

## 分子軌道法の火薬化学への応用(第5報)

硫酸水溶液中でのベンゼン及びトルエンの  
ニトロ誘導体の電子スペクトル

堤 敦司\*, 安藤隆之\*, 田村昌三\*, 吉田忠雄\*

ニトロ基と水素供与体との水素結合錯体モデルの電子スペクトル計算を CNDO/S 法で行ない、硫酸水溶液中のニトロベンゼン誘導体のスペクトルと比較した。水素受容体としては、ニトロベンゼン、*p*-ニトロトルエン、*m*-ジニトロベンゼン、1,3,5-トリニトロベンゼン及び2,4,6-トリニトロトルエンを選び、水素供与体としては (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を用いた。計算した水素結合錯体は全て水素結合によって安定化され、その順序は次のようであった。ArNO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> < ArNO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> < ArNO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。ニトロベンゼン、*p*-ニトロトルエン、*m*-ジニトロベンゼンに対して、最大吸収ピークのレッドシフトが認められたが、他の2つのトリニトロ化合物に対しては非常に僅かなシフトしか認められなかった。この傾向は CNDO/S 法によるモデル錯体の計算で良好に再現された。

## 1. はじめに

芳香族ポリニトロ化合物は化合火薬類の中で重要な位置を占めている。これらの化合物の電子スペクトルはこれらの化合物の定性、定量分析や性質を知る上で重要である。前報<sup>1)</sup>では不活性溶媒に溶解したベンゼン及びトルエンのニトロ誘導体の最大紫外吸収波長 (obs  $\lambda_{max}$ ) について CNDO/S 法<sup>2)</sup>による計算値と実測値との比較を行なった。そして CNDO/S 法がこれらの化合物の最大吸収波長に關してのある程度の予測能力を持つことを示した。

芳香族ニトロ化合物は一般には硝酸混酸中でニトロ化される。硫酸水溶液中では芳香族ニトロ化合物のあるものは水や硫酸その他の化学種と水素結合を形成し、それらのスペクトルや反応性が変化する<sup>3)</sup>。ここでは代表的な芳香族ニトロ化合物として、*p*-ニトロトルエン、*m*-ジニトロベンゼン、1,3,5-トリニトロベンゼン及び2,4,6-トリニトロトルエンを選び、水素結合錯体モデルの CNDO/2 及び CNDO/S 法計算を行ない、実測紫外吸収スペクトルとの比較を行なった。なお、ニトロベンゼンについてはすでに発表されたデータを用いた。

## 2. 実験

## 2.1 試薬

昭和55年3月10日 受理

\*東京大学工学部反応化学科

〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

*p*-ニトロトルエン、*m*-ジニトロベンゼン、1,3,5-トリニトロベンゼンおよび2,4,6-トリニトロトルエンは特級試薬及び当研究室で合成したものをエタノールから再結晶して用いた。硫酸水溶液(40%及び80%)は試薬特級の98%硫酸をイオン交換水で希釈して調製した。硫酸濃度は0.1N標準酸性ソーダ水溶液で滴定して定量した。98%硫酸は特級試薬をそのまま用いた。溶媒ヘキサンは紫外線吸収スペクトル用試薬を用いた。

## 2.2 紫外吸収スペクトルの測定

吸収スペクトル測定用のニトロ化合物溶液は次のように調製した。溶媒がヘキサン及び98%硫酸の場合、数滴のニトロ化合物を10mlのメスフラスコ中で溶媒に溶かした。吸光度が大きすぎる場合にはさらに溶媒でうすめた。溶媒が水、40%硫酸、70%硫酸及び80%硫酸の場合、溶解度が小さく未溶解ニトロ化合物が残る場合があるので、遠心分離機で未溶解分を除去した。

紫外吸収スペクトルは光路長10mmの石英セル中に試料溶液を入れ、日立スペクトロホトメーター125を用いて25°Cで測定し、記録させた。

## 3. 計算

## 3.1 計算法

電子スペクトルの計算はCNDO/S法によった。実際の計算は量子化学プログラム交換会(QCPE)から購入したQCPE174プログラムを用いて行なった。

用いたパラメータおよび配置間相互作用 (CI) は前報<sup>2)</sup>に用いたものと同様である。

### 3.2 入力分子構造

入力分子構造は前回<sup>2)</sup>用いた標準的分子構造を用いた。水素受容体については、主として Pople ら<sup>3)</sup>による標準分子構造を採用したが、ニトロ基の C-N 結合距離はより実測値に近い 1.48Å を用い、メチル基に隣接したニトロ基は立体障害の補正として C-N 結合のまわりに 34° 回転させた。水素供与体についても前回<sup>2)</sup>用いた構造をそのまま用いた。2,4,6-トリニトロトルエンについては、水素供与体を 4-位についたニトロ基に配位させた。

