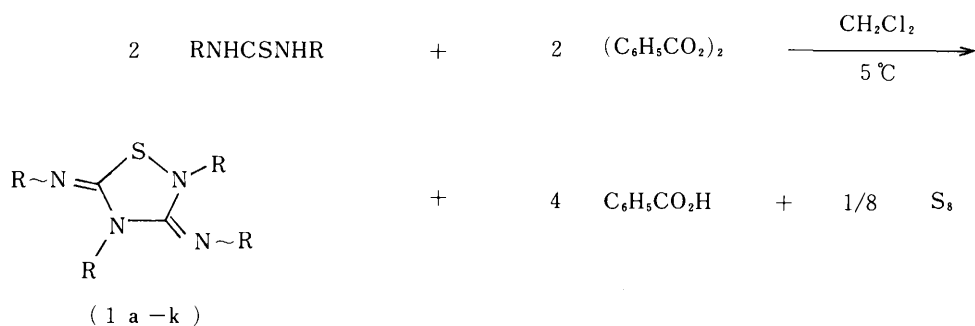
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	木下武
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 4004 号
学位授与の日付	昭和 52 年 6 月 15 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	1,2,4-チアジアゾリジン誘導体に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 三角 莊一 (副査) 教授 村田 一郎 教授 石丸 寿保 助教授 安藤 喬志

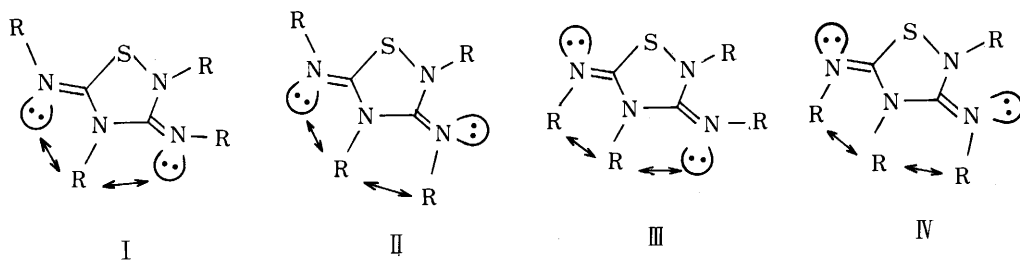
論文内容の要旨

1. チオ尿素誘導体と過酸化ベンゾイル (以下BPOと略す) との反応から 1, 2, 4-チアジアゾリジン誘導体が見出された。対称チオ尿素誘導体 (RNHCSNHR) とBPOとの反応を示すと、



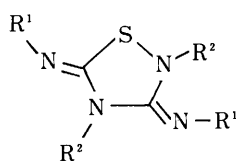
- | | | |
|--|--|---|
| a, R = CH ₃ | b, R = CH ₂ CH ₃ | c, R = CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| d, R = (CH ₂) ₃ CH ₃ | e, R = (CH ₂) ₄ CH ₃ | f, R = (CH ₂) ₅ CH ₃ |
| g, R = (CH ₂) ₆ CH ₃ | h, R = (CH ₂) ₇ CH ₃ | i, R = CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅ |
| j, R = CH ₂ C ₆ H ₅ | k, R = C ₆ H ₅ | |

ここで得られた 2, 4-二置換-3, 5-ビス(置換イミノ)-2, 1, 4-チアジアゾリジン(1) には下図のような 4 種の幾何異性体が考えられるが、実際に単離されたものは NMR スペクトルや薄

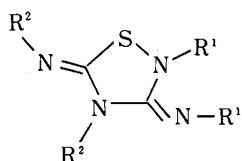


層クロマトグラフィーより一つの異性体だけであった。4種の幾何異性体間での大きな差は図に矢印で示したような4位の置換基に対する立体障害とみなすことができるので、(1)の構造式としては最も立体障害の少ないIが適切である。

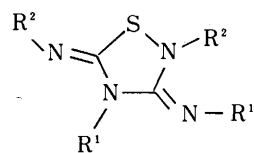
2. 非対称1, 3-二置換チオ尿素 ($R^1NHCSNHR^2$; $R^1=aryl$, $R^2=alkyl$)とBPOとの反応からは3種の1, 2, 4-チアジアゾリジン誘導体(2, 3及び4)が得られた。(2)の例として $R^1=C_6H_5$, $R^2=CH_3$ を、(3)の例として $R^1=p-CH_3O-C_6H_4$, $R^2=CH_2CH_3$ を、さらに(4)の例として $R^1=C_6H_5$, $R^2=CH_2CH_3$ を選びX線結晶解析を行い、いずれも先の幾何異性体Iに相当していることを明らかにした。



