

氏 名	荒 木 義 昭 あら き よし あき
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 213 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 3 月 23 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	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	チオノカルボン酸アリアルエステル類の熱転位に関する研究

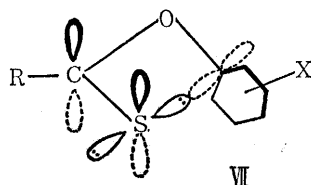
論文調査委員 (主 査)
教 授 加 治 有 恒 教 授 国 近 三 吾 教 授 大 杉 治 郎

論 文 内 容 の 要 旨

チオノ炭酸ジアリアルエステル $[X-C_6H_4-OC(S)O-C_6H_4-X]$ (I) は熱転位によってチオール炭酸ジアリアルエステル $[X-C_6H_4-OC(O)S-C_6H_4-X]$ (II) を与えることが、古く Schönberg によって発見された。1955年 Tarbell らにより X が塩素原子の場合にこの反応が一次反応で、活性化エネルギー 38.2Kcal/モル、活性化エントロピー 12.6eu であることが示されて、この転位反応が分子内の四員環遷移状態を通ることが推定された。近年に至り、宮崎によって N,N-ジアルキルチオノカルバミン酸アリアルエステル $[R_2N-C(S)O-C_6H_4-X]$ (III) も同様の機構による熱転位を起こすことが発見されたが、反応速度に対するアリアル基の置換基効果に異常性 (湯川, 都野式において $r=1.6$) があり、この種の Schönberg 型転位反応の機構の詳細は不明であった。

申請者は、新たにジチオ炭酸 O,S-ジアリアルエステル $[X-C_6H_4-SC(S)O-C_6H_4-Y]$ (IV) が熱転位によってジチオ炭酸 S,S-ジアリアルエステル $[X-C_6H_4-SC(O)S-C_6H_4-Y]$ (V) を与えることを見出して、その転位反応機構を研究し、さらに前記 I や III の転位反応を再検討して、これらに共通する詳細な転位機構を提唱した。すなわち、IV において転位反応速度に及ぼす置換基 X と Y との効果は互に逆方向に作用し、X では電子供与性が、Y では電子吸引性が強い方が反応を促進することを見出し、かつ、この反応が分子内転位反応で、転位するベンゼン核上の置換基の相対位置は変化せず、活性化エントロピーが負値をとることなどの知見を総合して、この反応がベンザインやイオン対を中間体とするものではなく、四中心的遷移状態を経る Schönberg 型の転位反応であることを明らかにした。次に申請者は、(III) のジフェニールエーテル中における熱転位反応速度を新たに求め、これと置換基効果との関係を詳細に検討して、置換基定数 σ^- 値との間に良好な直線自由エネルギー関係が成立する (湯川, 都野式で $r=1$) ことを示し、宮崎が与えた異常値は自己溶媒効果によるものとした。この σ^- 値については、アニオンによる芳香核求核置換反応から求めたもの ($\sigma_{C_6H_5S^-}$) は不適当で、孤立電子対による反応から求めたもの ($\sigma_{C_6H_5NH}$) が適合することを指摘した。さらに申請者は、I の転位についても再検討し、参

考論文において示したチオノ安息香酸アリールエステル $[X-C_6H_4-C(S)O-C_6H_4-Y]$ (VI) が同様の転位を起す事実と合わせて、これら I, III, IV, VI の反応の相互間に、すべて非常に良好な直線自由エネルギー関係が成立することを示し、それぞれの Hammett の ρ 値の大小が、チオカルボニル基の α 位の置換基の誘起効果の順序 ($N > C > S > O$) に一致し、その電子供与性共役効果の順序とは一致しないことを明らかにして、これらの熱転位反応は、チオカルボニル基のいおう原子の孤立電子対が、芳香核を求核的に攻撃してできる四員環状態 (VII) を経由する芳香核分子内求核置換反応 (S_NiAr) であると結論した。