水素結合錯体モデルにおける水素受容体との距離はエネルギー最適化プログラム GEOMO(QCPE290)を用いて CNDO/2 エネルギーが最小となるように選んだ。他の部分の構造は動かさなかった。

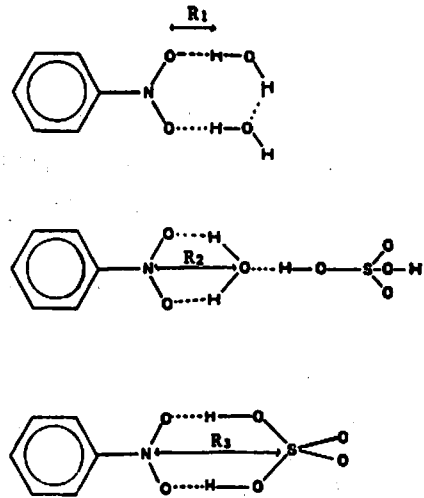


Fig.1 Geometries of hydrogen bonding models

Table.1 Optimized length between proton acceptor and donor (Å)

Compound	$R_1$	$R_2$	$R_3$
Nitrobenzene	1.590042	2.778269	3.994123
<i>p</i> -Dinitrobenzene	1.6001037	2.7897330	4.0039665
<i>p</i> -Nitrotoluene	1.5879665	2.7754295	3.9915931
1,3,5-Trinitrobenzene	1.6018401	2.7901910	4.0058129
2,4,6-Trinitrotoluene	1.5980617		4.0017708

## 4. 結果と考察

### 4.1 水素結合に対する置換基と水素供与体の効果

GEOMO によって最適化された水素結合部分の距離を Table 1 に記し、対応する水素結合部分の構造

を Fig.1 に示した。TNT · H<sub>2</sub>O · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> は筆者らの現在のプログラムでは計算不可能であった。

水素結合の長さに関連した距離 (Fig. 1の  $R_1$ ,  $R_2$  及び  $R_3$ ) は電子共有性の置換基 (-CH<sub>3</sub>) によって短か

Table 2 Stabilization energy by CNDO/S method. (eV)

Complex	Total energy	Stabilization energy
Nitrobenzene-(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-2981.99219	-3.28149
Nitrobenzene-H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-4428.97656	-4.14233
Nitrobenzene-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-3983.59375	-6.62230
<i>p</i> -Dinitrobenzene-(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-3996.53516	-3.14820
<i>p</i> -Dinitrobenzene-H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-5443.41797	-3.90748
<i>p</i> -Dinitrobenzene-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-4997.93750	-6.28980
<i>p</i> -Nitrotoluene-(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-3184.92578	-4.00757
<i>p</i> -Nitrotoluene-H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-4631.29297	-4.25123
<i>p</i> -Nitrotoluene-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-4185.86328	-6.68433
<i>s</i> -Trinitrobenzene-(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-5011.08584	-3.12085
<i>s</i> -Trinitrobenzene-H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-6457.99219	-3.90357
<i>s</i> -Trinitrobenzene-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-6012.42187	-6.19603
<i>s</i> -Trinitrotoluene-(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-5213.79687	-2.98022
<i>s</i> -Trinitrotoluene-H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
<i>s</i> -Trinitrotoluene-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-6215.25000	-6.17260

くなり、電子吸収性の置換基(-NO<sub>2</sub>)によって長くなっている水素結合の水素供与体はブレンステッド酸として働き、水素受容体に置換基がつくことによって接近し易くなったり、し難くなることで説明できる。

CNDO/S 法で計算された水素結合錯体モデルの全エネルギー及び水素結合による安定化エネルギーを Table 2 に示した。水素結合による安定化エネルギーは水素結合錯体モデルのエネルギーと水素結合錯体を構成する水素受容体及び水素供与体の全エネルギーの差である。水素受容体及び供与体の CNDO/S 全エネルギーは Table 3 に記した。

Fig. 2 に水素結合体モデルに対応する安定化エネルギーをプロットした。CNDO/S 法による水素結合の

Table 3 CNDO/S total energies of proton donors and acceptors.

