

分子軌道法の火薬化学への応用 (第2報)

ニトロ化速度の予測 (その1) CNDO/2 法および MINDO/3 法の Hammett 則への適用性

安藤隆之*, 新井充*, 藤原謙二*, 田村昌三*, 吉田忠雄*

親電子置換反応である芳香族ニトロ化反応の速度は, Hammett の経験式にしたがうことが知られている。このニトロ化反応が等エントロピー関係または等速関係 (活性化エントロピーと活性化エンタルピーとの直線関係) を満足すれば, 活性化自由エネルギーが活性化エネルギーと比例関係となる。したがって, 活性化自由エネルギーに相当する値を分子軌道法によって算出することにより, そのニトロ化反応性が予測できるものと考えられる。

この予測の第1段階としてモノ置換ベンゼンについて CNDO/2 法および MINDO/3 法の Hammett 則への適用性を検討した。

この結果, 活性化自由エネルギーに相当するプロトン局在化エネルギーと親電子置換反応の置換基定数 σ^+ との間に良好な直線関係を得た。また, ニトロ化部分速度比とプロトン局在化エネルギーとの間にも良好な直線関係が得られた。しかし, 置換基が, $-\text{CN}$, $-\text{Cl}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COCH}_3$ のものは, このような良好な直線関係を示さず, CNDO/2法および MINDO/3法での計算に適さないものと考えられる。

1. はじめに

ニトロ化反応は化合火薬類合成の重要な単位反応である¹⁾。TNT, Tetryl, ピクリン酸, ニトログリセリン, ニトログリコール, PETN, ニトロセルロース, RDX, HMX 等の製造に当ってはニトロ化反応の機構は詳しく研究され, 理論有機化学の進歩に寄与してきた。それらの研究の中で, ニトロ化速度を測定し, その速度におよぼす種々の因子の影響を調べて反応機構を論ずる速度論的研究も多数行われてきた²⁾³⁾⁴⁾。

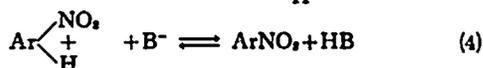
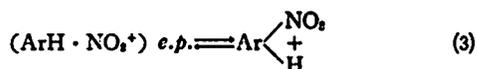
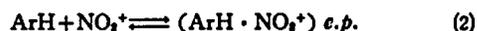
ニトロ化合物の合成や製造という実用的な立場からもニトロ化反応の速度に関する知識は重要である。反応性の非常に高い芳香族基質からジニトロ化合物の副生なしにモノニトロ化合物を得ることは困難であり, また, 高反応性基質の場合には副反応も起り易い。一方, 反応性の極端に低い基質を直接ニトロ化することも困難である。したがって, 基質のニトロ化に対する反応性の知識はニトロ化の可能性を知り, ニトロ化の反応条件を設定する上で重要である。

当報告では, 基質のニトロ化に対する反応性の予測

に分子軌道法を適用する第1の段階として, Hammett 則に CNDO/2 法および MINDO/3 法を適用した結果を述べる。

2. ニトロ化速度の直線自由エネルギー関係

硫酸混酸による芳香族ニトロ化反応は親電子置換反応で次の機構で進行するものとされている。



(1)のニトロニウムイオン (NO_2^+) 生成反応は硫酸混酸中では十分に速く平衡状態にあるといわれる。反応性の非常に大きい基質のニトロ化では(2)の過程が律速段階となり, 遭遇律速 (encounter control) と呼ばれる⁵⁾。反応性がベンゼンより小さい基質のニトロ化では反応(3)が律速になるとされている。

