

氏 名 (本 籍)	榑 敬 史 (和歌山県)
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	博 甲 第 9 号
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 53 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻 の 名 称	化 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on the Chemistry of $\pi$ -Type and $\sigma$ -Type Hypervalent Sulfur and Selenium Compounds ( $\pi$ -型および $\sigma$ -型ハイパーバレント硫黄およびセレン化合物の化学に関する研究)

## 論 文 の 概 要

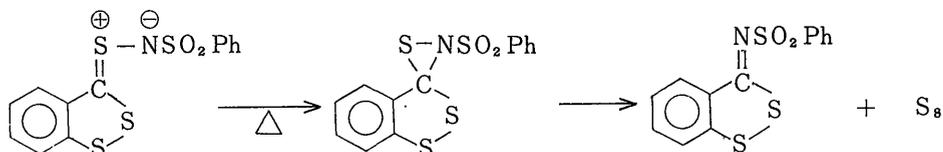
第一章 ヘテロクムレン化合物 ( $A=B=C: B=N$  又は  $O$ ) の閉環及び開環反応については既に多くの人々によって研究がなされており、理論的研究も Hauk らによって行なわれている。中心に第二及び第三列元素 ( $A=B=C: B=S$  又は  $P$ ) を含むヘテロクムレン化合物 (ハイパーバレント化合物) についても、最近理論及び実験の両方面から検討されるようになってきた。しかしながらこのような化合物と求核剤及び親電子剤との反応についてはまったく検討されていない。

そこで第二から第七章においては、最近ベンゾ-1, 2-ジチオール-3-チオン (トリチオン) とクロラミン-T の反応によって  $\pi$ -型ハイパー・バレント化合物 (チオカルボニルS-イミド) を初めて合成することができたので、この化合物の熱転位反応、求核剤及び親電子剤との反応について報告する。

また、 $\sigma$ -型ハイパー・バレント化合物についてはセレン原子を含むものについて報告する。ジフェニルセレンオキシドと p-トルエンスルホンアミドとから新しいタイプの  $\sigma$ -型ハイパー・バレント化合物 (セレニウラム) を得ることができたので、この方法をセレンニウムイミドやイリドの合成に応用し、目的の化合物を得ることができた。以上の結果については、第八章から第十一章において報告する。

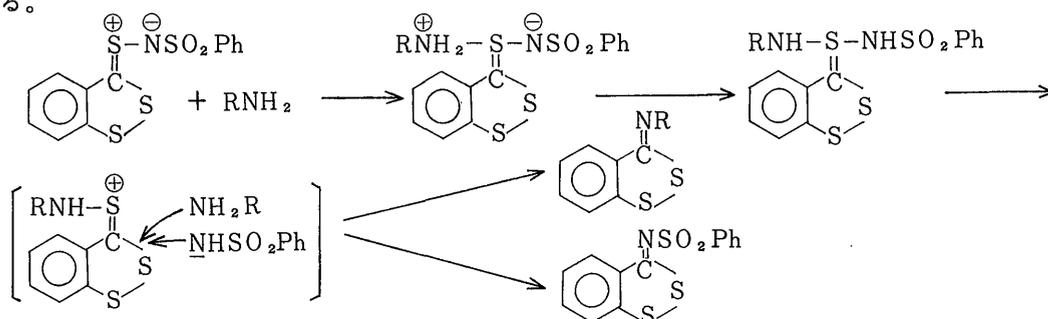
第二章 チオカルボニルS-イミドの熱転位反応。

チオカルボニルS-イミドの熱転位反応を速度論的に検討したところ、反応速度は用いた溶媒によって非常に変化することがわかった。また、置換基効果や活性化パラメータを検討することによって、この反応は次のような極性の小さな中間体を経て生成物を与えるものと考えられる。



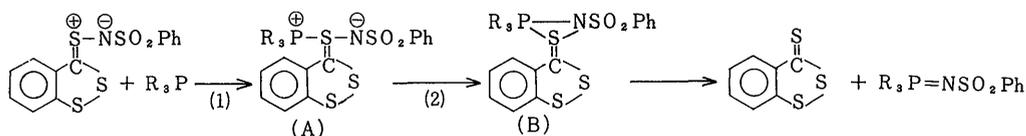
### 第三章 チオカルボニルS-イミドとアミン類との反応。

ベンゾ-1, 2-ジチオール-3-チオンのチオカルボニルS-イミドを一級及び二級アミンと反応させると、一級アミンではアミン部分が交換した転位生成物、二級アミンでは熱転位生成物と同じ化合物を得ることができた。また、よく精製した三級アミン化合物ではまったく反応が起らなかった。この反応を速度論的に検討した結果、アミンの窒素原子がチオカルボニルS-イミドの炭素原子ではなく硫黄原子を求核的に攻撃し、以下に示すような経路を経て生成物を与えるものと考えられる。



