

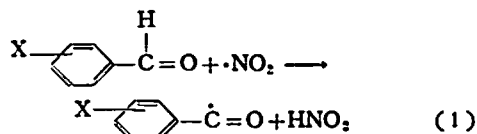
二酸化窒素による置換ベンズアルデヒドからの水素引抜き

吉田 忠雄・難波 桂芳*

1. 緒 言

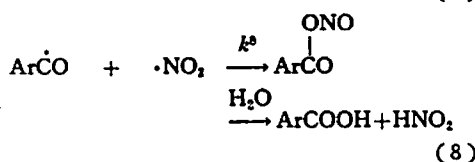
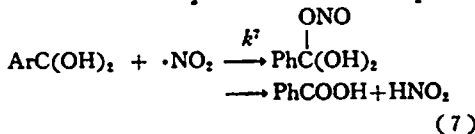
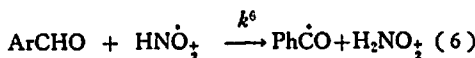
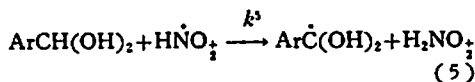
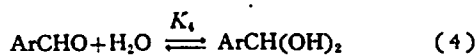
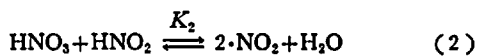
ニトロ化合物、硝酸エステルなどの化合火薬類、および混合火薬類の酸化剤成分である硝酸塩の熱分解では二酸化窒素 (NO₂) の発生することが知られている。現在用いられている標準的な耐熱安定度試験法であるアーベル耐熱試験は加熱分解によつて痕跡的に発生する NO₂ を検知する試験法である¹⁾。しかし、火薬類の初期の分解で発生する NO₂ が火薬類あるいは一般の有機化合物とどのような速さで反応するか、反応を受ける物質 (基質) の構造が反応速度にどのように影響するかは定量的に不明な点が多い。このほかにも NO₂ と有機化合物またはヒドラジン等との反応はロケット推進薬、硝酸酸化の方面から大きな興味を持たれる。

NO₂ は反応条件と基質構造によつて数種の反応をすることが知られている^{2)~4)}。ここでは基質としてベンズアルデヒドを選び、NO₂ によるアルデヒド水素引抜き速度に対する置換基の効果を検討した。



脂肪族アルデヒド^{5)~12)22)} および類似の反応をするギ酸¹³⁾¹⁴⁾ と NO₂ との反応の気相での速度論的研究は多数行なわれている。しかし、これらの反応は連鎖反応と見られ、得られている速度定数の解釈は本研究の場合に較べて複雑である。また、α-水素をもつたアルデヒド、あるいは一般に α-水素をもつたカルボニル化合物は液相ではイオニックな機構に従う別の反応を起す^{15)~17)}。

置換ベンズアルデヒドの硝酸酸化の機構は、小方、沢木、手塚¹⁸⁾によつてジオキサン水溶液の均一系で速度論的に検討され、つぎの過程が提案されている。



この機構に従えば、ベンズアルデヒド減少の速度は (9) で表わされる。

$$v = k_5[\text{HNO}_2^+][\text{ArCH}(\text{OH})_2] + k_6[\text{HNO}_2^+][\text{ArCHO}] \quad (9)$$

さらに (9) は次のごとくなる

$$v = (k_5K_4[\text{H}_2\text{O}] + k_6)K_3[\cdot\text{NO}_2][\text{H}^+][\text{ArCHO}] \quad (10)$$

この場合には、実際に反応にあづかる基質は ArCH(OH)₂ と ArCHO の 2 種類となり、これらの割合は反応条件によつて異なるため、置換基効果は複雑である。

田村¹⁹⁾らはベンズアルデヒドの異相系での硝酸酸化を研究し、新しい知見を与えている。

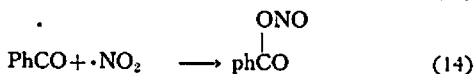
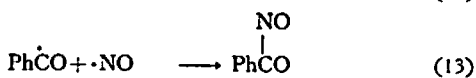
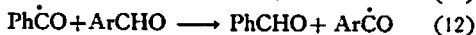
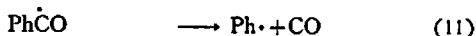
ベンズアルデヒドは α-水素を持たず、そのベンゼン環は当反応の条件下でのイオン反応およびラジカル反応に対して比較的不活性なので、当反応の基質として適当である。しかし、小方ら¹⁸⁾の研究に見られるように、水溶液中ではカルボニル基が一部水和され、元のアルデヒドとは異なる反応性を示す。したがつて、今回の研究ではベンゼンを溶媒として用いた非水溶液中で (1) の反応を検討した。また、この条件下では、小方らによつて提案された HNO₂ ではなく NO₂ による水素引抜き反応が観測されると考えられる。

