

氏名	もり 森	ただし 直
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)	
学位記番号	理 博 第 1857 号	
学位授与の日付	平成 9 年 3 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	Mechanistic Aspects of the Ozone-mediated Nitration of Aromatic Compounds with Nitrogen Dioxide (オゾンをメディエーターとする二酸化窒素を用いた芳香族ニトロ化反応の機構的研究)	
論文調査委員	(主 査) 教授 鈴木仁美 教授 大野惇吉 教授 林 民生	

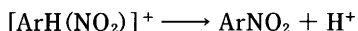
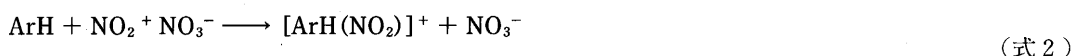
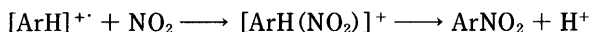
論 文 内 容 の 要 旨

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、多種類のニトロ化合物が毎年おびただしい量の規模で生産され、消費されている。その工業的な合成には19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や特殊な耐酸装置を必要とするほかに、近年では環境問題との絡みから、生産の際に発生する大量の廃酸や廃水の処理が深刻な問題として浮上している。しかし、この硝酸を用いる方法は芳香環へ窒素原子を導入するための唯一の普遍性を持った方法であり、他に選択肢がないため上記の問題点を内在しているにもかかわらず、旧態依然としてそれを使用せざるを得ない状況にあるのが現状である。

最近、申請者は、一酸化窒素、二酸化窒素に代表される低級窒素酸化物がオゾンの共存下において強いニトロ化作用を示し、芳香族化合物を容易に対応するニトロ誘導体へ変換することを見出した。この方法を用いると非酸性条件下で各種の芳香族基質が円滑にニトロ化され、好収率でモノニトロおよびポリニトロ化合物が得られる。この反応は硝酸—硫酸を用いる典型的なニトロ化反応と著しく異なる配向性を示し、アシル基のような電子求引基も、エーテル基、アシルアミノ基などの電子供与基ももとに高いオルト配向性を示すという奇妙な特徴や、アセタール基のように酸にきわめて不安定な官能基を持つ化合物でも、中性条件下でニトロ化できるという、従来のニトロ化法では考えられない大きな特徴を有している。申請者は本反応を来世紀に向けた環境に優しいニトロ化プロセスとして開発する目的で、その特殊性の体系的な検討と反応機構の詳細な究明に取り組み、数多くの興味深い新事実を発見するとともに、この反応が従来知られていなかった新しい機構により進行することを明らかにした。

芳香族化合物のニトロ化は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(Ingold 機構)により従来から統一的に解釈されている。申請者は、電子求与基を持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，化学的手法並びに理論計算により綿密に検討し，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新機構（反応式1）と，五酸化二窒素を経て発生したニトロニウムイオンを攻撃種とするイオン機構（反応式2）からなる，二元的な競争過程としてうまく説明できることを明らかにした。



つまり，窒素酸化物—オゾン系による芳香族化合物のニトロ化は主として基質の酸化還元電位に支配され，酸化還元電位の低い基質は窒素酸化物とオゾンの反応で発生した三酸化窒素による一電子酸化を経由する非古典的な過程，酸化還元電位の高い基質では，三酸化窒素を経て生じた五酸化二窒素のイオン開裂による古典的な過程により進むという新しい考え方である。

窒素酸化物—オゾン系による芳香族化合物の新しいニトロ化反応は，その特性と機構が申請者により解明された結果，この反応の適用可能な範囲が明確となり，実用化に向けた応用研究への途が開かれることになった。従来法では原理的に実現が不可能であった中性条件下におけるニトロ化や，芳香族カルボン酸塩の固—液反応によるニトロ化は，変わった配向性や異性体比の高揚または逆転などこの反応に固有の特異性とあいまって，新反応が持つ潜在的な有用性をいっそう増幅させている。

申請者が中心となって開発した窒素酸化物—オゾン系によるニトロ化法は京大法ニトロ化と俗称されるようになり，次世代に向けた新しいニトロ化技術として内外の化学系企業の注目するところとなっている。

