

芳香族化合物とNO<sub>2</sub>との反応に関する研究

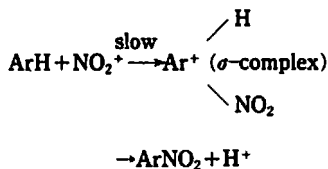
阿久津好明\*, 佐々木幹雄\*, 斉藤利晃\*,  
田村昌三\*, 吉田忠雄\*

モノ置換ベンゼンのNO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>系ニトロ化反応を行い、相対反応速度定数の算出と生成物の追跡を行った。基質間相対反応速度定数とイオン化ポテンシャルの関係やHammettプロットの反応定数(ρ = -1.7)などから、NO<sub>2</sub>によるニトロ化反応はNO<sub>2</sub><sup>+</sup>によるニトロ化に比べて弱い親電子的傾向を示し、電子移動過程を含むカチオンラジカルが関与する機構で進行する可能性が示唆された。

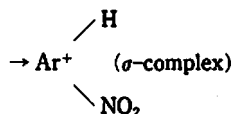
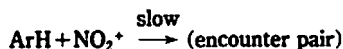
## 1. はじめに

二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)は、燃焼に伴い、工場や自動車から大気中に排出されており、大気中では太陽光下で炭化水素と反応し有害なオキシダントを生成し、光化学スモッグを引き起こす。また、最近ディーゼル車からは多環芳香族化合物とNO<sub>2</sub>とが排出されるため、それらの反応による発ガン性や突然変異性を持ったニトロ多環芳香族化合物の生成が問題になっている<sup>1,2)</sup>。したがって、それらの機構を明らかにすることはその生成を抑制する上できわめて重要であるといえる。

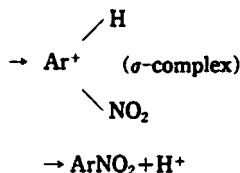
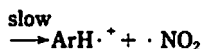
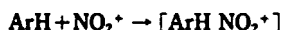
一方、ニトロ化反応機構に関する従来の研究の多くは、ニトロ化剤として硝酸を用い硫酸溶媒中で行われてきた。その場合の活性攻撃種はNO<sub>2</sub><sup>+</sup>であり<sup>3, 4)</sup>NO<sub>2</sub><sup>+</sup>による芳香族ニトロ化反応はσ-コンプレックス生成を律速段階とする過程で説明されてきた。



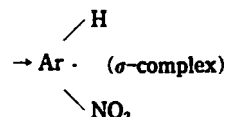
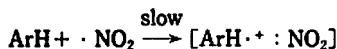
しかし、高反応性基質の場合、基質内選択性が保持されるのに対して基質間選択性が小さくなるのは、反応物の拡散過程が律速になるとして、エンカウンターペア生成律速過程が提案され、説明されてきた。



一方、Perrin<sup>5)</sup>は一電子移動機構を提案し、カチオンラジカルが関与する反応であるとし、カチオンラジカルの生成過程を律速段階であると考えることにより上記の事実を説明しようとした。

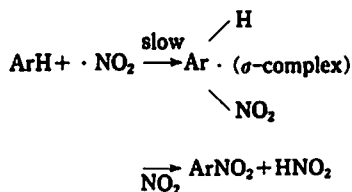


また、Pryor<sup>6)</sup>はジクロロメタン中25℃での多環芳香族化合物のニトロ化反応の研究から電子移動過程を律速とするカチオンラジカルが関与する反応機構を提案している。



また、NO<sub>2</sub>の親電子的ラジカル反応によるσ-コンプレックス生成を律速とする反応の可能性も示唆している。

平成元年9月18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  
TEL 03-812-2111 内線7293



しかしながらいづれも確実な反応機構とは言えない。よって本研究においては、NO<sub>2</sub>による芳香族ニトロ化機構を明らかにするため、モノ置換ベンゼンとNO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>系との反応を非極性溶媒中において行い、

Table 1 Relative reactivities of mono-substituted benzene toward NO<sub>2</sub>

substrate	rate constant
anisole	3.4
toluene	1.7
benzene	1.0
bromobenzene	0.49
chlorobenzene	0.35
nitrobenzene	0.11

relative rate to benzene

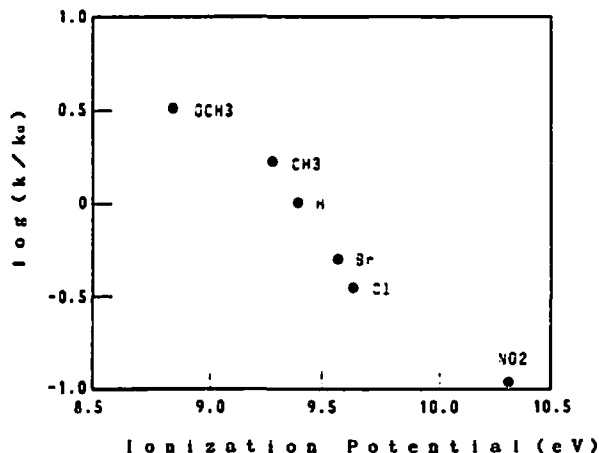


Fig. 1 The relationship between relative reactivity and ionization potential calculated with MNDO method