論文審査の結果の要旨

チオノ炭酸ジアリールエステル $[X-C_6H_4-OC(S)O-C_6H_4-X]$ (I) が熱転位によりチオール炭酸ジアリールエステル $[X-C_6H_4-OC(O)S-C_6H_4-X]$ (II) を生じ、また、N,N-ジアルキルジチオカルバミン酸アリールエステル $[R_2N-C(S)O-C_6H_4-X]$ (III) も同様に対応するチオールエステルを与えることが知られている。前者は Schönberg 転位、後者は Newman-Miyazaki 転位と呼ばれており、Tarbell や宮崎らによってその機構が研究されて、四員環状の遷移状態を通る分子内転位反応であると推定されたが、別にベンザインを経由する機構も考えることができ、その詳細な機構については不明であった。すなわち、この機構が正しければ、I の転位における遷移状態では速度に及ばず二個の置換基Xの効果は互に相殺する方向に働き、みかけの効果はその差にすぎないはずであるが、Tarbell の研究ではこれが識別されておらず、また、宮崎の研究では、III の置換基Xの効果は、付加共鳴の異常に大きな寄与（湯川、都野式で $r = 1.6$ ）を含むように見える。申請者は、これらの点を究明して、その反応機構の詳細を明らかにするために、種々のジチオ炭酸 O,S-ジアリールエステル $[X-C_6H_4-SC(S)O-C_6H_4-Y]$ (IV) を合成して、これらが熱転位によりジチオ炭酸 S,S-ジアリールエステル $[X-C_6H_4-SC(O)S-C_6H_4-Y]$ (V) を与えることを新たに示した。観測されるIVの転位基は、酸素原子に結合した芳香核に限られるので、置換基XとYとの効果は別々に判定できる。申請者はこの系について詳細な速度論的検討を行ない、この反応が一次の分子内転位反応であって、Yの電子吸引性が強い程反応が促進され、Xはその逆であり、反応の活性化エネルギーが大きく、活性化エントロピーは負値であること、Yの芳香核上の位置は、転位の前後で変化しないことを確認して、この反応がイオン対やベンザインを経由するものでなく、四員環状の遷移状態を通ることを明らかにした。

次に申請者はIIIの転位についても詳細な速度論的検討を行ない、この系の置換基効果に関する宮崎の測定値は、それが無溶媒で行なわれたために自己溶媒効果が加成されたものであって、真の置換基効果は、陰電荷との正常な共役を意味する値 ($r = 1$) をとることを明らかにし、さらに、この転位速度と置換基効果との間の Hammett 則は、別途に窒素原子の孤立電子対による芳香核求核置換反応について求められた σ^- 値に対して精密に成立し、陰イオンのそれによって求めた σ^- に対しては成立しないことを明らかに

した。

さらに、I, III, IV および チオノ安息香酸アリールエステル $[X-C_6H_4-C(S)O-C_6H_4-Y]$ (VI) の同様な熱転位 (参考論文) との相互間に良好な直線自由エネルギー関係が成立することを示し、これらの反応が同様な機構で進み、いずれも、チオカルボニル基のいおう原子の孤立電子対が、芳香核を求核的に攻撃することによって進む芳香核分子内求核置換反応 (S_NiAr) であることを明らかにした。

参考論文は、VI について IV の場合と同様に詳細な研究を行なったものであり、主論文の結論に有力な証左を与えるものである。

以上、主論文、参考論文を通じて、Schönberg 型転位反応について数々の価値高い知見を提供し、新たな成果を得ている。要するに、申請者は、基礎的な研究において一つの反応機構を新たに解明し、重要な進歩をこの分野に与え、有機化学領域の発展に寄与するところが少なくない。また、主論文、参考論文を通じて、申請者が、有機化合物の反応、合成、および構造に関して豊富な知識と優れた研究能力をもっていることが認められる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。