

NO₂による芳香族ニトロ化反応機構

佐々木幹雄*, 阿久津好明*, 新井 充*, 田村昌三*

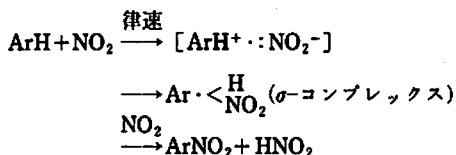
環境大気中での芳香族ニトロ化合物の生成過程を明らかにするとともに、NO₂による芳香族化合物のニトロ化反応機構に関する基礎的知見を得るため、NO₂によるベンゼン及びトルエンの液相ニトロ化反応についてジニトロ化物の生成挙動及びその反応中間体の生成熱及び電子密度計算を行なった。

その結果、NO₂によるニトロ化反応の中間体であるσ-コンプレックスは・NO₂による水素引き抜き反応の他に・NO₂の付加をうけ、亜硝酸が脱離してモノニトロ化物を生成する可能性が示された。また、ベンゼンのニトロ化反応の場合には、この中間体はさらに2分子の・NO₂の付加および2分子の亜硝酸の脱離を経由してジニトロ化物を生成する可能性が示された。

1. はじめに

環境大気中でディーゼル車等から排出される多環芳香族化合物とNO₂とが反応し、発ガン性や突然変異性をもったニトロ多環芳香族化合物を生成し、生体に有害な影響を及ぼすことが最近問題になっている¹⁾²⁾³⁾。従って、その生成機構を明らかにすることは、その生成を抑制する上で有用といえる。

著者らは⁴⁾、NO₂による芳香族ニトロ化反応におよぼす溶媒効果について検討した結果、この反応は溶媒の極性に強く依存し、四塩化炭素やジクロロメタンのような極性の小さい溶媒中では芳香族化合物(ArH)から・NO₂への一電子移動によって生じるカチオンラジカルの関与する機構で進行する可能性を示唆した。



スキーム 1

しかし、ベンゼンのニトロ化反応ではニトロベンゼンの他にジニトロベンゼンの生成がみられたこと、また、同じ条件においてニトロベンゼンのニトロ化反応からはジニトロベンゼンの生成はみられなかったことから、ベンゼンのNO₂によるニトロ化反応では中間

体であるσ-コンプレックスに・NO₂が更に付加する可能性が示唆された⁵⁾。

一方、1989年Pryorらは⁶⁾、四塩化炭素中でナフタレンのニトロ化反応について検討し、ジニトロ化物の生成について・NO₂の多段階付加の機構を提案した。(スキーム2)

そこで本研究ではNO₂による芳香族ニトロ化反応機構を明らかにするため、ベンゼン及びトルエンのNO₂によるニトロ化反応をジクロロメタン溶媒中で行ない、ジニトロ化反応の生成物分布を調べた。また、反応機構解明の一助とするため、ベンゼン及びトルエンのニトロ化反応中間体の生成熱及び電子密度の計算を、分子軌道法を用いて行ない、反応機構について考察した。

2. 実験方法

2.1 試料

ベンゼン、トルエン及びジクロロメタンは和光純薬工業製の特級試薬を用いた。また、N₂O₄*は高千穂化学工業製の特級試薬を用いた。

2.2 実験

15°Cの恒温水槽中にいれたコンデンサーを備えた100 ml フラスコ内に、基質 2 ml 及びN₂O₄ 10 ml をジクロロメタン 15 ml とともに入れ、攪拌下で6時間反応を行なった。生成物分析はガスクロマトグラフ(島津製作所製GC-6A型)を用いて行なった。

分析条件は以下の通りである。

検出器: FID

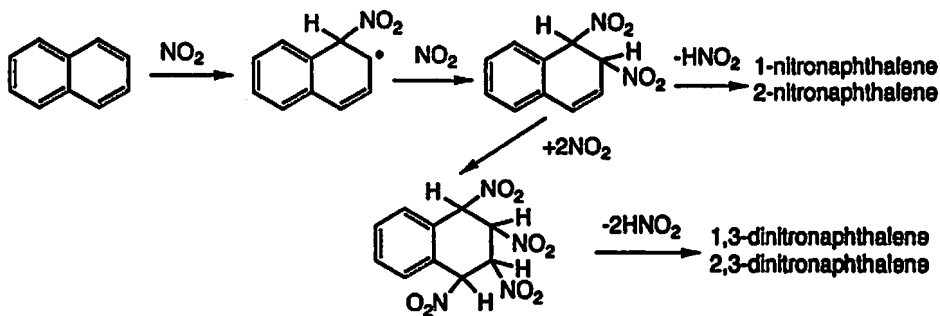
*N₂O₄はNO₂とN₂O₄の平衡混合物で、15°Cでは平衡はほとんどN₂O₄側に偏っている。