昭和43年8月1日受理

* 東京大学工学部燃料工学科 東京都文京区本郷7の3の1

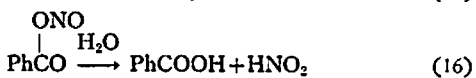
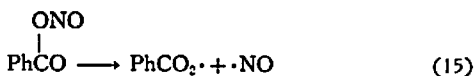
当反応では反応中間体としてベンゾイル・ラジカル (ArC \dot{O}) および亜硝酸ベンゾイル (ArCO \cdot ONO) が生成すると考えられるが、これらは脂肪族アルデヒドの場合の中間体に較べて比較的安定である*。

ベンゾイル・ラジカルはある程度以上の濃度の NO₂ または NO の存在下では自己分解 (11) あるいはベンズアルデヒドからの水素引抜き (12) に優先して NO₂ または NO との再結合 (13) (14) を行なうと考えられる。



反応 (11) の活性化エネルギーは 25kcal 程度、(12) それは 20~30kcal 程度が予想され、(13) (14) は普通のラジカル再結合反応なので 0~1kcal が予想される。また、[NO₂]+[NO] は 1M 以上であるので上の予想は不合理ではない。

反応 (13) の生成物は NO と反応して PhCO を再生すると考えられている²⁷⁾。亜硝酸ベンジルは水の非存在下では反応条件下で比較的安定なので²⁰⁾、(15) の反応よりはむしろ (16) の反応で安息香酸を与える。



以上の予備的な考察の下に、ベンゼン溶媒中での置換ベンズアルデヒドと NO₂ との競争反応を行ない、その結果について考察した。

2. 実験

2.1 試薬

ベンズアルデヒド類は全て市販品を蒸留または再結晶により精製して用いた。溶媒ベンゼンは試薬特級品をガスクロマトグラフでチェックしてそのまま用いた。二酸化窒素は製鉄化学(株)製品をトラップ間で蒸留して用いた。ガスクロマトグラフィーの内部標準物質として用いた *m*-ニトロトルエン、*m*-クロロニトロベンゼンは再結晶精製、クロロベンゼンは蒸留精

製し、ガスクロで不純物の無いことを確めた。

2.2 手順

二種のベンズアルデヒドおよび標準物質の各一定量を秤取し、これらをベンゼンに溶解して反応液 A 100 ml を調製する。反応液 A 5ml づつを 10ml の硬質アンプル数本に秤取し、これらのアンプルを液体窒素に浸けて内容物を冷却固化させる。これらのアンプルのそれぞれに 0.2ml の液体二酸化窒素 (NO₂ と N₂O₄ との平衡混合物) を 0°C 程度に冷却した 0.5ml 容量の注射器で注加する*。この混合物を液化させて調べると、この時点では亜硝酸ベンゾイルおよび安息香酸の生成は認められなかった。したがって、0°C 以下では局部的にかなり濃い二酸化窒素が存在しても検知できる程の反応は起らないと見える。

反応用混合物の入ったアンプルの大部分はそのまま封管した。その中のいくつかは真空ラインを用いて完全に脱気させて封じた。脱気を行なつた実験と脱気しないで行なつた実験との比較から、実験の結果に差のないことを確めた。

これらのアンプルの内容物は封じた後でも冷却固化した状態であるが、同一組成の試料を一度に 15°C 程度の水中に浸漬して、全部を同時に溶解させる。全部が溶解してから、これらのアンプルを一定温度に保つた温水浴中に同時に浸漬して反応を開始させる。

解析に都合の良い様な反応率を得るために、適当な時間を置いてアンプルのサンプリングを行なつた。サンプリングしたアンプルは直ちに液体窒素につけて反応を停止させアンプルを開封し、内容物を水中にあげて、二酸化窒素を水中に抽出してからガスクロで分析した。一部の試験では反応を停止させた混合物にメタノールを加え、残留二酸化窒素は亜硝酸メチルとして除去し²¹⁾、同時に中間体として存在する亜硝酸ベンゾイルを安息香酸メチルとして定量した。

2.3 分析

分析はガスクロマトグラフを用いて行なつた。ガスクロマトグラフの機種は柳本 MODEL GCG 3 D 型である。用いたカラムは、一つは固定液相が Apiezon L (10%)、担体が酸処理クロモソープ W (60~80 メッシュ) で、4mmφ×3m のものである。もう一つは固定液相がポリエチレングリコール 4,000 (30%) で、担体がセライト 545 (40~60 メッシュ) で、4mmφ×

* D(Ph—CO)=25kcal, D(CH₃—CO)=12kcal, D(CH₃—CO₂·)=-20 kcal. 亜硝酸アシルの安定性は Pritzkon ら²⁰⁾ によつて検討され、亜硝酸ベンゾイルが脂肪族の亜硝酸アシルに較べてかなり安定であることが示されている。

