

N₂O₅によるニトロ化の活性攻撃種に関する研究

浜野朝洋*, 吉沢二千六*, 和田有司*, 土屋順一**,
阿久津好明***, 新井 充***, 田村昌三***

N₂O₅によるニトロ化反応の活性攻撃種の検出を試みた。

PBN(α -phenyl-*N*-*tert*-butyl nitron)をスピントラッピング剤とするスピントラッピング法によるESR測定でNO₃ラジカルの検出を試みた。無極性溶媒である四塩化炭素、ジクロロメタンのN₂O₅溶液ではPBNO_x(benzoyl *tert*-butyl nitroxide)とPBNOO(ペルオキシラジカル付加物)が検出され、NO₃ラジカルの存在が示された。さらに、N₂O₅によるトルエンのニトロ化反応溶液中のラジカルの検出を試みたところ、トルエンとNO₃ラジカルの反応から生成すると考えられるラジカルの存在が示され、この反応がNO₃ラジカルを活性攻撃種とする反応であることを強く支持する結果を得た。一方、極性溶媒であるアセトニトリル、ニトロメタンのN₂O₅溶液のESRスペクトルからはラジカルピークが検出されず、これらの溶媒を用いた時にはラジカル反応が起こる可能性は極めて低いことが確認された。

また、NO₂⁺イオンの存在の確認をN₂O₅溶液の導電率測定により試みた。その結果、四塩化炭素、ジクロロメタンでは導電率の変化がほとんどなかったのに対し、ニトロメタン、アセトニトリルの導電率は、N₂O₅の添加により上昇がみられた。このことから極性溶媒中ではNO₂⁺イオンが存在し、それがニトロ化の活性攻撃種となる可能性が高いことが示された。

1. 緒言

芳香族ニトロ化反応は、染料、医薬、農薬などの中間体合成や火薬合成のユニットプロセスなど工業的に極めて重要な役割を担っている。従来、その工業的合成には、硝酸単独もしくは硝酸と酸触媒を併用する方法が用いられてきた。しかし、硝酸を使用したニトロ化では高濃度の酸を大量に使用するために、耐酸設備、廃酸処理などが必要である。また、他のニトロ化試薬の使用が適当である系も知られている¹⁾。このため、硝酸以外のニトロ化試薬の研究が行われている^{1,2)}。

N₂O₅は常温で白色の昇華性固体で、芳香族化合物

に対する反応性が高く、有機溶媒への溶解度が高い。また、そのニトロ化反応機構は硝酸を用いた反応と異なり、芳香族ニトロ化物の配向性が制御できる可能性が示唆されている³⁾。特に、反応温度、溶媒などの反応条件を変化させることにより反応性が大きく変化することが知られており¹⁻³⁾、適切な反応条件を選択することによる反応制御の可能性が期待されている。

N₂O₅と芳香族化合物の反応機構については主に2つの研究例がある。1つは反応速度論をもとに提案された活性攻撃種をNO₂⁺イオンとした機構である⁴⁾。もう1つは反応生成物を検討して提案された活性攻撃種をNO₃ラジカルとした機構である⁵⁾。N₂O₅による芳香族ニトロ化を理解するためには、反応機構を明確にするための研究が必要である^{1,2)}。古川ら³⁾は、N₂O₅による芳香族ニトロ化の活性攻撃種について反応の求電子性からの推定を試みており、反応温度が-25~25℃の場合の活性攻撃種は、無極性溶媒中ではNO₃ラジカル、極性溶媒中ではNO₂⁺イオンであると考えている。しかしながら、今のところ、これらを特定するには至っていない。

本研究では、新たなニトロ化試薬として期待されるN₂O₅によるニトロ化の活性攻撃種の特定を行うため

2001年5月30日受付

2002年1月8日受理

*東京大学大学院工学系研究科

〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1

TEL 03-5841-7293

FAX 03-5841-7224

**東京大学工学部附属総合試験所

〒113-8656 東京都文京区弥生2-11-16

***東京大学大学院新領域創成科学研究科

〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1

TEL 03-5841-7384

FAX 03-5841-7224

E-mail acts@k.u-tokyo.ac.jp

に、活性攻撃種を検出することを目的としている。そのため、無極性溶媒中での活性攻撃種と推定されている NO_3 ラジカルの存在を ESR 測定を用いて確認を試みた。さらに極性溶媒中で活性攻撃種と推定されている NO_2^+ イオンの存在を溶液の導電率測定により知ろうとした。

