Osaka University Knowledge Archive

Title	芳香族ニトロ化合物の一基礎的研究 : 各種芳香族ニトロ化合物の生成および反応とNO2伸縮振動について
Author(s)	渡会, 節夫
Citation	大阪大学, 1968, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29443
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【34】

氏名・(本籍)	渡会節夫（わたらいせつお）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 1466 号
	昭和43年3月28日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文名	**芳香族ニトロ化合物の一基礎的研究：各種芳香族ニトロ化合物の生成および反応と NO_2 伸縮振動について**
論文審査委員	(主査) 教授 金子 武夫
	(副査) 教授 松島 祥夫 教授 中川 正澄 教授 湯川 泰秀

論文内容の要旨

芳香族ニトロ化合物の基礎研究の一つとして次のようないくつかの型の芳香族ニトロ化合物の生成，および反応について検討するとともに，各種芳香族ニトロ基の NO_2 伸縮振動の構造変化による挙動をしらべた。

1．メチル，イソプロピル，および *t*-ブチルなどの各種アルキル基を含む *m*-ジアルキルベンゼンのモノニトロ化合物の合成を試み，イソプロピル系および *t*-ブチル系のいくつかのニトロ化合物を新たに得るとともに，既知文献の誤りを訂正した。

また，*m*-ジアルキルベンゼンの直接ニトロ化反応における異性体生成比より，アルキル置換基の位置および種類による立体効果を確認した。

2．*t*-ブチル基は極めて立体的にかさ高いアルキルとして，また，ポリ置換ベンゼン系の求電子置換反応に際し，脱離，あるいは異性化等を伴うアルキル置換基として知られている。そして1，3，5-トリ-*t*-ブチルベンゼン誘導体としてはモノ置換誘導体のみしか知られていない。そこでニトロ基あるいはアミノ基を含むモノ置換1，3，5-*t*-ブチルベンゼン誘導体のニトロ化反応についてしらべた。

その結果，それぞれのニトロ化主生成物として *t*-ブチル基の脱離しない2，4，6-トリ-*t*-ブチル-*m*-ジニトロベンゼン，あるいは脱アルキル化した2，6-ジ-t-ブチル-4-ニトロアニリンを確認し，ポリ-*t*-ブチルベンゼン誘導体の異常ニトロ化反応における官能基の影響の大きいことを認めるとともに，1，3，5-トリ-*t*-ブチルベンゼン核に少くとも二つの官能基の導入が可能であることが確認された。

3．フェニルニトロメタン，*ω*-ニトロアセトフェノン，およびニトロ酢酸エステルなど，ニトロ基を含む活性メチレン化合物（$R\cdot CH_2\cdot NO_2$；$R=C_6H_5$, C_6H_5CO, $CO\cdot OC_2H_5$）がベンズアルデヒドと

Knoevenagel 反応で生成する β-置換-β-ニトロスチレン類 ($C_6H_5 \cdot CH{=}C(NO_2) \cdot R$) についてしらべた結果，i) 縮合生成物はいずれも幾何異性体のうちいずれか一方のみが優勢的に生成する。ii) 熱あるいは光異性化による幾何異性体の生成。iii) スチレン二重結合へのアルコール付加反応に対するβ-置換基の影響，等が明らかにされた。

4，各種置換ニトロベンゼン類，縮合多環芳香族ニトロ化合物，およびβ-置換-β-ニトロスチレン類など各種芳香族ニトロ化合物のニトロ基の NO_2 伸縮振動と構造との関連性について，置換基効果，シス—トランス異性，あるいは縮合多環芳香族ニトロ化合物における Peri 効果および annulation 効果などを系統的にしらべた。その結果，NO_2 伸縮振動の対称伸縮，逆対称伸縮の両振動の波数位置とともに従来十分しらべられていないそれぞれの見かけの分子吸光度あるいは両吸収の相対強度もまた構造変化とよく対応することを認め，各種芳香族ニトロ化合物の構造推定，確認に有用であることを示した。

論文の審査結果の要旨

渡会君の論文は三部よりなり，第一部はアルキルニトロベンゼンの合成，第二部はβ-置換-β-ニトロスチレン類の幾何異性体に関して述べ，第三部は各種芳香族ニトロ化合物のニトロ基の赤外線吸収スペクトルを取扱ったものである。第一部では，*m*-ジアルキルベンゼンのニトロ化合物がまだあまりしらべられていないので，まずメチル，イソプロピルおよび *t*-ブチル系の *m*-ジアルキルベンゼンのニトロ化によって2-ニトロおよび4-ニトロ化合物を，また4-ニトロ体から新たに5-ニトロ体を合成し，ニトロ化に対するアルキル基の立体効果を観察した。つぎに Friedel-Crafts 反応による1，3，5-トリ-*t*-ブチルベンゼンの合成法として，*m*-ジ-*t*-ブチル体から不均斉化などの副反応を伴うことなく好収率で得る条件を確立した。さらに，1，3，5-トリ-*t*-ブチルベンゼンに2個あるいは3個の官能基を導入し得るか否かを見るためニトロベンゼンおよびアニリンの2，4，6-トリ-*t*-ブチル誘導体のニトロ化を行ない，前者は2，4，6-トリ-*t*-ブチル-*m*-ジニトロベンゼンを与えたが，後者の場合にはパラ位が異常ニトロ化した2，6-ジ-*t*-ブチル-4-ニトロアニリンを生成することを明らかにした。

第二部では，ベンズアルデヒドの *n*-ブチルアミンとのシッフ塩基とω-ニトロアセトフエノン，フェニルニトロメタンおよびニトロ酢酸エステルなどのニトロ体を酢酸中反応せしめ，得られたβ-置換-β-ニトロスチレン類の立体構造をしらべた結果いずれもシス，トランス異性体のうちいずれか一方が優先生成し，置換基効果が認められた。またβ-ニトロスチレン類の紫外吸収測定中，ニトロカルコンおよびα-ニトロ桂皮酸のように陰性基を含むものでは二重結合に対するアルコールの付加がきわめて容易に起きることを観察し，付加体の構造を確定した。

第三部においては，さきに合成したニトロ化合物を含め各種の置換ニトロベンゼン約数十種，その他縮合多環芳香族モノニトロ化合物，含窒素芳香族ニトロ化合物など多数の芳香族ニトロ化合物についてニトロ基の NO_2 伸縮振動の対称伸縮と逆対称伸縮振動の吸収位置のみならずそれぞれの見かけの吸収強度を系統的にしらべて，置換基の性格との関連を定性的に考察した。その結果見かけの吸収

強度あるいは両吸収の相対強度もまた構造変化とよく対応することを認め，ニトロ化合物の構造推定，確認に有用であることを示した。

以上渡会君の論文は，従来あまりしらべられていない芳香族ニトロ化合物の合成と各種芳香族ニトロ化合物の赤外吸収による定性，確認に有効な結果を得たものであって，理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。