

## 四塩化炭素中での二酸化窒素と芳香族基質との反応

吉田忠雄\*・佐伯和男\*・高橋和彦\*\*  
若林孟茂\*・難波桂芳\*

四塩化炭素中での芳香族基質と二酸化窒素との反応の速度を測定した。ハメット則を用いて擬一次速度定数を比較し、つぎの結論を得た。側鎖アルキル基からの水素引抜きによって主として消費される基質は  $\text{Ph}_3\text{CH}$ ,  $\text{PhMe}$ ,  $\text{PhOMe}$ ,  $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$  などである。アセナフテン、*m*-ブチルベンゼン、安息香酸メチルなどは主として芳香族環の反応によって消費される。

## 1. はじめに

筆者らはさきに溶液中での二酸化窒素による水素引抜きの反応性を置換ベンズアルデヒド<sup>1)</sup>、置換トルエン<sup>2)</sup>、ポリアルキルベンゼン<sup>3)</sup>について調べた。さらに検討する芳香族基質の種類を増していくと、芳香族環の二酸化窒素に対する反応性が側鎖にある活性水素の二酸化窒素による引抜きに対して無視できない場合もでてきた。このために、種々の芳香族化合物の四塩化炭素中での二酸化窒素との反応の相対的反応速度を測定し、これらの値の比較から特定の化合物について水素引抜きまたは芳香族環の反応のいずれが主として起るかを判定しようとした。

## 2. 実験

## 2-1 試薬

反応基質として用いた有機試薬はすべて購入一級試薬をガスクロマトグラフィーで調べて用いた。溶媒四塩化炭素は市販特級試薬を用いた。二酸化窒素は製鉄化学(株)製のものをつらップ間で蒸留して用いた。

## 2-2 反応

反応基質を秤量し、メスフラスコ中で四塩化炭素に溶解して、0.01~0.05 M 溶液を調製した。この溶液 25 ml をシリコンゴムの蓋のついた内容積約 80 ml のフラスコにとり、ドライアイスの入ったデューワービン中で冷却した。別にドライアイスで冷却した 2 ml 容量の精密注射器で 1.00 ml の液体二酸化窒素をとり、先のフラスコに注加して、均一にまぜた。

この溶液 1 ml を注射器でとり、内容積 2 ml の硬質ガラス製アンプルに入れ、直ちにドライアイス中で

冷却し、内容物を固化させた。そしてアンプルの口を封じた。このように調製したアンプル 8~10 本を所定温度に保たれた恒温水槽あるいは油槽中に浸漬した。昇温中の反応、あるいはアンプル中の酸素の影響が結果の解析に繰り込まれることを避けるために、5分後に第1回の試料採取を行ない、この時の基質濃度を基準とした。

恒温槽から取出したアンプルは水中に浸して急冷し、それから開封した。反応混合物を小試験管に移し、0.1 N NaOH 水溶液で2回洗ってから、四塩化炭素層の残留基質および内部標準物質をガスクロマトグラフで分析した。

## 2-3 分析

ガスクロマトグラフを用いて基質濃度の変化を測定した。最初は内部標準物質を用いて基質の相対的面積の減少から擬一次反応速度定数を算出したが、後半には、一定の試料適入量を保つことによって基質ピークの高さのみから速度定数を算出した。

用いたガスクロマトグラフは柳本 GCG 800-T であり、代表的なガスクロマトグラフ分析の条件はつぎのようであった。ベンゼンの分析。カラム: 3 mmφ×3 m; 固定液相: N,N-ビス(2-シアノエチル)ホルムアミド, 20%; 担体: Unipor $\beta$ , 60~80メッシュ; カラム温度: 50°C; キャリヤース:  $\text{H}_2$ , 入口圧力 0.4 kg/cm<sup>2</sup>。ナフタリンの分析。カラム: 3 mmφ×2 m; 固定液相: SE 30, 5%; 担体: Chromosorb W AW, 60~80メッシュ; カラム温度: 130°C, キャリヤース:  $\text{H}_2$ , 入口圧力 0.6 kg/cm。ピフェニルおよびピフェニルエーテルの分析ではナフタリンの場合と同じ充填剤を用い、カラム長さ 0.75 m, カラム温度 140°C を用いた。アニソール, 安息香酸メチル, ブチルベン

昭和48年8月20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

\*\* 日本化成ゴム(株)

ゼン、 $\mu$ -ニトロトルエンの分析には Apiezon L 10% (Chromosorb W AW 60/80) の 2m のカラムを用い 140~170°C の適当なカラム温度を用いた。

