

Title	Studies on Electrophilic Substitutions of Aromatic Compounds Using Superacids
Author(s)	Tanaka, Mutsuo
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3110211">https://doi.org/10.11501/3110211</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	田中睦生
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第 1 2 2 7 9 号
学位授与年月日	平成 8 年 3 月 5 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	Studies on Electrophilic Substitutions of Aromatic Compounds Using Superacids (超強酸を用いた芳香族化合物求電子置換反応に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 柳田 祥三 教授 野島 正明 教授 横山 正明 教授 福住 俊一 教授 宮田 幹二

### 論文内容の要旨

本論文は、工業有機化学の基幹をなす芳香族化合物求電子置換反応に関して、超強酸を酸触媒とする新規合成法の開発及びその反応機構解明より得られた研究成果をまとめたもので、4章及び結論から構成されている。

第一章では、超強酸を用いた芳香族化合物のホルミル化反応を検討し、以下の結果を得ている。

- (1) フルオロ硫酸-五フッ化アンチモン中で、ハロゲン化ベンゼン、アルキルベンゼン類は常圧の一酸化炭素と反応し対応する芳香族アルデヒドが高収率で得られる。また反応条件を選択すれば、ホルミル基とフルオロスルホニル基が同時に導入された化合物を得ることもできる。
- (2) フッ化水素-五フッ化アンチモン中で、ナフタレン、ジフェニルなどの多環芳香族化合物はジホルミル化され、対応するジアルデヒドを与える。

第二章では、ホルミル化反応機構を検討し、以下の結果を得ている。

- (1) トリフルオロメタンスルホン酸-五フッ化アンチモン中でアルキルベンゼン類のホルミル化反応速度を解析した結果、アルキルベンゼン類のプロトン化平衡によって見かけの反応速度が減少する。このプロトン化平衡のため、見かけのホルミル化反応速度は芳香族化合物の塩基性とは一致しない。
- (2) 一酸化炭素のプロトン化によって生成したホルミルカチオンは、一酸化炭素、芳香族化合物、超強酸の三者間にプロトン化平衡が存在するため、結果的に求電子種としてのみならずブレンステッド酸としても作用する。
- (3) 芳香族化合物が超強酸中でプロトン化されることによって、ホルミル化の位置選択性が変化する。

第三章では、五フッ化アンチモン/フルオロ硫酸系でのアルキルベンゼン類からのジリアルールスルホンの一段階合成法とその機構について論じている。

第四章では、超強酸存在下、ニトロソニウムイオンはナフタレン類を酸化し、カップリング生成物であるビナフチル誘導を与えることを述べている。この反応において超強酸は、ニトロソニウムイオンの発生と副作用であるニトロ化反応抑制の二つの作用を持つことを論じている。

結論では、本研究の成果を総括すると共に今後の課題についての展望を示している。

## 論文審査の結果の要旨

芳香族化合物求電子置換反応は、工業有機化学において基幹をなす反応の一つである。しかしその多くの反応は、高温、高圧の激しい条件や、多段階にわたる反応が必要なため、改良法が強く求められている。本研究は、超強酸の強い酸性に注目し、その性質を利用した芳香族化合物の新規合成法の開発及び反応機構解明を検討し、その研究成果をまとめたもので、得られた主な成果は以下の通りである。

- 1) フルオロ硫酸-五フッ化アンチモン中でハロゲン化ベンゼン、アルキルベンゼン類は0℃、1気圧という温和な条件下で一酸化炭素と反応し対応する芳香族アルデヒドを与えること、アルキルベンゼン類はホルミル化の後にさらにスルホン化を受けるため、ホルミル基とフルオロスルホニル基の両方を導入された化合物が得られることを明らかにしている。また、従来は合成が不可能であったナフタリン、ジフェニルなどの多環芳香族化合物のジアルデヒドがフッ化水素-五フッ化アンチモンを用いることによって合成できることを見いだしている。
- 2) ホルミル化反応機構を解明し、超強酸中におけるプロトン化平衡が、反応速度及び反応位置選択性に大きく関与していることを反応速度論的に始めて実証している。
- 3) ジアールルスルホンは従来多段階過程で合成されていたが、フルオロ硫酸に五フッ化アンチモンを添加した系を用いることによってハロゲン化ベンゼン、アルキルベンゼン類から一段階で合成できることを明らかにしている。
- 4) 超強酸存在下、ニトロソニウムイオンはナフタレン類を酸化し、カップリング生成物であるビナフチル誘導を与えることを見いだしている。この反応において超強酸は、ニトロソニウムイオンの発生と副作用であるニトロ化反応抑制の二つの作用を持つことを明らかにしている。

以上のように、本論文は芳香族化合物求電子置換反応に超強酸を用いた新規合成手法開発及びその反応機構について検討したもので、汎用性の高い生成物が温和な条件でしかも極めて高い収率で得られることから工業有機化学の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は、博士論文として価値あるものと認める。