1992年3月3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 03-3812-2111 内線 7293



スキーム 2

キャリアーガス：N₂, 40ml/min

カラム：ステンレスカラム 3mmφ×2.5m

充填型：シリコン OV 101 5wt%

担体：ユニポート HP 60/80 mesh

注入口温度：210℃

カラム温度：140～170℃

3. 実験結果と考察

NO₂によるベンゼンのニトロ化反応からのジニトロ生成物の分布を、硫酸硝酸によるニトロベンゼンのニトロ化反応からのジニトロ生成物の分布⁷⁾とともに Table 1 に示す。NO₂によるニトロ化反応の場合は、

Table 1 Isomer distribution in the dinitration of benzene with NO₂ in dichloromethane

Isomer distribution	this work (mol%)	ref. ⁷⁾ (mol%)
o-Dinitrobenzene	75	7
m-Dinitrobenzene	25	88
p-Dinitrobenzene	0	5

ニトロベンゼンからジニトロベンゼンは生成しない上に、生成物分布も硫酸硝酸によるものと全く異なっている。このことは、NO₂によるニトロ化の場合のジニトロベンゼンは、ベンゼンから、ニトロベンゼンを経由して生成するのではなく、新たな機構で生成する可能性を示している。その一つの可能性として、ベンゼンに・NO₂が親電子付加して生成した中間体であるσ-コンプレックスにさらに・NO₂が攻撃して直接ジニトロベンゼンを生成する機構が考えられる。

一方、トルエンのNO₂によるニトロ化反応ではジニトロ化物は極微量しか生成しなかった。

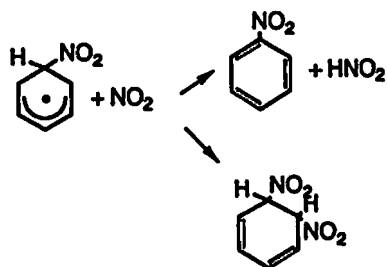
4. 分子軌道法による計算結果と考察

NO₂によるベンゼン及びトルエンの異常なジニトロ化の挙動に関する知見を得るため、ベンゼン及びトルエンのNO₂によるニトロ化反応の中間体と考えら

れるσ-コンプレックスの生成熱及び電子密度を、半経験的分子軌道法MOPAC Ver. 5のPM 3法⁸⁾を用いて計算した。ニトロ基をベンゼン環上に付加位置の水素と対称に配置した初期構造を入力し、プログラム内蔵の方法で最適化した。計算は東京大学大型計算機センターHITAC M-682Hで行った。

4.1 σ-コンプレックスの生成熱と電子密度

ベンゼン及びトルエンのo-およびp-位に・NO₂が付加したσ-コンプレックス(1), (2)及び(3)についてPM 3計算を行った(Table 2)。ベンゼンのσ-コンプレックスについては、C2, C4, C6の炭素の電子密度が高く、それゆえこの中間体に・NO₂が攻撃するのは、H1の引き抜きかあるいはo-またはわずかにp-位へのラジカル付加であると考えられる。H1引き抜きからはニトロベンゼンが生成し、C2およびC6への・NO₂付加からは、化合物(4)および(5)が生成する(式1, (4)はtrans付加型, (5)はcis付加型)。



(1)

また、トルエンについては、最初の・NO₂付加段階は弱い親電子的傾向を示すと考えられる⁹⁾ので、o-置換体とp-置換体を計算した。その結果、o-置換体についてはC3, p-置換体についてはC3及びC5の電子密度が高い値を示した。従って、この中間体からは、・NO₂による水素引き抜きからの生成物であるo-及びp-ニトロベンゼン、o-置換体のC3への・NO₂付加による生成物である化合物(6)、p-置換体のC3及びC5への・NO₂付加による生成物である化合物(7)を生

