ハロゲン化アリルに対する電子捕獲型検出器の応答と分子構造の関係

里内 勝*, 小島 次雄**

(1976 年 5 月 24 日受理)

ハロベンゼンの電子捕獲係数のアーレニウスプロットから試料分子の電子親和力 EA 及びハロゲン陰イオンが解離する反応の活性化エネルギー E^* が求められた。ハロベンゼンの解離的電子捕獲反応は分子陰イオン中間体を経て進み、その反応機構は芳香族 S_N2 反応のものに似ていると考えられた。置換基による EA 及び E^* の変化は仮定された反応機構により説明された。プロットのパターン、 EA 及び E^* は分子構造と密接に関係しているので、定性分析上重要な情報となることが示された。

1 緒 言

電子捕獲型検出器 (electron capture detector, 以下 ECD と略す) はハロゲン、酸素又は硫黄原子などを含む化合物に対して高い感度の応答を示すガスクロマトグラフ用検出器であり、このような性質を利用して、残留農薬、PCB、塩化メチル水銀、パーオキシアセチルナイトレート (PAN) などの環境汚染物質の分析に広く利用されている。しかし、既報¹⁾²⁾にも述べたように ECD の応答の大きさは試料となる中性分子と自由電子の間の反応性の尺度であり、ECD の応答の解析から試料分子の化学構造に関する情報を得ることもできるので、ECD は単に高感度検出器としてだけでなく、定性分析上の手段としても利用することが可能である。今回は芳香族ハロゲン化合物について、その分子構造と ECD の応答の関係について検討した結果を報告する。

2 実 験

2.1 装 置

10 mCi ニッケル 63 を線源とする柳本 ECD-01-03 型電子捕獲型検出器を島津 GC-2C 型ガスクロマトグラフに取り付けて使用した。印加電圧はパルス型であり、電圧 28 V、印加時間 10 μ s、パルス間隔 100 μ s とした。

2.2 実験条件

分離カラムはクロモソルブ (60~80) メッシュ保持担

体上に固定相液体として DEGS 10% をコーティングして、4 mm $\times$ 80 cm ガラス管に充てんしたものを用いた。カラム温度は (70~100) $^{\circ}$ C に設定した。キャリアガスは窒素を用い、流量は (60~100) ml/min に設定した。

2.3 試 料

合成した試薬：2-ヨード-*m*-キシレン：2-アミノ-*m*-キシレンをジアゾ化し、硫酸の存在下にヨウ化カリウムを反応させて得た。沸点 108 $^{\circ}$ C/15 mm (文献値³⁾ 102.3 $^{\circ}$ C/14 mm) 確認はマススペクトルで行った。その他の試薬は市販の特級又は 1 級品を用いた。

2.4 電子捕獲係数 K の測定

Wentworth の理論⁴⁾に従って、次式によって K を求めた。

$$K = \frac{F}{S \cdot n} \int \frac{I_b - I_e}{I_b} dX \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで F : キャリヤガス流量 l/min, S : チャートスピード cm/min, n : 試料注入量 mol, I_b : 基底電流 A, I_e : 試料が検出器中にあるときのイオン電流 A, X : ピーク下の横軸の長さ cm である。

3 結 果

電子捕獲係数 K のアーレニウスプロットのパターンは分子構造と密接な関係があり、定性分析上重要な情報である。Fig. 1, Fig. 2 及び Fig. 3 にハロベンゾニトリル、ハロアセトフェノン及びハロニトロベンゼンについ

* 滋賀県立短期大学工業化学科：滋賀県彦根市八坂町

** 京都大学工学部工業化学科：京都府京都市左京区吉田本町

Fig. 1 Arrhenius plots of K for (1) *o*-chlorobenzonitrile, (2) *m*-chlorobenzonitrile, (3) *p*-chlorobenzonitrile, (4) *p*-fluorobenzonitrile, (5) *m*-chloroacetophenone, (6) *p*-chloroacetophenone, (7) benzonitrile, (8) acetophenone and (9) chlorobenzene

て K のアレーニウスプロットを示す。フッ素を除くハロゲン化合物の K は高温ではすべて検出器温度の増加とともに大きくなり、プロット上には負の傾きの直線が現れている。ここではこれらの化合物の電子捕獲は解離的であり、ハロゲン陰イオンが生成している⁴⁾。