ピーク高さのみから計算を行なった実験では、10  $\mu$ l 容量のマイクロシリンジを用いて、8  $\mu$ l を正確に注入し、同一試料を 2 回分析した。得られたデータは最小二乗法を用いて解析した。系列内の誤差は擬 1 次速度定数については数%であった。このほかに二酸化窒素濃度の誤差が数%程度入る。結果に示した誤差は最小二乗法によって得られた系列内の標準偏差である。

#### 2-4 反応生成物の分析

置換ベンゼンと二酸化窒素との反応生成物の分析は

柳本 GC 800-F ガスクロマトグラフを用いて行ない、分析条件はつぎのようであった。カラム：3mm $\phi$ ×2m；固定液相：Versamid 900, 2%；担体：Chromosorb W AW DMCS, 60~80メッシュ；キャリアーガス：N<sub>2</sub>, 入口圧力 0.8kg/cm<sup>2</sup>；カラム温度 150°C (ベンゼン, クロルベンゼンおよびベンゾニトリル, ブロムベンゼン) または 120°C (フロルベンゼン)。

### 3. 結 果

#### 3-1 反応生成物

反応生成物の完全な同定, 定量は困難であるが, アルカリ水溶液に不溶の主要な生成物は Table 1 に示すようであった。

Table 1 Products of the reaction of aromatic compounds with nitrogen dioxide in CCl<sub>4</sub>

Substrate	Temp. (°C)	Observed products (%) <sup>a</sup>
Benzene	100	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> (9), C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (19), C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
Fluorobenzene	100	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F(NO <sub>2</sub> )(18), C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> (0.1)
Chlorobenzene	120	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl(NO <sub>2</sub> )(?), C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> (6)
Bromobenzene	120	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br(NO <sub>2</sub> )(?), C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> (30)
Benzonitrile	120	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> (0.3)
Naphthalene	60	1-nitronaphthalene (high)
Acenaphthene	25	mononitroacenaphthenes (high)

a Percent to a disappeared substrate

同じ反応条件下ではニトロベンゼンは殆んど反応せず, 150°C ではわずかに反応するが, ジニトロベンゼンおよびトリニトロベンゼンの生成は認められなかった。ハロベンゼンと二酸化窒素との反応では水素がニトロ基と置換した生成物と共に, ハロゲンがニトロ基によって置換された生成物が見られた。また, この *ipso* 置換反応<sup>10)</sup>は F<Cl<Br の順に起り易くなっているのが認められた。

#### 3-2 擬 1 次速度定数

四塩化炭素中での芳香族化合物と二酸化窒素との反応は本実験条件下 (四二酸化窒素大過剰) では基質濃度について一次で進行する。この様子は Fig. 1 の例に見られる。これらの結果から, 擬 1 次反応速度定数が Table 2 のように得られた。

### 4. 考 察

以上の実験結果をもとに, アルキル基をもった芳香族化合物と二酸化窒素との反応で, 芳香族環が反応するかアルキル基が反応するかの判定を試みた。

ベンゼンと二酸化窒素との液相での反応はいく人かの研究者によって行なわれている。この中で, Titov の研究が比較的詳しく新しい。Titov<sup>3)</sup> はベンゼンと二酸化窒素との反応生成物を分析し, これらの生成と説明する機構として, Wieland<sup>9)</sup> と類似のラジカル機

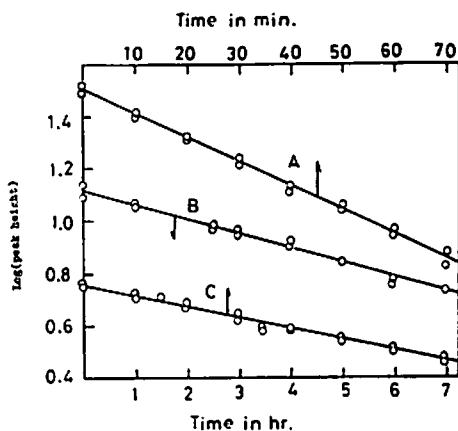


Fig. 1 Plots of log (peak height) vs. time in the reaction of aromatic hydrocarbons with dinitrogen tetraoxide in CCl<sub>4</sub>  
 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 0.62 mole/liter  
 A : naphthalene, at 60.0°C  
 B : benzene, at 120°C  
 C : triphenylmethane, at 25.0°C

構を提案している。この機構は Field ら<sup>8)</sup> による高温気相で芳香族気体と共存するニトロベンゼンがニトロメタンの熱分解生成物の説明に使われている。一方, 四塩化炭素中 30°C でのナフタリンと四二酸化窒素との