### 第四章 N-ベンゼンスルホニルチオンS-イミドの三価リン化合物による還元反応。

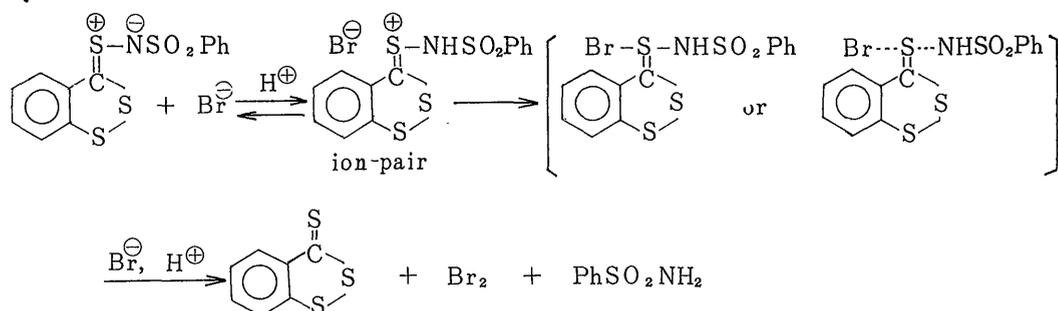
チオカルボニルS-イミド化合物を三価リン化合物と反応させると対応する還元生成物であるトリチオンとイミノホスホランをほぼ定量的に得ることができた。この反応を速度論的に検討した結果、以下に示すように、ホスフィンがチオカルボニルS-イミドの硫黄を求核的に攻撃することによって1, 3-双極付加物(A)と三員環(B)を経て還元生成物を与えるものと考えられる。また反応速度の置換基効果から、第一段階と第二段階の反応速度差はかなり小さく、置換基の種類や用いるホスフィンの濃度によって律速段階が第一段階から第二段階に変化するものと考えられる。



またこの系に酢酸を加えると還元反応の速度は増加するが、生成物がイミノホスホランのかわりにホスフィンオキンドが得られた。従って酢酸はこの反応を単に酸触媒するだけでなく、この反応に酢酸が介入していることは明らかである。

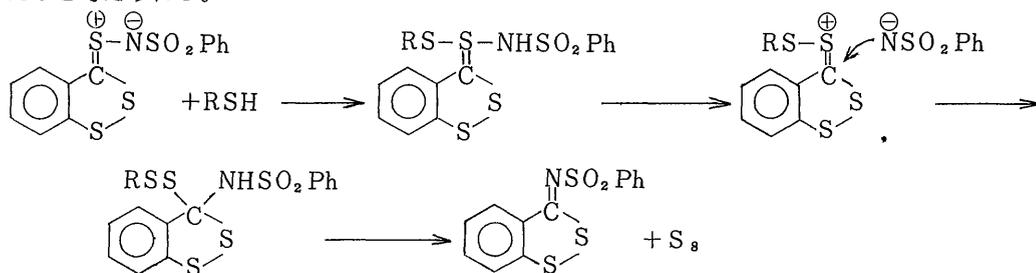
### 第五章 N-フェニルスルホニルチオンS-イミドのハライドによる還元反応の速度論的研究。

チオカルボニルS-イミドをトリクロロ酢酸の存在下 tetra-n-butylammonium bromide と反応させると、還元生成物であるトリチオンとスルホンアミドを高収率で得ることができた。この反応を速度論的に検討した結果、ハライドがプロトン化したチオカルボニルS-イミドの硫黄原子を求核的に攻撃して、以下に示すような経路で反応が進行しているものと考えられる。



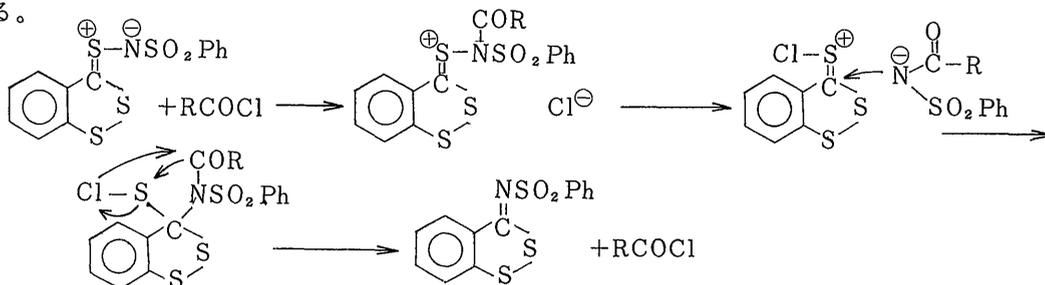
### 第六章 チオール触媒によるN-フェニルスルホニルチオンS-イミドの転位反応の速度論的研究。