* 二酸化窒素と有機化合物との混合物はその混合比によっては爆発の恐れがある。上に示した配合比は本実験の条件下では一応安全範囲と考えられる。しかし、90°C で数日間反応させると内圧がかなり高くなり、アンプルが破壊されることがある。

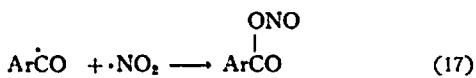
Table I Substrates, internal standard materials and gas-chromatographic conditions for competitive oxidation of substituted benzaldehydes by NO_2 in benzene: $[\text{NO}_2]_{\text{tot}} = 1.74\text{M}$.
 Gas-chromatograph: YANAGIMOTO MODEL GCG 3 D. Column I: Apiezon L (10%) on acid washed Chromosorbw (60~80 mesh). Column II: Polyethylene glycol 4000(30) on Celite 545(40~60mesh).

Substrate		Internal standard material (mole/l)	Column (°C)
A (mole/l)	B (mole/l)		
<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ CHO (0.2)	C ₆ H ₅ CHO (0.1)	C ₆ H ₅ Cl (0.4)	I (150)
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ CHO (0.2)	C ₆ H ₅ CHO (0.1)	C ₆ H ₅ Cl (0.5)	II (160)
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CHO (0.1)	C ₆ H ₅ CHO (0.2)	C ₆ H ₅ Cl (0.4)	I (120)
<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ CHO (0.1)	C ₆ H ₅ CHO (0.1)	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ NO ₂ (0.1)	I (120)
<i>m</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ CHO (0.1)	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CHO (0.2)	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ NO ₂ (0.05)	I (150)
<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ CHO (0.1)	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CHO (0.2)	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ NO ₂ (0.05)	I (150)

3.5m のものである。ガスクロの分析条件、基質の組合せ、内部標準物質、およびそれらの濃度は Table I に示した。

3. 結果

置換ベンズアルデヒドと NO_2 との反応は緒言で述べた予備的な考察から本実験の条件下では下の過程で進行すると考えられる。



基質として A, B 二種のアルデヒドを同時に用いて競争反応を行なった場合には、速度定数の比はつぎのように変わることができる。

$$k_A/k_B = \frac{\log([A]_0/[A]_t)}{\log([B]_0/[B]_t)} \quad (20)$$

ここに、 $[A]_0$ は A の初濃度、 $[A]_t$ は t 時間後の A の濃度を示す。 $[B]_0$, $[B]_t$ についても同様である。 $[A]_0$, $[A]_t$ 等は全てガスクロを用いて測定したので数 % 程度の誤差は避けられない。したがって、幾つかの t について、 $\log([A]_0/[A]_t)$ を $\log([B]_0/[B]_t)$ に対してプロットしてその勾配から k_A/k_B を求めた。そのプロットの一例を Fig. 1 に示した。また、実験結果の精度を上げるためのその他の留意点は次の 2 点である。第一は、試料投入後規定温度に達する迄に起る反応が解析に繰込まれることを避けるために、試料投入後 5~10 分後にサンプリングを始め、その時の基質 A, B の濃度をそれぞれ $[A]_0$, $[B]_0$ として解析した。第二は、本実験では未反応アルデヒド

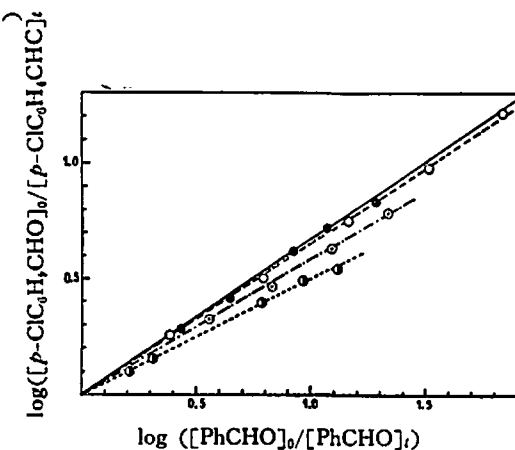


Fig. 1 $\log([p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHO}]_0/[p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHO}]_t)$ vs. $\log([PhCHO]_0/[PhCHO]_t)$ for competitive oxidation with NO_2 in benzene.