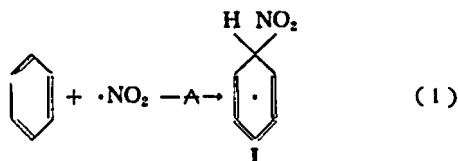
**Table 2** Pseudo-first order rate constants for the reaction of aromatic compounds with nitrogen dioxide in  $\text{CCl}_4$   
 $[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{tot}}=0.62\text{ M}$

No.	Compound	Temp (°C)	$k_1(\text{min}^{-1})$
1	Benzene	120	0.0022 ± 0.0001
2	Benzonitrile	120	0.00033 ± 0.00003
3	Nitrobenzene	120	Too slow to follow
4	Fluorobenzene	120	0.0017 ± 0.0001
5	Chlorobenzene	120	0.0018 ± 0.0001
6	Bromobenzene	120	0.0022 ± 0.0002
7	Biphenyl	120	0.0074 ± 0.0005
8	Biphenyl ether	120	0.0047 ± 0.0003
9	<i>t</i> -Butylbenzene	120	0.0017 ± 0.0001
10	Methyl benzoate	120	0.00076 ± 0.00002
11	Anisole	120	0.046 ± 0.002
12	Toluene	120	0.041 ± 0.0014
13	Toluene- $d_6$	120	0.0123 ± 0.0003
14	Benzene- $d_6$	120	0.0021 ± 0.0002
15	<i>p</i> -Nitrotoluene	120	0.0047 ± 0.0002
16	2,2,3,3-Tetra-methylbutane	120	0.00104
17	Naphthalene	90	0.250 ± 0.014
18	1-Nitronaphthalene	90	0.022 ± 0.001
19	Acenaphthene	25	Too fast to follow

反応では、 $[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{tot}}$  についての反応次数は条件によって0.8~1.3という値が得られている\*。これは少なくとも二酸化窒素ラジカルとナフタリンとの二分子反応が律速ではないことを示している。この場合には、ニトロ化を経るニトロ化<sup>20)</sup>の可能性が考えられる。

一方、Challis ら<sup>21)</sup>によれば、ベンゼンの 12.25 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中 53°C でのニトロ化では  $k_H/k_D=4.5 \pm 1.0$  の重水素同位体効果が認められている。しかし、ベンゼンと二酸化窒素との反応では重水素効果は認められなかった。(Table 2)

以上の考察からは、ベンゼンと二酸化窒素との反応ではベンゼンに対する二酸化窒素ラジカルの付加反応(1)を律速とするスキームが暗示される。



芳香族化合物とラジカルとの反応における置換基効果はフェニルラジカル( $\sigma+\tau$ )<sup>22)</sup>、アロイルオキシラジカル( $\sigma^*$ )<sup>10)</sup>、水素原子( $\sigma$ )<sup>11)</sup>、ヒドロキシルラジカ

ル( $\sigma$ )<sup>12)</sup>、シクロヘキシルラジカル( $\sigma$ )<sup>13)</sup>、フェニルエチニルラジカル( $\sigma$ )<sup>14)</sup>、トリフルロメチルラジカル(局在化エネルギー)<sup>15)</sup>、三重項酸素原子( $\sigma^*$ )<sup>16)</sup>などが知られている。( )内は Hammett 則の適用に用いられた置換基定数である。

当実験では基質の減少速度を測定しているの、個々の位置の反応速度は直接求めることはできない。したがって、つぎの仮定の下に電子計算機による最適推定の計算を行ない、ベンゼンの1反応位置当りの擬1次反応速度定数( $k_0$ )と反応定数  $\rho^*$  を推定した。計算に当っては(3)および(4)式で示される仮定を用いた。

$$\log(k/k_0) = \sigma^* \rho^* \quad (3)$$

$$\sigma_0^* = \sigma_p^* \quad (4)$$

ここに、 $k$  は置換ベンゼンの1つの反応位置の擬1次速度定数、 $\sigma_0^*$ 、 $\sigma_p^*$  は *o*-位および *p*-位の Brown-Okamoto による置換基定数<sup>17)</sup>である。