一置換ベンゼンの親電子置換反応の速度は Brown—岡本の親電子反応置換基定数 (σ^+) を用いた Hammett 則にしたがうことが知られている⁶⁾⁷⁾。

$$\log (k/k_0) = \sigma^+ \rho \quad (5)$$

昭和54年8月16日 受理

*東京大学工学部反応化学科

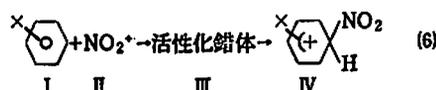
〒113 東京都文京区本郷7-3-1

TEL 03-812-2111 内線 7293

ここに、 k は一置換ベンゼンの meta 位または para 位の一位置の反応速度定数、 k_0 はベンゼンの一位置の反応速度定数、 ρ は反応定数である。

ニトロ化の場合には、モノアルキルベンゼンおよびモノハロベンゼンの有機溶媒中⁹⁾ および硫酸中¹⁰⁾での反応に関して(5)式の関係が成立することが知られている。しかし、アニソールやフェノールのような高反応性基質の速度は頭打ちとなることが示され、遅遅律速によるものとされている。ニトロベンゼンやメチルフェニルスルホンの硫酸中での見かけのニトロ化速度はアルキルベンゼンやハロベンゼンのニトロ化で得られる(5)式の関係からかなりシフトすることが示された。これはニトロベンゼン等が硫酸中では複数の水素結合をして、反応性が低下するためであるとされた。また、ニトロベンゼン等については、水素結合等の起こらない有機溶媒中でニトロウム塩を用いてニトロ化した場合には、その速度は Hammett 則にしたがうことが示されている⁹⁾。

一置換ベンゼンのニトロ化の律速段階は(6)式のように示される。ここで、活性化エネルギー (E) が反応中間体 (σ -錯体 (IV)) に至る反応熱 ΔH_r に狭い ΔH_r 範囲では比例することは BEP 原理として知られている¹⁰⁾。



また、多くの反応について、活性化エントロピー (ΔS^\ddagger) と活性化エンタルピー (ΔH^\ddagger) との直線関係 (isokinetic relationship) が知られ、活性化自由エネルギーは活性化エネルギーに比例する場合が多い¹¹⁾。以上から次の関係式が得られる。

$$\log(k/k_0) = b(\Delta H_r - \Delta H_{r_0}) \quad (7)$$

$$\text{または、} \sigma^\ddagger = \frac{b}{\rho}(\Delta H_r - \Delta H_{r_0}) \quad (8)$$

但し、 b は比例定数

分子軌道法を用いた反応性の計算は最初 π -電子系の単純ヒュッケル法、 ω -法、SCF 法を用いてかなりの成功をおさめている¹²⁾。 π -電子系の分子軌道法は炭素と水素のみから成る縮合環芳香族化合物の反応性の予測には容易に適用され、信頼性の高い結果を与えるが、ヘテロ原子や飽和炭化水素部を含む化合物に対しては高度の分子構造論の知識なしには正しい適用は困難である。

1965年、全原子価電子を考慮した SCF 分子軌道法である CNDO 法¹³⁾が開発されるにおよんで、多くの種類の芳香族化合物の反応性を理論的に考慮し、予測できる可能性がでてきた¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾。

3. 計算

反応性指数の計算はCNDO/2法¹³⁾およびMINDO/3法¹⁴⁾によって行った。用いた計算機プログラムは、量子化学プログラム交換会(QCPE)から入手したCNDO/2プログラム(QCPE(144))とMINDO/3プログラム(QCPE(279))であり、ともにCDC6600用のプログラムである。

基質の構造の多くは Pople の標準構造¹⁷⁾を用いた。プロトン付加の σ -錯体の構造は Issacs¹⁸⁾と同じものを用いた。その構造は Fig. 1 に示す。特にフェノールとアニソールに関しては酸素原子をはさむ結合角度について、構造最適化プログラム GEOMO (QCPE(290))を用いて求めた。なお、GEOMO は半経験的分子軌道法を用いて全エネルギーが最小となるように立体構造を決定するプログラムである。

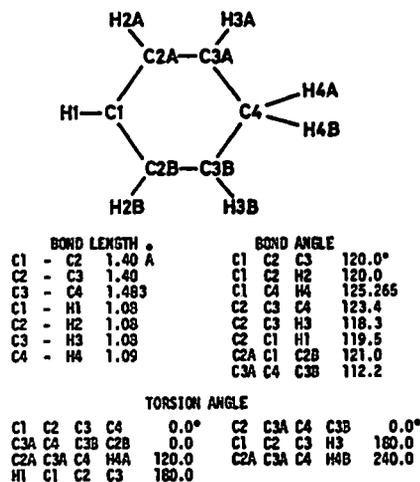
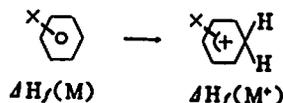


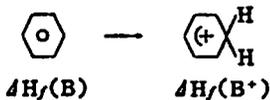
Fig. 1 Bond lengths, Bond angles and Torsion angles in sigma complex from Benzene

