

氏名	林 静 容
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	工 学
学位授与番号	博甲第2578号
学位授与の日付	平成15年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科エネルギー転換科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Nucleophilic Addition Reaction of Aromatic Compounds with α -Chloroglycidates in the Presence of Lewis Acid (ルイス酸による芳香族化合物と α -クロログリシッド酸エステル との求核付加反応)
論文審査委員	教授 坪井 貞夫 教授 山下 祐彦 教授 酒井 貴志

学位論文内容の要旨

Friedel-Crafts reaction is one of the most typical chemical reaction. However, concerning the reaction of epoxides with aromatic compounds in the presence of Lewis acid, some reactions using only simple epoxides are reported.

Darzens Condensation is also one of the most important chemical reaction. In our laboratory, we have been studied Darzens condensation for more than twenty years. Using the product obtained by Darzens condensation, we have carried out various reactions. As a link of this study, the reaction of α -chloro- α , β -epoxyalkanoates (**1**) with aromatic compounds in the presence of Lewis acid was examined. α -Chloro- α , β -epoxyalkanoates (**1**) were obtained by Darzens condensation of aldehydes with methyl dichloroacetate, which can be rearranged to afford isomerization products (**2**).

Interestingly, this reaction didn't give Friedel-Crafts reaction product, but a nucleophilic addition product of aromatic compounds to **1**, α -aryl- β -chloro- α -hydroxyalkanoate (**3**). Scope and limitation of this reaction were studied for various aldehydes and aromatic compounds. It was found that α -Aryl- β -chloro- α -hydroxyalkanoates (**3**) were obtained in 19.1-87.4 % yield and major product was *syn* isomer. When the substitution group R_1 became long, this reaction was more active. The reactivity of aromatic compounds was found as the following order; benzene < toluene < ethylbenzene < *n*-butylbenzene.

Moreover, other aromatic compounds were tried. In the case of naphthalene, the addition products were obtained in good yields. But, in the case of anthracene or *N,N*-dimethylaniline, aniline or phenol, the addition product was obtained in low yields. In the case of bromobenzene or nitrobenzene, the reaction gave no product.

Furthermore, the reaction was also studied in the presence of aluminium chloride supported on alumina or silica gel, which is thought to be a mild Lewis acid and harmless for an environment. Besides $AlCl_3$, the reaction in the presence of $TiCl_4$ or $FeCl_3$ was examined.

Considering the generality of this reaction, the reaction of the α -chloro- ω -phenylglycidate **1'** in the presence of aluminium chloride was carried out. As we expected, this reaction also didn't give Friedel-Crafts reaction product, but a cyclisation product **4** in a good yield of 63.5-93.2 % via intra-molecular nucleophilic addition of the epoxide **1'**. This is a new cyclisation reaction. The chlorine in epoxide **1** or **1'** plays an important role in these nucleophilic addition reactions.

論文審査結果の要旨

ジクロロ酢酸エステルとアルデヒドとをカリウム *t*-ブトキシドなどの強塩基存在下で反応させると、ダルチエン縮合生成物・ α -クロロ α 、 β -エポキシカルボン酸エステル（別名 α -クロログリシッド酸エステル）（1）が得られる。

本論文では、化合物1を AlCl_3 存在下ベンゼンなどの各種芳香族化合物と反応させたところ、当初予想されたアシル置換芳香族化合物（フリーデルクラフツ型生成物）ではなく、 α -アリール β -クロロ α -ヒドロキシアルカン酸エステル（2）が収率よく得られた。これは、ルイス酸（ AlCl_3 ）存在下での α -クロログリシッド酸エステル（1）に対する芳香族化合物の新規な求核付加反応である。化合物1のアルキル側鎖が長いほど（即ち電子供与性が増加するほど）、2の収率が向上し、中間に生成すると予想される陽イオン中間体の存在を強く示唆する結果も得られ、反応機構について論理的に考察している。また、X-線結晶解析及びNMRスペクトルを用いて、化合物1の立体構造も明らかにされた。

更に、本論文では末端に芳香族置換基を持つ α -クロログリシッド酸エステルに対してこの反応を適用し、環化求核付加反応生成物を収率よく得ている。これは全く新規な環状化合物の合成法である。これらの環状構造を持つ化合物は、自然界に多く存在しているので、本研究で開発された反応はそれらの化合物の合成に応用できると思われる。従って、これらの成果は学術的に寄与するところ大であり、本論文は博士の学位論文に値するものと判定される。