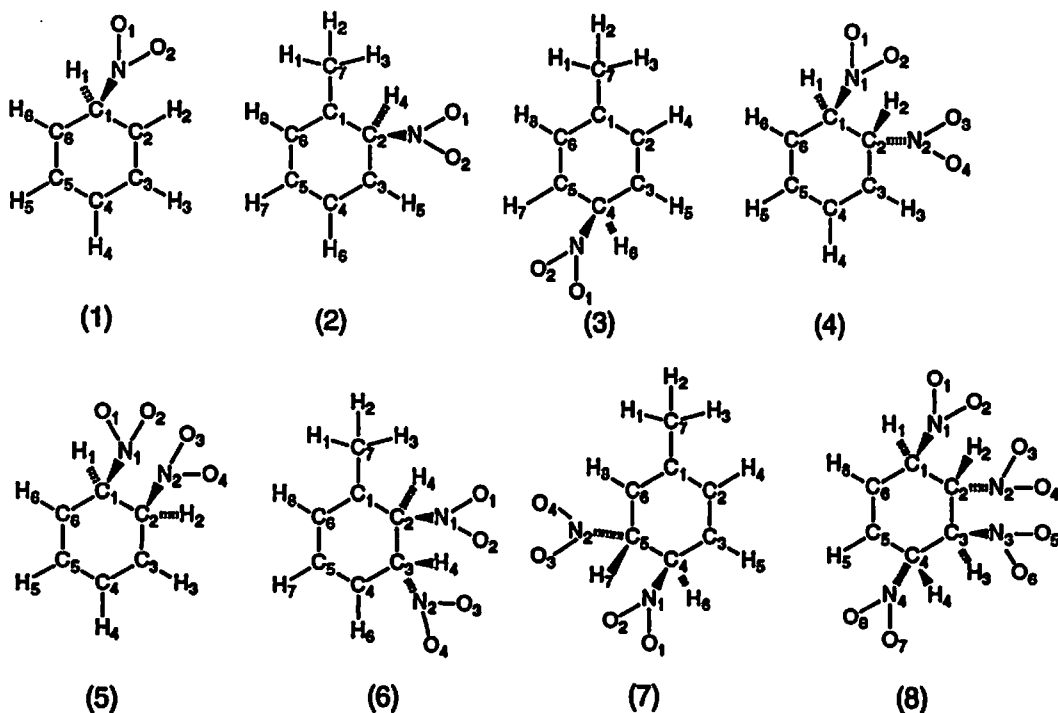
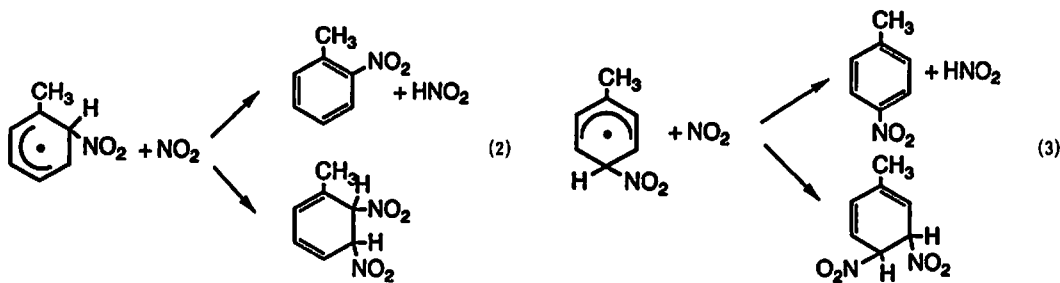


Fig. 1

成すと考えられる(式2, 3)。

いずれの場合も、 σ -コンプレックスに対する $\cdot\text{NO}_2$ の作用が、水素引き抜き反応と環への付加反応のどちらが優先するかが重要な問題になる。以下は、 $\cdot\text{NO}_2$ が σ -コンプレックスに付加したときに生成する化合物について生成熱及び電子密度の計算を行ない、実験事実と比較してこの付加反応の可能性について検討した。

4.2 化合物(4), (5), (6)および(7)の生成熱及び電子密度

ベンゼン及びトルエンのニトロ化反応における中間体である σ -コンプレックスに $\cdot\text{NO}_2$ が付加したときに生成すと考えられる中間体(4), (5), (6)および(7)の生成熱及び電子密度を計算した(Table 3)。