(2)



(3)



(4)

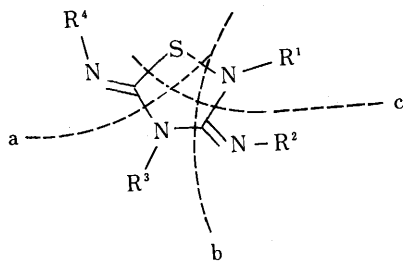
なお、異性体(3)は(4)の転位生成物であることも明らかになった。

3. 1, 2, 4-チアジアゾリジン誘導体は分子内に酸化剤に対して活性と思われる部位を多く持っているので、どの位置が最も酸化を受けやすいかという事は非常に興味を持たれる。そこでメタクロロ過安息香酸による酸化反応を試みたところ、硫黄原子が酸化を受けて1, 2, 4-チアジアゾリジン-1-オキシドが定量的に生成した。このスルホキシドの構造に関してもX線結晶解析により確認した。

4. 1, 2, 4-チアジアゾリジン誘導体(2, 3, 4及び2のスルホキシド)についてNMRでの溶媒シフト ($\Delta_{\text{C6D6}}^{\text{CCl4}} = \delta_{\text{CCl4}} - \delta_{\text{C6D6}}$)と置換基数との直線関係と結晶構造との関係を検討し、 sp^2 性の混成軌道を有する窒素原子に結合したメチルまたはメチレン基のプロトンの溶媒シフトは、Hammettの置換基数 σ と、また sp^3 性の混成軌道を有する窒素原子に結合したメチルまたはメチレン基のプロトンの溶媒シフトは、Taftの σ^* と各々良い直線関係にあることを見出した。

5. 陽イオンマスペクトルでは1, 2, 4-チアジアゾリジン誘導体の異性体の判別は困難であったが、陰イオンマスペクトルで検討してみたところ、一部陽イオンマスペクトルの結果を利用することによって一義的に異性体の帰属が可能となることを見出した。すなわち、陰イオンマスペクトル

においては図に破線で示した a 及び b 開裂によるフラグメントイオンが主なピークとなるため、a 開裂により R^4 が決まり、つぎに b 開裂により R^3 が決まる。さらに陽イオンスペクトルにおいて優先的に起る c 開裂より R^1 が決定され、従って残りの R^2 は自然にもとまることがわかった。



特に先の異性体、(2), (3), (4)の判別の場合には R^2 が共通であるので、陽イオンスペクトルのc開裂を利用しなくとも陰イオンスペクトルだけで異性体の帰属が可能である。

論文の審査結果の要旨

木下君の論文は置換チオ尿素の酸化反応により生ずる1, 2, 4-チアアゾリジン誘導体およびその他の生成物の分子構造、物性、反応機構につき詳細な研究を行つたものである。

まず、1, 3-ジアリールチオ尿素の酸化反応生成物に与えられていた従来の構造が誤りであることを指摘し、対称二置換チオ尿素の酸化では2, 4-二置換-3, 5-ビス(置換イミノ)-1, 2, 4-チアアゾリジンが好収率で得られること、およびその構造を質量分析、核磁気共鳴スペクトル、X線結晶解析等の機器分析法により美事に解決した。更に非対称型の1, 3-二置換チオ尿素より生ずる三種の1, 2, 4-チアアゾリジン誘導体の構造決定並びにそれらの生成機構、異性体間の転移機構について考察を行っている。また一置換及び三置換チオ尿素についても夫々生成物の構造決定を行った。

次に、酸化生成物1, 2, 4-チアアゾリジン誘導体の過酸酸化によるスルホキシドの生成と機器測定による分子構造を明らかにしている。

第三に、上記総ての1, 2, 4-チアアゾリジン誘導体の核磁気共鳴スペクトルにおける溶媒効果、すなわち3, 5-ビスフェニルイミノ基のフェニル核に導入した置換基の置換基定数と溶媒シフトとの間に良い直線関係があることなどより、電子構造も考慮した分子構造とスペクトルの相関関係が巧みに説明された。また通常の赤外、核磁気共鳴、質量分析スペクトルでは一義的に異性体の構造帰属が困難であるこれらの場合には、陰イオンマススペクトルが構造決定にきわめて有効な手段であることが示された。

以上木下君の研究は複素環化学に対して貴重な知見を加えたものであつて理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める