計算はつぎの手順で行なった。(3)、(4)の仮定が成立つとすれば、擬1次速度定数  $k_1(\text{calc})$  はつぎのように表わされる。

$$k_1(\text{calc}) = 6k_0 \text{ ベンゼン} \quad (5)$$

$$k_1(\text{calc}) = k_0(2 \times 10^{\sigma_0^* \rho^*} + 3 \times 10^{\sigma_p^* \rho^*})$$

$$\text{モノ置換ベンゼン} \quad (6)$$

$$k_1(\text{calc}) = 2k_0(2 \times 10^{\sigma_0^* \rho^*} + 3 \times 10^{\sigma_p^* \rho^*})$$

$$\text{ビフェニル, ビフェニルエーテル} \quad (7)$$

ここで、(3)、(4)の仮定の成立すると思われる基質の反応について実測値と計算値の偏差平方和( $\sum(\log k_1(\text{calc}) - \log k_1(\text{obs}))^2$ )が最小になるような  $k_0$  と  $\rho^*$  を求めた。選ばれた基質はベンゼン、フロルベンゼン、ビフェニルエーテル、ベンゾニトリルである。この結果、 $k_0=3.9 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 、 $\rho^*=-1.21$ 、 $r=0.997$  が得られた。ここに、 $r$  は相関係数である。得られた  $\rho^*=-1.2$  は置換ベンゼンのニトロ化における  $\rho^*=-6.9^{18)}$  よりはるかにその絶対値が小さく、むしろ、 $0(3P)$  によるオキシ化の  $\rho^*=-1.15^{19)}$  と類似である。

ベンゼンと二酸化窒素との反応では  $k_H/k_D \neq 1.0$  であり、 $0(3P)$  によるオキシ化でも  $k_H/k_D=1.14$  という1に近い値が得られている。これに対して、ニトロ化では4.5という大きな値が観測されている。これらの結果も、ベンゼンと二酸化窒素との反応がラジカル反応であることを支持している。

得られた  $k_0$  および  $\rho^*$  を用いて  $k_1(\text{calc})$  を計算し、実測値と対比させてプロットしたのが Fig. 2 である。

ハロベンゼンと二酸化窒素との反応では Table 1 に示したようにハロゲンのニトロ基による置換反応が

\* 佐伯和男, 未発表データ

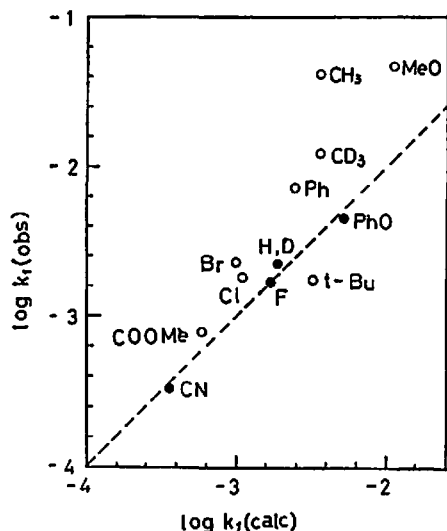


Fig. 2 Plot of  $\log k_1(\text{obs})$  vs.  $\log k_1(\text{calc})$

起る。この副反応を補正すると実測値と計算値はさらに近づく。ピフェニルが計算値と実測値の間に大きな差があるのは異なった機構、たとえばニトロソ化を経るニトロ化機構の加わる可能性を暗示している。ナフタリン、アセナフテンなどが異常に高い反応性を示すことに関連しているように思われる。

*o*-ブチルベンゼンはかさ高い*o*-ブチル基のために*o*-位の反応性は *p*-位のそれに比べて小さくなっていると考えられる。したがって、適当な  $\sigma$  を使えば計算値と実測値はほぼ一致する。

トルエン、トルエン- $d_8$ 、アニソールは計算値より実測値がはるかに大きい。また、水素引抜き反応に由来すると見られる大きな重水素同位体効果が見られることから、主として側鎖メチル基の反応が起っていると思われる。

以上から、次の結論が導かれよう。四塩化炭素中、 $120^\circ\text{C}$  付近での二酸化窒素との反応では、次の基質の消費反応は  $\cdot\text{NO}_2$  による水素引抜き反応である。 $\text{Ph}_3\text{CH}$ ,  $\text{PhOMe}$ ,  $\text{PhMe}$ ,  $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ 。同様に次の基質の消費反応はベンゼン環の反応がかなり含まれ、水素引抜きのみによって反応速度が決まると考えるわけにはいかない。 $\text{PhCOOMe}$ ,  $\text{PhCMc}_3$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Me}_3$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Me}_2$ , アセナフテンなど。