2. 実験方法

N_2O_5 は、 N_2O_4 と O_3 との反応により合成した⁹⁾。 N_2O_4 は高千穂化学工業(株)製 PURE ポンペを用いた。溶媒として、既報⁹⁾で活性攻撃種の推定を行っている四塩化炭素、ジクロロメタン、アセトニトリル、ニトロメタン(和光純薬工業(株)特級試薬)を用いた。

2. 1 ESR 測定

ESR 測定には X バンドスペクトロメーター(日本電子(株)製 JES-FE1X)を用いた。測定にはスピントラッピング法を用いた。スピントラッピング法とは不安定なラジカルをスピントラップ剤に付加させて捕捉し、やや安定なラジカルに変換することによって検出する方法である。スピントラップ剤としては α -phenyl-*N*-*tert*-butyl nitron (PBN) (Aldrich 社製)を用いた。PBN は NO_x をトラップでき、自身が芳香族であるために芳香族ラジカルとも相性がいいと考えられる。このラジカル付加体の ESR スペクトルピークは窒素原子およびその近傍の水素原子の核スピンの超微細分裂され、その超微細結合構造は超微細結合定数 a_N と a_H で表されるが、この値で付加しているラジカルの同定を行うことができる。

試料の調製は以下の方法で行った。50ml の三口フラスコに 10ml の溶媒と PBN を 30mg (1.69×10^{-4} mol) 入れて 0°C で攪拌した。そこへ 0°C に 5 分間つけておいた 2 ml の $1.0 \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ N_2O_5 溶液を

Table 1 Condition of ESR measurement

R. F.	1 mW
FIELD	3270G \pm 100G
SWEEP TIME	8 MIN
MOD.	100kHz 1G
RESPONSE	0.3 s

滴下して反応させた。滴下開始から 5 分後に溶液を取り出し、ESR 管に入れ、それを氷浴中へ保存した。そのまま、窒素またはアルゴンで脱気を行い、密封した。それを ESR 測定した。ESR 測定条件を Table 1 に示した。それぞれの溶媒での濃度、測定温度については適宜決定した。

また、ピークの解析ではピーク高さをマンガンマーカールの高さとの相対強度で比較した。

2. 2 導電率測定

導電率の測定は導電率メーター(コス(株)製 CEH-12)を用いた。各溶媒で約 0.1 mol l^{-1} N_2O_5 溶液を 30 ml ビーカーに入れて導電率測定を測定温度 0°C で行った。

3. 結果と考察

3. 1 ESR 測定

3. 1. 1 N_2O_5 四塩化炭素溶液の ESR

溶媒に四塩化炭素を用い、滴下する N_2O_5 の濃度を $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ とし、PBN と反応させた試料を ESR で測定すると、主なピークが 2 つ検出された (Fig. 1)。 $a_N = 7.5 \text{ G}$ の大きなピークは文献値との比較から PBNOx (benzoyl *tert*-butyl nitroxide) と同定された。もう 1 つの $a_N = 12.8 \text{ G}$, $a_H = 1.4 \text{ G}$ のピークはペルオキシラジカル付加物 (PBNOO) の文献値との一致