---○--- 40°C, -○- 60°C,
 -○- 70°C, -●- 80°C

濃度の時間的減少から速度比を推定する方法を採っている。アルデヒドの反応率が最終的には少なくとも 50% 程度になるようにサンプリングの時間を選んだ。このようにして得られた k_A/k_B を Table II に示した。データ数の多い 40°C での相対速度のハメットプロットは Fig. 2 のようになった。置換基定数として σ^+ を用いるよりは σ を用いた方がより良い相関が得られた。 σ を用いた場合の σ 値は 1.10 である。

さらに、各温度について得られた相対速度の対数を $1/T$ に対してプロットすると Fig. 3 が得られた。この結果からは実験の精度の問題で活性化エネルギー、活性化エントロピーについて論議することはやや困難である。しかし、この反応はハメット則成立の条

Table II. Relative rate of NO₂ oxidation of substituted benzaldehyde in benzene

A	B	k _A /k _B								
		20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	75°C	80°C	90°C
<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ CHO	C ₆ H ₅ CHO	1.36		1.94		1.93			1.93	
<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ CHO	C ₆ H ₅ CHO			1.30		1.25	1.20		1.19	
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CHO	C ₆ H ₅ CHO			0.55		0.59	0.65		0.67	
<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ CHO	C ₆ H ₅ CHO		0.28	0.32	0.33		0.36		0.43	0.33
<i>m</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ CHO	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CHO			0.29		0.31		0.32		
<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ CHO	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CHO			0.23		0.25		0.26		0.37

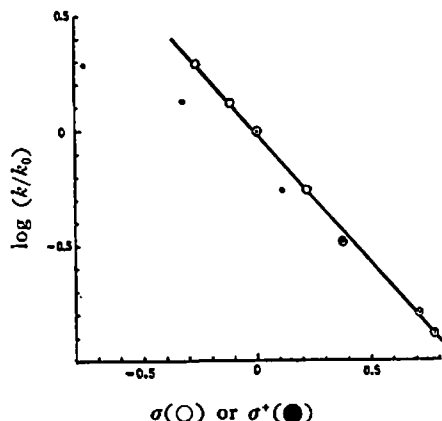


Fig. 2 Correlation of $\log(k/k_0)$ and σ (σ^*) for hydrogen abstraction from substituted benzaldehydes by nitrogen dioxide at 40.0°C.

$$\log(k/k_0) = -1.10\sigma + 0.03 \quad (n=7, \gamma = -0.998)$$

$$\log(k/k_0) = -0.80\sigma^* - 0.19 \quad (n=7, \gamma = -0.973)$$

件の中の等速 (isokinetic) 条件²³⁾ がほぼ満たされていることがわかれる。*p*-アニスアルデヒドは見掛け上、ベンズアルデヒドと同じ温度依存性を示す。これについては、ベンズアルデヒドとアニスアルデヒドとだけが等エンタルピー (isoenthalpic) 関係にあるとは考え難く、高温ではメトキシ基の水素も NO₂ によつて水素引き抜きを受けるようになるためと考えられる。しかし、40°C でもメトキシ基が反応を受けるとすると、メトキシ基に対応するハメットプロットの点は Fig. 2 に示したよりさらに下になるようになり、そのようなことは考え難いので、40°C でのメトキシ基の反応の割合は非常に少ないと考えられる。

4. 考 察

4.1 二酸化窒素による水素引き抜きの極性効果

NO₂ による水素引き抜き速度に基質の極性が関与するであろうことは当然予想されていた²¹⁾。基質として置換ベンズアルデヒドを選んだ場合、40°C での相対反応速度は σ を用いたハメット則で整理すると

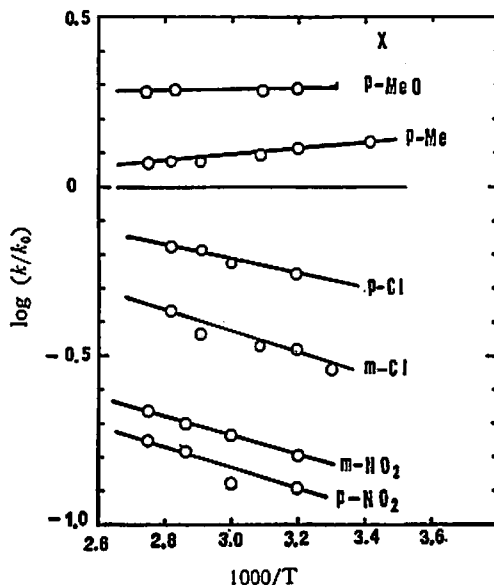


Fig. 3 Plot of $\log(k/k_0)$ vs. $1/T$ for hydrogen abstraction from substituted benzaldehydes (XC₆H₄CHO) by nitrogen dioxide in benzene

Fig. 2 に示したように相関係数 $\gamma = -0.998$ で非常によい相関が得られる。一方、 σ^* を用いると $\gamma = -0.973$ となり相関はやや悪くなる。また、80°C での相対反応速度* の対数と σ との相関では $\rho = -0.92$, $\gamma = -0.993$ が得られ、 σ^* との相関では $\gamma = 0.985$ が得られている。*p*-MeO 基を除外した相関なので、 σ と σ^* に対する相関の差異は少なくなっているが、この反応では σ でより良い相関が得られると結論して良さそうである。

ベンズアルデヒドからのラジカル的な水素引き抜きの置換基効果の例はあまり知られていないが、Walling

* *p*-MeO 基については目的以外の反応が起っている可能性があるのを除外し、*m*-および *p*-NO₂ 基については Fig. 3 からの推定値を用いた。

