

氏名(本籍)	崔 奈 美 (韓 国)
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	博 甲 第 981 号
学位授与年月日	平成 4 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 Allene Episulfide and Its Reactive Intermediate, Thioallyl (アレンエピスルフィド及びその反応活性中間体, チオアリルに関する研究)
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 工学博士 古 川 尚 道
副査	筑波大学教授 工学博士 細 見 彰

論 文 の 要 旨

本論文は、種々のアレンエピスルフィドを用い、その反応の中間体としてのチオアリルの生成と反応に関する研究について述べている。

第一章はチオアリル中間体の性質について検討している。アレンエピスルフィドはチオアリルを介して、シクロプロパンチオンと互変異性の関係にある。チオアリルはアリル側に電子が偏った双極子モーメントを有するビラジカル体であり、その基底状態は 1B_1 構造を有するという結果を得ている。 α 位のアニオンを安定化する効果のあるケイ素置換基を導入し、その熱異性化反応に関する速度論的考察を行ったところ、 t Bu置換体に比べ、トリメチルシリル置換体の方が約5kcal/mol活性化エネルギーが低い値をとるという結果を得ている。

第二章はチオアリルカチオンの分子内捕捉反応について述べている。アレンエピスルフィド類は、酸触媒の存在で生成するチオアリルカチオンを分子内オレフィンにより捕捉することが出来る。アリル基の導入は、フェニル基側での環化が抑制され、効率よくアリル側での捕捉が起こり、シクロペンテンチオンを良好な収率で生成している。

第三章はチオアリル鉄トリカルボニルの合成とその構造について述べている。チオアリルは室温で単離できない活性種であるが、遷移金属を用いることにより、その錯体として単離することが出来る。アレンエピスルフィド類とエニアカルボニル二鉄 ($Fe_2(CO)_9$) との反応は、目的のチオアリル鉄トリカルボニルを安定な結晶として単離することに成功している。得られた錯体は、X線結晶構造解析より、 η^4 型の構造を有し、チオアリルのC-C及びC-S結合距離は、それぞれ単結合と二重結合の中間の値となっていることを見出した。一方、チオアリル鉄トリカルボニルの熱反応はカ

ルボニル挿入生成物であるアルキリデンチエタノンが得られ、一酸化炭素を吹き込みながら熱反応を行うとエタノンの収率が向上する。この反応は、メタラチエンタン及びチオケテン-カルベン錯体を中間体とするメタセシス型の反応により進行する。

第四章はチオアリルカチオン錯体を經由した、チオルテニウムカルボニルクラスターの生成と反応について述べている。アレンエピスルフィド類と $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ との反応は、チオアリルカチオン錯体を經由したと考えられる種々のルテニウム錯体を生成する。三核の金属クラスターによる脱硫反応の中間体として提唱されていた中間体を系中で捕捉できた初めての例である。

第五章はアレンエピスルフィド類と分子内オレフィン又はDMADとの反応について述べている。チオアリルパラジウム錯体の生成と反応を検討する目的で、触媒量のPd(pPh_3)₄存在下、ジメチルアリル基を有するアレンエピスルフィド類の反応を行っている。フルオレニル基を有する場合、ビスクロ[2.1.1]チアヘキサン誘導体を得ることができ、この反応の中間に η^3 -チオアリルパラジウム錯体の生成が示唆された。

第六章は2-アルキリデン-1,3,4-チアジアゾリン及びセレン類似体の合成と反応について述べている。2-アルキリデン-1,3,4-チアジアゾリンは、チオケテンとジアゾ化合物との1,3-双極付加反応により合成することができる。2-アルキリデン-1,3,4-チアジアゾリンの熱反応においては、(1)脱窒素後、閉環してアレンエピスルフィドを与える場合と、(2)チオケトンとアセチレン誘導体を与える場合の2通りの経路で反応が進行することが明らかとなった。経路(2)におけるアセチレン誘導体の生成は、アルキリデンカルベンが中間に生成していることを示唆している。

審 査 の 要 旨

本研究は、今まで合成困難であり、全く知られていないアレンエピスルフィドを合成することに成功したこと、及びその異性化の中間体であるチオアリルにたいする考察がトリメチレンメタン、オキシアリルの中間体と対比することが出来たことは、大変大きな成果と言える。特に、その理論的考察及び中間体に対する捕捉実験は、多くの新しい知見を与え、同時に、種々の置換基を用いてのアレンエピスルフィドの反応は新規な生成物を合成することが出来た。また、その反応中間体であるチオアリルは金属錯体を用いることにより捕捉し、ここに初めて安定に単離したことは有機化学はもちろん、物理化学の分野に大きな貢献をもたらしたものとして、高く評価できる。

よって、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。