チオカルボニルS-イミドをチオール化合物と反応させると容易に転位生成物を与えることがわかった。チオール化合物をチオカルボニルS-イミドに対して1/3モル量用いても反応が完結するところから、チオール化合物は触媒的に作用していることがわかる。またチオールの濃度効果を速度論的に調べた結果、チオールの濃度が高い時は反応速度とチオール濃度との間には直線関係が得られるが、その直線は原点を通らなかった。これはチオール化合物が副反応即ち還元反応によって消費されるためと考えられる。



### 第七章 N-フェニルスルホニルチオンS-イミドとアシルハライドの反応。

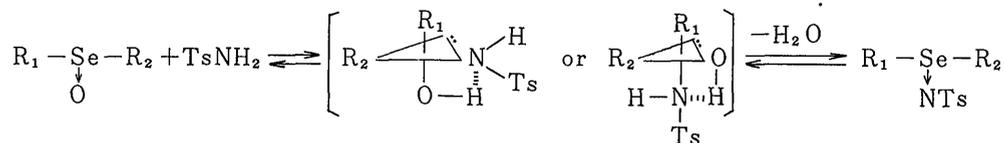
チオカルボニルS-イミドを各種アシルハライドと反応させると対応する転位生成物と単体硫黄を得ることができた。アシルハライドの量をチオカルボニルS-イミドに対して1/3モル量用いても反応が完結するところから、以下に示すようにアシルハライドは触媒的に作用しているものと考えられる。



### 第八章 セレニウムイミドの合成

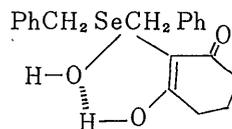
ジアルキル及びアラルキルセレノキドをp-トルエンスルホニルアミドと反応させると、対応するセレニウムイミドを高収率で得ることができた。このものは容易に加水分解して、もとのセレノキドとトシルアミドを与える。IRスペクトルの測定から、この両反応の途中において次のような

かなり安定な新しいタイプの $\sigma$ -型ハイパー・バレント化合物(セレニウラン)を通っているものと考えられる。またジフェニルセレノキシドを用いた時は、このセレニウランを単離することができた。



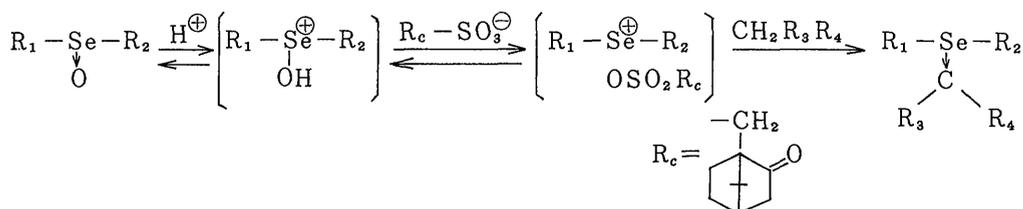
### 第九章 セレニウムイリドの合成

第八章において合成したセレニウムイミド及びセレノキシドを活性メチレン化合物と反応させると高収率で対応するセレニウムイリドを得ることができた。またジベンジルセレノキシドと1,3-ジケトシクロヘキサンを反応させると新しいタイプの $\sigma$ -型ハイパー・バレント化合物(セレニウラン)を単離することができた。