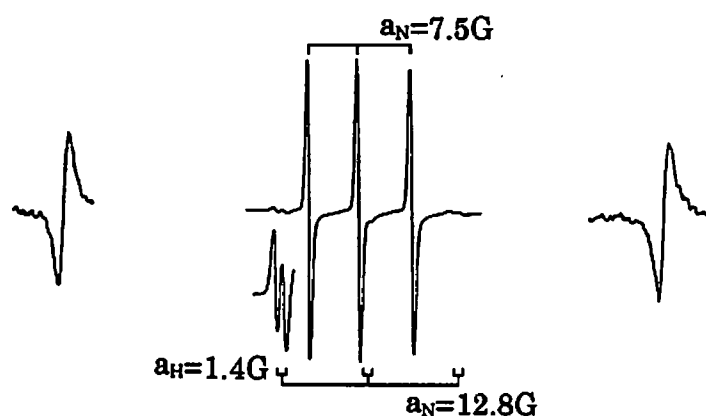


Fig. 1 ESR spectrum of N_2O_5 solution spin-trapped by PBN in CCl_4

Table 2 Temperature and time change of peak heights of N_2O_5 spin-trapped by PBN

Temp. (°C)	-9.6	0.3	10.3
PBNO _x	88.0	63.1	56.0
PBNOO	2.95	2.33	1.85

Time (min.)	10	30	60	150
PBNO _x	60.5	74.4	102.6	257.1
PBNOO	2.56	1.69	0.842	0.400

が確認された⁶⁾。

そこで温度、経時変化を測定するために滴下する N_2O_5 の濃度を $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ に設定し試料を調製した。測定温度は -10, 0, 10°C とし、室温に戻してから経時変化を 150 分後まで測定した (Table 2)。その結果、測定温度の上昇、あるいは時間の経過とともに PBNOO が減少し、PBNO_x は増加した。PBNOO は NO_3 が ONOO と転移²⁾ し PBN へ付加することにより、あるいは、PBN への NO_3 ラジカル付加物が転移して生成したものであるが、不安定であり、PBNO_x へ変化していくものと考えられる (Fig. 2)。

また NO_2 ラジカルの存在が予想される N_2O_4 の四塩化炭素溶液でも同様の測定を行った。測定温度が -20°C では PBNO_x のピーク強度が N_2O_5 溶液のときの約 30% と低く、他のピークは検出されなかった。このことから、 NO_2 ラジカルからは PBNOO が生成されないことがわかった。

以上のことから、 N_2O_5 の四塩化炭素溶液中では NO_3 ラジカルが存在することが ESR スピントラッピング法から示された。

3. 1. 2 各溶媒の N_2O_5 溶液の ESR

活性攻撃種の推定が行われている溶媒である、ジク

クロメタン、アセトニトリル、ニトロメタンでも同様の測定を行った。試料の調製は 3. 1. 1 と同様の条件で行った。

その結果、極性溶媒のアセトニトリル、ニトロメタン中ではラジカル付加物を示すピークは何も検出されなかった。これは極性溶媒中では NO_3 ラジカルが存在しないことを示している。また、無極性溶媒であるジクロロメタン中では、PBNO_x、PBNOO が検出された。このことから四塩化炭素のときと同様に NO_3 ラジカルが存在することが ESR スピントラッピング法から示された。

そこで四塩化炭素とジクロロメタンを溶媒として用い、試料の調製と測定条件を全く同じにして測定を行ったところ、ジクロロメタン溶媒の方が四塩化炭素溶媒より PBNOO のピーク強度は低いのに対して、PBNO_x のピーク強度は約 25 倍高くなった。これは四塩化炭素よりジクロロメタンで PBNOO の O-O 結合の開裂速度が大きいと考えられる。このことからジクロロメタン中では、 NO_3 ラジカルの寿命も無極性溶媒である四塩化炭素中より短くなることが予想される。極性溶媒であるアセトニトリル、ニトロメタン中では、 NO_3 ラジカルが検出されなかったことを考え合わせると、 N_2O_5 によるニトロ化において NO_3 ラジカルを活性攻撃種とする反応は、より極性の低い溶媒中で起こりやすいと考えられる。

3. 1. 3 ニトロ化反応中の溶液の ESR

無極性溶媒中での N_2O_5 によるトルエンのニトロ化はラジカル反応と推定される³⁾。その反応は、まず NO_3 ラジカルがトルエンから電子を 1 個引き抜き、トルエンラジカルが生成することから始まると考えられる (Fig. 3)。そこで、そのトルエンと NO_3 ラジカルの反応から生成すると考えられるトルエンラジカルを PBN でトラップすることを試みた。試料の調製は、

