

分子軌道法の火薬化学への応用 (第3報)

ニトロ化速度の予測 (その2) CNDO/2 電子密度による
溶媒和ニトロベンゼンの反応性の推定

新井 充*, 安藤隆之*, 藤原謙二*, 田村昌三*, 吉田忠雄*

硫硝酸中では、ニトロベンゼンが溶媒和の水素結合錯体を経てニトロ化されることを確認するために、ニトロベンゼンの水素結合錯体モデルを設定し、分子軌道法を用いてその反応性の予測計算を行った。

計算に用いたのは、半経験的分子軌道法 CNDO/2法である。また、反応性の予測には、プロトン局在化エネルギーを計算する方法、および置換トルエンのベンジル水素電子密度を計算する方法の2法を用いた。

計算結果は、ニトロベンゼンが硫硝酸中では、 $\text{NB} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NB} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{NB} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ のいずれかの水素結合錯体を経てニトロ化されている可能性の大きいことを示している。

1. はじめに

ニトロベンゼンを80.0~91.5%硫酸水溶液中硝酸でニトロ化すると、生成するジニトロベンゼンの異性体分布は、ニトロメタン中、ニトロニウムヘキサフルオロホスフェート($\text{NO}_2^+ \text{PF}_6^-$)でニトロ化した場合のそれと異なる。この理由として、ニトロベンゼンはニトロメタン中では遊離した状態で反応に関与するが、硫酸中ではある種の化学種と水素結合錯体をつくり、その中の1つが反応するためと考えられた¹⁾。さらに、硫酸水溶液中でのニトロベンゼンのニトロ化では、生成ジニトロベンゼンの異性体分布は硫酸濃度によっても変わらないことが示された²⁾。本報告では、分子軌道法を用いて硫酸中でのニトロベンゼンのニトロ化の活性基質を推定する試みについて述べる。

80~98%硫酸水溶液中には H_2SO_4 , HSO_4^- , H_3O^+ , H_5O_2^+ , SO_4^{2-} , H_2O , $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などの化学種が存在することが知られている³⁾。一方、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 系の凝固点曲線は、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1\sim 8$) が結晶状態で存在することを示し⁴⁾、さらに $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^{5)}$ および、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{6)}$ については、その結晶構造が測定されている。Maiorovら⁷⁾によれば硫酸水溶液中で HSO_4^- として観測された化学種の1部は、 $\text{HSO}_4^- \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ と

して存在するとされている。

また、ニトロベンゼンは $\text{H}_2\text{SO}_4^{8)}$ および $\text{H}_2\text{O}^{9)}$ と錯体をつくりことが知られている。ニトロベンゼンは、 H_2SO_4 や H_2O 分子以外の $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 系で存在する種々の化学種とも水素結合錯体をつくりことが考えられる。しかし、前述した化学種のどれがニトロベンゼンと水素結合錯体をつくり、生成した水素結合錯体がニトロ化に対してどの程度の反応性を持つかを実験のみから知ることは困難である。

ここでは、ニトロベンゼンと硫酸水溶液中に存在する化学種との水素結合錯体の反応性について知るために全原子価電子を考慮した SCF 分子軌道法を用いて反応性指数の計算を行い、硫酸水溶液中でのニトロベンゼンの反応性について考察した。

2. 分子軌道法による反応性指数

芳香族ニトロ化反応は典型的な芳香族親電子置換反応である。芳香族親電子置換反応の相対反応性の尺度として多くの分子軌道法を用いた反応性指数が提案されてきた¹⁰⁾。近年、全原子価電子を考慮した SCF 分子軌道法が開発され、これらを用いたいくつかの反応性指数が提案された。たとえば CNDO/2 法によるプロトン局在化エネルギーはモノ置換ベンゼン¹¹⁾、ポリメチルベンゼン¹²⁾、多環芳香族化合物¹³⁾の反応性に適用されてかなり良好な実験値との相関を与えた。また、MINDO/3法によるプロトン局在化エネルギーもモノ置換ベンゼンの親電子置換反応の反応性指数として同