シアノ基、アセチル基及びニトロ基のような強力な電子吸引性基を持つ化合物のプロットには低温部に正又はゼロに近い負の傾きの温度領域がある。ここでは電子捕獲は非解離的に起こり、分子陰イオンが生成している⁴⁾。強力な電子吸引性基で置換されたハロベンゼン $Y-Pn-X$ についてプロットの傾きはゼロ→正→負又はゼロ→負へと変化しているから、これらの化合物の電子捕獲は式(1)で示すように2段階で進むことが分かる。

k_1 , k_{-1} , k_2 はそれぞれの反応速度定数である。このように安定な分子陰イオンを経て解離するような電子捕獲反応を中間安定型電子捕獲反応と呼ぶ。

Fig. 2 Arrhenius plots of K for (1) *o*-bromobenzonitrile, (2) *m*-bromobenzonitrile, (3) *p*-bromobenzonitrile, (4) *m*-bromoacetophenone, (5) *p*-bromoacetophenone, (6) benzonitrile, (7) acetophenone and (8) bromobenzene

Fig. 3 Arrhenius plots of K for (1) *p*-chloronitrobenzene, (2) *p*-bromonitrobenzene, (3) *p*-iodonitrobenzene, (4) nitrobenzene, (5) chlorobenzene, (6) bromobenzene and (7) iodobenzene

プロットのパターンとともに傾きの大きさも定性分析上有用である。すなわち、負の傾きの大きさは解離反応の活性化エネルギーに対応する⁴⁾。解離が分子陰イオンを経て起こるとき、活性化エネルギー E^* は式 (2) の関係にある。

$$E^* = E_2^* - E_{-1}^* + E_1^* \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 E_1^* 、 E_{-1}^* 及び E_2^* はそれぞれ速度定数 k_1 、 k_{-1} 及び k_2 に対応する活性化エネルギーである。

又、正及びゼロに近い負の傾きはそれぞれ試料分子の電子親和力 EA 及び電子付加反応の活性化エネルギー E_1^* に対応している⁴⁾。 K と E^* 、 EA 及び E_1^* の関係はそれぞれ式 (3)、式 (4) 及び式 (5) で示される⁴⁾。

$$\ln K = -E^*/(RT) + C \dots\dots\dots (3)$$

$$\ln KT^{3/2} = EA/(RT) + C \dots\dots\dots (4)$$

$$\ln KT^{3/2} = -E_1^*/(RT) + C \dots\dots\dots (5)$$

ここで R : ガス定数, T : 検出器温度 °K, C は前指数因子である。

Fig. 1~Fig. 3 の各化合物についてのプロットの傾きから計算した E^* 及び EA を Table 1 に示す。

Table 1 Electron affinities EA and activation energies E^* for halobenzenes in Figs 1 ~3

Compound	EA	-Slope $\times R^a)$	$E^*b)$
Benzonitrile	$5.8 \pm 0.2^a)$		
<i>p</i> -Fluorobenzonitrile	6.6 ± 0.2		
<i>o</i> -Chlorobenzonitrile	8.4 ± 0.6	5.8 ± 0.9	4.4
<i>m</i> -Chlorobenzonitrile	9.2 ± 0.6	5.2 ± 0.9	3.8
<i>p</i> -Chlorobenzonitrile	7.8 ± 0.6	6.0 ± 0.9	4.7
<i>o</i> -Bromobenzonitrile		2.7 ± 0.4	1.4
<i>m</i> -Bromobenzonitrile		1.9 ± 0.4	0.6
<i>p</i> -Bromobenzonitrile		2.4 ± 0.4	1.0
Acetophenone	7.5 ± 0.2		
<i>m</i> -Chloroacetophenone	10.2 ± 0.6	5.6 ± 0.9	4.2
<i>p</i> -Chloroacetophenone	9.5 ± 0.6	6.2 ± 0.9	4.8
<i>m</i> -Bromoacetophenone		1.7 ± 0.4	0.4
<i>p</i> -Bromoacetophenone		2.0 ± 0.4	0.8
Nitrobenzene	15.2 ± 0.3		
<i>o</i> -Chloronitrobenzene		3.6 ± 0.6	2.1
<i>m</i> -Chloronitrobenzene		2.6 ± 0.6	1.3
<i>p</i> -Chloronitrobenzene		4.2 ± 0.6	2.8
<i>o</i> -Bromonitrobenzene		1.9 ± 0.5	0.7
<i>m</i> -Bromonitrobenzene		1.6 ± 0.5	0.4
<i>p</i> -Bromonitrobenzene		2.5 ± 0.5	1.1
<i>o</i> -Iodonitrobenzene		0.9 ± 0.4	0.2
<i>m</i> -Iodonitrobenzene		0.6 ± 0.4	-0.6
<i>p</i> -Iodonitrobenzene		0.8 ± 0.4	0.4
Chlorobenzene		9.6 ± 0.2	8.6
Bromobenzene		6.5 ± 0.3	5.2
Iodobenzene		3.2 ± 0.4	2.0