4. 結果

4.1 CNDO/2 法によるプロトン局在化エネルギーと σ^\ddagger との相関

Wheland¹⁹⁾は親電子置換反応の反応性指数として局在化エネルギーを提案した。これは π -電子系に対して適用されるものであったが、現在では π 電子と共に σ 電子を含む系に対しても局在化エネルギーという名前で反応性指数が用いられている¹⁴⁾。ここでは次の反応熱の計算値をプロトン局在化エネルギー (L.E.) として用い、 σ^\ddagger との相関には、ベンゼンを基準としたベンゼンからの局在化エネルギー ($\Delta L.E.$) を用いた。





$$\text{L.E.}(\text{M}) = \Delta H_f(\text{M}^+) - \Delta H_f(\text{M}) \quad (9)$$

$$\text{L.E.}(\text{B}) = \Delta H_f(\text{B}^+) - \Delta H_f(\text{B}) \quad (10)$$

$$\Delta \text{L.E.}(\text{M}) = \text{L.E.}(\text{M}) - \text{L.E.}(\text{B}) \quad (11)$$

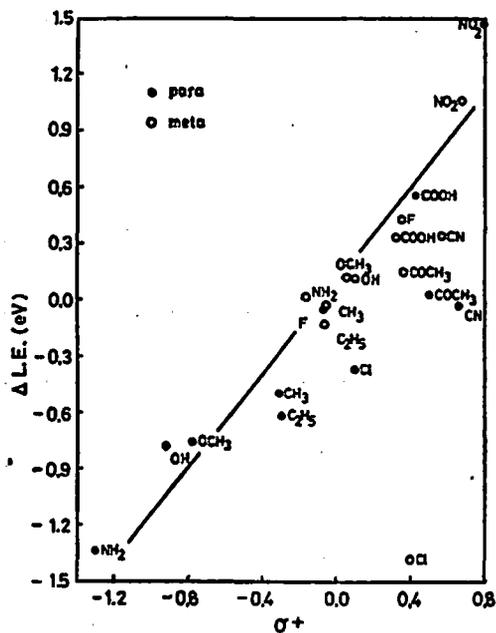


Fig. 2 Plot of CNDO/2 localization energies ($\Delta \text{L.E.}$) against σ^+ values

CNDO/2 法による局在化エネルギーの計算は既に何人かの研究者によって行われている⁽¹⁰⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。ここでは、MINDO/3 法との比較のために置換基の種類を増して再検討を行った。その結果は Fig. 2 に示す。

CNDO/2 法による $\Delta \text{L.E.}$ と σ^+ との間には良好な直線関係のあることが示されている。-CN、-COCH₃、および -Cl は直線からシフトしており、これらの置換基の効果を CNDO/2 法で計算することに問題のあることを暗示している。

4.2 MINDO/3 法によるプロトン局在化エネルギーと σ^+ との相関

MINDO/3 法によるプロトン局在化エネルギーの σ^+ に対するプロットを Fig. 3 に示す。傾向は CNDO/2 法の場合とはほぼ同様であるが、MINDO/3 法では -Cl のシフトの大きさが CNDO/2 法によるものに比較して小さい。

4.3 ニトロ化の部分速度化とプロトン局在化エネルギーとの相関

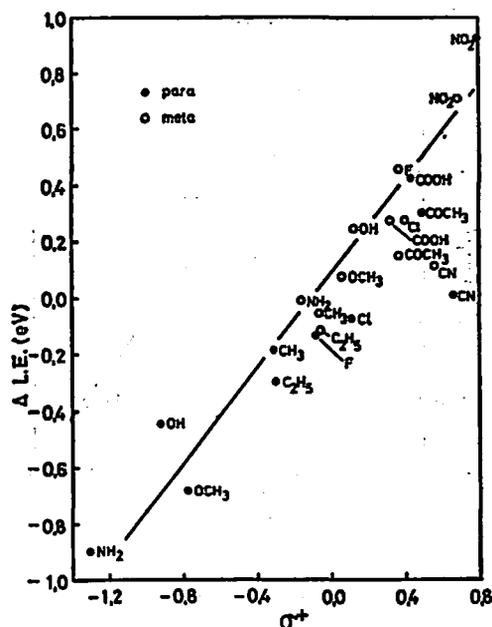


Fig. 3 Plot of MINDO/3 localization energies ($\Delta \text{L.E.}$) against σ^+ values