昭和54年12月8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 7292

線に良い相関を与えることが示された¹⁴⁾。

分子軌道法を用いて計算された電子密度も反応性指数として使われてきた⁹⁾。全原子価電子 SCF-MO 法を用いたものでは、CNDO/2法による ArCH_3^+ の CH_3^+ 部分の電子密度が多環芳香族化合物のクロロメチル誘導体およびモノ置換ベンジルクロリドの加溶媒分解反応の反応性指数として検討された¹⁵⁾。芳香族親電子置換反応の反応性指数としてはプロトン局在化エネルギー (ΔLE) が最も理解し易く望ましいが、複雑な化合物に対しては適用できないという欠点がある。たとえば、ニトロベンゼンと硫酸との水素結合錯体 ($\text{NB} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) や硫酸-水合物との錯体 ($\text{NB} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) のような複雑な化学種に対しては、CNDO/2法による水素結合錯体の計算は可能であるが、プロトン化シグマ錯体の計算は取戻しない。したがって、上例のような化学種の ΔLE を CNDO/2法で計算することはできない。

このために、水素結合錯体の MO 計算のみから得られる反応性指数でニトロベンゼンと硫酸水溶液中に存在する化学種との水素結合錯体の親電子置換反応性を良好に記述できるものについて検討した。その結果、モノ置換トルエンのベンジル水素の電子密度が局在化エネルギーと良好な相関をもつことを見出した。この結果を Table 1 および Fig. 1 に示す。

3. 計算

計算法としては、このような研究に対して既に適用例のある¹³⁾⁻¹⁵⁾、CNDO/2法¹⁶⁾を用いた。

入力に必要な分子構造は、フリーな基質については Pople による標準構造を用い、プロトン化シグマ錯体のベンゼノニウムイオン部分については、Isaacs ら¹⁷⁾

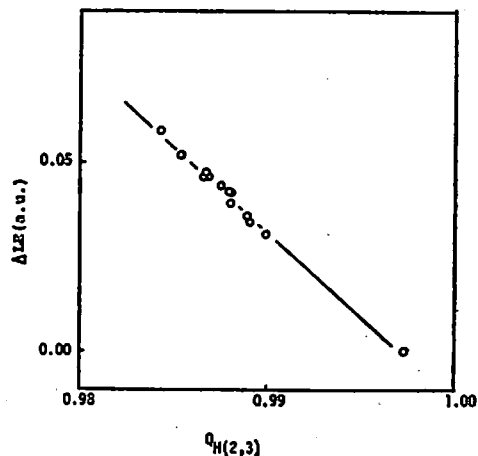


Fig. 1 Plots of ΔLE vs. $q_{\text{H}(2,3)}$

が使用したのと同じものを用いた。また、水素結合錯体の構造に関しては、まずニトロベンゼンと水素結合している化学種の構造を決定し、その後ニトロベンゼンとその化学種との距離をニトロ基面内で定めるという方法を採用した。すなわちニトロベンゼンと水素結合している化学種の構造は、水やフッ化水素等、実測値¹⁸⁾¹⁹⁾のあるものはそれをそのまま用い、実測値の無い硫酸分子や水分子を介した硫酸等に関しては、原子間距離についてのみ構造最適化プログラム GEOMO²⁰⁾を用いて CNDO/2法により最適化して決定した。このようにして構造の決定した化学種とニトロベンゼンとのニトロ基面内での距離について更に GEOMO により最適化して全体の構造を定めた。それぞれの水素結合錯体の構造を Fig. 2-1~Fig. 2-9, に示す。ただし、

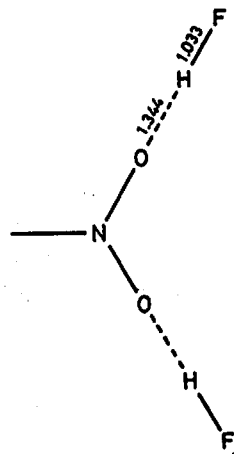


Fig. 2-1 NB-2HF
(length in angstroms, angle in degrees)

