【128】

氏　名(本　籍)	木村　毅（たけし）（青森県）
学位の種類	博　士（理　学）
学位記番号	博　乙　第　804　号
学位授与年月日	平成 4 年 7 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 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 Sterically Congested Aromatic Compounds Bearing Sulfur Atoms （立体的に歪んだ含硫黄芳香族化合物の合成。構造および反応に関する研究）
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　菊　池　　修
副　査	筑波大学教授　工学博士　細　見　　彰

論　文　の　要　旨

本研究は立体的に混み合った芳香族硫黄化合物の新しい合成法と硫黄原子間の空間を通す相互作用の研究から新しい化学種の発見とその構造についての知見を得る目的でチアントレンモノオキシドの4，6位にアルキルチオまたはアリールチオ基を導入し，BuLi と反応させると環縮小反応により1，9－二置換・ジベンゾチオフェン類(1)が容易に得られ，X－線回析による構造の解明と1または1のモノスルホキシドの濃硫酸中の反応，熱分解や光分解により新しい平面性化合物ジベンゾ〔bc, fg〕〔1，4〕ジチオペンタレンの合成に成功し構造解析，電気化学的な反応性についての知見をまとめたものである。

第一章ではチアントレンモノオキシド類を始めとするスルホキシドと強塩基の反応による立体特異的な置換基の導入とカップリング反応による環縮小や関連反応，得られた1，9－二置換・ジベンゾチオフェンや他の1，9－二置換・ジベンゾ5員環誘導体における1，9－置換基の空間的相互作用が述べられている。

第二章ではチアントレンモノオキシドとリチウムジイソプロピルアミド（LDA）による脱プロトン化とジスルフィド等の親電子剤の反応を行いチアントレンオキシドの4，6位に位置特異的に硫黄置換基の導入が可能となり，得られた4，6－二置換チアントレンモノオキシドを BuLi で反応させ，立体的に混み合った1，9－二置換・ジベンゾチオフェンをかなりの収率で合成できることを報告している。この化合物の1，9置換基がフェニルチオ基のX－線構造解析から2ケの硫黄原子間の距離が3.012ÅとS－S間の Van der Waals 半径（3.75Å）より非常に短く，硫黄原子間の空

間的相互作用の可能性を示唆している。

第三，四章では，前章で得られた1，9－二置換ジベンゾチオフェンとそのモノオキシドを濃硫酸中で反応させると酸化または脱水により硫黄－硫黄原子間に結合が生じ，新しい化学種であるジチアジカチオンが生成することを^{1}H－，^{13}C－NMRを用いて明らかにしている。さらに，1，9－フェニルチオ置換体の硫酸中での温度可変^{1}H－NMRによる研究によりジカオチンでのフェニル基の回転障害のエネルギーが算出されている。

第五，六章では，1，9－ジメチルチア，(及びジフェニルチア)ジベンゾチオフェンの熱，光分解を試みたところ，ジメチルチア体よりは今まで合成されていないジベンゾ〔bc, fg〕〔1，4〕ジチオペンタレンが光分解で11%得られることが報告されている。X－線結晶構造解析により，この化合物は完全な平面性を有し，C－S結合はほとんど一重結合に近いが中心のC－C結合は二重結合であることが明らかにされている。さらにフェニルチア置換体の光分解では脱硫によりトリフェニレノチオフェンとトリベンゾジチオアズレンが合成できることが明らかになった。この方法により，今まで合成が難しかった，置換基を有するトリフェニレノチオフェンの合成が容易に行われることが示されている。

審　査　の　要　旨

本研究では安価で入手が容易なチアントレンを原料として用い，そのスルホキシドの高位置換選択的リチオ化，4，6－二置換体の合成，BuLiとの反応による新しい環縮小反応による立体的に混み合った1，9－二置換・ジベンゾチオフェンの合成法の開発を行い，1，9－位のS－S間に相互作用が存在することを明らかにしている。さらにその相互作用を利用した新しいジチアジカチオンの合成を行っている。また新しい平面性化合物のジベンゾ〔bc, fg〕〔1，4〕ジチオペンタレンの合成に成功している。これらはいずれも新規化合物であり，反応論も興味が持たれ有機化学に新しい分野を拓くと共に新しい導電性材料等機能性分子合成への応用の可能性を明らかにしたもので，構造，合成化学分野で高く評価される。

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。