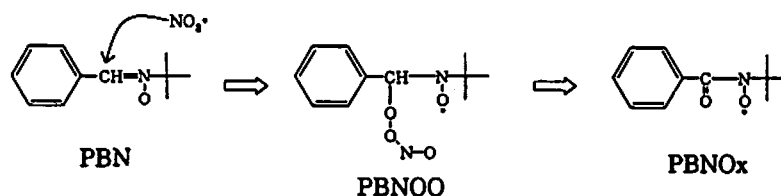


Fig. 2 Spin-trapping mechanism of NO_3 by PBN

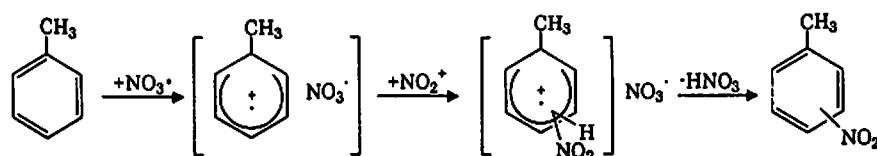


Fig. 3 Nitration mechanism of toluene by N_2O_5 in CCl_4

トルエンのPBN溶液に濃度 $2 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ の N_2O_5 の四塩化炭素溶液を滴下することで行った。測定温度は $-30, 0, 10^\circ\text{C}$ 、経時変化は60分まで測定した。

-30°C で ESR 測定を行った結果、最も強度の高いピークとして、 $a_N = 12.7\text{G}$ 、 $a_H = 2.8\text{G}$ のピークが検出された。この a_H の値は PBN がフェニルラジカルを付加したときの値と同様であること、このピークが基質のない系では検出されなかったこと、また、 PBNO_x のピーク高さが低いことなどから、トルエンと NO_3 ラジカルの反応から生成すると考えられるラジカルを PBN が付加したものであると推定した。このことから、無極性溶媒中での N_2O_5 によるトルエンのニトロ化はラジカル反応であると考えられる。このピークは測定温度の上昇、あるいは、時間の経過とともに消失していった。一方で、同時に検出された PBNO_x は四塩化炭素溶媒のみのときと同様に増加した (Table 3)。

3. 2 導電率測定

各溶媒の N_2O_5 溶液の導電率を Table 4 に示した。

極性のない四塩化炭素、ジクロロメタンを溶媒として使った場合には、 N_2O_5 を溶解させても導電率がさほど上がらないのに対して、極性のあるニトロメ

タン、アセトニトリルを溶媒として用いると、約 $18 \mu\text{S cm}^{-1}$ 程度の導電率の上昇が見られた。

このことから極性溶媒の N_2O_5 溶液中では、 N_2O_5 がイオン分離しており、ニトロ化反応においては、その中の NO_2^+ イオンが活性攻撃種となる可能性が高いことが示された。

4. 結 論

ニトロ化試薬として有用であると考えられている N_2O_5 によるニトロ化反応機構を解明するために、 N_2O_5 によるニトロ化反応の活性攻撃種の検出を試みた。まず、無極性溶媒中のニトロ化の活性攻撃種と推定されている NO_3 ラジカルを PBN (α -phenyl-*N*-*tert*-butyl nitron) をスピントラッピング剤として用いたスピントラッピング法による ESR 測定で検出した。無極性溶媒である四塩化炭素、ジクロロメタンの N_2O_5 溶液では PBNO_x (benzoyl *tert*-butyl nitroxide) と PBNOO (ペルオキシラジカル付加物) が検出され、 NO_3 ラジカルの存在が示された。さらに、 N_2O_5 によるトルエンのニトロ化反応溶液中のラジカル検出を試みたところ、トルエンと NO_3 ラジカルの反応から生成すると考えられるラジカルが捕捉され、この反応が NO_3 ラジカルを活性攻撃種とする反応であることを強く支持する結果が得られた。一方、極性溶媒であるアセトニトリル、ニトロメタンの N_2O_5 溶液の ESR スペクトルからはラジカルピークが検出されず、これらの溶媒を用いた時にはラジカル反応が起こる可能性は極めて低いことが確認された。

