

氏名	むら しま たか し 村 嶋 貴 之
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第1501号
学位授与の日付	平成6年1月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	オゾン—二酸化窒素系を用いた芳香族ニトロ化合物の合成と反応機構に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教授 鈴木仁美 教授 井上 丹 教授 大野 惇吉

論 文 内 容 の 要 旨

芳香族ニトロ化合物は種々の有機工業製品の製造における出発物質として重要であり、毎年おびただしい量のニトロ化合物が生産され、消費されている。その工業的な合成には前世紀の前半以来今日まで、一貫して硝酸を単独、もしくは硫酸に代表される他の酸触媒と併用してニトロ化するという方法が採用されてきたが、この方法では一般操作上の危険のほか、近年では環境問題との絡みから大量の廃酸や廃水の処理が大きな問題として浮上している。

申請者は少量のオゾンを含む空気または酸素の共存下で一酸化窒素、二酸化窒素などの低級窒素酸化物が芳香族化合物に対して強いニトロ化作用を発揮することを見出した。この方法を用いると非酸条件下で各種の芳香族基質が円滑にニトロ化され、対応するモノニトロまたはポリニトロ化合物が好収率で得られる。この反応の大きな特徴の一つは、置換基の配向効果が古典的なニトロ化反応の場合と著しく異なる場合が多いことであり、とくにアニリド類や芳香族カルボニル化合物のニトロ化の際に高いオルト配向性が認められる。後者の反応の場合、基質量の経時変化をプロットすると反応の進行が遅い誘導期間ではメタ配向、誘導期を過ぎるとオルト配向に変わることが判明している。

一般のニトロ化反応はすべてニトロニウムイオンによる求電子反応として統一的に解釈されているが、窒素酸化物—オゾン系では可能な攻撃種が多く仮定できるうえ、基質や反応条件によって反応の性格が大きく変化するため、その機構を一意的に論じることはできない。しかし、申請者はこの新しいニトロ化反応についてその動力学を体系的に検討し、この反応が一般の基質に対してはゼロ次の多段階反応であり、基質が律速段階に関与していないこと、部分速度比の対数値の Hammett プロットは Brown の σ^+ 値と良い相関を示し、 ρ 値は -6.9 で典型的な求電子置換反応の特徴を示すことを明らかにしている。

上記の速度論的研究の成果、および別途に合成した五酸化二窒素による反応との比較から、申請者は窒素酸化物—オゾン系による芳香族化合物のニトロ化は基質の酸化還元電位に支配され、酸化電位の低いアルキルベンゼンなどでは三酸化窒素による基質の一電子酸化を経由する多段階過程、酸化電位の高い芳香

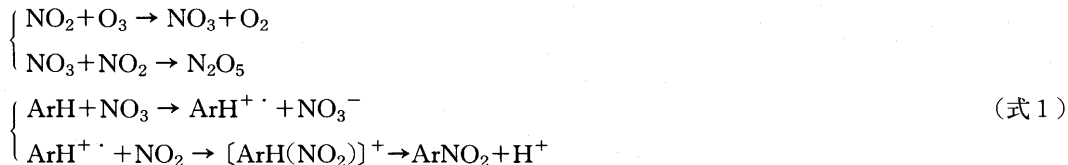
族カルボニル化合物やニトリルでは五酸化二窒素による古典的な機構により反応が進行するという新しい考え方を提出している。

申請者の見出した窒素酸化物—オゾン系による芳香族化合物のニトロ化法は大量の廃酸や強酸性の排水の処理を必要とせず、窒素酸化物を硝酸を経由せず直接に利用でき、しかも閉鎖系内で循環させればそれを完全に利用できる点でも省資源的にみて有利な合成法といえる。この方法は京大法ニトロ化と呼ばれ、来世紀に向けた新しいニトロ化技術として企業から注目されるところとなっている。

論文審査の結果の要旨

窒素酸化物は硝酸の原料というのが従来の認識であったが、近年になって環境汚染や生理機能への関与が注目されるようになり、現在では自然科学の巾広い分野で活発な研究の対象になっている。申請者は窒素酸化物がオゾンの共存化で活性化され、穏やかな条件下で芳香族化合物を効率よくニトロ化することを見出したが、この知見はニトロ化反応のクリーンプロセス化という有機合成への応用、および大気浮遊物中に含まれる発ガン性の芳香族ニトロ化合物の生成という環境化学へのかかわりという両面において、大きな社会的意義をもつものといえる。

芳香族化合物のニトロ化は従来、ニトロニウムイオンの求電子攻撃を経て進行するという一元的な機構により統一的に解釈されてきたが、申請者は電子求引基および電子供与基をもつ一連の芳香族基質について窒素酸化物—オゾン系によるニトロ化を綿密に検討し、動力学的な実験データに基づいてこの反応が、三酸化窒素による基質の一電子酸化で発生したカチオンラジカルを経由する機構（反応式1）と、五酸化二窒素を攻撃種とするイオンのまたは分子的な機構（反応式2）からなる競争過程としてうまく説明できることを明らかにしている。



この新しいニトロ化反応の大きな特徴の一つは、置換基の配向効果が古典的なニトロ化反応の場合と著しく異なる場合が多いということであるが、上記の多面的な反応機構を用いると、現在までに得られている実験事実を合理的に説明することができる。

申請者の見出した新しいニトロ化法は環境汚染問題に悩む化学系企業の注目するところとなっており、新しい世紀に向けた技術としてその展開が期待されている。

以上のように申請者はきわめて意外性が高く、有機化学の分野において大きな展開が予想される新しい反応を発見し、その性格を明らかにした点でその業績はきわめて高いものと評価される。

よって申請者の研究は、博士（理学）の称号に値するものであることを認める。

なお、主論文及び参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した研究分野について試

問した結果，合格と認めた。