注入口温度: 140~200℃

カラム温度: 50℃~170℃

ただし、クロロベンゼン、ブロモベンゼンのニトロ化生成物の分析は以下の条件で行った。

カラム: 1 m × 3 mmφ ガラスカラム

充填剤: Unisole 10T 2%

担体: Uniport HP 60/80メッシュ

NO<sub>2</sub>によるニトロ化反応に及ぼす置換基効果を調べ、ニトロ化反応機構を解明することを目的としている。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

モノ置換ニトロベンゼン及び四塩化炭素は、和光純薬㈱製の試薬特級を用いた。またNO<sub>2</sub>は製鉄化学工業㈱の100%ポンペを用いた。

### 2.2 実験

反応はコンデンサーを備えた100mlフラスコを水浴(15℃±3℃)中に入れ、基質、CCl<sub>4</sub>、NO<sub>2</sub>を混合・攪拌し行った。基質濃度は、0.6M、NO<sub>2</sub>濃度は3Mとした。競争反応においては、2種の基質を、生成物分析を行う場合には単独の基質を反応させた。サンプリングは、一定時間毎にシリンジを用いて行った。分析はガスクロマトグラフ(島津㈱GC-6A)により行った。分析条件は以下の通りである。

検出器: FID

キャリアガス: N<sub>2</sub> 40ml/min

カラム: 2.5m × 3 mmφ ステンレスカラム

充填剤: silicone OV 101 5%

担体: Uniport HP 60/80メッシュ

## 3. 結果と考察

### 3.1 基質間相対反応性

芳香族基質のNO<sub>2</sub>に対する反応性を調べるため、反応に伴う2種の基質間の濃度比の対数を時間に対してプロットし、その傾きから基質間相対反応速度定数を求めた。ベンゼンに対する相対反応速度をTable 1に示す。硫酸溶媒中硝酸によるニトロ化の場合の相対

反応速度定数の比が、 $C_6H_5CH_3 : C_6H_6 : C_6H_5Br : C_6H_5Cl : C_6H_5NO_2 = 25 : 1 : 0.064 : 0.060 : 5.8 \times 10^{-6}$ であるので、 $NO_2$ によるニトロ化のほうが基質間選択性が小さいといえる。

$NO_2$ によるニトロ化の場合の相対反応速度定数とイオン化ポテンシャルとの関係をFig. 1に示す。イオン化ポテンシャルは半経験的分子軌道法プログラムパッケージMOPAC<sup>7)</sup>を使い、MNDO法<sup>8)</sup>で算出した値を用いた。Fig. 1よりイオン化ポテンシャルが小さいほど反応性が高いことがわかる。イオン化ポテンシャルの大小はその化合物の電子供与性の目安となる。したがって、 $NO_2$ による芳香族ニトロ化反応は親電子的であることが示唆される。

### 3.2 生成物分布

各基質の $NO_2$ によるニトロ化反応生成物の分析結果を、硫酸中での硝酸によるニトロ化反応における異性体分布の文献値とともにTable 2に示す。両者の値にはそれほど大きな相違は見られなかった。ニトロベンゼンについては、用いた条件下においてはニトロ化反応生成物が検出されず、ほとんどニトロ化反応は起こらないものと思われる。しかし、ベンゼンのニトロ化ではニトロベンゼンの他に、反応時間6時間で20%程度のジニトロベンゼンの生成が認められた。またベンゼン以外の基質については、ジニトロ化物の生成はほとんど見られなかった。したがってベンゼンについては反応機構が $NO_2^+$ による攻撃の場合と異なっている可能性もある。そして $NO_2$ がベンゼン環に付加した中間体の安定性や $N_2O_4$ の攻撃の可能性などの議論が必要であると考えられる。