(4)および(5)の生成熱の比較から(4)のtrans付加の

ほうが生成しやすいことが示唆される。従って、以下の計算はすべて $\cdot\text{NO}_2$ はtrans付加の場合について行なった。

化合物(4)において、 $\cdot\text{NO}_2$ による水素引き抜き反応が主反応であるとする、この中間体から生成する物質は o -ジニトロベンゼンであり、これは15℃、ジクロロメタンの溶媒中におけるベンゼンの NO_2 によるニトロ化反応の実験結果(o -: m -: p -=75:25:0 (mol%))と一致しない。従って、電子密度の低いHIがとなりの NO_2 とともに HNO_2 として脱離し、ニトロベンゼンを生成する反応が主反応であると考えられる(式4)。また、 $\cdot\text{NO}_2$ が電子密度の高いC3またはC6に付加して、テトラニトロ化された中間体(8)を生成する可能性も考えられる。

化合物(6)および(7)においても化合物(4)と同じよう

Table 2 Heats of formation and net atomic charges of the compounds (1),(2)and(3)

	Compounds					
	(1)		(2)		(3)	
Heat of formation / kcal mol ⁻¹		40.32		31.05		29.63
	C1	-0.210	C1	-0.128	C1	-0.081
	C2	-0.172	C2	-0.197	C2	-0.058
	C3	-0.062	C3	-0.177	C3	-0.156
	C4	-0.100	C4	-0.058	C4	-0.203
	C5	-0.063	C5	-0.098	C5	-0.176
	C6	-0.149	C6	-0.066	C6	-0.058
	N	+1.211	C7	-0.075	C7	-0.062
Net atomic charge	O1	-0.585	H1	+0.061	H1	+0.057
	O2	-0.564	H2	+0.055	H2	+0.049
	H1	+0.125	H3	+0.053	H3	+0.052
	H2	+0.122	N	+1.205	H4	+0.110
	H3	+0.109	O1	-0.586	H5	+0.116
	H4	+0.111	O2	-0.563	N	+1.206
	H5	+0.109	H4	+0.125	O1	-0.586
	H6	+0.117	H5	+0.119	O2	-0.564
			H6	+0.108	H6	+0.123
			H7	+0.111	H7	+0.119
			H8	+0.111	H8	+0.110

Table 3 Heats of formation and net atomic charges of the compounds (4),(5),(6)and(7)

	Compounds							
	(4)	(5)	(6)	(7)				
Heat of formation / kcal mol ⁻¹		21.20		21.82		11.90		11.79
	C1	-0.304	C1	-0.261	C1	-0.106	C1	-0.033
	C2	-0.249	C2	-0.245	C2	-0.250	C2	-0.076
	C3	-0.171	C3	-0.179	C3	-0.245	C3	-0.130
	C4	-0.060	C4	-0.053	C4	-0.192	C4	-0.303
	C5	-0.085	C5	-0.097	C5	-0.034	C5	-0.246
	C6	-0.126	C6	-0.121	C6	-0.078	C6	-0.184
	N1	+1.231	N1	+1.242	C7	-0.075	C7	-0.075
Net atomic charge	O1	-0.588	O1	-0.588	H1	+0.057	H1	+0.057
	O2	-0.560	O2	-0.558	H2	+0.058	H2	+0.052
	H1	+0.172	H1	+0.120	H3	+0.058	H3	+0.057
	N2	+1.221	N2	+1.237	N1	+1.212	H4	+0.119
	O3	-0.548	O3	-0.561	O1	-0.758	H5	+0.138
	O4	-0.582	O4	-0.580	O2	-0.553	N1	+1.229
	H2	+0.143	H2	+0.128	H4	+0.142	O2	-0.588
	H3	+0.135	H3	+0.132	N2	+1.224	O3	-0.560
	H4	+0.115	H4	+0.118	O3	-0.566	H6	+0.171
	H5	+0.120	H5	+0.121	O4	-0.570	N2	+1.219
	H6	+0.135	H6	-0.144	H5	+0.123	O3	-0.550
					H6	+0.134	O4	-0.585
					H7	+0.117	H7	+0.146
					H8	+0.121	H8	+0.138

にHNO₂の脱離が主反応になると考えられる。電子密度の低い水素ほど脱離されやすいと考え、化合物(6)はH 4ととなりのNO₂, (7)はH 6ととなりのNO₂が脱離して*o*-及び*p*-ニトロトルエンを生成すると考え

