

氏名(本籍)	邱 哲 傑 (中 国)
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	博 甲 第 873 号
学位授与年月日	平成 3 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	Syntheses, Structures and Transannular Sulfur-Sulfur Interaction of Novel Polythiacyclophanes (新規ポリチアシクロファンの合成, 構造及び渡環硫黄-硫黄相互作用の研究)
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 澤 寛
副 査	筑波大学教授 工学博士 細 見 彰

論 文 の 要 旨

有機化合物における電子の伝達方法としては結合電子を通して伝達される Through bond によるものと、空間を通して伝達される Through space による方法がある。本論文では、1)空間を通して電子伝達が起こる方法の一つである渡環相互作用 (Transannular interaction) の研究を行うため、空間の適当な位置に 2 ケ以上の硫黄原子を持つ環状、非環状化合物を多数合成し一つの硫黄原子上にラジカルまたはカチオンを発生させたときに、これらの不安定な化学種の安定化に他の硫黄原子が強く関与する、2)その際、硫黄原子間に新しい σ 結合が生成することにより、新規な構造を有するジカチオン (または、ラジカルカチオン) ($\text{>S}^+ - \text{S}^+ <$) や超原子価結合 (Hypervalent bond) を持つ化合物が合成出来るのではないかとする着想のもとに研究が行われ、それらの結果が 9 章にまとめられている。

第一章では、本研究に関連した、渡環相互作用、超原子価結合を有する硫黄化合物の研究についての歴史や、本研究を行うに至った経緯、現在の研究の方法等がまとめられている。

第二、三章では、非環状ビススルフィド (*o*-methylthiomethylphenyl phenylsulfide)、トリススルフィド (2,6-bisthiomethylmethylphenyl phenyl sulfide) とそれらのモノスルホキシドが合成され、無水酢酸を用いた遠隔 Pinner 転位反応や、濃硫酸中での反応では、中間体に S-S 間の相互作用に伴うジチオジカチオンの生成が確認され、新しい酸素の転位反応であることが報告されている。

第四章では、硫黄原子間相互作用に伴う超原子価 ($\text{>}\overset{+}{\text{S}} - \overset{+}{\text{S}} <$) 結合を有する化合物の合成を目的として、新規な環状のトリススルフィドのメタシクロファン, 1,11-(methanothiomethano)-5H, 7H-dibenzo [b, g] [1, 5] dithiocin [1] を合成し、その構造を、各種スペクトルや X-

線回折により明らかにしている。また、1の濃硫酸溶液の¹H-nmr測定や、モノスルホキシドの濃硫酸中での反応では $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{S}^+ - \text{S} - \text{S}^+ \\ \diagdown \end{array}$ 結合を有する新規な超原子価結合のスルファンが生成することを確認し、単離、構造の確認をおこなった例が報告されている。更に、この化合物を用いた新しい酸素転位反応を見いだしている。

第五章では、第四章で合成されたシクロファンの化学反応性が検討され、脱硫反応で新しい、二重結合を有するシクロファンが合成され、一電子酸化試剤による反応や、濃硫酸中での反応により、 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{S}^+ - \text{S} - \text{S}^+ \\ \diagdown \end{array}$ π 渡環相互作用を有する新規シクロファンの合成が報告されている。

第六、七、八章では、第四章で合成した、メタシクロファンのスルフィド架橋をジスルフィド鎖で架橋したジベンゾトリチオニオン型化合物にかえ、酸化反応や濃硫酸中の反応を行うとジスルフィド鎖の硫黄が2ヶ外れ、化合物1となる新しい脱硫反応が見いだされており渡環相互作用の研究において新しい知見が得られている。その他、化合物の合成途次に於ける各種新規反応の開発やメタシクロファンにおける2つの異性体シス、トランスの分離、構造の決定等についての研究が報告されている。

第九章では、上記のベンゼン環のかわりにナフタレン環を有する含硫黄平面性化合物の合成と硫黄-硫黄の渡環相互作用に伴う新しいジチオジカチオンの合成が述べられている。

審 査 の 要 旨

従来、硫黄原子間に於ける渡環相互作用の研究は殆どなされていない。またジチオジカチオン、カチオンラジカルが単離確認された例は数例にすぎない。本研究で見いだされた、硫黄原子が3ヶ関与した相互作用によるジチオジカチオンの生成、その際に中心の硫黄原子が新しい超原子価を有する化合物となる研究は有機硫黄化学の研究に新しい分野を創製するものであり高く評価される。更に、本研究では各種の新規な化合物の合成や、反応性の研究、メタシクロファンにおけるシス体とトランス体の分離等構造有機化学への寄与は高く評価される。

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。