Proton donor or acceptor	Total energy (eV)
H <sub>2</sub> O—H <sub>2</sub> O	-902.71509
H <sub>2</sub> O—H <sub>2</sub> SO	-2348.83862
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1900.97584
Nitrobenzene	-2075.99561
<i>p</i> -Dinitrobenzene	-3090.67187
<i>p</i> -Nitrotoluene	-2278.20312
<i>s</i> -Trinitrobenzene	-4105.25000
<i>s</i> -Trinitrotoluene	-4308.10156

安定化エネルギーはかなり大きな値で絶対値は信頼できない。しかし相対値は意味を持つであろう。水素結

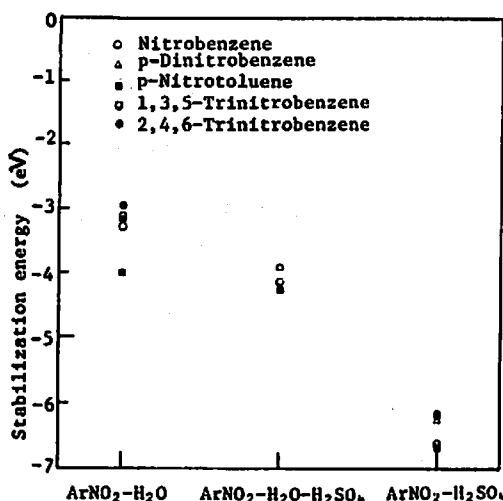


Fig. 2 Stabilization energies of hydrogen bonding models.

合による安定化は  $\text{ArNO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 < \text{ArNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{ArNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  順に大となる。これはニトロ化合物の溶解度が硫酸濃度と共に増大すること<sup>9)</sup>の1つの説明となる。すなわち、硫酸濃度が大となるとより安定な水素結合錯体が生成し、硫酸水溶液中に溶解するニトロ化合物の割合が増加する。

水素結合による安定化エネルギーも置換基効果が認められる。特にニトロ化合物と水との水素結合錯体のような弱い水素結合錯体の場合には置換基の影響が大きい。立体障害のない置換体 (*p*-ニトロトルエンおよび *m*-ジニトロベンゼン) の場合には電子供与性

Table 4 Ultraviolet spectra of nitrobenzene derivatives in several solvents.<sup>7</sup>

Compound	Absorption peak $\lambda_{\text{max}}$ (nm)				
	in hexan	in H <sub>2</sub> O	in 40% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	in 80% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	in 98% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Nitrobenzene	251	267	271	281	289
<i>o</i> -Dinitrobenzene					273
<i>m</i> -Dinitrobenzene	227	241	247	248	254
<i>p</i> -Dinitrobenzene	255	267	267	271	275
1,3,5-Trinitrobenzene	221	228	229	229	229
<i>o</i> -Nitrotoluene	251	265	268	281	292
<i>m</i> -Nitrotoluene	256	272	276	287	296
<i>p</i> -Nitrotoluene	264	285	287	303	314
2,4-Dinitrotoluene	233	251	254	258	262
2,6-Dinitrotoluene	226				
3,4-Dinitrotoluene	215	268	268	274	285
2,4,6-Trinitrotoluene	224	231	235	232	229
2-Nitro- <i>m</i> -Xylene		259	263	270	291
2,4-Dinitro- <i>m</i> -Xylene	242	253	256	264	277
2,4,6-Trinitro- <i>m</i> -Xylene	231		258		252

置換基(-CH<sub>3</sub>)は非置換ニトロベンゼンの場合に比べて水素結合を安定化し、電子求引性置換基(-NO<sub>2</sub>)は不安定化する。多置換体の場合は複雑である。

#### 4.2 実測スペクトルと計算結果

選ばれた5種の芳香族ニトロ化合物およびその他の

ニトロ化合物の各種溶媒中での最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) Table 4 に記した。Table 5 には選ばれた5種のニトロ化合物及びそれらから誘導される水素結合錯体モデルについての CNDO/S 最大吸収波長、対応する実測値、計算値と実測値の差 ( $d$ ) 及び計算された振動子

Table 5 Electronic spectra of some nitrobenzene derivatives and their hydrogen bonded complexes.

