

NO₂による芳香族ニトロ化反応におよぼす溶媒効果

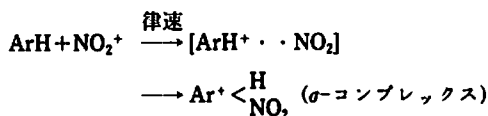
佐々木幹雄*, 阿久津好明*, 新井 充*, 田村昌三*

NO₂による芳香族ニトロ化反応機構に関する知見を得るため、モノ置換ベンゼンのニトロ化反応におよぼす置換基効果及び溶媒効果を検討した。各溶媒中でのニトロ化物の生成量及び生成物分布の比較やHammettのρ値から、芳香族ニトロ化反応は親電子的性格を示し、溶媒の極性が小さい四塩化炭素中ではρ=-1.7となり、主として芳香族化合物から・NO₂への一電子移動が関与する機構で進行し、ジブロモメタン、ジクロロメタンと溶媒の極性が増すと反応性は増大するが、さらに極性が大きいアセトニトリル溶媒中ではρ=-3.2となり、主としてN₂O₄のヘテロリティックな分解により生成したNO⁺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

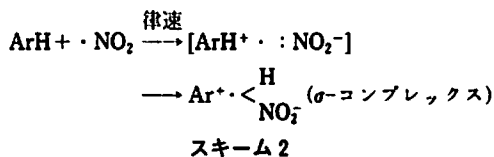
ディーゼル車から排出された多環芳香族化合物とNO₂¹⁾とが環境大気中で反応すると、発ガン性や突然変異性をもったニトロ多環芳香族化合物が生成することが報告されている^{2) 3)}。これらの化合物はディーゼル排気内では粒子状物質中に存在するが、生体内に吸入されると生体内の体液などによって溶出し、生体に対して有害な影響を与えるおそれがある²⁾。したがって、有害なニトロ多環芳香族化合物の生成を抑制する上でこれらの生成機構を明らかにすることは有用といえる。

一方、芳香族ニトロ化反応機構に関し、1977年Perrin⁴⁾は、NO₂⁺によるニトロ化反応について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説明しようとした。(スキーム1)。

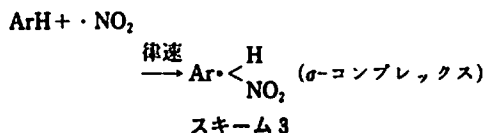


スキーム 1

この考えをもとに、1984年Pryorら⁵⁾は、多環芳香族化合物のNO₂によるニトロ化について、ジクロロメタン中、25℃で研究し、律速的-電子移動過程を経由して生成するカチオンラジカルが関与する機構(スキーム2)を提案している。



また、彼らは、・NO₂の親電子的反応による律速的σ-コンプレックス生成の関与する機構(スキーム3)の可能性も挙げている。



一方、著者らは、15℃における四塩化炭素溶媒中でのモノ置換ベンゼンのNO₂によるニトロ化反応は、Hammettのρ値が-1.7を示すことから、・NO₂によるニトロ化反応はNO₂⁺によるニトロ化機構(ρ=-6)の場合に比べて弱い親電子的傾向を示し、律速的-電子移動過程により生成したカチオンラジカルが関与する機構で進行する可能性を示した⁶⁾。

しかしながら、・NO₂による芳香族ニトロ化反応機構の詳細はまだ明らかにされていない。

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、極性の異なる各種溶媒中で置換ベンゼン類のNO₂によるニトロ化反応について検討し、溶媒効果についての知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

モノ置換ベンゼンとしてはアニソール、トルエン、ベンゼン、クロロベンゼン及びブロモベンゼンを、溶

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

媒としては四塩化炭素、ジブロモメタン、ジクロロメタン及びアセトニトリルを用いた。

置換ベンゼン類及び溶媒は和光純薬工業㈱製の特級試薬をそのまま用いた。また $N_2O_4^*$ は高干純化学工業㈱の100wt%ポンペを用いた。

2.2 実 験

15℃の恒温水槽中に入れたコンデンサーを備えた100 ml フラスコ内で、基質 2 ml、溶媒15ml及び所定量の N_2O_4 を混合し、攪拌下で6時間反応を行なった。 N_2O_4 はアニソールのニトロ化の場合は1 mlあるいは2 ml、その他の基質の場合は10ml混合した。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