当研究の一部は昭和45年度文部省研究費によった。

助成に対して謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 吉田忠雄, 難波桂芳, 工火協, 29, 353 (1968)
- 2) 吉田忠雄, 山本富士男, 難波桂芳, 工化, 73, 519 (1970)
- 3) 吉田忠雄, 山下和雄, 難波桂芳, 工化, 73, 445 (1970)
- 4) T.F.Redmond and B.B.Wayland, *J. Phys. Chem.*, 72, 1626 (1968)
- 5) a) A.I.Titov, *Zh. Obshch. Khim.*, 22, 1329 (1952); *CA*, 47, 6360 (1953)  
b) A.I.Titov, *Tetrahedron*, 19, 557 (1963)
- 6) H. Wieland, *Ber*, 54, 1776 (1921)
- 7) R.Ito, T.Migita, N.Morikawa and O.Simamura, *Tetrahedron*, 21, 955 (1965)
- 8) A.I.Feinstein E.K.Pields, *J. Org. Chem.*, 37, 118 (1972)
- 9) B.C.Challis, R.J.Higgins and A.J.Lawson, *Chem. Commun.*, 1970, 1223
- 10) 橋本静信, 小池和太郎, 岡田恵雄, 木本隆啓, 第11回ラジカル討論会, 要旨集 p.13 (1970)
- 11) P.Neta and R.H.Schuler, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 1056 (1972)
- 12) M.Auber, D.Meystein and P.Neat *J. Phys. Chem.*, 70, 2660 (1966)
- 13) R.Schelton and C.W.Uzelmeier, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2555 (1966)
- 14) G.Martelli, P.Spagnolo and M.Tiecco, *J. Chem. Soc. (B)*, 1970, 1413
- 15) A.P.Stefani and M.Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3661 (1963)
- 16) E.Grovenstein, Jr. and A.J.Mosher, *ibid.*, 92, 3810 (1970)
- 17) H.C.Brown and Y.Okamoto, *ibid.*, 80, 4979 (1958)
- 18) B.C.Challis, R.J.Higgins and A.J.Lawson, *J. C. S. Perkin II*, 1972, 1831
- 19) C.L.Perrin and G.A.Skinner, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3389 (1971)
- 20) 吉田忠雄, 工火協, 33, 52 (1972)

## The Reaction of Aromatic Substrates with Nitrogen Dioxide in Carbon Tetrachloride

by Tadao Yoshida, Kazuo Saeki, Kazuhiko Takahashi,  
Takeshige Wakabayasi and Keiho Namba

The rates of the reaction of aromatic substrates with nitrogen dioxide in carbon tetrachloride have been measured.

Using the Hammett's relationships, the pseudo-first order rate constants were compared and following conclusions were obtained. The substrates which disappear mainly by the hydrogen abstraction from alkyl group in the side chain are  $\text{Ph}_3\text{CH}$ ,  $\text{PhMe}$ ,  $\text{PhOMe}$ ,  $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$  and so on. Acenaphthene, *t*-butylbenzene and methyl benzoate disappear mainly by the reaction of aromatic rings.

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

### ニュース

#### アンモニア不足による火薬の減少

アメリカ最大の鉄鋼メーカー US スチールはエネルギー不足のためペンシルバニア州クラートンにあるアンモニア工場を操業中止した。これにより同工場製のアンモニアに頼っていた火薬肥料が不足し石炭、食品類の減産のおそれがでた。同工場は年間28万トンの硝安を製造していたが11月1日から天然ガス供給先のカーネギー、ナチュラルガス社が228億立方フィートのガス供給をストップしたため操業中止に追込まれた。このためこれを原料とする火薬生産が減りピッツバーグ付近の露天掘炭坑が減産になるほか、とうもろこし270万ブッシュルに相当する肥料が生産削減になるという

(日経産業新聞 48.12.11 木村真)

#### 米国の爆薬市場活発化

石炭増産によりエネルギー自給を目ざすニクソン計画は爆薬業界によいニュースである。米国内で消費される爆薬26.7億ポンドの45%は炭坑向けで、この

シェアは更に増大するであろう。また南米の政治問題から銅の国内生産計画、および発電所や下水道設備建設などによっても爆薬の使用量は急増する見込みである。硝安を含む肥料価格の統制を撤回したことにより短期的見通しも改善された。

Hercules の W. D. Casin は爆薬価格はアンモニアとその誘導体の急激な値上りを反映するとみており、既に硝安は \$56/ton から \$80—85/ton に上がっている。Bureau of Mine によると2000億トンの石炭埋蔵量の内、990億トンは硫黄含有量1%以下という。しかし今後の石炭生産は地下鉱床増加が主で地下では発破の代りに採掘機械が主である。即ち、露天掘では11.5億ポンドの爆薬消費量に対し、地下採掘は4500万ポンドに過ぎない。世界的肥料需要の増大で硝安供給は逼迫しているが、天然アンモニア工場の原料不足のため硝安の新規プラントの建設は妨げられている。

(Chemical Weeks Nov. 21, 1973 p51 木村 真)