Model compound	Absorption peak $\lambda_{max}$ (nm) Oscillator			
	Calc.	Obs.	$d$	Oscillator strength
Nitrobenzene	252	252	0	0.34
Nitrobenzene-(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	264	267	-3	0.36
Nitrobenzene-H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	274	276	-2	0.37
Nitrobenzene-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	289	275	+4	0.39
<i>p</i> -Dinitrobenzen	252	255	-3	0.59
<i>p</i> -Dinitrobenzene-(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	258	267	-9	0.57
<i>p</i> -Dinitrobenzene-H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	262	268	-6	0.50
<i>p</i> -Dinitrobenzene-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	274	275	-1	0.48
<i>p</i> -Nitrotoluene	263	264	-1	0.37
<i>p</i> -Nitrotoluene-(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	280	285	-5	0.45
<i>p</i> -Nitrotoluene-H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	288	297	-9	0.40
<i>p</i> -Nitrotoluene-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	304	314	-10	0.43
<i>s</i> -Trinitrobenzene	228	221	+7	1.06
<i>s</i> -Trinitrobenzene-(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	228	228	0	0.86
<i>s</i> -Trinitrobenzene-H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	226	229	-3	0.80
<i>s</i> -Trinitrobenzene-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	224	229	-5	0.76
<i>s</i> -Trinitrotoluene	232	224	+8	0.76
<i>s</i> -Trinitrotoluene-(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	231	231	0	0.57
<i>s</i> -Trinitrotoluene-H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		233		
<i>s</i> -Trinitrotoluene-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	228	228	0	0.53

強度 ( $f$ ) を記した。位置の近い複数のピークが存在する場合には吸収波長としては振動子強度で重みづけをした平均値を用い、振動子強度としては関連したピークの振動子強度の和を用いた。ArNO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に対応する実測の最大吸収波長としては 70% 硫酸中での値を用いた。

比較を容易にするために Fig. 3~7 に硫酸濃度に対する  $\lambda_{max}$  の実測値と計算値をプロットした。ニトロベンゼンは実測値と計算値が良い一致をしているが、これは CNDO/S の3種のパラメータの中でニトロベンゼンに最も良く適合するものを選んだので特に強い意味はない。他のニトロ化合物についても硫酸濃度によるスペクトルの変化の傾向は実測値と計算値で一致している。

