

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | 縮環系チエピンの合成と熱的安定性  |
| Author(s)    | 石原, 敏雄  |
| Citation     | 大阪大学, 1979, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/32651">https://hdl.handle.net/11094/32651</a>   |
| 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***

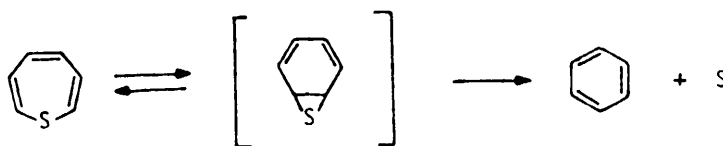
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

|         |   |
|---------|---|
| 氏名・(本籍) | 石原敏雄  |
| 学位の種類   | 理学博士  |
| 学位記番号   | 第 4765 号                                      |
| 学位授与の日付 | 昭和 54 年 12 月 19 日                             |
| 学位授与の要件 | 理学研究科 有機化学専攻<br>学位規則第 5 条第 1 項該当              |
| 学位論文題目  | 縮環系チエピンの合成と熱的安定性                              |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教授 村田 一郎<br>(副査)<br>教授 中川 正澄 教授 三角 荘一 |

### 論 文 内 容 の 要 旨

ヘテロピンと総称されるヘテロ七員環不飽和化合物のなかで、アゼピンおよびオキセピンはすでに多くの誘導体が合成され、理論的および実験的に広範な研究が行なわれている。しかしながら、チエピンの化学に関しては、若干のチエピン誘導体が合成されているにすぎないため、理論的にも実験的にも未解明な部分が極めて多く残されている。この最大の原因は、原子価異性体であるチアノルカラジエンとの平衡を経て容易に硫黄を脱離して安定なベンゼン系化合物にチエピンが変化するという他のヘテロピンにない熱的な不安定性のためである。このためチエピンの適当なモデル化合物の合成が困難であった。



本研究において、極めて温和な条件下でチエピン骨格の最終形成が行なわれるカルベン中心への転位を利用した環拡大反応によって、熱的に不安定なチエピン誘導体を一般的に生成する適用範囲の広いチエピン合成法を新しく開発した。すなわち、チオピリリウム塩とジアゾアセテートアニオンの反応によって得られるジアゾ付加体に、パラジウム触媒を低温下に作用させてチエピン誘導体を合成する方法である。

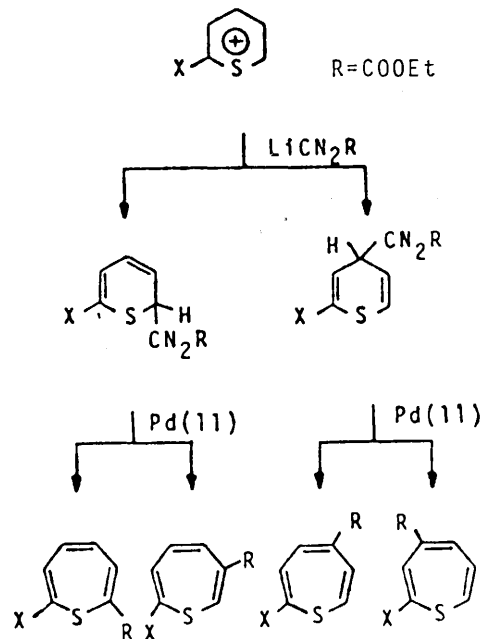
この新合成法の適用によって、dibenzo[b, f]thiepin, 3-benzothiepin, 5種の縮環形式を持つnaphthothiepin, 3種の縮環形式を持つthienothiepinおよびfurano[2,3-d]thiepinの合成に成功した。

これらの縮環系チエピンの熱的安定性を比較検討することによって、次のような実験的結論が得られた。

- 1) チエピン骨格に種々の芳香環が縮環する場合、チエピン骨格の二重結合の結合次数が小さくなる程、チエピン骨格の安定化が得られる。
- 2) チエピン骨格に同種の芳香環が縮環する場合、チエピン骨格の[d]位より[b]位に縮環した方が大きな安定化が得られる。
- 3) チエピン骨格に電子吸引基を導入する場合、2位に置換されたチエピンは大きく安定化されるが、3位に置換されたチエピンは逆に不安定化される。

芳香環の縮環効果は、Hückel法を用いた理論的考察結果とよく一致した。

さらに、これら縮環系チエピンのPMRスペクトルの解析より、チエピン環には明確な結合交替が認められ、常磁性環電流の存在しないポリオレフィン化合物であることが確認された。



### 論文の審査結果の要旨

硫黄原子を含む七員環共役系であるチエピンは基本的な複素環化合物でありながら他のヘテロピンに比べてその研究は非常に遅れている。これはチエピンが容易に脱硫黄を起して対応するベンゼン系化合物に変化するという熱的不安定性のためである。

石原君は、このように熱的不安定なチエピン形成反応として低温下でも進行するカルベン中心への転位を利用した合成法を新たに開発し、この方法を用いて従来単離は元より分光学的にその存在を確認すら出来なかった各種のチエピンを系統的に合成確認することに成功した。この合成法は広い適用範囲をもち、チエピン形成法として最も優れたものである。このようにして各種のベンゾー、ジベンゾー、ナフトー、チエノー、フラノーチエピンを合成し、これらの誘導体の熱的安定性を半減期の測定によって検討すると同時に、安定性に対する構造上の効果に対して統一的な解釈を下した。即ち(i)チエピンの2、又は7位へのエトキシカルボニル基の導入により安定化され、3-位への導入は不安定化する。(ii)チエピンに対する芳香環の縮環により安定化する。(iii)チエピン二重結合の結合次数を低下させるような縮環形式は大きな安定化。(iv)チエピンの4,5-位に対する縮環よりも2,3-位に対する縮環の安定化が大きい。これらの結果は、チエピンの脱硫黄反応の中間体がチアノルカラジエンであることを強く支持するものである。

以上、石原君は新しい合成手法を考案して熱的不安定なチエピン誘導体を巧みに合成しその熱的性

質を解明したもので、複素環化学に対する貢献は大きく、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。