ここで用いた条件下ではイブソ置換による生成物は検出されなかった。さらにトルエンやアニソールにお

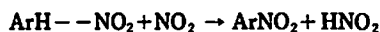
Table 2 Isomer distributions of mono-substituted benzene- $NO_2$  reaction

isomer ratio	this work			reference <sup>9)</sup>		
	o-	m-	p-	o-	m-	p-
anisole	23	---	77	40	0	60
toluene	47	6	47	57	3	40
bromobenzene	31	---	69	43	1	56
chlorobenzene	32	3	65	35	1	64

reaction time:6hr

ける側鎖のメチル基からの $NO_2$ による水素引き抜きは、この条件下ではほとんど起こらないものと考えられる。

$NO_2$ がベンゼン環に付加した後、水素を引き抜く化学種は $NO_2$ であると考えられる。



この場合、亜硝酸が生成するが、これが反応に関与するかどうかは明確ではない。

### 3.3 Hammett プロット

生成物分布と基質間相対反応速度から部分速度因子(p. r. f.)を算出し、Hammettの置換基定数に対してプロットした。その結果、 $\sigma^+$ を用いたときにより相関が見られ、反応定数 $\rho = -1.7$ が得られた(Fig. 2)。 $NO_2^+$ によるニトロ化の $\rho$ 値は一般に $-6$ 程度である<sup>9)</sup>。したがって、 $NO_2$ によるニトロ化は、既に述べたように親電子的であるが、 $NO_2^+$ によるニトロ化に比べてその親電子性は、かなり弱いものといえる。 $NO_2$ は奇電子を持つので、ラジカル的性質も示す。したが

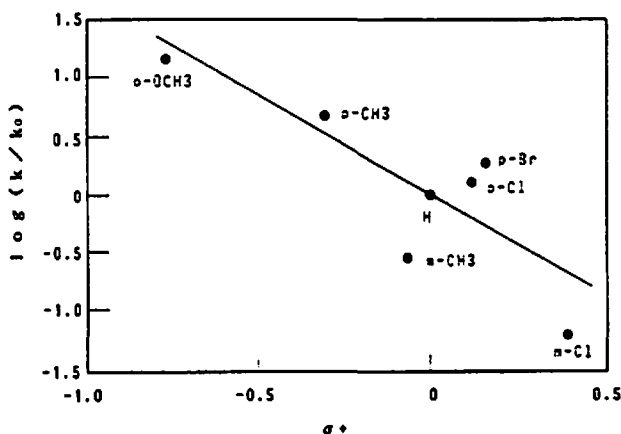
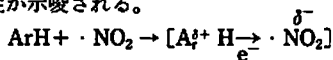


Fig. 2 Hammett plot for the nitration of mono-substituted benzene by  $NO_2/N_2O_4$

って、NO<sub>2</sub>によるニトロ化は電子移動過程を含むカチオンラジカルが関与する機構による反応である可能性が示唆される。



#### 4. まとめ

環境中でその発生が問題になっているニトロ多環芳香族化合物の生成機構を明らかにするため、モノ置換ベンゼンのNO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>系でのニトロ化反応を行い、相対反応速度定数の算出と生成物の検討を行った。その結果、NO<sub>2</sub>によるニトロ化反応はNO<sub>2</sub><sup>+</sup>によるニトロ化機構に比べて弱い親電子的傾向を示し、電子移動過程を含むカチオンラジカルが関与する機構で進行する可能性が示唆された。

#### 文 献

- 1) 加地浩成, 安全工学, 27, 373 (1988)
- 2) J. M. Bayona, K. E. Markides, M.L.Lee, Environ.Sci.Technol., 22, 1440 (1988)
- 3) J.G.Hoggett, R. B. Moodie, J. R. Penton, K. Schofield, "Nitration and Aromatic Reactivity" (1971) Cambridge University Press
- 4) 井本 稔, 「理論有機化学解説」, p. 203 (1978) 東京化学同人
- 5) C.L.Perrin, J.Am.Chem.Soc., 99, 5516 (1977)
- 6) W. A. Pryor, G. J. Gleicher, J. P. Cosgrove, D. F. Church, J. Org. Chem., 49, 5189 (1984)
- 7) J. J. P. Stewart, "MOPAC MANUAL (Third Edition) Second Version : A General Molecular Orbital Package" (1986)
- 8) M. J. S. Dewar, W. Thiel., J. Am. Chem. Soc., 99, 4899 (1977)

---

## A study on the reactivity of aromatic compounds with nitrogen dioxide

by Yoshiaki AKUTSU\*, Mikio SASAKI\*, Toshiaki SAITOH\*,  
Masamitsu TAMURA\* and Tadao YOSHIDA\*

In order to clarify the nitration mechanism with NO<sub>2</sub>, we have determined relative rate constants and isomer distributions from the nitration of mono-substituted benzenes. From the relationship between relative rate constants and ionization potential, and the Hammett's reaction constant  $\rho = -1.7$ , these reactions have suggested that aromatic nitration mechanism with NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> should be an electrophilic process involving a cation-radical produced by the electron-transfer process.

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