a) Calculated from $\ln KT^{3/2}$ vs. $1/T$ in kcal/mol; b) Calculated from $\ln KT$ vs. $1/T$; c) Standard deviation

自由電子は求核試薬の一種とみなすことができるので ECD 中での電子捕獲現象は求核付加 又は求核置換反応と考えられる。そのうえこの反応には立体効果及び溶媒効果が関与しないで、電子親和性分子の ECD に対する応答は分子の化学構造と直接関係している。ゆえに、 K のアーレニウスプロットから得るデータは定性分析上重要な情報となるわけである。

電子捕獲反応の反応機構が分かれば未知試料について得られたデータから分子構造を推定するのに役立つと考えられるので、ハロベンゼンの中間安定型電子捕獲反応の反応機構を考察する。

4 考 察

ハロベンゼンの電子捕獲反応は 2 分子的芳香族求核置換反応に類似している。すなわち、反応式 (1) において試料分子が電子捕獲して分子陰イオン (アニオンラジカル) を生成する前半の反応は芳香族 S_N2 反応における中間体 (σ 錯体) の生成に対応しており、その後半の反応は S_N2 反応と同様にハロゲン陰イオンの脱離である。Table 1 より強力な電子吸引性基で置換されたハロベンゼンについて E^* は対応するハロベンゼン PhX のものより小さい。例えば、ベンズニトリル、アセトフェノン及びニトロベンゼンの塩素置換体の E^* 値はクロルベンゼンの E^* 値よりも (2~8)kcal 小さく、臭素置換体の E^* 値はブロムベンゼンの E^* 値よりも (3~5)kcal 小さい。これらは芳香族 S_N2 反応の場合と同様にそれ自身が π 塩基、すなわち求核試薬である芳香環に強力な電子吸引性置換基が導入されることにより、 π 塩基性が弱められ、求核置換反応の一種と見られる中間安定型電子捕獲反応が促進されたと解釈できる。

芳香族 S_N2 反応において陰イオン中間体が生成するとき、反応中心の炭素原子の混成は sp^2 から sp^3 へ変化し、芳香性が失われる。しかし、電子捕獲反応において求核試薬である自由電子は電子密度の小さい炭素原子を攻撃し、アニオンラジカル状態では芳香環の π 電子系に含まれるので、炭素原子の混成が sp^3 に変化することはない。芳香環に強力な電子吸引性基が置換されているなら、負電荷やラジカルの非局在化は更に促進され、ベンズニトリルやアセトフェノンのように正の電子親和力を持つようになる。

重要な置換基効果の一つは芳香族 S_N2 反応と同様誘起効果である。Fig. 4 に示すように電子吸引性基 (-I 効果) はアニオンラジカルを安定化するような静電効果を果たす。一方、電子供与性基 (+I 効果) は逆の効果を果たす。従って、ベンズニトリルやアセトフェノンを

Fig. 4 Stability of anion radicals for benzene derivatives

Y=Electron accepting group; X=Halogen atom;
R=Alkyl group

塩素置換すると EA が増加することは、ニトロベンゼンをアルキル置換すると EA が減少すること¹⁾と同様、誘起効果によって説明される。Table 1 より EA の増加は (2~3) kcal であると分かる。フッ素原子については p -フルオロベンズニトリルの EA 値のみであるが、0.8 kcal の増加を示しており、ベンズアルデヒドやアセトフェノンのフッ素置換体について Wentworth ら⁴⁾が示した EA の値と同じ傾向にある。

