The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	N-複素環式芳香族化合物の構造と反応性の関係
Author(s)	市原, 正治
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32175
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【2】

氏名・(本籍)	市原正治（いちはら まさはる）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 4524 号
学位授与の日付	昭和54年3月24日
学位授与の要件	理学研究科 有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**N-複素環式芳香族化合物の構造と反応性の関係**
論文審査委員	(主査) 教授 三角 荘一 教授 村田 一郎 助教授 安藤 喬志 助教授 井畑 敏一

論文内容の要旨

有機化合物の構造と反応性の関係は，古くから有機化学者の興味の的であった。この分野における定量的な取扱いの先駆的業績がHammettによって行なわれ，以後その取扱いがHammett則として広く受け入れられるようになった。LArSR式，LSFE式はこのHammett則の拡張則の一種であり，本研究は主としてこれら2式のN－複素環式芳香族化合物への適用性を検討することを目的としている。N－複素環式芳香族化合物の反応性を次の2点から考察した。(A)核内窒素原子を反応中心とする場合(B)核内窒素原子を一種の置換基とみなす場合（アザ置換基)。

(A)の反応例として，水中，25℃におけるメタ，パラ置換ピリジニウムイオンの解離反応を選んだ。ＬＳＦＥ式を適用した結果，パラ置換基のπ効果の二重性（電子供与基におけるπ効果の高揚，電子求引基におけるπ効果の抑制）がベンゼン誘導体の場合に比べてより顕著に表われ，ＤＳＰ式等に比べてＬＳＦＥ式の優秀性がより一層明らかとなった。

(B)の反応例として，次の三つの反応を選んだ。(1)ピリジルメチル，キノリルメチルオルトメチルベンゾアートのアルカリ性加水分解反応（σ°型反応性）(2)ピリジル，キノリルベンゾアートのアルカリ性加水分解反応（弱いσ^{-}型反応性）(3)フルオロピリジン，フルオロキノリンとメトキシドアニオンとの反応（強いσ^{-}型反応性)。

得られたσ°値を詳細に検討した結果，核内窒素原子の電子効果も，ベンゼン系の置換基と同様に，Ｉ効果，π効果に分離可能であり，さらに核内窒素原子のπ効果はニトロ基，シアノ基に比べて弱いということが判明した。

得られたσ°，$\triangle\bar{\sigma}_{R}$を用いて，ヘケロ環系へLArSR式を適用した。適用例が少ないため断定はできな

いが，少なくとも現時点においてピリジン系に対するLArSR式の適用は可能であると思われる。

論文の審査結果の要旨

複素環式芳香族化合物の構造と反応性の関係は，窒素原子が骨格内に存在するため単純なベンゼン系化合物とか，その拡張系の縮合芳香環化合物の場合に較べて非常に複雑なことはよく知られている。本研究はピリジン，キノリンなどの窒素複素環を対象化合物として，以下に述べる二つの観点から構造と反応性の検討を行ったものである。

第一の窒素原子を反応中心とみる取扱いでは，ピリジンの塩基性に及ぼす置換基効果をとり上げ，ベンゼン系より誘導されたＬＳＦＥ式をはじめて複素環系に適用した。検討の結果，この系のみかけの置換基効果を共鳴効果の二重性の概念で見事に解決して近年の論争に終止符を打つとともに，ＬＳＦＥ式の一般有用性を更に立証した。

第二の窒素原子をアザ置換基とみなす取扱いでは，反応中心への電子供与度について三種のモデル反応を巧みに選定し，非常に系統的に速度論的研究を行った。ベンゼン系化合物で確立されているLArSR式の複素環系化合物への拡張の課題について，複素環系の基礎的パラメーターの設定からその適用性まで詳細に検討し，LArSR式の取扱い可能なることを示した。また，環内窒素原子をアリール基に結合したアザ置換基として理解しうることを明らかにした。

以上の市原君の研究は，ベンゼン系芳香環系より誘導されたＬＳＦＥとかＬＡｒＳＲ型取扱いが，窒素複素環化合物の構造と反応性の関係にも適用しうることを明らかにしたものであり，芳香族化合物の反応速度論的研究に寄与することきわめて大きく，理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。