

[Chem. Pharm. Bull., 28 1117 (1980)]

Molecular Orbital Study of the Nitrosation of Active Methyl and Methylene Groups of Pyridine and Pyrimidine Derivatives

YOSHINOBU GOTO*, TOKIHIRO NIIYA*, HIROSHI YAMANAKA**,
TAKAO SAKAMOTO**, TANEKAZU KUBOTA, KIYOSHI EZUMI***,
RYOICHI SHIMADA****

ピリジン及びピリミジン誘導体の活性メチル並びにメチレングループのニトロソ化反応の分子軌道法的研究

後藤良宣*, 新矢時寛*, 山中 宏**, 坂本尚夫**, 窪田種一,
江角清志***, 島田良一****

含窒素芳香6員環化合物の α -位及び γ -位アルキル基はいわゆる活性アルキル基として知られ多くの求電子試薬の攻撃を受ける。ここでは chart 1 に示される反応に注目した。この種の反応について今迄研究された多くのデータがあ

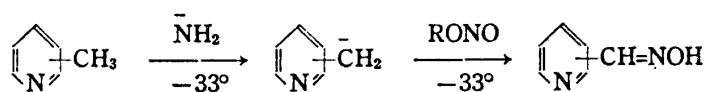


chart 1

る。例えば chart 2 に示した化合物では矢印で示した位置が他の位置に比べて圧倒的に chart 1 に示した反応を受け

る。このような多くの実験結果が分子軌道 (MO) 法によって理論的に説明できるか否かを検討した。MO としては

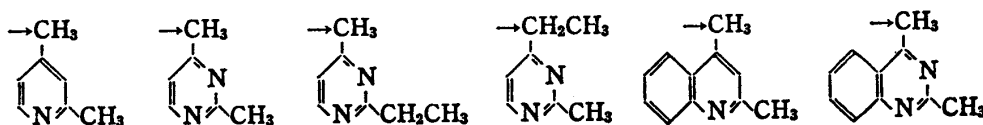


chart 2

CNDO/2 法と PPP 法を用いた。解析に当って採用した主な反応指数は著者等が以前に導いた charge transfer ability (CTA) である。この指数は反応の活性錯合体の生成段階において電荷移動力が重要な役割を果すことを基礎にしている。この手法にもとずき chart 1 の各段階について CTA 及び他の反応性指数を計算した。得られた結果は chart 1 の第一段階が反応性を決定し、この段階での CTA 値は含窒素芳香6員環化合物のアルキル置換体の実験結果をうまく説明することが出来た。一方 chart 1 の第2段階に注目したときは実験結果と逆の結果になった。

* 福岡大学薬学部

** 東北大学薬学部

*** 塩野義製薬研究所

**** 九州大学理学部化学科