EA 値の増加は塩素原子がメタ位にあるとき最大となることが Table 1 より分かる。Wentworth ら⁴⁾によって求められたフルオロベンズアルデヒド、フルオロアセトフェノンのデータにおいてもやはりメタ体の EA 値はオルト体及びパラ体の EA 値よりも大きかった。これはハロゲン原子の EA 値に及ぼす静電的效果は誘起効果のみによるものではないことを示している。オルト体及びパラ体の中性分子はハロゲン原子の $p-\pi$ 電子供与共鳴によりメタ体よりも安定化されているので、中性分子とアニオンラジカルのポテンシャルエネルギー差である EA 値はメタ体のほうが大きくなったものと解釈される。

一般に、誘起効果により電子吸引を、共鳴効果により電子供与するような置換基と強力な電子吸引性基とで置換されたベンゼン化合物の EA 値はメタ位において最大になるものと予想される。

Table 1 のデータを基にして中間安定型電子捕獲反応は反応座標を用いて次のように説明される。Fig. 5 は p -クロロベンズニトリルの電子捕獲反応において予想される反応座標である。点 P、点 Q 及び点 R はそれぞ

Fig. 5 Energy diagram for dissociative electron capture reaction which goes over intermediate molecular negative ion of (1) p -chlorobenzonitrile (—) and (2) chlorobenzene

れ中性分子、アニオンラジカル及び解離生成物、すなわち塩素陰イオンと p -シアノフェニルラジカルのポテンシャルエネルギー準位を表す。点 S 及び点 T はそれぞれ電子付加及び解離の両反応の遷移状態のポテンシャルエネルギー準位を表す。PS 間において自由電子はベンゼン環中の電子密度の小さい炭素原子を攻撃しつつある。点 Q においてアニオンラジカルは Fig. 6 に示す共鳴構造によって安定化している。点 T の近くでは Fig. 6 の A に示すような機構で塩素陰イオンが脱離しつつあると考えられる。PS の高さはベンゼン環の電子密度 (π 塩基性) と関係があり、PT の高さはハロゲン陰イオンの

Fig. 6 Resonance structures for anion radical of p -chlorobenzonitrile

脱離のしやすさ, すなわち ハロゲン原子の電子親和力 EA_x 及び炭素-ハロゲン結合解離エネルギー $D(c-x)$ と関係があると考えられる。

PS 間のエネルギー準位差は電子付加のための活性化エネルギー E_1^* であり, Fig. 1 よりこれに対応する傾きはゼロに近い ($E_1^* \approx 0$) ことが分かっているから, 点 S は低く描いてある。p-クロルベンゾニトリルについて測定された E^* 値 4.3 kcal は PT 間のエネルギー差に相当するので, 点 T は点 S よりも高く描いてある。

これは反応の律速段階がハロゲン陰イオンの脱離であることを意味する。

PQ 間のエネルギー差は EA に相当し, Table 1 より 7.8 kcal である。又, PR 間のエネルギー差は原系と生成系の差であるから, 反応熱 ΔE に近似できる。p-クロルベンゾニトリルの $D(c-cl)$ は不明であるが, クロルベンゼンに対する $D(c-cl)$ と変わらないとすると, $EA_{Cl} = 83$ kcal であるから, PR 間のエネルギー差は 4 kcal となる。

後で述べるようにクロルベンゼンの電子捕獲反応も中間安定型とみなされるので, このエネルギー変化は Fig. 5 の破線で示すようになるであろう。すなわち, 二つの化合物の $D(c-cl)$ には変わりがないと仮定したので点 P 及び点 R の相対的な位置は変わらない。しかし, そのアニオンラジカルは強力な電子吸引性基がないので不安定となり, 対応するエネルギー準位点 Q' は点 Q よりも上方に位置する。このため, クロルベンゼンの電子付加の遷移状態に対応する点 S' は点 S よりも上方に描いてある。一方, 脱離反応の遷移状態に対応する T' の位置は全反応の内部エネルギー変化と関係があるから, 点 T の位置とは大きく変わらないと予想される。ゆえに, 点 T' は点 S' よりも低く描いてある。すなわち, クロルベンゼンの電子捕獲反応においては電子付加が律速段階となることが考えられる。従って, クロルベンゼンについて測定された E^* 値は PS' に対応し, p-クロルベンゾニトリルについて測定された E^* 値は PT に対応していること, 及び前者の E^* 値が後者の E^* 値よりも大きくなることが理解できる。

