OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	超高圧下における多塩化ニトロベンゼンとアミンとのSnAr反応
Author(s)	鄒, 新琢
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38873
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/

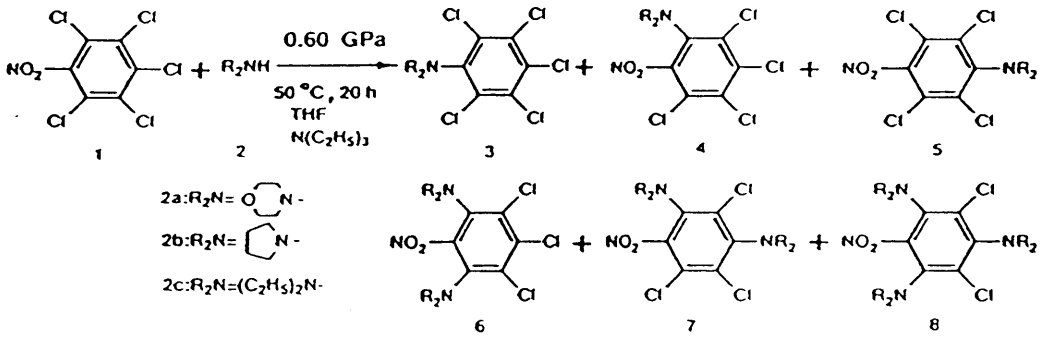
The University of Osaka

氏　　名	鄒　　新　琢（しゅう　しんぞく）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学位記番号	第　11217　号
学位授与年月日	平成6年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科有機化学専攻
学位論文名	**超高圧下における多塩化ニトロベンゼンとアミンとのSNAr反応**
論文審査委員	（主査） 教　授　井畑　敏一 （副査） 教　授　小田　雅司　　教　授　植田　育男

論文内容の要旨

アミンとハロゲン化ニトロベンゼンのSNAr反応は普通，常温・常圧下で起こりにくいが，原系と遷移状態との活性化体積$\Delta V^{\neq}$が負になるため加圧による加速が期待できる。本研究は超高圧によるSNAr反応の加速に関する基礎的な研究を行うと同時に，有機非線形光学材料として有望な置換ニトロアニリン類合成へのSNAr反応の利用という応用面での展開を目指すものである。

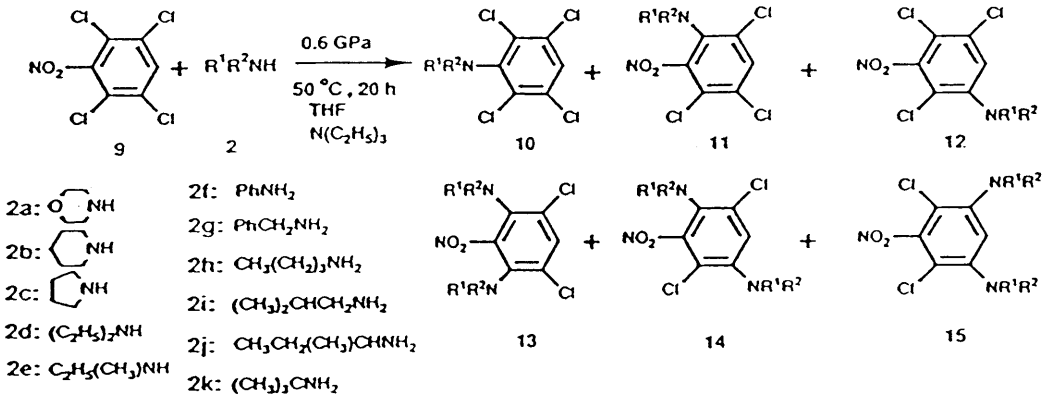
ペンタクロロニトロベンゼン（1）と第二アミンとの反応は加圧によって加速され，*o*-モノ置換体，*p*-モノ置換体，*o,o*-ジ置換体，*o,p*-ジ置換体，*o,o,p*-トリ置換体以外に，モノ，ジ，及びトリクロロニトロベンゼンとアミンとの反応では全く認められなかったニトロ基置換体が高収率で得られた。これは，多数の塩素原子の電子吸引効果による中間体の安定化の結果と考えている。尚，遷移状態で第二アミンのNHプロトンと1のニトロ基の間で水素結合を生成して安定化するため，オルト塩素への置換がパラへの置換よりも収率が高くなると考えられる。これらの生成過程について調べるため，生成比に対する圧力効果，アミンの濃度効果について検討した。



