

氏名(本籍)	関 戸 清 種 (神奈川県)
学位の種類	理学博士
学位記番号	博乙第312号
学位授与年月日	昭和61年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
審査研究科	化学研究科
学位論文題目	Studies on X-Ray Crystal Structure Analysis of 1, 3, 5-Trithiane Derivatives
主査	筑波大学教授 理学博士 日高 人 才
副査	筑波大学教授 理学博士 池田 長 生
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 岡本 健 一

論 文 の 要 旨

シクロヘキサンと類似の6員環を持ち、その炭素原子の一部を硫黄原子で置換したヘテロ環化合物のうち、1, 3, 5-トリチアンおよびその誘導体は、生成に際し著しい選択性を示す。本研究は、そのような1, 3, 5-トリチアンおよびその誘導体の選択性の要因を立体化学的な立場から解明するとともに、これらヘテロ環化合物の物理化学的、分光化学的な諸性質と立体構造との関連性を解明するために、炭素原子上の置換基の異なる1, 3, 5-トリチアン誘導体の構造解析を行ない、その成果をまとめたものである。

序論は、本研究の目的、6員環の一部の炭素原子を硫黄原子で置換したヘテロ環を持つ化合物の立体化学的研究、および1, 3, 5-トリチアン誘導体についての合成や分光化学的研究の現状について検討を行なった。第1, 2章では、アセトアルデヒドのエタノール溶液に塩化水素と硫化水素の気体を作用させて得られる二種の化合物(α 型と β 型)の選択性と、これらの構造について言及している。 α 型は、単斜晶系, Cc, $a = 9.768$, $b = 12.306$, $c = 8.521 \text{ \AA}$, $\beta = 116.33^\circ$ の単結晶について測定を行ない、重原子法とフーリエ合成法による解析を行なった。水素原子には等方性温度因子を、その他の原子には異方性温度因子を用いた最小二乗法によるパラメータの精密化を行った。その結果、 α 型の構造は2, 4, 6-トリメチル-1, 3, 5-トリチアンであり、1, 3, 5-トリチアン環はchair型のconformationをとり、2つのメチル基がエクアトリアルにもう1つのメチル基がアクシャルに配向していることを明らかにした。一方、 β 型は、斜方晶系, $P 2_1 2_1 2_1$, $a = 13$.

437, $b = 4.740$, $c = 14.688 \text{ \AA}$ の単結晶について α 型と同様な解析を行った。その結果、この β 型の構造も2, 4, 6-トリメチル-1, 3, 5-トリチアンであり、1, 3, 5-トリチアン環もchair型をとり、3つのメチル基は最も安定と考えられるエクアトリアルに配向していることを明らかにした。これら二種の異体性ともその結晶中では分子間に強い相互作用はなく、弱いファンデルワールス力によって結びついていた。このことから、結晶中の構造が溶液中でも保持されている可能性を示唆するとともに、また α 型と β 型異体性の構造上の差異の関連性についても詳細に議論している。

第3章では、アセトアルデヒドの代わりにベンズアルデヒドを用い、先の2, 4, 6-トリメチル-1, 3, 5-トリチアンと同様に合成し、選択的に得られた二種の異体性 (α 型と β 型)のうち、 β 型について、単斜晶系, $C2/c$, $a = 19.711$, $b = 9.578$, $c = 19.457 \text{ \AA}$, $\beta = 92.09^\circ$ の単結晶を用いて構造解析を行なった。 β 型の構造は2, 4, 6-トリフェニル-1, 3, 5-トリチアンであり、1, 3, 5-トリチアン環はchair型をとり、3つのフェニル基はエクアトリアルに配向している。このうち2つのフェニル基は隣接分子のそれらと $\pi-\pi$ 相互作用をしており、もう1つのフェニル基と異なった挙動を示している。また、炭素原子上の置換基と立体構造、特に1, 3, 5-トリチアン環のconformationへの影響について、メチル基のものと比較検討し、立体化学的な諸パラメータの差や関連性を議論している。

審 査 の 要 旨

1, 3, 5-トリチアン誘導体の構造を考えると、当然chair型以外にboat型やtwist型などのconformationも可能であるが、その選択は炭素原子上の置換基の配向とも強く関連するものと考えられる。また、硫黄原子上の孤立電子対の影響をも考慮する必要がある。著者の解析した化合物では、1, 3, 5-トリチアン環のchair型以外のconformationは認められず、このconformationは炭素原子上の置換基に依存せず安定に存在し、選択的にとられることを実証した。また、この化合物は結晶中で弱いファンデルワールス力による相互作用を示しており、溶液中での立体構造を示唆するとともに、硫黄原子を含むヘテロ環化合物の物理化学的、分光化学的な性質と基本的に密接に関係する構造化学的諸性質を明かにしたことは、ヘテロ環化合物の構造研究の先駆的な役割を果たしたと言える。この成果は、硫黄原子を含むヘテロ環化合物の立体化学の発展に大きく寄与したものと高く評価される。

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。