また、極性溶媒中でニトロ化の活性攻撃種と推定されている NO_2^+ イオンの存在の確認を N_2O_5 溶液の導電率測定により試みた。その結果、四塩化炭素、ジクロロメタンでは導電率の変化がほとんどなかったのに対し、極性溶媒であるニトロメタン、アセトニトリルの導電率は、 N_2O_5 の添加により上昇がみられた。このことから、極性溶媒では NO_2^+ イオンが存在し、それがニトロ化の活性攻撃種となる可能性が高いことが示された。

Table 3 Temperature and time change of peak heights of N_2O_5 -toluene solution in course of nitration spin-trapped by PBN

Temp. ($^\circ\text{C}$)	-29.3	0.3	10.3
PBNO _x	1.33	1.48	1.83
PBNOO	—	—	1.13
Toluene	12.8	8.35	3.30

Time (min.)	0	30	60
PBNO _x	1.7	1.75	1.91
PBNOO	0.68	0.71	0.78
Toluene	2.44	0.25	—

Table 4 Dielectric constant and electric conductivity for each solvent

Solvent	Dielectric constant ϵ	Electric conductivity of solvent $\mu\text{S cm}^{-1}$	Electric conductivity of N_2O_5 solution $\mu\text{S cm}^{-1}$
tetrachloromethane	2.23	0.00	0.00
dichloromethane	8.93	0.39	0.46
nitromethane	35.87	24.4	41.4
acetonitrile	37.5	13.21	31.6

文 献

- 1) L. Albright, R. Carr and R. Schmitt ed., "Nitration: recent laboratory and industrial developments", ACS symposium series 623, American Chemical Society, Washington, DC (1996)
- 2) H. Feuer and A. T. Nielsen, "NITRO COMPOUNDS", VCH, New York (1990)
- 3) K. Furukawa, F. Yoshizawa, Y. Akutsu, M. Arai and M. Tamura, *Kayaku Gakkaishi*, 60, 143, 172 (1999); 古川喜久夫, 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻博士論文(1999)
- 4) V. Gold, E. D. Hughes, C. K. Ingold and G. H. Williams, *J. Chem. Soc.*, 2452 (1950)
- 5) A. N. Baryshnikova and A. I. Titov, *Dokl. Nauk SSSR*, 114, 777 (1957)
- 6) G. R. Buettner, *Free Rad. Biol. Med.*, 3, 259 (1987)

A study on the active species of nitration by N_2O_5

Tomohiro HAMANO*, Fujiroku YOSHIKAWA*, Yuji WADA*,
Jun-ichi TSUCHIYA**, Yoshiaki AKUTSU***, Mitsuru ARAI***,
and Masamitsu TAMURA***

The detection of the active species of nitration by N_2O_5 has been conducted. ESR spin trapping technique using PBN (α -phenyl-*N*-*tert*-butyl nitron) was employed to detect NO_3 radical. $PBNO_x$ (benzoyl *tert*-butyl nitroxide) and $PBNOO$ (peroxyl radical adduct) have been detected in tetrachloromethane or dichloromethane - N_2O_5 solution. In the toluene - N_2O_5 solution, radical adduct coming from the reaction between toluene and NO_3 was also detected in course of nitration. In N_2O_5 solution of polar solvent, acetonitrile and nitromethane, no radical peak appeared. NO_3 radical will work as an active species in the nitration by N_2O_5 in nonpolar solutions.

The electric conductivity of N_2O_5 solution has been measured to prove the existence of NO_2^+ . It has hardly changed for tetrachloromethane or dichloromethane solution with or without N_2O_5 . On the other hand, for acetonitrile and nitromethane, the conductance has increased by the addition of N_2O_5 . In the polar solvents, NO_2^+ might exist and work as an active species in the nitration by N_2O_5 .

(*Department of Chemical System Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656 JAPAN)

**Engineering Research Institute, School of Engineering, The University of Tokyo, 2-11-16, Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656 JAPAN)

***Department of Environmental Studies, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033 JAPAN)