

Title	含硫黄共役7員環化合物の合成と性質
Author(s)	山崎, 祥子
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35611
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

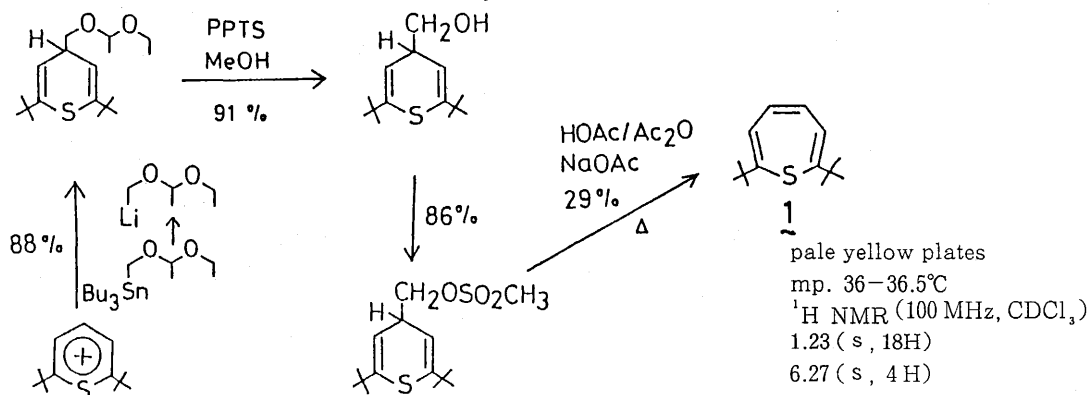
氏名・(本籍)	やま 山	ざき 崎	しょう 祥	こ 子
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	7452	号	
学位授与の日付	昭和61年	10月	3日	
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	含硫黄共役7員環化合物の合成と性質			
論文審査委員	(主査)			
	教授	村田	一郎	
	(副査)			
	教授	花房	昭静	教授 小田 雅司

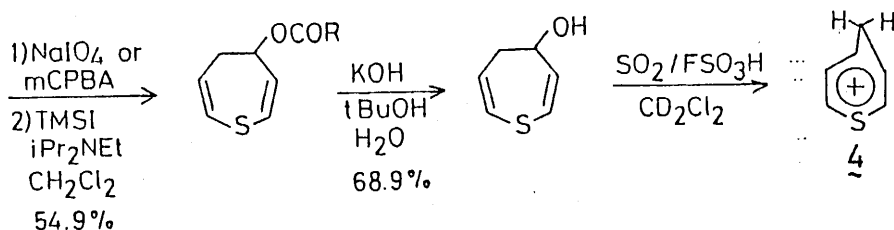
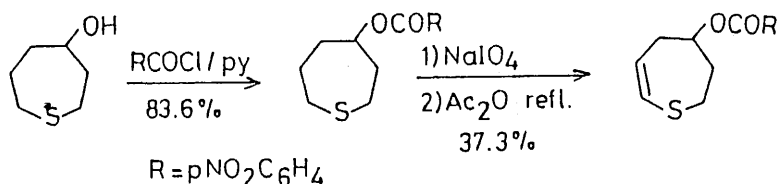
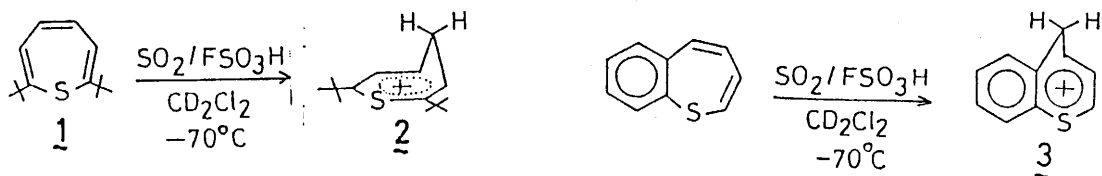
論文内容の要旨

熱的に不安定で脱硫黄しやすいため、他のヘテロピンに比べ合成研究の遅れていたチエピン、及びそれに関連した含硫黄共役7員環化合物の合成を行い、その性質について明らかにした。