ら³⁰⁾はベンズアルデヒドの共酸化の実験からベンゾイルオキシラジカル (PhCO₂·) による水素引抜き置換基効果を示している。この場合もデータのバラツキは大きい、 σ^+ より σ によく適合することが示されている。

また、この反応では ρ は温度が高くなると小さくなり、選択性が小さくなることがわかる。 ρ の温度依存性は Fig. 4 に示した。

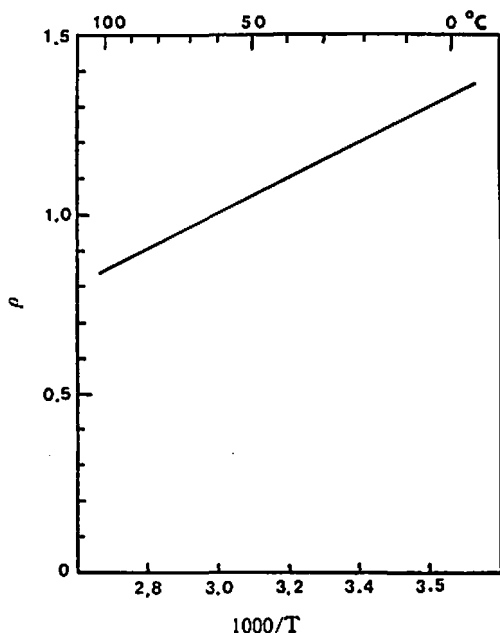
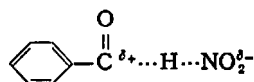


Fig. 4 The dependence of ρ on the temperature

NO₂ の電子構造は拡張 Hückel 法を用いて加藤ら³¹⁾ および Burnelle ら³²⁾ によって解析されている。加藤らの結果によれば、不対電子は窒素原子上により多く局在し、また π 電子はより多く酸素原子上に分布している。また、NO₂ の電子親和力は 1.6 eV³³⁾ でそれ程ではないが、全体として親電子的なラジカルである。

本研究の置換基効果に対する NO₂ の役割は正に分極した窒素原子上の不対電子を用いた水素引抜きが主要なものと考えられる。したがって、NO₂ によるベンズアルデヒドからの水素引抜きの律速段階は下のようのものであろう。



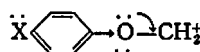
遷移状態においてカルボニル炭素上の正荷電を増すことが、負の ρ 値を与えるハメット関係を満足する定性的な理由である。しかし、この附加的な正荷電がベンゼン環と共鳴する場合は σ^+ によるハメット関係

が成立する筈である。事実、置換トルエンからの親電子的ラジカルによる α -水素の引抜きでは σ^+ とより良く相関づけられることが知られている²⁶⁾。

水素引抜き反応に σ が適用されるか、 σ^+ が適用されるかについて次のような考え方が知られている。桜井²⁶⁾は置換ベンジル・ラジカルのイオン化ポテンシャルは σ^+ とより良く相関づけられ³⁴⁾、置換トルエン側鎖の C—H 結合解離エネルギーは置換基によつて影響されないことから、ベンジル型水素引抜きではカルボニウムイオンの安定化に置換基効果が寄与し、したがって、 σ^+ がよく適合するとしている。また、Ingold ら²⁷⁾ は親電子的ラジカルによる水素引抜きで、 σ^+ に適合するのは遷移状態で炭素水素結合の開裂が既にかなり進んでいる場合であり、そのような場合のみカルボニウム・イオンの性格の遷移状態になるとしている。

Gleicher²⁸⁾は臭素原子によるクメンの α -水素の引抜きでは σ^+ より σ で良い相関が得られることを示し、その理由としてクメンの場合に比べて、炭素—水素結合の開裂が遷移状態でそれ程進んでいないためと考えた。本研究におけるベンズアルデヒドからの NO₂ による水素引抜き反応の置換基効果が σ に適合する理由を先づ上の議論で考えてみよう。たとえば、親電子的ラジカルである *t*-ブトキシ・ラジカルに対するクメンの α -水素とベンズアルデヒドのホルミル水素の反応性はほぼ同等であるが³⁵⁾、 $D(t\text{-BuO}-\text{H})=103$ kcal、 $D(\text{ONO}-\text{H})=79$ kcal から考えると、ベンズアルデヒドのホルミル水素の NO₂ による引抜き反応では遷移状態における C—H 結合の伸びが少ないために適合しているとは考え難い。

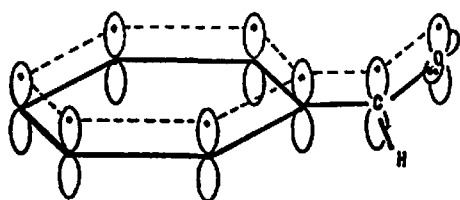
桜井ら⁴⁰⁾は *t*-ブトキシ・ラジカルによる置換アニソールからの水素引抜き反応では σ^+ より σ で良い相関が得られることを示し、次に示すようにカルボニウム・イオン構造に対する置換基効果は主として誘起効果で伝わりとした。