藤原ら⁽⁹⁾ によって整理された比較的信頼性の高い一置換ベンゼンのニトロ化の部分速度比と MINDO/3 法および CNDO/2 法によるプロトン局在化エネルギーとの相関を Fig. 4 および Fig. 5 に示す。ニトロ化速度について信頼できるデータは、トルエン、ベンゼン、ハロベンゼン、メチルフェニルスルホンおよびニトロベンゼンについてのものであり、CNDO/2 法および

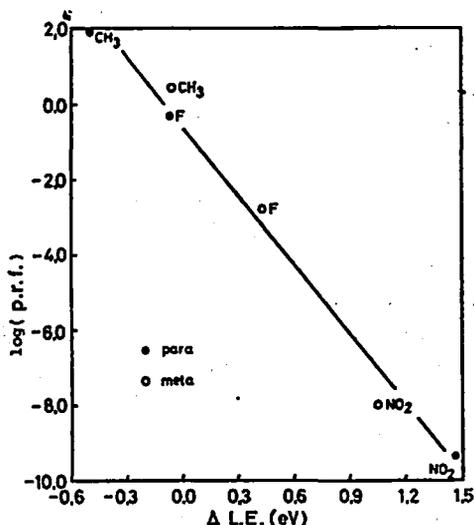


Fig. 4 Relation between CNDO/2 localization energies ($\Delta \text{L.E.}$) and partial rate factors for nitration

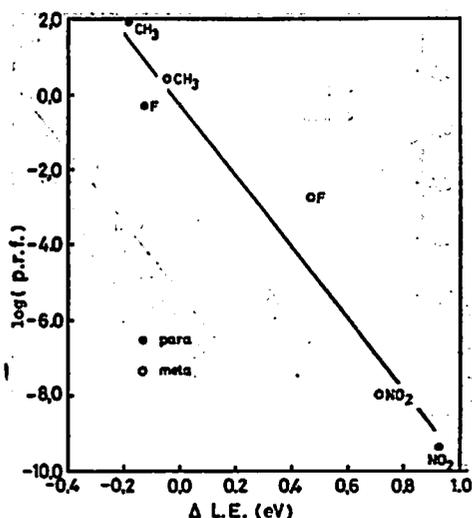


Fig. 5 Relation between MINDO/3 localization energies(Δ L.E.) and partial rate factors for nitration

MINDO/3法による計算で信頼性のあるものは、トルエン、フルオロベンゼンおよびニトロベンゼンについてのものである。Fig. 4, 5には、トルエン、フルオロベンゼンおよびニトロベンゼンのニトロ化速度についての比較のみを示した。MINDO/3法および CNDO/2法によるプロトン局在化エネルギーとニトロ化部分速度比との間に次のような関係式が得られた。

$$\log\{p. r. f. (MINDO/3)\} = -9.48 \times \Delta L.E. - 2.63 \times 10^{-1}$$

$$\log\{p. r. f. (CNDO/2)\} = -6.14 \times \Delta L.E. - 5.45 \times 10^{-1}$$

5. 結論

1. 全原子価電子を考慮した半経験的分子軌道法であるMINDO/3法およびCNDO/2法によるプロトン局在化エネルギーと親電子置換反応の置換基定数 σ^+ との相関関係を調べた結果、両者の間にはかなり良好な相関関係があることが明らかとなった。
2. しかし、 $-Cl$, $-CHO$, $-COCH_3$, $-CN$ 等の置換基の場合は良好な相関関係が得られず、CNDO法やMINDO法では正しい予測が困難である。
3. 信頼性の高いニトロ化の部分速度比とプロトン局在化エネルギーとの間に回帰式が得られた。

Reference

- 1) T. Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives", Pergamon Press, volume 1, Warszawa (1964)
- 2) C.K. Ingold, "Structure and Mechanism in

Organic Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca (1967)

- 3) P. B. D. de la Mar and J. H. Ridd, "Aromatic Substitution, Nitration and Halogenation", Butterworths, London (1959)
- 4) J. G. Hogget, R. B. Moodie, J. R. Penton and K. Schofield, "Nitration and Aromatic Reactivity", Cambridge Univ. Press, London (1971)
- 5) L. F. Albright and C. Hanson, Editors, "Industrial and Laboratory Nitrations", ACS Symp. Series 22, Amer. Chem. Soc., Washington D. C. (1976)
- 6) R. G. Coombes, R. B. Moodie and K. Schofield, J. Chem. Soc. (B), 1968, 800
- 7) H. C. Brown and Y. Okamoto, J. Amer. Chem. Soc., 80, 4979 (1959)
- 8) L. M. Stock and H. C. Brown, Adv. Phys. Org. Chem., 1, 35 (1963)
- 9) K. Fujiwara, T. Andoh, M. Tamura and T. Yoshida, Private Commu.
- 10) M. J. S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", McGraw-Hill, Inc. (1969)
- 11) J. E. Leffler, J. Org. Chem., 20, 1202 (1955)
- 12) A. Streitwieser, "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", Jhon Wiley, New York, p 307 (1961)
- 13) J. A. Pople, Santry and G. A. Segal, J. Chem. Phys., 43, S129 (1965)
- 14) B. C. Bingham, M. J. S. Dewar and D. H. La, J. Amer. Chem. Soc., 97, 1285 (1975)
- 15) N. S. Isaacs and D. Cvitas, Tetradron, 27, 4139 (1971)
- 16) G. W. Wheland, J. Amer. Chem. Soc., 64, 900 (1942)
- 17) G. R. Howe, J. Chem. Soc. (B), 1971, 984
- 18) A. Streitwieser, H. A. Hammond, R. H. Jagow, R. M. Williams, R. G. Jesaitis, C. J. Chang and R. Wolf, J. Amer. Chem. Soc., 92, 5141, 6259 (1970)
- 19) G. C. Levy, G. L. Nelson and J. D. Cargioli, Chem. Commun., 1971, 506
- 20) R. T. C. Brownlee and R. W. Taft, J. Amer. Chem. Soc., 90, 23, (1968), 92, 7007 (1970)
- 21) H. Fujimoto, S. Sugihara, S. Yamabe and K. Fukai, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 2565 (1971)

Some applications of M. O. theories to the chemistry of explosives (II)
The estimation of the rate of nitration (Part 1) The applicability
of CNDO/2 and MINDO/3 methods to the Hammett rule

by Takayuki ANDOH*, Mitsuru ARAI*, Kenji FUJIWARA*,
Masamitsu TAMURA* and Tadao YOSHIDA*

The aromatic nitration is one of the typical electrophilic substitutions and the rates obey the Hammett equation. If this reaction would be isoentropic or isokinetic, the activation free energy should be proportional to the activation energy. Therefore one would be able to estimate the reactivities of substrates because one could get the relative values of the activation free energy for the substrates by M. O. calculation.

As a first step of this estimation, the applicability of CNDO/2 and MINDO/3 methods to the Hammett rule has been studied for mono substituted benzenes.

As the result, it was shown that a good linear relationship between the localization energy as an activation free energy and Brown-Okamoto's σ^+ held, and that another good linear relationship between the localization energy and the partial rate factor for the aromatic nitration held.

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

新刊紹介

"The Analysis of Rocket Propellants"

Hugh E. Malon (Head of Chemistry and Atmospheric Measurements for San Bernardino and Riverside Counties, California Air Pollution Control Districts) 著, 1976年発行
出版社, Academic Press, A5版, 148頁

アメリカはロケット, ミサイル, 宇宙開発に関係して以来, 高エネルギー推進薬の研究開発のために多大の時間, 努力および資金を投入してきた。この開発段階で生じた問題やその対策の多くは報告書に記載されている。しかし, 液体推進薬の分析や品質管理に関連したものに関しては, 最近の分析法をと

り入れた受入規格を除くと十分な報告書として残されていない。そこで, ヒドラジン誘導体等の分析にたずさわっていた著者が当時の貴重な研究成果を記録に届めようという考えからこの本の出版を思いついたと思われる。

この本では液体推進薬の酸化剤, 燃料, 添加剤および不純物の定量分析法について主として化学分析を中心に紹介されており, また, サンプラーやサンプリング法, さらにフィールド分析法まで紹介されている。

推進薬の専門家のみならず, 一般の化学技術者にとっても参考になる本である。 (田村昌三)