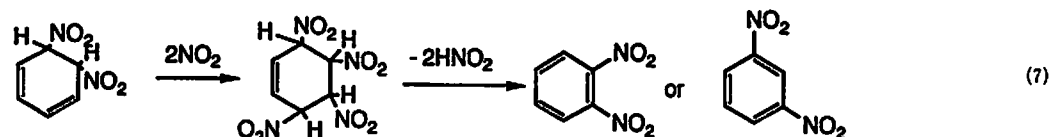
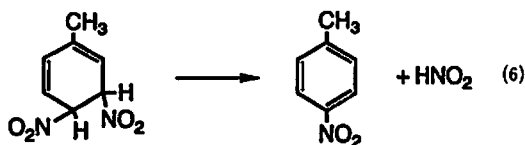
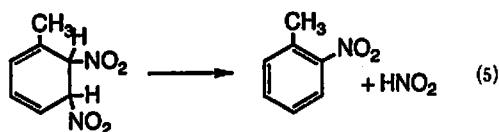
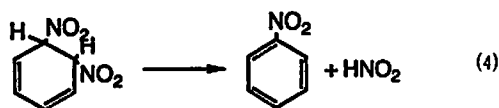


Table 4 Heats of formation and net atomic charges of the compound (8)

Heat of formation / kcal mol ⁻¹	11.95					
	C1	-0.321	O2	-0.557	O6	-0.555
	C2	-0.335	H1	+0.184	H3	+0.194
Net	C3	-0.349	N2	+1.231	N4	+1.222
atomic	C4	-0.253	O3	-0.537	O7	-0.531
charge	C5	-0.156	O4	-0.565	O8	-0.571
	C6	-0.078	H2	+0.194	H4	+0.142
	N1	+1.237	N3	+1.229	H5	+0.146
	O1	-0.566	O5	-0.546	H6	+0.141

H 2, H 3に比べて引き抜かれにくいと考えられるので、主生成物はH2, H3の脱離した*o*-ジニトロベンゼンであり、H1, H3の脱離した*m*-ジニトロベンゼンも若干生成するといえる(式7)。このことは実験結果にはほぼ対応している。

5. まとめ

NO₂による芳香族ニトロ化反応機構を解明するための一助として、ベンゼンおよびトルエンのジニトロ化物について、その生成挙動を調べるとともに分子軌道法を用いて電子密度の計算を行なった。その結果、ベンゼンのジニトロ化反応は、ベンゼンのNO₂によるニトロ化反応の中間体である*σ*-コンプレックスに・NO₂が付加し、さらに2分子の・NO₂が付加して生

成するテトラニトロテトラヒドロベンゼンを経て、この中間体から2分子のHNO₂が脱離してジニトロ化物が生成するという可能性が示唆された。

また、モノニトロ化反応は、ニトロ化反応の中間体である*σ*-コンプレックスへの・NO₂の付加と亜硝酸の脱離を経て起こっている可能性が示されたが、これが・NO₂による*σ*-コンプレックスからの水素引き抜きよりも優先して起こっているかどうかは明らかにされなかった。

文 献

- 1) J. M. Bayona, K. E. Markides, M. L. Lee, Environ. Sci. Technol., 22, 1440 (1988)
- 2) 加地浩成, 安全工学, 27, 373 (1988)

- 3) 中馬一郎, 近藤宗平, 武部 啓, 「環境と人体II」, (1983), 東大出版会
- 4) 佐々木幹雄, 阿久津好明, 新井 充, 田村昌三, 工業火薬, 53, 121 (1992)
- 5) 阿久津好明, 佐々木幹雄, 斉藤利晃, 田村昌三, 吉田忠雄, 工業火薬, 51, 61 (1990)
- 6) G. L. Squadrito, F. R. Fronczek, D. F. Church, W. A. Pryor, *J. Org. Chem.*, 54, 548 (1989)
- 7) J. G. Hoggett, R. B. Moodie, J. R. Penton, K. Schofield, "Nitration and Aromatic Reactivity", (1971) Cambridge University Press
- 8) J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, 10, 209 (1989)

Mechanism for aromatic nitration with NO₂

by Mikio SASAKI*, Yoshiaki AKUTSU*, Mitsuru ARAI*
and Masamitsu TAMURA*

In order to investigate the formation process for aromatic nitro compounds in the atmosphere and the aromatic nitration mechanism with NO₂, we have examined the dinitro-isomer distributions in the nitration of benzene and toluene with NO₂, and calculated heats of formation and atomic electron densities of the nitration intermediates. As the results, we suggest that the σ -complex intermediate should form mononitro compounds from the addition of NO₂ instead of hydrogen abstraction by NO₂, and following elimination of nitrous acid. And we also suggested that this intermediate should lead to dinitro products from addition of 2 more molecular NO₂ and elimination of 2 molecular nitrous acid.

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