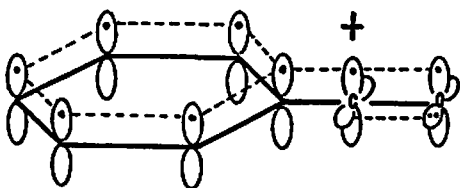
ベンズアルデヒドからの NO₂ による水素引抜き反応の置換基効果における σ 適合性についての筆者らの解釈は次のようである。

この反応においても遷移状態においてベンゾイル陽イオン型構造の寄与があるであろう。しかし、この場合新しくできるホルミル炭素上の空 π 軌道は下図に示したようにベンゼン環上の π 軌道とは共役せず、したがって σ^+ では適合しないと考えられる。何故なら、PhCO—H 結合は遷移状態においてかなり伸びて

いるにしても、新しくできるホルミル炭素上の空 p -軌道は既に形成されている共役系の p -軌道の方向とほぼ直角の方向に向っていると考えられるからである。したがって、この空 p -軌道は隣接酸素の非共有電子対の属していた p -軌道とは共役するが、ベンゼン環との共役には関与せず MeO-基のような置換基による付加共鳴を示さないと考えられる。下図はベンズアルデヒドおよびベンゾイル陽イオンの電子構造を p -軌道だけについて模式的に示したものである。



Benzaldehyde



Benzoyl cation

4.2 ベンズアルデヒドと NO₂ との反応速度

本実験の競争反応は基質全濃度 0.2~0.3M, NO₂ の全濃度 ([NO₂]+2[N₂O₄]) として 1.74M で反応を開始させたものである。したがって、NO₂ の基質に対する倍量は約 6~8 倍である。また、溶媒ベンゼンと NO₂ との反応はニトロベンゼンの生成量から推定すると非常に少ないと考えられる。したがって、この反応を近似的に擬一次反応として解析し得る可能性がでてくる。実際に、log([PhCHO]₀/[PhCHO]_t)を時間に対してプロットすると Fig. 5 に示したように比較的良好的な直線関係が得られる。

この図から、擬一次速度定数 k_1 、反応 (1) の二次速度定数 k_2 を求めると Table III のようになる。二次速度定数を求めるための真の NO₂ 濃度 [NO₂] は Candall ら³¹⁾ の実験から得られる (15) の平衡定数 ($K_{20^\circ\text{C}}=2.23$), エンタルピー差 ($\Delta H^\circ=22.18$) を用いた²⁷⁾。



この結果、Fig. 6 のアレニウス・プロットから二次速度定数の値として (16) が得られる。

$$k_2 = 10^{9.9} \exp(-18,900/RT) \quad (16)$$

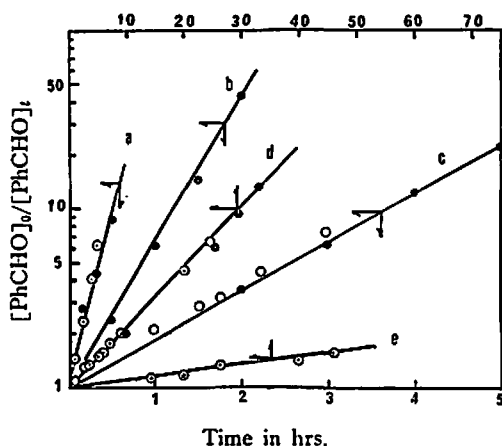


Fig. 5 Plot of $\log([\text{PhCHO}]_0/[\text{PhCHO}]_t)$ vs. time (t) in the competitive oxidation by NO₂ combined with p -chlorobenzaldehyde (●), with p -anisaldehyde (⊙) and with p -tolualdehyde (○)
a: at 80°C, b: at 70°C, c: at 60°C, d: at 40°C, e: at 20°C

Tabl III. Rate constants for hydrogen abstraction by NO₂ from benzaldehyde in benzene:

$$[\text{NO}_2]_{\text{tot}} = 1.74M \quad -d[\text{PhCHO}]/dt = k_1$$

$$[\text{PhCHO}] = k_2[\text{NO}_2][\text{PhCHO}]$$

Temp.	$k_1(\text{X})^* \text{sec}^{-1}$	[NO ₂] M	$k_2 \text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}$
20°C	$6.7 \times 10^{-5} (p\text{-MeO})$	0.942	7.11×10^{-3}
40°C	$5.6 \times 10^{-4} (p\text{-Me})$	1.19	4.7×10^{-4}
	$5.9 \times 10^{-4} (p\text{-MeO})$		4.9×10^{-4}
50°C	$5.6 \times 10^{-4} (p\text{-Cl})$	1.50	4.7×10^{-4}
	$1.67 \times 10^{-3} (p\text{-Me})$		1.29×10^{-3}
60°C	$4.5 \times 10^{-3} (p\text{-Cl})$	1.39	3.2×10^{-3}
	$5.2 \times 10^{-3} (p\text{-MeC})$		3.7×10^{-3}
70°C	$1.29 \times 10^{-2} (p\text{-Cl})$	1.46	3.8×10^{-3}
80°C	$2.66 \times 10^{-2} (p\text{-Cl})$	1.53	1.80×10^{-2}

* Competitive reaction combined with XC₆H₄CHO

NO₂ と飽和炭化水素との反応は比較的低温の等温条件下ではおそらく水素引抜きが律速と考えられる。その活性化エネルギーとして、メタンに対しては、34 kcal³²⁾, エタン 28.1 kcal³³⁾, プロパン 27 kcal³²⁾, および $30 \pm 2 \text{ kcal}^{34)}$, シクロヘキサン 33.1 kcal³⁵⁾ が示されている。これらは厳密に特定の水素の引抜き反応を扱ったものではないが、たとえば, Topchiev³²⁾, 若林ら³³⁾ のデータは Fig. 7 に示したようにほぼ Polanyi-Evans 関係³⁶⁾ を満足する。NO₂ による飽和炭化水

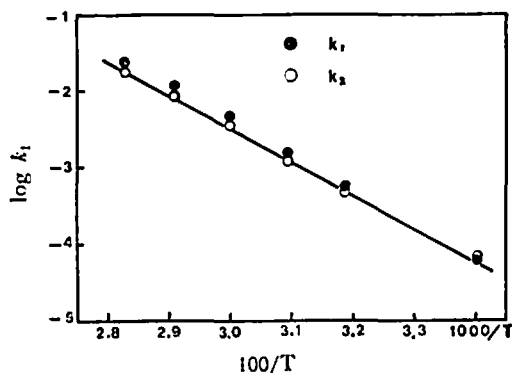


Fig. 6 Plot of $\log k_1$ and $\log k_2$ vs. $1/T$ for hydrogen abstraction from benzaldehyde by nitrogen dioxide in benzene.

$$[\text{NO}_2]_{\text{tot}} = 1.74M - \frac{\alpha[\text{PhCHO}]}{dt}$$

$$= k_1[\text{PhCHO}] = k_2[\text{NO}_2][\text{PhCHO}]$$

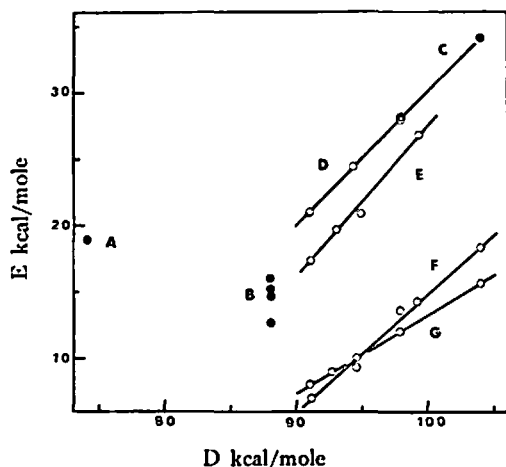


Fig. 7 Plot of E vs. D for hydrogen abstraction by some radicals.

- A : NO_2 -benzaldehyde.
 B : NO_2 -acetaldehyde.
 C : NO_2 -saturated hydrocarbons,
 D : I-saturated hydrocarbons,
 E : NF_2 -saturated hydrocarbons.
 F : Br-saturated hydrocarbons.
 G : Me saturated hydrocarbons.

素からの Polanyi プロットは Fig. 7 の C に示した。これから推定されるパラフィンの第3級水素の NO_2 による引抜ききの活性化エネルギーは 23~4kcal であるが、ベンズアルデヒドからの水素引抜ききの活性化エネルギーは 21kcal で差が小さく、パラフィン炭化水素の Polanyi 関係から大きくづれる。このプロットは Fig. 7 の A に示した。アセトアルデヒドから
) () : : る水素引抜ききの活性化エネルギーとして 24) H. Kato, T. Yonezawa, K. Morokuma and

12.6kcal²³⁾, 14.6kcal²²⁾, 16.0kcal²¹⁾, 15.2kcal¹¹⁾ などが知られている。 $D(\text{CH}_3\text{CO}-\text{H})=88\text{kcal}$ なので Fig. 7 の B で示したプロットになる。これらの結果はホルミル水素のラジカルの引抜ききでは、特に NO_2 による引抜ききでは、結合解離エネルギーよりも極性の効果が反応の活性化エネルギーに大きな影響を与えることを示している。D, E, E, G は一般に Polanyi 関係が成り立つことを示す例を引用したものである⁴¹⁾。