トリニトロベンゼンやトリニトロトルエンはニトロベンゼンやニトロトルエンと異なり、硫酸水溶液中では硫酸濃度を変えても最大吸収ピークは殆んど移動しない。

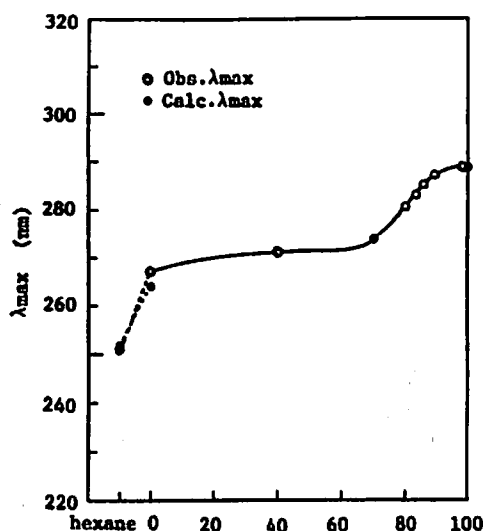


Fig. 3  $\lambda_{max}$  of nitrobenzene solutions

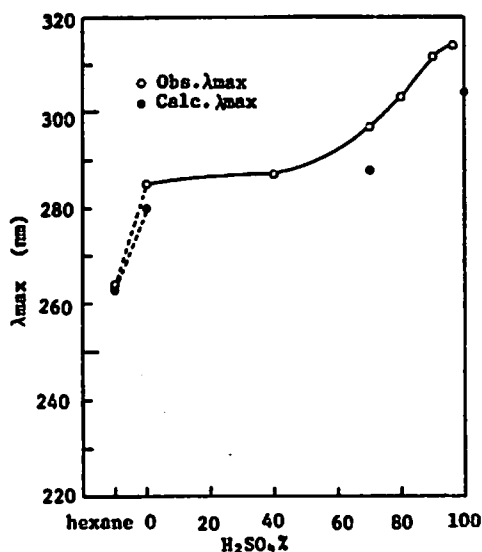


Fig. 4  $\lambda_{\max}$  of *p*-nitrotoluene solutions

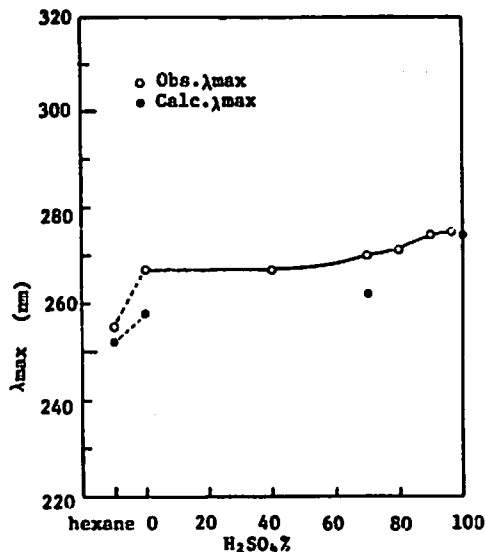


Fig. 5  $\lambda_{\max}$  of *p*-dinitrobenzene solutions

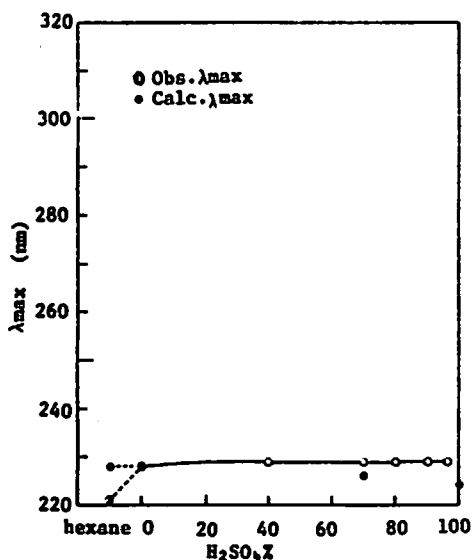


Fig. 6  $\lambda_{\max}$  of 1,3,5-trinitrobenzene solutions

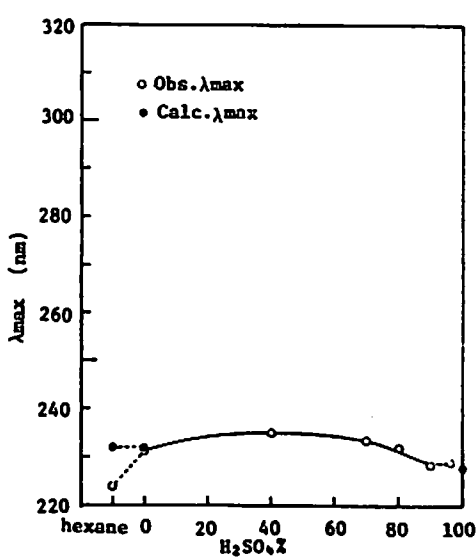


Fig. 7  $\lambda_{\max}$  of 2,4,6-trinitrotoluene solutions

CNDO/S法による水素結合の安定化エネルギー及び最大吸収波長の性質から、水素結合は起るがその最大吸収波長は水素供与体の影響を殆んど受けないと結論づけられる。

ニトロベンゼンやニトロトルエンの場合にはヘキサン中、水中及び硫酸中での最大吸収ピークのレッドシフトは主として異なった水素結合の生成で説明することができる。しかし、たとえば、トリニトロベンゼンの最大吸収波長は CNDO/S 計算によれば殆んど水素結合の影響を受けない。したがって、溶媒がヘキサンから水に変化した場合の実測レッドシフトは水素結合

では説明できない。

謝辞 本研究の一部は昭和48年度火薬技術奨励会助成によって整備されたコンピュータプログラムに依った。助成に対して謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 安藤隆之, 堤 敦司, 田村昌三, 吉田忠雄, 工業火薬, 41, 78 (1980)
- 2) J. Del Bene and H. H. Jaffe, J. Chem. Phys., 48, 1807 (1968)
- 3) 新井 充, 安藤隆之, 藤原謙二, 田村昌三, 吉田忠雄, 工業火薬, 41, 71 (1980)

- 4) J. A. Pople and M. Gordon, J. Am. Chem. Soc., 89, 4253 (1967)  
5) 藤原謙二, 東京大学工学系反応化学専門課程, 博

- 士論文 (1980)  
6) 安藤隆之, 投稿中

---

Some Applications of M.O. Methods to the Chemistry of Explosives.  
V. Electronic Spectra of Derivatives of Benzene and Toluene in  
Aqueous Sulphuric Acids.

by Atsushi TSUTSUMI\*, Takayuki ANDOH\*, Masamitsu TAMURA\* and  
Tadao YOSHIDA\*

Electronic spectra of the models of hydrogen bonded complexes between nitro-group and proton donors were calculated by using the CNDO/S method, in order to simulate the spectra of nitrobenzene derivatives in aqueous sulphuric acid solutions. As proton acceptors, nitrobenzene, *p*-nitrotoluene, *p*-dinitrobenzene, 1,3,5-trinitrobenzene and 2,4,6-trinitrotoluene were selected, and (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> were used as proton donors. The hydrogen bonded complexes calculated were all stabilized by hydrogen bonding in the order: ArNO<sub>2</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> < ArNO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> < ArNO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. For nitrobenzene, *p*-nitrotoluene and *p*-dinitrobenzene, red shifts of maximum absorption peaks were observed, but very little shifts for tow trinitrocompounds. These trends were well reproduced by the calculation of model complexes by the CNDO/S method.

(\*Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan)