

| | | | |
|---------|--|------|-------|
| 氏名(本籍) | 藤井孝宜(山口県) | | |
| 学位の種類 | 博士(理学) | | |
| 学位記番号 | 博甲第1,502号 | | |
| 学位授与年月日 | 平成8年3月25日 | | |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 | | |
| 審査研究科 | 化学研究科 | | |
| 学位論文題目 | New Consecutive Photochemical Reactions of Naphtho [1,8-de] -1,3-dithiin Derivatives via Through-space Interaction between Two Sulfur Atoms (ナフト [1,8-de] -1,3-ジチイン誘導体の硫黄原子間相互作用による新規連続光反応) | | |
| 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 | 工学博士 | 細見 彰 |
| 副査 | 筑波大学助教授 | 理学博士 | 桜木 宏親 |

論文の要旨

本論文はナフト [1,8-de] -1,3-ジチイン誘導体 [1] を用い、空間に固定された硫黄—硫黄原子間相互作用が光反応においてどのような役割を行うのかを明らかにし、またこの光反応が有機合成への新しい糸口となる研究をまとめたものである。

化合物 [1] はジチイン環の1,3位に硫黄原子を2ヶ有しておりその間には空間相互作用の存在が予想される。著者は [1] の一置換体であるモノオキシド、モノイミン、モノイリドを合成し、高圧水銀燈照射により、定量的にそれぞれケトン、イミノ化合物、オレフィンと共に原料の1,8-ナフトレンジスルフィドを得た。これらの反応機構を解明するために、量子収率の測定、溶媒効果、反応中に起こる励起状態の観測、中間体の単離、X-線結晶解析による構造決定等の綿密な実験により、いずれの反応も硫黄原子上の電子が光照射により、ナフトレン環に励起される一重項 $n-\pi^*$ の励起、ヘテロ原子の分子内1,2-転位による中間体の生成をへて、生成物に至る2段階の反応であることを明らかにした。また、分子力場計算を用い理論的にも硫黄—硫黄間の相互作用が反応を促進することを証明した。

従来、光反応は複雑な生成物を得るので実用的には応用し難いが本研究は収率、量子収率共によく、将来光反応を有機合成に用いるための新しい手法を示している。

審査の要旨

本論文はヘテロ原子間の空間的相互作用の存在を実験的に証明する目的でモデル化合物としてナフトレンの1,8-位に硫黄原子を導入した化合物を用い、光反応で予想される硫黄原子上の孤立電子対の $n-\pi^*$ 一重項励起、それに続く隣接硫黄原子の隣接基関与と S-S 間結合の生成による分子の活性化と、新しい反応型式の発見の目的を達成した。この光反応は殆ど定量的に進行し、目的物が得られると共に、出発原料が定量的に回収されリサイクルが可能である等、環境問題を考慮した有機合成の新しい手段となることを見いだした点、注目される。

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。