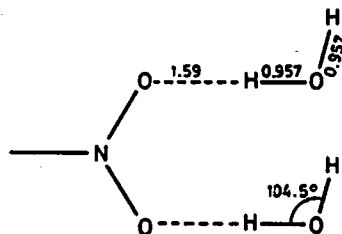


Fig. 2-2 NB-2H₂O
(length in angstroms, angle in degrees)

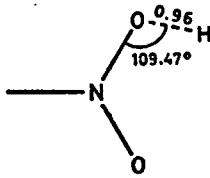


Fig. 2-3 NB-H⁺

(length in angstroms, angle in degrees)

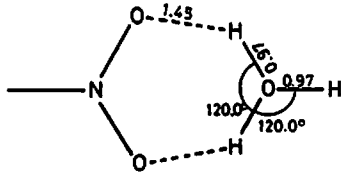


Fig. 2-4 NB-H₂O⁺

(length in angstroms, angle in degrees)

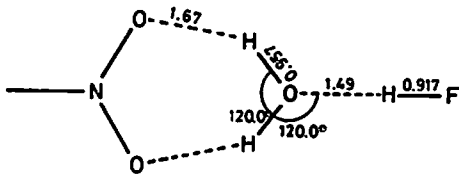


Fig. 2-5 NB-H₂O-HF

(length in angstroms, angle in degrees)

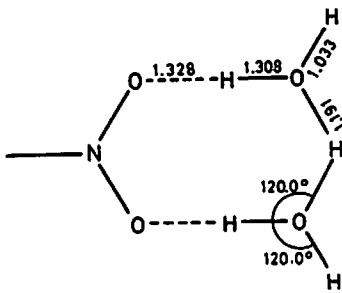


Fig. 2-6 NB-H₂O₂⁺

(length in angstroms, angle in degrees)

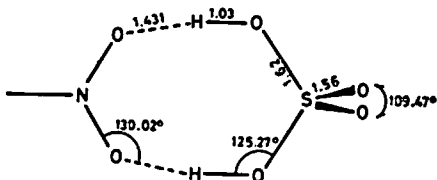


Fig. 2-7 NB-H₂SO₄

(length in angstroms, angle in degrees)

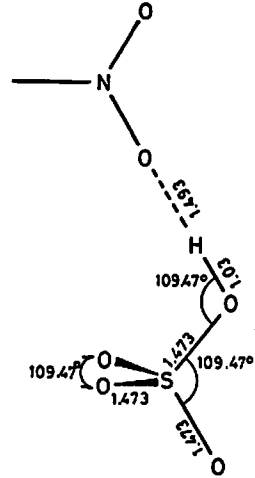


Fig. 2-8 NB-HSO₄⁻

(length in angstroms, angle in degrees)

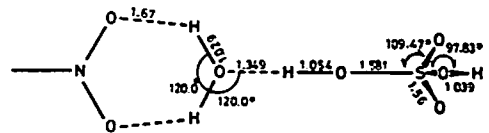


Fig. 2-9 NB-H₂O-H₂SO₄

(length in angstroms, angle in degrees)

水およびフッ化水素がニトロベンゼンに1分子のみ配位したものは、2分子配位したものと重複するので省略した。また図に示した構造では、ニトロベンゼンのベンゼン環部分は省略した。プロトン化シグマ錯体におけるベンゼノニウムイオンと各化学種との距離は、もとの状態と同じ値を用いた。

4. 部分速度比の推定

ニトロベンゼンの水素結合錯体のニトロ化の部分速度比(f)はつぎのように推定した。まず、遊離ニトロベンゼンの m -位の部分速度比として、ニトロメタン中 $\text{NO}_2^+\text{PF}_6^-$ によるニトロベンゼンのニトロ化の実測された m -位の部分速度比 ($\log f = -5.73^{11}$) を用い、これと対応する $\Delta LE = 0.03119$ を用いて、(1)式で示される関係式を導いた。

$$\log f = \frac{-5.73}{0.03119} \times \Delta LE = -183.7 \times \Delta LE \quad (1)$$

さらに Fig. 1 から最小二乗法を用いて ΔLE と $\Delta Q_{\text{H}(\sigma, \pi)}$ との関係(2)式を得た。

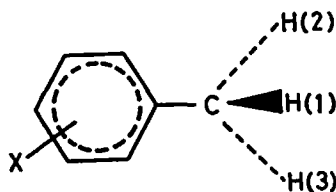
$$\Delta LE = -4.46 \times \Delta Q_{\text{H}(\sigma, \pi)} - 0.000191 \quad (2)$$

$$r = -0.994, \quad n = 13$$

(1)および(2)式から、 $\Delta Q_{\text{H}(\sigma, \pi)}$ を用いて $\log f$ を推定す

Table 1 Localization energies (ΔLE) and electron densities on protons ($Q_{H(\alpha, \beta)}$) for hydrogen-bonded nitrobenzenes.

Complex	ΔLE (a.u.)	$Q_{H(\alpha, \beta)}$ (R) *	$\Delta Q_{H(\alpha, \beta)}$ **	log f	
				(A)	(B) ***
Benzene	0	0.9973(0.0000)		0	0
m-NB	0.03119	0.9899(0.0000)	-0.0074	-5.73	-6.03
P-NB	0.03417	0.9890(0.0000)	-0.0083	-6.29	-6.76
m-NB·H ₂ O	0.03593	0.9889(0.0011)	-0.0084	-6.61	-6.84
P-NB·H ₂ O	0.03962	0.9990(0.0001)	-0.0093	-7.29	-7.58
m-NB·2H ₂ O	0.04397	0.9875(0.0002)	-0.0098	-8.09	-7.99
P-NB·2H ₂ O	0.04849	0.9867(0.0008)	-0.0106	-8.91	-8.65
m-NB·HSO ₄ ⁻	—	0.9976(0.0015)	+0.0003	—	+0.28
P-NB·HSO ₄ ⁻	—	0.9955(0.0053)	-0.0019	—	-1.44
m-NB·HF	0.04216	0.9879(0.0004)	-0.0094	-7.75	-7.66
P-NB·HF	0.04664	0.9866(0.0004)	-0.0107	-8.57	-8.73
m-NB·2HF	0.05209	0.9854(0.0014)	-0.0119	-9.57	-9.71
P-NB·2HF	0.05860	0.9843(0.0000)	-0.0131	-10.70	-10.61
m-NB·H ₂ O·HF	0.04240	0.9880(0.0007)	-0.0093	-7.79	-7.58
P-NB·H ₂ O·HF	0.04685	0.9868(0.0000)	-0.0105	-9.61	-8.56
m-NB·H ₂ SO ₄	—	0.9849(0.0001)	-0.0124	—	-10.12
P-NB·H ₂ SO ₄	—	0.9833(0.0000)	-0.0140	—	-11.43
m-NB·H ₂ O·H ₂ SO ₄	—	0.9863(0.0002)	-0.0110	—	-8.97
P-NB·H ₂ O·H ₂ SO ₄	—	0.9849(0.0000)	-0.0124	—	-10.12
m-NB·H ⁺	0.19014	0.9693(0.0186)	-0.0280	-34.93	-22.90
P-NB·H ⁺	0.20244	0.9655(0.0003)	-0.0318	-37.19	-26.01
m-NB·H ₃ O ⁺	0.15880	0.9752(0.0063)	-0.0221	-29.17	-18.06
P-NB·H ₃ O ⁺	0.17050	0.9712(0.0000)	-0.0261	-31.32	-21.34
m-NB·H ₃ O ₂ ⁺	0.15199	0.9762(0.0063)	-0.0211	-27.92	-17.25
P-NB·H ₃ O ₂ ⁺	0.16279	0.9723(0.0000)	-0.0250	-29.90	-20.44



$$* Q_{H(\alpha, \beta)} = (Q_{H(\alpha)} + Q_{H(\beta)}) / 2$$

$$R = Q_{H(\alpha)} - Q_{H(\beta)}$$

$$** \Delta Q_{H(\alpha, \beta)} = Q_{H(\alpha, \beta)} - Q_{H(\alpha, \beta)} \text{ (Benzene)}$$

*** (A) ; calculated by the eq. (1)

(B) ; calculated by the eq. (3)

る(3)式を得た。

$$\log f = 819 \times \Delta Q_{H(\alpha, \beta)} + 0.035 \quad (3)$$

(1) および (3) 式を用いて計算した log f の推定値を、

Table 1 に併記した。

5. 考 察

5.1 反応性指数としてのベンジル水素電子密度

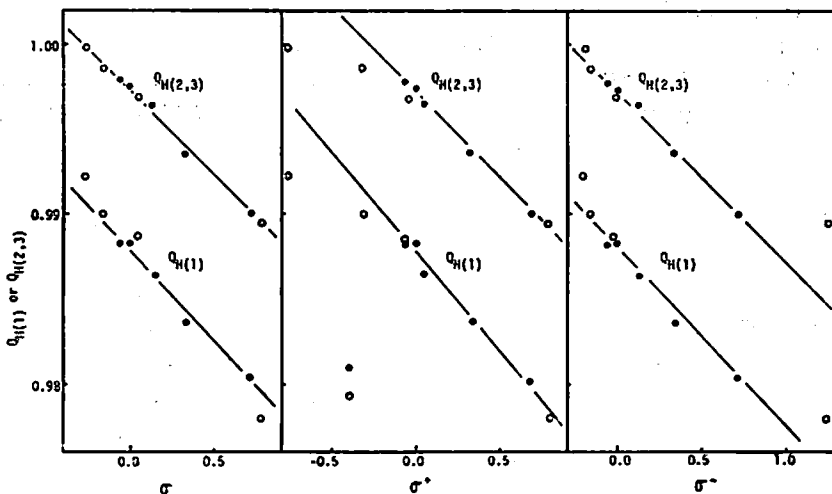


Fig. 3 Plots of $Q_{H(1)}$ and $Q_{H(2,3)}$ vs. σ , σ^+ and σ^-

Table 2 Correlation of electron density on benzyl protons with substituent constants

Substituent Substituent constant	o, p-directing						m-directing					
	σ_m	σ_p	σ_m^+	σ_p^+	σ_m^-	σ_p^-	σ_m	σ_p	σ_m^+	σ_p^+	σ_m^-	σ_p^-
$Q_{H(1)}$	○	×	○	×	○	×	○	×	○	×	○	×
$Q_{H(2,3)}$	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	×

ニトロベンゼンと中性化学種との水素結合錯体については ΔLE と $Q_{H(2,3)}$ との間に、良好な直線関係のあることが示された (Fig.1参照)。しかし、 $NB \cdot H^+$ 、 $NB \cdot H_3O^+$ 、 $NB \cdot H_2O_2^+$ のような荷電錯体については上のような良好な直線関係は得られなかった (Table 1参照)。したがって、ベンジル水素の電子密度は荷電水素結合錯体の反応性の推定には不適当と思われる。

ベンジル水素は3こあり、筆者らの用いた配置では $Q_{H(1)}$ および $Q_{H(2)}$ はほぼ同じ値を持ち、 $Q_{H(3)}$ は異なる。 $Q_{H(2,3)}$ や $Q_{H(1)}$ の適用に当っては Fig. 3 および Table 2 を参照する必要がある。Fig. 3 には3種の Hammett 置換基定数 σ , σ^+ および σ^- に対する $Q_{H(1)}$ および $Q_{H(2,3)}$ のプロットを示した。一番良い相関を示すのは $Q_{H(2,3)}$ と σ との相関である。H(2), H(3) はベンゼン環 π 軌道との超共役の影響が少なく σ との相関が良いものと思われる。また、meta 位に限ればすべての組合せで比較的良好な相関がある。これは meta 位については σ , σ^+ および σ^- が殆んど差異の無いことに起因している。para 位の $Q_{H(1)}$ は σ , σ^+ , σ^- のいずれとも良い相関は得られない。 σ^+ や σ^- は置換基と反応位置との間に強い共役がある場合に用いられるが、ベンゼン環の π 軌道と C-H(1) 軌道の超共役はそれ程強くないことを示している。 $Q_{H(1)}$ のもう1つの特徴は σ^+ や σ^- が適合する場合と異なり、 π 電子供与性置

換基の場合も π 電子吸引性置換基の場合も共に共役の影響が現れることである。湯川一都野式を適用すれば次のように表される。

$$Q_{H(1)} = \rho\sigma + \rho'(\sigma^+ - \sigma) + \rho''(\sigma^- - \sigma)$$

Table 2 には $Q_{H(1)}$ および $Q_{H(2,3)}$ と相関の良い置換基定数 (○) とそうでないもの (×) を示した。芳香族ニトロ化反応は σ^+ と良好な相関をもつが、ここで問題としたニトロベンゼン誘導体は meta 配向性なので $Q_{H(2,3)}$ と σ^+ とが良好な相関を持つことになる。

もう1つ留意すべき点は CNDO/2 法や MINDO/3 法では良好な相関の得られない置換基のある事である。この点では、局在化エネルギー法でも同様であり、CNDO 法、MINDO 法の共通の問題と思われる。筆者らの経験の範囲では CHO, COMe, COOH, CN, Cl などがそれらの例である。

5.2 硫酸水溶液中でのニトロベンゼンのニトロ化の活性基質

すでに述べたように80~98%硫酸水溶液中にはいくつかの化学種の存在が知られている。それらの濃度は Cox^{21} によれば、80%硫酸水溶液中で $HSO_4^- \rightarrow H_3O^+ > H_2O_2^+ > H_2SO_4 > SO_4^{2-} \rightarrow H_2O$ の順であり、98%硫酸水溶液中では $H_2SO_4 > HSO_4^- = H_3O^+ > H_2O > H_2SO_4^+$ の順である。この他に $H_2O \cdot H_2SO_4$ の存在が示唆されている。

ニトロベンゼンは上記の化学種のいずれとも水素結合錯体をつくる可能性をもっている。それらの錯体がニトロ化反応に関与するかどうかは錯体の濃度と反応性に依存する。ここでは先ず反応性について考察する。

局在化エネルギー法で推定した $\text{NB}\cdot\text{H}^+$, $\text{NB}\cdot\text{H}_2\text{O}^+$ および $\text{NB}\cdot\text{H}_2\text{O}_2^+$ の反応性は他の錯体の反応性に比べて極端に低い。したがって上の3つの錯体はニトロ化反応に関与し得ないものと思われる。類似の考察から $\text{NB}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4^+$ も反応に関与しないと見えよう。これに対して $\text{NB}\cdot\text{HSO}_4^-$ の電子密度法による反応性はニトロベンゼンのそれよりかなり高い。もし、この錯体がかかり存在すれば反応にあずかる可能性がある。しかし、 $\text{NB}\cdot\text{HSO}_4^-$ の存在は次の2つの事実によって否定される。水に硫酸を加えていくと HSO_4^- の濃度は増加する。 $\text{NB}\cdot\text{HSO}_4^-$ が生成するとすれば、硫酸濃度の増加と共に $\text{NB}\cdot\text{HSO}_4^-$ も増えなければならない。 $\text{NB}\cdot\text{HSO}_4^-$ が増せば NB の溶解度は増すはずであるが、実際には僅かに減少する⁹⁾。また、安藤の CNDO/S 計算¹⁰⁾によれば $\text{NB}\cdot\text{HSO}_4^-$ の極大吸収波長は NB や $\text{NB}\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1\sim 2$) に比べて短波長側にある。もし、ニトロベンゼン水溶液に対する硫酸の添加によって $\text{NB}\cdot\text{HSO}_4^-$ ができれば紫外吸収はブルーシフトするはずであるが、事実はその逆である⁹⁾。

残された $\text{NB}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{NB}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ および $\text{NB}\cdot\text{H}_2\text{O}$ については、電子密度法による反応性の順序は $\text{NB}\cdot\text{H}_2\text{O} > \text{NB}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{NB}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ の順である。一方、濃度の順序は錯体生成の平衡定数がわからないので明確にすることはできない。実験的な事実は硫酸水溶液中でのニトロベンゼンのニトロ化では配向性は酸濃度が80%から98%に変化しても変わらないことを示している。上に残った3種の錯体の濃度は硫酸濃度が変化すれば当然大きく変化する。3種の錯体のニトロ化の配向性が等しければ種の錯体がすべて反応に関与している可能性がある。しかしながら電子密度法は異性体分布を正確に予測できる程の信頼性はない。筆者らは活性基質は、 $\text{NB}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ であろうと予想したが確認するには至っていない。

謝辞：本研究の一部は火薬技術奨励会の援助によった。ここに謝意を表します。

文 献

1) K. Fujiwara, Mastral Thesis, Faculty of Eng., Tokyo Univ. (1976).

2) R. A. Cox, J. Amer. Chem. Soc., **96**, 1059 (1974).
 3) W. F. Gianque, E. W. Hornung, J. E. Kunzler & T. R. Rubin, *ibid.*, **82**, 62 (1960).
 4) I. Taesler & I. Olovsson, Acta Cryst., **B24**, 299 (1968).
 5) I. Taesler & I. Olovsson, J. Chem. Phys., **51**, 4213 (1969).
 6) V. D. Maiorov & N. B. Librovich, Zh. Fiz. Khim., **47**, 1752 (1973).
 7) I. Masson, J. Chem. Soc., **1931**, 3200.
 8) A. V. Karyakin & G. A. Muradova, Zh. Fiz. Khim., **45**, 1054 (1971).
 9) A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", Jhon Wiley, New York, 1961.
 10) M. J. S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", McGraw-Hill, New York, 1969.
 11) G. R. Howe, J. Chem. Soc. (B), **1971**, 984.
 12) N. S. Isaacs & D. Cvitas, Tetrahedron, **27**, 4139 (1971).
 13) A. Streitwieser, Jr., P. C. Mowery, R. G. Jesaitis & A. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., **92**, 6529 (1970).
 14) T. Andoh, M. Arai, K. Fujiwara, M. Tamura & T. Yoshida, Kogyokayaku, **41**, 13 (1980)
 15) A. Streitwieser, Jr., H. A. Hammond, R. H. Jaggow, R. M. Williams, R. G. Jesaitis, C. J. Chang & R. Wolf, J. Amer. Chem. Soc., **92**, 5141 (1970).
 16) J. A. Pople, D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, New York, 1970.
 17) G. A. Knipers, D. F. Smith & N. Nielsen, J. Chem. Phys., **25**, 275 (1956).
 18) G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure III, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules", Van Nostrand, New York, 1966.
 19) D. Rinaldi, QCPE 290 (1975).
 20) T. Andoh, unpublished data.

Some Applications of M. O. Theories to the Chemistry of Explosives (III)
The Estimation of the Rate of Nitration (part 2)
An Estimation of Reactivities of Some Hydrogen
-Bonded Nitrobenzenes by the CNDO/2 Method

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

The reactivities of some hydrogen-bonded nitrobenzene models have been estimated by M. O. calculation, in order to confirm that nitrobenzene undergoes nitration through hydrogen-bonded complex formed in aqueous sulfuric acid.

In this work, the CNDO/2 method, one of the semi-empirical M. O. methods, was used. And the reactivities were estimated by both calculations of protonated localization energies of hydrogen-bonded nitrobenzenes and electron densities of benzyl hydrogens of substituted toluenes.

These results suggested that nitrobenzene should undergo nitration through hydrogen-bonded complex, ($\text{NB} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NB} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ or $\text{NB} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$), in the acid.

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