

氏名(本籍)	赤石良一(福島県)		
学位の種類	理学博士		
学位記番号	博甲第740号		
学位授与年月日	平成2年3月23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 Formation, Structures, and Reactivities of Dications in Cyclic Compounds Containing Sulfur and Selenium Atoms (含イオウ, セレン化合物におけるジカチオンの生成, 構造及び反応性に関する研究)		
主査	筑波大学教授	工学博士	古川尚道
副査	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	徳丸克己
副査	筑波大学助教授	理学博士	鹿島長次

論文の要旨

本研究は、近年有機化学において集目を集めるようになったヘテロ原子の反応性と結合、その中でも特に、ヘテロ原子間結合を持つジカチオンの合成、構造、反応性についての研究をまとめたものである。本論文において用いられるヘテロ原子はイオウ、及びセレン原子である。イオウ原子間結合によるジチアジカチオン ($>\overset{+}{S}-\overset{+}{S}<$) は報告例があるが、構造を明確にすると共に、その化学反応性についての系統的な研究は今までになく本研究により初めて明らかとなった。またセレン原子間結合によるジセレナジカチオンの報告例は全くなく、本研究により、その構造と反応性が明らかにされた。

第一章では、本研究についての、現在までに報告された一般的ジカチオンの合成例、反応性、構造についての知見がまとめられ、本研究を推進した歴史的背景、意義等について言及している。

第二章では、1, 5-ジチアシクロオクタン1-オキシドと $(CF_3SO_2)_2O$ を用いた1, 5-ジチアシクロオクタンジカチオン(1)の合成を行い、その構造をX-線結晶構造解析により初めて明らかにしている。ジカチオン(1)は $>\overset{+}{S}-\overset{+}{S}<$ 間結合距離が2.121 Åであり、通常のS-S一重結合距離にほぼ等しいことが明らかにされている。さらにイオウのカチオン中心に対し、対アニオンの $CF_3SO_3^-$ の酸素原子は非常に近い距離にあり、しかも $(O \cdots \overset{+}{S} - \overset{+}{S} \cdots O)$ は殆ぼ直線上にある。これは、中心イオウが新しい型の超原子価結合を持つ化合物であることを示しておりヘテロ原子化合物の新しい結合として興味を持たれる。

第三章においては、第二章において合成されたジカチオン(1)と各種求核剤との反応が試みられている。求核剤としては、アニリン、フェノール等の置換ベンゼン類、チオール類、カルバニオンやアルコキシドのような強塩基が用いられている。ジカチオン(1)と置換ベンゼンの反応は求核剤の酸化電位に依存し、酸化電位の低い場合は酸化、還元反応が、高い場合は置換反応がおこることを明らかにしている。また強塩基類も電子移動を伴う酸化、還元反応が進行することを明らかにしている。このように1つの基質に対し、求核剤の酸化電位が異ると反応性や型に明らかな差の出ることを見出し、ヘテロ原子の化学反応性を明らかにする方法を提案している。

第四章では、1, 5-ジチアシクロオクタン1-オキシドとSOC_l₂の反応による安定なクロルスルホニウム塩の合成と反応について述べている。この安定なクロルスルホニウム塩は水と加水分解反応を行い、中間体に、ジチアジカチオン(1)を経てスルホキシドに戻ることを、重水素を用いた実験で明らかにされている。一方同様な反応で、1, 4-ジチアシクロヘキサンでは、クロルスルホニウム塩も生成せず、中間体にPummerer型の生成物を経る環の開裂反応が進行し、イオウ原子間の相互作用によるジカチオンの生成は認められない。このように環の大きさによるイオウ原子化合物の反応性の差についての知見が述べられている。

第五章では、3つのイオウ原子を環内に有する、3, 7, 9-トリチアピシクロ〔3. 3. 1〕ノナンの合成と、分子内にある3つのイオウ原子が酸化反応により相互作用を行い、新しい型のトリチアジカチオンの生成と、¹H-nmrによるコンホメーション解析の結果が示されている。

第六章では、ジカチオン(1)のセレン同族体である、1, 5-ジセレナシクロオクタンジカチオン(2)の合成に初めて成功し、そのスペクトルデータや反応性よりイオウ同族体と比較した場合のセレン化合物についての特異性を明らかにしている。

審 査 の 要 旨

従来、ジカチオンは大部分極めて不安定な化合物として反応の中間体と考えられていた。本研究では、ジカチオンを安定に単離し、構造を決定する方法として、ヘテロ原子を空間において相互作用し易い位置に固定した場合、ヘテロ原子間同志に結合が生じ、安定化されることに着目し、新しいジカチオンとして、イオウ、セレンを有するジカチオン類の合成に成功し、その構造を決定した。さらに、これらのジカチオンを用いた化学反応性を検討し、化学反応性と物質の持つ酸化電位の間に密接な関連性のあることを初めて明らかにしている。以上のように本論文は、有機化学におけるヘテロ原子、特にイオウ、セレン原子の役割についての新しい事実を得、今後の研究展開の指標を示している点で高く評価される。

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。