キャリアーガス： N_2 、40ml/min

カラム：ステンレスカラム 3mmφ×2.5 m

充填剤：シリコン OV 101 5 wt%

担 体：ユニポート HP 60/80 mesh

注入口温度：210℃

カラム温度：50～170℃

ただし、クロロベンゼンおよびブロモベンゼンのニトロ化生成物分析には以下のカラムを用いた。

カラム：ガラスカラム 3mmφ×1 m

充填剤：ユニソール 10T 2 wt%

担 体：ユニポート HP 60/80 mesh

3. 結果と考察

3.1 置換基効果

アセトニトリル溶媒中でのニトロ化反応について、反応を擬一次反応とみなして、基質の反応速度定数を式1より求め(a ：基質の初期濃度、 x ：反応生成量、

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \quad (1)$$

t ：時間、 k ：反応速度定数)、これを用いて各基質のベンゼンに対する基質間相対速度を算出した。その結果を四塩化炭素を溶媒として用いたときのニトロ化の場合⁶⁾とともにTable 1に示す。

また、ジクロロメタン、ジブロモメタン及びアセト

Table 1 Relative rates in the nitration of mono-substituted benzenes with NO_2

Substrate	Relative rate	
	in CH_3CN	in CCl_4 ⁶⁾
$C_6H_5OCH_3$	4.8×10^2	3.4
$C_6H_5CH_3$	2.8	1.7
C_6H_6	1	1
C_6H_5Br	0.38	0.49
C_6H_5Cl	0.38	0.35

Table 2 Isomer distribution in the nitration of mono-substituted benzenes with NO_2

Substrate	Isomer distribution														
	in CH_3CN			in CH_2Cl_2			in CH_2Br_2			in CCl_4 ⁶⁾			ref. ⁷⁾		
	(mol%)			(mol%)			(mol%)			(mol%)			(mol%)		
	o-	m-	p-	o-	m-	p-	o-	m-	p-	o-	m-	p-	o-	m-	p-
$C_6H_5OCH_3$	41	0	59	30	0	70	23	0	77	23	0	77	40	0	60
$C_6H_5CH_3$	64	10	26	56	6	39	55	3	42	54	6	41	57	3	40
C_6H_5Br	30	10	60	41	2	57	39	2	59	31	0	69	43	1	56
C_6H_5Cl	27	10	63	37	3	60	34	3	63	32	3	65	35	1	64

ニトリル溶媒における生成物分布を四塩化炭素溶媒の場合⁶⁾及び硫硝酸によるニトロ化の場合⁷⁾とともにTable 2に示す。四塩化炭素、ジブロモメタン及びジクロロメタン溶媒では類似の生成物分布が得られ、これらの生成物分布は NO_2^+ を活性攻撃種とする硫硝酸

酸によるニトロ化の場合とそれほど大きな相違は見られなかったが、アセトニトリル溶媒では、*m*-置換体が多く生成することや、*p*-置換体に対する*o*-置換体の割合などの点で四塩化炭素溶媒、ジブロモメタン溶媒及びジクロロメタン溶媒を用いた場合とは異なる結果となった。

アセトニトリル溶媒におけるニトロ化反応について、

* N_2O_4 は NO_2 と N_2O_4 との平衡混合物であり、15℃においては平衡はほとんど N_2O_4 側に偏っている。

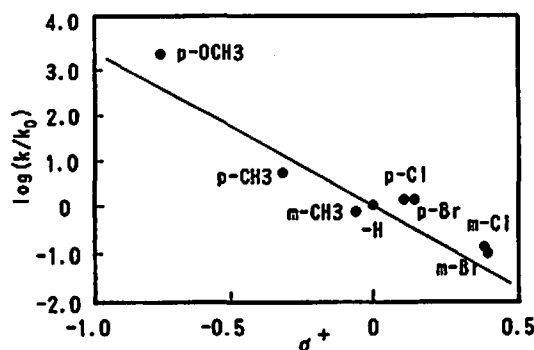


Fig. 1 Hammett plot for the nitration of mono-substituted benzenes with NO_2 in acetonitrile

生成物分布と基質間相対速度から部分速度因子を求め、これによってHammettプロットを行なった(Fig. 1)。その結果、置換基定数として σ^+ を用いたときに比較的良好な相関がみられ、反応定数 $\rho = -3.2$ が得られた。従ってこの反応は親電子的な反応といえるが、その親電子性は四塩化炭素溶媒中のニトロ化の場合($\rho = -1.7$)よりも大きく、 NO_2^+ が攻撃活性種と考えられている硫硝酸中でのニトロ化の場合($\rho = -6$)よりは小さいといえる。

3.2 溶媒効果

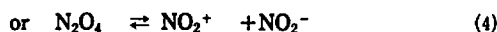
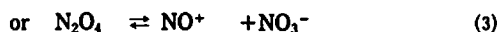
各溶媒における反応6時間後のニトロ化物の生成量をTable 3に示す。四塩化炭素、ジブロモメタン、ジ

Table 3 Yield of the mononitro products in the nitration of benzene and toluene with NO_2

		Yield of the mononitro products			
		in CCl_4	in CH_2Br_2	in CH_2Cl_2	in CH_3CN
Dipole mom. (D)		0	1.43	1.62	3.91
Substrate	C_6H_6 (mol)	8.3×10^{-5}	...	6.6×10^{-4}	3.0×10^{-4}
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (mol)	4.9×10^{-4}	9.0×10^{-4}	9.6×10^{-4}	7.7×10^{-4}

クロロメタンと溶媒の極性が大きくなるにつれてニトロ化物の生成量も増加の傾向を示しているが、さらに極性の大きいアセトニトリル溶媒の場合にはニトロ化物の生成量はジクロロメタン溶媒の場合よりも少ない結果を示している。すなわち、この反応は溶媒の極性に大きく依存するといえる。

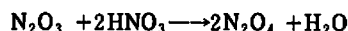
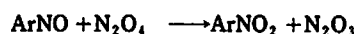
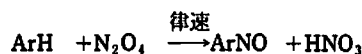
ジクロロメタンよりも極性が小さい溶媒中でのニトロ化反応と極性の大きいアセトニトリル溶媒中でのニトロ化反応とでニトロ化物の生成量が異なるのは、 N_2O_4 の分解機構の差異による可能性がある。 $\cdot\text{NO}_2$ と平衡状態にある N_2O_4 は、ホモリティックな分解(式2)を起こす場合とヘテロリティックな分解(式3, 4)を起こす場合とがあり、極性溶媒中ではヘテロリティックに分解することが知られている⁸⁾。



従って、ジクロロメタンよりも極性の小さい溶媒中では、 N_2O_4 はホモリティックに分解して $\cdot\text{NO}_2$ を生成し、これがニトロ化反応の活性攻撃種になっていると考えられる。さらに、 $\cdot\text{NO}_2$ による芳香族ニトロ化は、溶媒の極性が大きくなると反応性が大きくなることから、この反応は芳香族基質から $\cdot\text{NO}_2$ への一電子移動によって生じるカチオンラジカル中間体を経由す

る機構(スキーム2)による可能性が大きいと考えられる。

一方、さらに極性の大きいアセトニトリル溶媒中では、 ρ 値が -3.2 を示すことから、ニトロ化反応の活性攻撃種は NO_2^+ や NO_2 である可能性は小さいと考えられる。 N_2O_4 が極性溶媒中ではヘテロリティックに分解し NO^+ を生成することを考えると、アセトニトリル溶媒中での NO_2 による芳香族ニトロ化反応は NO^+ によるニトロソ化を経てニトロ化される機構(スキーム4)で進む可能性が示唆される。



スキーム 4

4. まとめ

環境大気中で、その発生が問題と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とともに、 NO_2 による芳香族ニトロ化反応機構に関する基礎的知見を得るため、モノ置換ベンゼンの NO_2 によるニトロ化反応におよぼす溶媒効果について検討した。

その結果、 NO_2 によるニトロ化反応は、溶媒の極性がジクロロメタンより小さい場合には芳香族化合物から $\cdot\text{NO}_2$ への一電子移動を含むカチオンラジカルが

関与する機構で進行し、極性が大きくなるほど反応性は増大するが、極性がさらに大きいアセトニトリル溶媒では、 NO^+ によるニトロソ化を経てニトロ化される機構で進む可能性が考えられる。

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) C. L. Perrin, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5516 (1977)
- 5) W. A. Pryor, G. J. Gleicher, J. P. Cosgrove, D. F. Church, *J. Org. Chem.*, **49**, 5189 (1984)
- 6) 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)
- 7) J. G. Hoggett, R. B. Moodie, J. R. Penton, K. Schofield, "Nitration and Aromatic Reactivity", (1971) Cambridge University Press
- 8) K. Schofield, "Aromatic Nitration", (1980) Cambridge University Press

Solvent effects on aromatic nitration with NO_2

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

In order to clarify the nitration mechanism with NO_2 , we investigated the effects of solvents on the nitration of mono-substituted benzenes with NO_2 . From the comparison of the isomer distributions and the yields of the nitro products among various solvents and from Hammett's ρ values, we suggest that in solvents with lower polarity aromatic nitration should occur by one electron-transfer process [indicating Hammett's ρ value is -1.7], and that in solvents with higher polarity like acetonitrile aromatic nitration should occur by the mechanism involving NO^+ produced from the heterolytic decomposition of N_2O_4 [indicating Hammett's ρ value is -3.2].

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