

Title	ジイソプロピルジチオ-および-ジセレノカーバイト基を有する化合物の安定コンフォメーションおよび回転障壁に関する研究
Author(s)	武田, 雄一
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/32036
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	武 田 雄 一
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 4 2 5 8 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 3 月 25 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	ジイソプロピルジチオ-および-ジセレノカーバイト基を有する 化合物の安定コンフォメーションおよび回転障壁に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 田中 敏夫
	(副査) 教授 塩川 二郎 教授 吉川 彰一 教授 三川 礼
	教授 田村 英雄 教授 庄野 利之 教授 永井 利一
	教授 大河原六郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、カーバメイト骨格の窒素原子上にイソプロピル基を導入したジチオ-およびジセレノカーバメイトエステルと関連化合物の陽子核磁気共鳴(^1H NMR)スペクトルを研究することにより、それらの安定コンフォメーションおよびイソプロピルC-N結合軸まわりの回転障壁についての研究結果をまとめたものである。内容は緒言と本文4章および結論とからなっている。

緒言では、本研究の目的とその内容についての概要を述べている。

第1章では、メチルN,N-ジイソプロピルジチオ-および-ジセレノカーバメイト, $\text{MeXC(X)N}(\text{Pr-i})_2$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$), の ^1H NMR スペクトルを測定し、その結果の解析から低温ではイソプロピルC-N結合軸まわりの回転は束縛されており、三つのコンフォーマが存在することを明らかにしている。さらに、これらのコンフォーマの立体構造を決定するとともに、それぞれのプロトンシグナルの帰属をおこなっている。

第2章では、N,N,N',N'-テトライソプロピルチウラムジスルフィドおよびモノスルフィド, $(i\text{-Pr})_2\text{NC(S)}\text{S}_n\text{C(S)N}(\text{Pr-i})_2$ ($n=2, 1$), の ^1H NMR スペクトルを解析することにより、低温ではイソプロピルC-N結合軸まわりの回転が束縛される結果、二組のdl対が存在し、さらに二つのカーバメイト平面のねじれが束縛されるためにdl対のうちの一組は、二組のdl対にわかれることを明らかにしている。これら三組のdl対の立体構造の決定とプロトンシグナルの帰属をおこなっている。

第3章では、N,N-ジイソプロピルジチオ-および-ジセレノカーバメイトスズ(IV)錯体, $\text{X}_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{-CN}(\text{Pr-i})_2]_2$ および $\text{X}_2\text{Sn}[\text{Se}_2\text{CN}(\text{Pr-i})_2]_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Me}$), の ^1H NMR スペクトルの波形解析を行い、イソプロピルC-N結合軸まわりの内部回転に対する活性化パラメータを求めている。ジチオカーバ

メイト錯体とジセレノカーバメイト錯体との回転障壁の差から、イソプロピル基とイオウ原子との立体反撓がイソプロピル基とセレン原子との立体反撓より大きいことを明らかにしている。

第4章では、N, N-ジイソプロピル-1, 3-ジチア-および1, 3-ジセレナシクロアルカン-2-イミニウム塩, $[\overline{X(CH_2)_nXCN(Pr-i)_2}]^+Y^-(X=S, Se; Y=Br, PF_6; n=2, 3)$, のイソプロピルC-N結合軸まわりの回転に対する活性化パラメータを¹H NMR スペクトルの波形解析を行うことにより決定している。得られた活性化パラメータは、1, 3-ジカルコゲナシクロアルカン環の大きさおよび対イオンの種類によりほとんど影響を受けないことを明らかにしている。

結論においては、以上の結果をまとめている。

論文の審査結果の要旨

本論文は、ジイソプロピルジチオ-および-ジセレノカーバメイト基を有する種々の化合物の立体化学について研究し、以下に述べる新しい知見または結論を得ている。

メチル-N, N-ジイソプロピルジチオ-および-ジセレノカーバメイト, $MeXC(X)N(Pr-i)_2(X=S, Se)$, は低温で三つのコンフォーマとして存在することを明らかにしている。このように二つのイソプロピル基の内部回転の相違による三つのコンフォーマの存在が明らかにされたことは、関連化合物を通して初めての例である。また、N, N, N', N'-テトライソプロピルチウラムジスルフィドおよびモノスルフィド, $(i-Pr)_2NC(S)S_nC(S)N(Pr-i)_2(n=2, 1)$, が低温ではイソプロピルC-N結合軸まわりの回転および二つのカーバメイト平面のねじれが束縛されることにより、三組のdl対として存在していることを明らかにしている。

一方、N, N-ジイソプロピルジチオ-および-ジセレノカーバメイトスズ(IV)錯体, $X_2Sn[Y_2CN(Pr-i)_2](X=Cl, Me; Y=S, Se)$, およびN, N-ジイソプロピル-1, 3-ジチア-および1, 3-ジセレナシクロアルカン-2-イミニウム塩, $[\overline{X(CH_2)_nXCN(Pr-i)_2}]^+Y^-(X=S, Se; Y=Br, PF_6; n=2, 3)$, におけるイソプロピルC-N結合軸まわりの内部回転に対する活性化パラメータを求めるとともに、回転障壁に影響を与える種々の要因を明らかにしている。

以上の結果は、有機化学、金属錯体化学の分野において学術的のみならず、応用面においても貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。