論文審査の結果の要旨

窒素酸化物の化学は近年，環境汚染や生理機能への関与から自然科学への幅広い分野で活発な研究の対象として注目されるようになってきている。申請者は窒素酸化物がオゾンの共存下で活性化され，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種々の置換基を持つ一連の基質について体系的に検討し，この反応が硝酸—硫酸系を用いる古典的なニトロ化法に変わる新しい手法になりうる可能性を持つことを明らかにした。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に止まらず，大気浮遊物に含まれる発ガン性の芳香族ニトロ化合物の生成機構との関連という面においても大きな社会的意義を持つものと言える。申請者の研究によって明らかとなった本反応の具体的な内容と特性は次の3点に要約できる。

(1) 三酸化窒素による一電子酸化で発生した芳香族化合物のラジカルカチオン種 $[\text{ArH}^+]$ を経由する，非古典的な反応機構の確立。二酸化窒素とオゾンの反応は大気環境化学の分野で詳しく研究されており，三酸化窒素を経て五酸化二窒素を生成することがわかっている。酸化電位のそれほど高くない基質に対して三酸化窒素は一電子酸化剤として働き，基質のカチオンラジカルを生成する。京大法ニトロ化では，求電子置換反応の一般的特徴を示しながらも，ハロゲンベンゼン，アセトアニリド，エーテル類などで極めて特徴的なオルト選択的置換反応が起こるが，このことは芳香族化合物のラジカルカチオンに二酸化窒素

が付加することで説明できる。ハロゲンベンゼンのニトロ化においては生成物のオルト-パラ比に濃度依存性が認められ、基質濃度が低いときはオルト指向が顕著であり、濃度の増加とともにパラ選択的な置換が優先するようになるが、これは高濃度の時はカチオンラジカルが二量体として反応するためであると考えるとうまく説明される。

(2) 酸触媒の存在しない条件下で、極性の低い溶媒を用いて反応を行うと、カチオンラジカルと硝酸イオンのカップリングが溶媒かご内で起こる。すなわち、クロロベンゼンのニトロ化においては、反応のごく初期に、メタニトロ体のみの生成が認められる。ピリジンなどの塩基を共存させると、ある程度反応が進行した段階でも、やはりメタニトロ体が主として得られてくる。このことは、カチオンラジカルの生成の初期過程で、中間体としてカチオンラジカルと硝酸イオンの対 $[\text{ArH}^+, \text{NO}_3^-]$ が生じていることを示唆している。また、ベンゼンのニトロ化においても、反応のごく初期から少量のジニトロベンゼンが生成し、その異性体構成にパラニトロ体が多いという、従来の求電子的機構では考えられない結果であることや、多くの基質のニトロ化において、共通の副生成物としてニトロフェノールの生成が認められることなどは、このような付加脱離機構の存在とその部分的な関与を証明している。

(3) ビクメンや2-アリールメチル-1,3-ジオキソランなどの化合物にこの新しいニトロ化反応を適用すると、炭素-炭素結合の切断が見られる。たとえばビクメンでは、ニトロニウムイオンを用いたニトロ化反応では正常な核置換体のみが見られてくるのに対し、京大法を用いた場合では、中央の炭素-炭素結合がメソリティックに切断された三種の化合物、すなわち、 α -メチルスチレン、クミルアルコール、アセトフェノンのみが見られてくる。これらの化合物は、ビクメンのカチオンラジカルが中央部分で開裂してカチオン種とラジカル種を発生し、後者はさらに酸化されてカチオン種に変わるが、このカチオン種が硝酸イオンに捕捉されてエステルとなり、そこから硝酸や亜硝酸が脱離したり、加水分解されて生じたものと考えられる。

以上のように、申請者はニトロニウムイオンを経由する従来の古典的なニトロ化機構に加えて、三酸化窒素による一電子酸化を経由する非古典的なニトロ化機構が存在し、適当な条件のもとではこの過程が主要な役割を持ちうることを明らかにした。この二元的な反応機構を用いると、現在までに得られているほとんどすべての実験事実をうまく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反応は、単に学術上の関心に止まらず、環境問題及び省資源・省エネルギーの両面から内外の化学系企業の注目するところとなっており、新しい世紀へ向けた技術としてその展開が大いに期待されている。

このように、三酸化窒素を活性種として起こる新しいニトロ化反応に関する申請者の研究業績は、一世紀半にわたり方法論的に進歩がなかったこの分野に新しい化学技術の萌芽をもたらした顕著な業績であり、大学院在学5年未満ではあるが、特例として博士(理学)の学位を授与するに充分と考えられる。よって本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。

なお、主論文および参考論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した研究分野について口頭試問した結果、合格と認めた。