Scheme 1

2,3,5,6-テトラクロロニトロベンゼン（9）と種々の第一及び第二アミンとの反応は，メタ置換体を得た以外はペンタクロロニトロベンゼンの反応に似ている。ニトロ基とクロロ原子への置換の選択性およびSNAr反応性を決める主な因子はアミンの立体嵩高さである。ブチルアミンのように立体嵩が小さければ，ニトロ基置換の選択性が大変に高い（82.8-84.0%）。アミンの立体嵩が増大するとニトロ基への置換は減少し，*o*-と*m*-クロロ原子への置換が増

加する。例えば，等モル量のアミンを用いた場合には，合計収率に対するニトロ基置換体の比はブチルアミンの 0.84 から，*iso*-ブチルアミンの0.69，*s*-ブチルアミンの 0.60，*t*-ブチルアミンの 0.37 に減少する。



Scheme 2

9 と種々のジアミンとの SNAr 反応では，ジアミンの立体嵩高さが SNAr 反応性及び置換の選択性に影響する。エチレンジアミンと 1, 4-ブタンジアミンのような立体嵩が小さい第一アミノ基を持つ鎖状ジアミンはニトロ基を選択的に置換する。一方，*N,N'* -ジメチルエチレンジアミンと*N,N'* -ジメチルプロパンジアミンのような第二アミノ基を持つジアミンでは，主生成物は分子内でニトロ基およびオルト塩素原子を置換した環状ジ置換体である。尚，この化合物の生成はオルトモノ置換体を経由する。

温度可変 ^{1}HNMR を用いた 2 -モルホリノ-多塩化ニトロベンゼン類の熱挙動の研究ではモルホリン環の N—C_{Ar} 結合の自由回転及び環の反転が隣接するニトロ基と塩素原子によって束縛されている。尚，^{1}H NMR のケミカルシフトとカプリング定数より，低温での安定立体配座は椅子型のモルホリン基の窒素原子のローンペアがニトロ基側に向いていると推定された。

単結晶X線構造解析の結果，化合物 IIa, 4a, 6a では，ニトロ基を含む平面とベンゼン環平面との角度は 92.39, 114.58, 89.98° で，モルホリン環の四つの炭素原子を含む平面とベンゼン環平面との角度は 86.88, 56.95, 76.88° であることがわかった。これは，モルホリン環とニトロ基との立体反撥を解消するためと考えられる。IIa と 6a ではモルホリン環の窒素原子とニトロ基の窒素原子との距離がそれぞれ 2.691(4) と 2.723(6) Å であり，van der Waals 距離の 3.10 Å より 0.4 Å 程度短い。これは，モルホリン環の窒素原子のローンペアと部分正電荷をもつニトロ基の窒素原子との間に相互作用があることを示唆する。

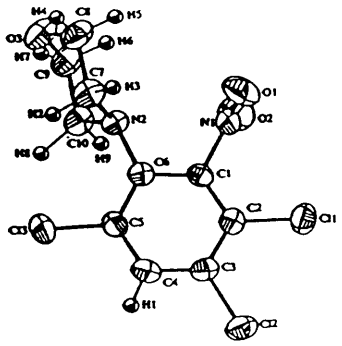


Fig. 2. ORTEP drawing of IIa with atomic nubmering scheme

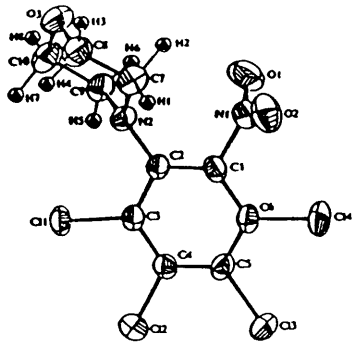


Fig. 3. ORTEP drawing of 4a with atomic nubmering scheme

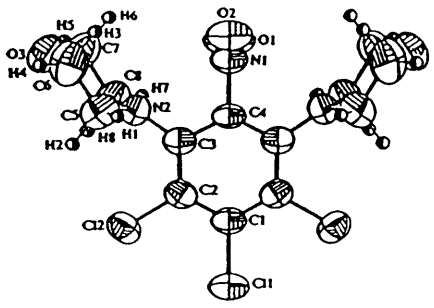


Fig. 4. ORTEP drawing of 6a with atomic nubmering scheme

論文審査の結果の要旨

本研究は高圧下に多塩化ニトロベンゼンと第一級及び第二級アミンとの SNAr 反応を行い，アミン嵩高さによって塩素原子及びニトロ基への置換の選択性が決まるという興味深い結果を見出したもので，常圧では進行しない SNAr 反応の高圧加速による芳香族アミンの新規一般的合成法への途を拓くものである。この点から博士論文として十分価値あるものと認める。