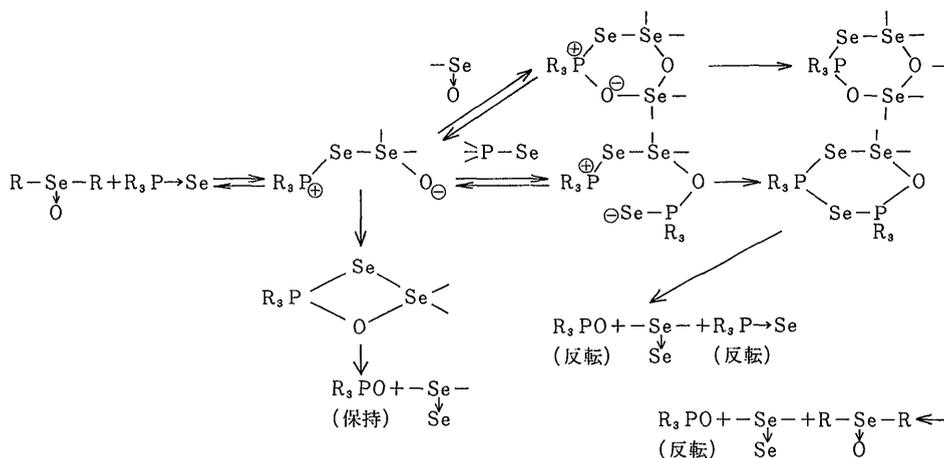
### 第十章 光学活性セレニウムイリドの不斉合成。

非対称セレノキシドを 10-d-カンファースルホン酸の存在下、活性メチレン化合物と反応させたところ、光学活性なセレニウムイリドを不斉合成することができた。NMR スペクトルを詳しく検討することによって、この反応のメカニズムは次のようにオキシセレニウム塩のジアステレオマーに活性メチレン化合物が反応して光学活性なセレニウムイリドを与えることがわかった。



### 第十一章 ホスフィンセレニドによるセレノキシドの還元反応。

セレノキシドはホスフィンセレニドによって容易に還元されて対応するセレニド、ホスフィンオキシド及び単体セレンをほぼ定量的に与える。光学活性なホスフィンセレニドを用いて、リン原子上の stereochemistry を調べたところ、セレノキシドの置換基がフェニル基の時は反転、アルキル基の時は保持であった。また溶媒の極性が増加すると、反応速度は非常に遅くなることから、次のような極性の小さな $\sigma$ -型ハイパー・バレント中間体を経て反応が進んでいるものと考えられる。



### 審 査 の 要 旨

最近ハイパーバレンシーという概念が導入されて、従来 3 d 軌道を用いた  $3sp^3d$  あるいは  $3sp^3d^2$  の混成軌道を用いたと考えられて来た結合概念が新しく、 $\pi$ -ハイパーバレント化合物としてはチオカルボニルS-イミドとか、チオカルボニルスルフィンなど、サルフランのような $\sigma$ -型ハイパーバレント化合物というようにすべて 3 p 軌道の重なりによる結合概念で三価や四価硫黄化合物の結合が説明されるようになって来た。その中でこの著者の見出した新しい型の $\pi$ -型ハイパーバレント化合物であるチオカルボニルS-イミド化合物のうち、主としてベンゾ-1, 2-ジチオール-3-チオン(トリチオン)のチオカルボニルS-イミドを用いて、その熱転位反応、アミンとの反応、三価リン化合物との反応、ハライドとの反応、チオールとの反応のような求核試剤との反応、およびアシル・ハライドのような親電子試剤との反応を詳細に検討し、生成物の検索とか、反応速度の測定とか、その他いろいろな条件を変えての反応の様子を調べることにより、見出されて来た新しい数々の反応の機構を次々と解明して行っている。それらの研究の詳細が1章から7章までにまとめられている。8章から11章までは、硫黄と同族のセレンを中心原子にもつ $\sigma$ -型ハイパーバレント化合物、主としてセレニウランを用いたり、経由して進む新しい反応を検討していた結果がまとめられている。その中で従来光学分割もされた事がないし、光学活性体が未だ得られたことのないセレニウム・イリドを不斉誘導によって光学活性として始めて合成的に得られている。これは特筆されよう。そしてまたセレノキシドとかセレニウムイミドからの何れからも容易にセレニウムイリドが得られる事を明かにして、新しい合成法が確立されたことになる。最後の章にあるホスフィンセレニドによるセレノキシドの還元で、詳細な立体化学の研究からリン原子の上でのエクアトリアル-エクアトリアル位置から置換反応がおこる珍しい可能性が指摘されている。

既に学術雑誌に十数報告されている上に未発表の研究を加えられ大変な量の研究内容であって、しかも一つ一つがそれぞれ高い内容のあるもので三価の硫黄上での反応、三、四価のセレン上での置換反応の機構の解明、立体化学に残って行く研究である。

著者が7年間コツコツと丁寧な研究をして来た努力の結晶であって、いずれの章に書かれた研究も手をぬいていない磨かれた仕事である。しかもその一つ一つはすべてつながりがあって、これがまとめられると集大成されて、一つの分野が生れて来て、この専門分野で確固とした地位を得られるに到ってくる。この研究はそのような地位にあるものである。既に発表されているいくつかの論文は現在ずい分内外に引用されているが、これからもしばらくこの論文の内容は広く引用されよう。それだけの重要度の高い貢献をこの研究はしている。

上記の論文審査と最終試験の結果、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格があるものと認める。

昭和53年2月17日

主査 筑波大学教授 理学博士 大 饗 茂

副査 筑波大学教授 理学博士 表 美 守

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 日 高 人 才