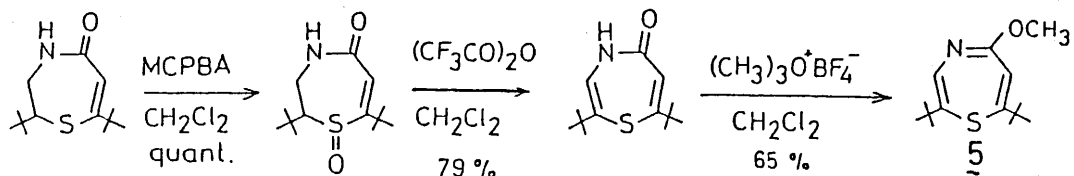
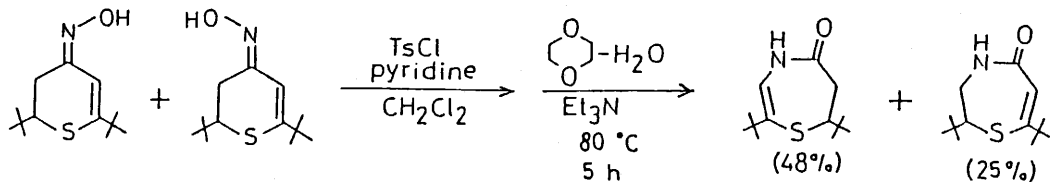
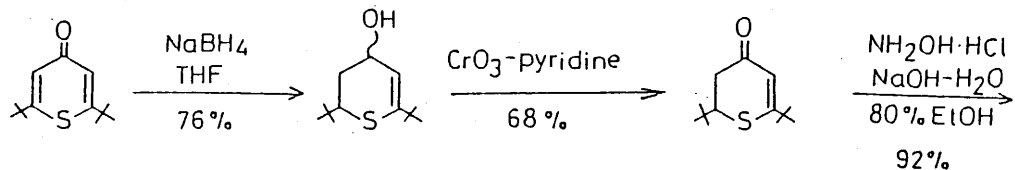
(1) チエピンの脱硫黄反応機構の考察から、2, 7-位に立体的に嵩高い置換基を導入することによってチエピン骨格を安定化しようと考え、2, 7-ジ-*t*-ブチルチエピン $\underline{1}$ を単離できる単環性チエピンの最も単純なモデル化合物とし、その合成に成功した。 $\underline{1}$ は130°Cで20時間加熱しても全く脱硫黄をおこさないという驚くべき安定性をもっている。 $\underline{1}$ の構造はX線結晶解析によっても調べられ安定化に対する*t*-ブチル基の効果が実証された。

(2) ヘテロ原子を含むホモ芳香族イオン種に関する研究はこれまで非常に少ない。チエピン $\underline{1}$ のプロトン化で従来未知のホモチオピリリウムイオン $\underline{2}$ が生成することがNMRより判明した。また、ベンゾホ





モチオピリウムイオン 3, 及び母体のホモチオピリウムイオン 4 の NMR による生成確認も行った。
 (3) チアゼピンはチエピンとの関連で、その化学的及び物理的性質に興味を持たれる。チエピンと同様の考察から、2, 7-位に高い置換基をもった誘導体は単離しようと考え安定な単環性 1, 4-チアゼピンの初めての例である 5 の合成に成功した。5 は 130°C で 20 時間ほとんど変化しないほど安定で、又、トリフェニルホスフィンの存在下加熱するとピリジン誘導体に変化しチエピンによく似た性質を示した。



a pale yellow oil

論文の審査結果の要旨

S原子を含む共役七員環化合物であるチエピンは、チオフェンに次ぐ基本的な複素環化合物でありながら従来その本質的な研究は皆無に等しかった。これはチエピン共役系が熱的に極めて不安定で、容易にS原子を脱離して安定な六員環のベンゼン系化合物に変化することにある。従って、チエピンの化学を明らかにするためには、1) 脱硫黄反応を起こし得ないような低温でチエピン骨格を形成しうる合成法の開発、2) チエピンの性質を知るために電子的摂動を最小に保ってチエピン共役系を安定化させる構造的な工夫、の二つの点を解決しなければならない。

山崎君はこの困難な問題に取り組み、カルベン中心に対する転位反応でチエピン骨格を形成する方法を見出して上記1)の問題点を、またチエピンの2, 7-位に立体的に嵩高いt-ブチル基を導入することによって熱的安定性を大幅に向上させることに成功して2)の問題点を、それぞれ見事に解決した。この結果、2, 7-ジ-t-ブチルチエピンを極めて安定な結晶として単離し、その化学性、物理性、を詳細に調べると共に、X線結晶構造解析によってチエピン分子の本質を明らかにし、従来予想された反芳香族的な分子ではなく舟型構造をもつポリオレフィン性の強い分子であることを示した。このような立体因子によるチエピン環の安定化は、関連化合物であるチアゼピンにも適用でき、初めての安定な誘導体の合成にも成功した。

さらにチエピンのプロトン化によって、従来反応中間体としてのみ存在が仮定されていたホモチオピリリウムイオンの生成を確認している。

このように山崎君の研究は、優れた着想と巧妙な合成によって複素環の化学に新しい局面を拓くと共に、ヘテロホモ芳香族性の問題に対しても実験的な寄与をしたもので、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。