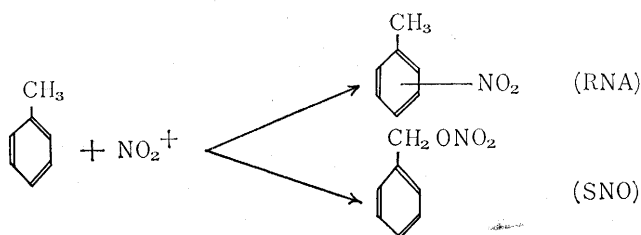


氏 名	中 村 貴 代 美 なか むら き よ み
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 204 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
学位論文題目	理 学 研 究 科 化 学 専 攻 Side chain Nitroxylation of Polyalkylbenzenes through Ionic Process (イオン機構を経るポリアルキルベンゼンの側鎖ニトロオキシ化反応)

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

論 文 内 容 の 要 旨

芳香族化合物が硝酸と反応してニトロ化合物を生成する反応は、有機化学における最も重要な基礎反応の一つである。申請者は、発煙硝酸によるポリアルキルベンゼン (PAB) のニトロ化反応を詳細に検討した結果、ヘキサアルキルベンゼン、ペンタアルキルベンゼンおよびズレンにおいては、核ニトロ化反応 (RNA) よりむしろ側鎖ニトロオキシ化反応 (SNO) が主反応であることを見出した。



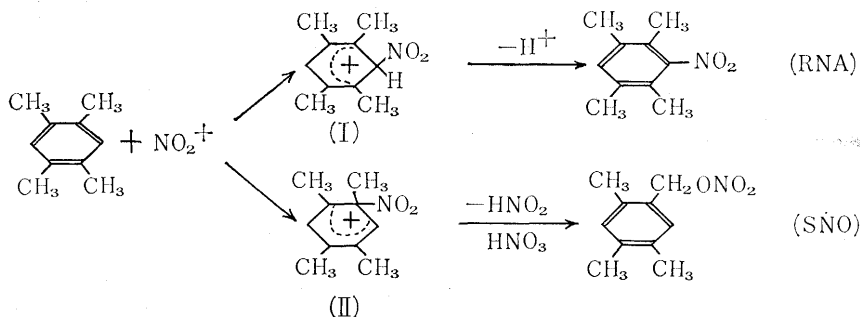
芳香族化合物の典型的な親電子置換反応の条件下で、ニトロ基による核の水素原子の置換よりもニトロオキシ基によるアルキル側鎖の α 位の水素原子の置換の方が優先的に起ることは、従来の基礎有機反応においては認識されていなかった非常に興味ある知見であるので、RNOとSNOとの両反応について置換基効果、反応の位置選択性、添加物効果などの検討を行ない、PABのSNOは、ラジカルによる側鎖への直接攻撃ではなくて、第一段階は、RNAと同様のベンゼン環への親電子的攻撃によるベンゼノニウムイオンの生成であること、およびPAB分子内における置換基の相対的位置関係が、反応の方向、つまり、RNAかSNOかを決定する重要な因子であることを明らかにした。

主論文では、SNOの反応機構について考察している。ヘキサ置換ベンゼン $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{CH}_3, \text{H}, \text{Br}, \text{NO}_2$) のSNOの速度に対する置換基効果は大きく、メチル基とニトロ基の間には、 10^5 の相違が認められた。この傾向は $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ のRNAの置換基効果と平行関係にあり、SNOがラジカル機構による水素引抜

き反応に比べて選択性が著しく高いことを示している。ペンタメチルベンゼンの SNO と RNA との両反応に及ぼす硝酸濃度、 HSO_4^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 H_2SO_4 などの添加物効果を調べた結果、いずれの場合にも反応速度は変化するにもかかわらず、両反応生成物の比はほとんど変わらないことが明らかになり、SNO と RNA とは類似した中間体を経ることが推定される。

一般に、アルキル基の数が增大するにつれて SNO の反応性は高くなるが、その傾向は必ずしも PAB の塩基度とは一致せず、分子内で互にパラ、オルトの位置関係にあるアルキル基の組み合わせの数が多いほど、その分子の SNO に対する反応性が高いという傾向が認められた。また、一般の核置換反応では、反応性が高いイソズレンやメシチレンが SNO に対してはそれぞれの異性体であるズレンやプソイドクメンに比べ、著しく不活性であることも判った。

以上の諸結果から、申請者は、次のように考えている。ズレンを例にとった場合、RNA は I からのプロトン脱離によって容易に説明されるが、I のように立体的に大きい影響を受けている場合、プロトン脱離は遅くなると考えられ、しかも、メチル基の配向性や立体効果から、I よりもその寄与の大きい II のベンゼノニウムイオンでは、攻撃位置にあるメチル基やエチル基がカルボニウムイオンとして脱離しにくいいため、オルト位またはパラ位のアルキル基の α 素の超共役的な脱離が I からのプロトン脱離よりも相対的に容易となり、その結果メチレンシクロヘキサジェン型の中間体構造を経て、最終的に側鎖のニトロオキシ化が起るものと考えられる。