文 献

- 1) 岡崎, "工業火薬ハンドブック", 共立出版, 1967.
- 2) P. Gray and A. D. Yoffe, Chem. Rev., 55, 1069 (1955)
- 3) 鷺波, 吉田, 有合成, 24, 958 (1966)
- 4) 吉田, 鷺波, 石油誌, 10, 562 (1967)
- 5) F. H. Pollard and R. M. H. Wyatt, Trans. Faraday Soc., 45, 760 (1949)
- 6) F. H. Pollard and P. Woodward, *ibid.*, 45, 767 (1949)
- 7) C. A. McDowell and J. H. Thomas, *ibid.*, 41, 1036 (1950)
- 8) J. H. Thomas, *ibid.*, 48, 1142 (1952)
- 9) J. H. Thomas, *ibid.*, 49, 63 (1953)
- 10) A. D. Walsh, Fuel, 33, 243 (1954)
- 11) A. E. Pedler and F. H. Pollard, Trans. Faraday Soc., 53, 44 (1957)
- 12) D. Barton, J. Phys. Chem., 65, 1381 (1961)
- 13) F. H. Pollard and K. A. Holbrock, Trans. Faraday Soc., 53, 468 (1957)
- 14) D. Barton and P. E. Yankwick, J. Phys. Chem., 71, 3455 (1967)
- 15) L. I. Peterson, Tetrahedron Letters, No. 16, 1727 (1966)
- 16) 西川, 田中, 村山, 工化, 68, 1873 (1965)
- 17) K. Singer and P. A. Vamplew, J. Chem. Soc., 1957, 3052
- 18) Y. Ogata, H. Tezuka and Y. Sawaki, Tetrahedron, 23, 1007 (1967)
- 19) 田村ら, 工火協誌投稿中 (1968)
- 20) W. Pritzkow and H. Nitzer, J. prakt. Chem., 25, 64 (1964)
- 21) R. Silverwood and J. H. Thomas, Trans. Faraday Soc., 63, 2476 (1967); P. Gray and A. D. Yoffe, J. Chem. Soc., 1951, 1412
- 22) M. I. Christie and M. A. Voisey, Trans. Faraday Soc., 63, 2702 (1967)
- 23) J. E. Leffler, J. Org. Chem., 20, 1202 (1955)
- 24) H. Kato, T. Yonezawa, K. Morokuma and

- K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1710 (1964)
- 25) L. Burnelle, P. Beaudouin and L. J. Schaad, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2240 (1967)
- 26) 桜井英桜, ハメット関係則討論会要旨 p. 13 (1967)
- 27) J. A. Howard and K. U. Ingold, *Can. J. Chem.*, **41**, 1744 (1963)
- 28) G. J. Gleicher, *J. Org. Chem.*, **32**, 332 (1968)
- 29) C. Walling and M. J. Mintz, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1515 (1967)
- 30) C. Walling and E. A. McElhill, *ibid.*, **73**, 2927 (1951)
- 31) J. P. Candall, *Trans. Chem. Soc.*, **67**, 794 (1895)
- 32) A. V. Topchiev, *Record Chem. Progr.*, **22**, 231 (1961)
- 33) 若林, 東火工学部卒業論文 (1968)
- 34) A. P. Ballod, S. I. Molchanova and V. Ya. Shtern, *Keftekhimiya*, **7**, 115 (1967)
- 35) R. Lee and L. F. Albright, *Ind. Eng. Chem. Process Design and Development*, **4**, 411 (1965)
- 36) M. G. Evans and M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 11 (1938)
- 37) M. I. Christie and M. A. Voisey, *ibid.*, **63**, 2459 (1967)
- 38) H. O. Pritchard, *Chem. Rev.*, **52**, 529 (1953)
- 39) A. G. Harrison, P. Kebarle and E. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 777 (1961)
- 40) 桜井, 総見, 第8回有機ラジカル反応討論会, 名古屋 (1967)
- 41) J. A. Karr, *Chem. Rev.*, **66**, 465 (1966)

Hydrogen Abstraction from Substituted Benzaldehydes by Nitrogen Dioxide

by T. Yoshida and K. Namba

The relative rates of hydrogen abstraction from seven substituted benzaldehydes by nitrogen dioxide in benzene solution in the temperature range 20–90°C have been measured and the data fitted to the Hammett equation. A better correlation was obtained with the ρ constants than with σ^+ constants of the substituents and the relationship at 40°C was expressed as follows:

$$\log (k/k_0) = -1.10\sigma + 0.03 \quad (n=7, r=-0.998)$$

The rate constant of the reaction between benzaldehyde and nitrogen dioxide was estimated to be $10^{9.9} \exp(18,900/RT)$ l mole⁻¹ sec⁻¹.

(Department of Fuel Engineering, Faculty of Engineering,
University of Tokyo, Hongo, Tokyo)