

氏名(本籍)	熊本頼夫 (広島県)
学位の種類	理学博士
学位記番号	博甲第535号
学位授与年月日	昭和63年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
審査研究科	化学研究科
学位論文題目	Studies on Reaction of the Fused 1, 2, 3-Selena -and Thiadiazoles (縮環した1, 2, 3-セレジアゾール及び1, 2; 3-チアジアゾールの反応に関する研究)
主査	筑波大学教授 理学博士 安藤 亘
副査	筑波大学教授 理学博士 柿沢 寛
副査	筑波大学教授 理学博士 徳丸 克巳
副査	筑波大学教授 工学博士 古川 尚道
副査	筑波大学助教授 理学博士 手塚 敬裕

## 論 文 の 要 旨

セレンは周期表第6族第4周期に位置しており、セレン化合物の構造は同族の硫黄化合物に類似しているが、C-Se結合が弱いことなどからセレン化合物独特の性質も多く認められており、その反応性と合成化学への応用に関する研究が非常に活発に行われている。しかしながら、セレノカルボニル化合物や含セレン小員環化合物は対応する酸素、硫黄化合物に比べて不安定な物も多く、またセレン化剤に制約があることからセレン化合物の性質についてはいまだ未知の部分が多い。本研究においては、5員環に縮環しさらに立体保護基を有する1, 2, 3-セレナジアゾール及び1, 2, 3-チアジアゾールを出発物質として、種々の有機セレン活性種の生成ならびに新規セレン及び硫黄化合物の合成について研究している。

第一章はフラン環で縮環した1, 2, 3-セレナジアゾールの合成とその熱分解反応について述べている。セレナジアゾールはベンゼン還流下で収率よくジセレニン誘導体が生成する。アクリロニトリル等のオレフィンやチオカルボニル化合物とは位置選択的な付加体を与える。このことより熱分解により生成する中間体は、双極子寄与を有する開環型の中間体であることを提唱している。

第二章は1, 2, 3-セレナジアゾールの光分解反応について述べている。セレナジアゾールを各種捕促剤溶媒中、高圧水銀灯照射により光分解反応を行ったところ、熱分解反応と同様に、ベンゼン中ではジセレニンが、アクリロニトリル中では付加体がそれぞれ得られている。フランとの反

応で生成するアルデヒドは不飽和セロンを経由した分子内環状付加反応によるものと考えている。低圧水銀灯による光分解反応では、高圧水銀灯による反応とは異なった結果を得ている。ヘキサン中の反応ではラジカル種の水素引き抜きに由来するジセレニド誘導体が得られている。フランとの反応では、アルデヒド誘導体、ジセレニドと共に、セレニレン中間体とフランが環化付加反応したと考えられるセレニラン誘導体が得られている。これはセレニレン中間体の最初の捕捉剤であると共に、セレニラン誘導体としての最初の単離例である。

第三章は1, 2, 3-セレナジアゾールと求核試剤との反応について述べている。セレナジアゾールとトリメチルホスファイトとの反応では、リン原子上の非共有電子対がセレン上を求核攻撃したと考えられる付加生成物が得られている。求核試剤としてジフェニルシクロプロペンチオンを用いた場合には窒素を含んだ興味ある複素環が得られている。

これらの結果からセレナジアゾールと求核試剤との反応においては、セレン上に求核攻撃することにより、双極子中間体が生成し、これが脱窒素し、さらに分子内反応することによって付加体が生ずるものと考えられている。

第四章ではシクロポリスルフィドの光分解による1, 2-ジオチンおよび1, 2-セレノキソチオンの生成について述べている。出発物質となるかさ高い置換基を有する縮環したシクロポリスルフィドである1, 2, 3, 4, 5-ペンタチエピンおよび1, 2, 3, 4-テトラチンは、1, 2, 3-チアジアゾールを溶融単体硫黄と反応させることにより合成している。また、環状のテトラチアセレネピンも同様に得ることができる。シクロポリスルフィドは、ベンゼン中高圧水銀灯照射することにより1, 4-ジチン誘導体を生成し、ノルボルネン等の反応性の高いオレフィン存在では1, 2-ジチオンとオレフィンとの環化付加反応により生じたと考えられるジヒドロ-1, 4-ジチン誘導体が得られている。

第五章では1, 2, 3-セレナジアゾールからの1, 2-ジセロンの発生について述べている。セレナジアゾールと4-*t*-ブチル-1, 2, 3-チアジアゾールの熱反応は1, 4-チアセレニン誘導体を生成するが、4-*t*-ブチル-1, 2, 3-セレナジアゾールの存在では対応する1, 4-ジセレニン誘導体は全く得られず、1, 2, 5-トリセレネピンが収率よく得られている。C-S結合よりもC-Se結合が弱いために分子内閉環反応が起こらず、*t*-ブチルアセチレンと共に1, 2-ジセロンが生成し、これがもう一分子の中間体と反応したのと考えられる。そこでこの反応系中に捕捉剤としてノルボルネンを共存させて同様の反応を行ったところ、期待した通り環状付加生成物であるジヒドロ-1, 4-ジセレニン誘導体が得られている。捕捉剤としてアセナフチレンを用いた熱反応においては1, 2-ジセロンとの付加物は得られず系中に副生するセレンとの反応生成物と考えられる1, 2, 3, 4, 5-ペンタセレネピンが低収率ながら生成している。

## 審 査 の 要 旨

小員環及び不飽和セレン化合物の研究は非常に少なく、その特異な性質は、理論的にも、合成的にも大きな興味を持たれている。しかしながらそのような化合物の合成は非常に困難であり、現在までに多くの化学者の努力が殆どむくわれていない。本研究は、立体保護基を有する1, 2, 3-セレナジアゾールを用いて初めて3員環セレニレンの捕捉と同時にセレニレンの単離に成功している。このセレニランの単離はこの分野の小員環化学の研究に大きく貢献するものとして高く評価できる。更に、セレナジアゾールとt-ブチルセレナジアゾールの反応は1, 2-ジセロンの生成を経た付加体及びペンタセレネピンが得られている。この1, 2-ジセロン中間体や5個のセレン原子が環状で結ばれたペンタセレネピンは大変珍しく、その未知な性質に大変興味を持たれる。また、1, 2, 3-チアジアゾールと単体硫黄との反応より、効率よく1, 2-ジチオンおよび環状ポリスルフィドを生成することができる。これらの研究は、今後の環状セレン及び硫黄化学の発展に大きく寄与するものとして、高く評価できる。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。