参考論文第 1 部においては、ペンタメチルベンゼン、ペンタエチルベンゼンおよびその他の混合型ペンタアルキルベンゼンのニトロ化反応生成物を検討し、主に側鎖の反応生成物についてその考察を行なった。ペンタメチルベンゼンからは主生成物として RNA に相当するニトロペンタメチルベンゼンと、SNO に対応する硝酸 2, 3, 4, 5-テトラメチルベンジルが得られ、ペンタエチルベンゼンからは同様にニトロペンタエチルベンゼンと硝酸 α -メチル-2, 3, 4, 5-テトラエチルベンジルとが主生成物として得られた。メチル基、エチル基いずれの場合にも、1-位のアルキル基の α 位の反応性が 2 位や 3 位のアルキル基に比べて極めて大きく、SNO の位置選択性が高いことを示しているが、混合型ペンタアルキルベンゼンの反応から、立体的要因が側鎖置換反応の配向性を決める重要な因子であることも明らかになった。イソプロピル基に対しては、SNO はほとんど起らず、むしろニトロ脱イソプロピル化反応が主反応であった。

参考論文第 2 部では、 $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{COOH}$, COOCH_3 , NO_2 , OH , OCH_3 , NHCOCH_3) の型の

ヘキサ置換ベンゼンのニトロ化反応生成物を調べ、SNOに見られる置換基の配向効果を検討した。電子吸引性置換基はオルト配向、電子供与性置換基はメタ配向を示すことが判った。

参考論文第3部では、ポリアルキルナフタレンのニトロ化反応を検討した。1, 4位にメチル基をもつ化合物に限って異常性が認められ、核ニトロ化よりも側鎖ニトロ化反応が主反応であった。

参考論文その4からその8までは、多置換芳香族化合物の親電子置換反応に関連した研究であって、いずれも主論文の研究に密接に関係している。参考論文その9とその10とは芳香族化合物の直接ヨード化反応に関する研究である。

論文審査の結果の要旨

芳香族化合物のニトロ化反応は、有機化学における最も重要な基礎反応の一つであり、その実用面における応用の広さから、従来多くの研究者により検討が重ねられてきているが、未だ多岐にわたる反応例について統一された解決がなされていない。とくに、多置換芳香族化合物の親電子反応には各置換基が相互に、あるいは、攻撃試薬や溶媒などとの間に起こる複雑な電気的關係に、さらに立体的な因子が大きく関与するようになるため、置換基が少ない場合の反応からの一般的類推では解決できない問題点が多く存在している。

申請者は、一連のポリアルキルベンゼン類ならびにその誘導体を合成しそれらのニトロ化反応の生成物を系統的に調べた結果、これらの化合物においては、置換基の少ない化合物の場合に認められる核水素の置換による正常なニトロ化反応は少ししか起らず、主反応は、アルキル側鎖の α 水素原子の置換を伴う側鎖ニトロオキシ化反応であることを明らかにした。イオン反応の条件下でアルキル側鎖上に置換反応が起こる事実は近年になって漸く認識され始めているが、現在までのところその報告事例が非常に少ないので、申請者は、この異常反応の反応速度、置換基効果、添加物効果などを組織的に検討した結果、側鎖ニトロオキシ化反応も、やはり、核ニトロ化反応と同様なベンゼンニウムイオン中間体を經由するイオン機構で進行することを明らかにし、それによって今迄奇妙な事実として説明がつかないままに放置されていた異常現象に統一的な説明を与えた。

多置換芳香族化合物のニトロ化反応は、人工香料の合成やある種の生体物質、合成染料中間体などの合成において非常に重要であるから、異常ニトロ化反応の性格や限界を明らかにしたことは実用面においても有益であり、とくに、従来その合成に煩雑な操作や過程を必要とした化合物を容易に得ることができる道を開いた点で合成化学的な意義も大きい。

参考論文その1、およびその2は、いずれも主論文の先駆をなすものとして興味があり、その3は、ポリアルキルナフタリン類の異常ニトロ化反応に関するもので、この場合異常反応は、側鎖ニトロオキシ化でなく側鎖ニトロ化反応となり、しかも、1, 4一位にアルキル基をもつもののみが異常性を示すことを明らかにしている。申請者は、これに対して付加-離脱機構を提唱しているが、英国においてもほとんど平行して研究が進められており、今後の進展が期待される一面である。

残りの参考論文7編も多置換芳香族化合物の親電子反応に関するもので、従来、文献未記載の化合物の反応や合成に関し数々の興味ある知見を提出しており、申請者の独創的な着眼を示している。要するに、

申請者は、有機化学の基礎的な研究において興味ある反応機構を解明し、貴重な新しい知見をこの分野に加え、この研究領域の発展に重要な寄与を行なったところが少なくないと考えられる。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、合成および構造解明に関して豊富な知識と優れた研究能力とを持っていることが認められる。

よって、本論文は理学博士の論文として価値あるものと認める。