実際には Fig. 7 で示すように強力な電子吸引性基を持たないハロベンゼンについての K のアーレニウスプロットには負の傾きしか現れないので単純な解離型電子捕獲反応であるかのようにみえる。しかし, プロットの傾きから求めた E^* 値を Table 2 に示すが, ハロベンゼンの $D(c-x)$ が対応するアルキルハライドのものより大きいにもかかわらず, クロルベンゼン及びブロムベンゼンの E^* 値は (1~3)kcal 小さくなっている。このこ

Fig. 7 Arrhenius plots of K for (1) *o*-chlorotoluene, (2) *o*-dichlorobenzene, (3) *m*-dichlorobenzene, (4) *o*-bromotoluene, (5) 2-bromo-*m*-xylene, (6) *o*-iodotoluene, (7) 2-iodo-*m*-xylene, (8) 1-chloronaphthalene and (9) methyl *p*-iodobenzoate

Table 2 Activation energies E^* for halobenzenes in Fig. 7 (in kcal/mol)

Compound	-Slope $\times R$	E^*
<i>o</i> -Chlorotoluene	10.5 ± 0.2	9.6
<i>o</i> -Dichlorobenzene	7.8 ± 0.2	6.5
<i>m</i> -Dichlorobenzene	7.6 ± 0.2	6.3
<i>o</i> -Bromotoluene	7.0 ± 0.3	5.8
2-Bromo- <i>m</i> -xylene	7.5 ± 0.3	6.2
<i>o</i> -Iodotoluene	3.5 ± 0.4	2.3
2-Iodo- <i>m</i> -xylene	4.3 ± 0.4	3.2
Methyl <i>p</i> -iodobenzoate	0.6 ± 0.4	-0.3
1-Chloronaphthalene	8.8 ± 0.2	7.7

とはハロベンゼンの電子捕獲反応が単純な解離型でないことを意味する。

ハロベンゼンのメチル置換体の E^* 値は元のハロベンゼンの E^* 値よりも大きいことが Table 2 より分かる。これは Fig. 4 に示すようにメチル基の誘起効果によりアニオンラジカルが更に不安定となり, Fig. 5 における点 Q' は更に上方に位置し, 点 S' もつれて上方に位置するようになった結果, E^* 値が大きくなったものと考えられる。ジクロルベンゼンや1-クロルナフタリンの場合はこれとは逆であり, アニオンラジカルはクロルベンゼンのものより安定であるから E^* 値は小さくなった

と考えられる。

5 結 論

以上述べてきたように, ハロベンゼン誘導体の中間安定型電子捕獲反応は芳香族 S_N2 反応と同様の機構で進むと考えられ, K のアーレニウスプロットから求められた EA 及び E^* はこの機構を基に説明された。本研究で得たアーレニウスプロットのパターン, EA 及び E^* 値は分子構造と密接な関係にあり, 定性分析上重要な情報となるが, それは次のようにまとめられる。

(1) アーレニウスプロットのパターン

i) ゼロ, 正及び負の傾き

クロルベンゾニトリル, クロルアセトフェノン

ii) 正の傾き

電子吸引性基を持つフルオロベンゼン

iii) ゼロと負, 又は負の傾き

ハロベンゼン, ハロニトロベンゼン, ブロムベンゾニトリル, ブロムアセトフェノン

(2) EA

アセトフェノン, ベンゾニトリルを塩素置換すると EA 値は (2~3)kcal 増加する。

(3) E^*

i) 9kcal 以上

クロルベンゼン及びそのアルキル置換体

ii) (5~9)kcal

ブロムベンゼン及びそのアルキル置換体, 電子吸引性基で置換されたクロルベンゼン

iii) 5kcal 以下

ヨードベンゼン誘導体, 電子吸引性基で置換されたブロムベンゼン, ハロニトロベンゼン

これらの情報とガスクロマトグラフィーの保持データ I や $ΔI$ などの情報と組み合わせれば, 定性分析はより確実なものとなるであろう。

文 献

- 1) 小島次雄, 里内 勝: 本誌, **22**, 1428 (1973).
- 2) M. Satouchi, T. Kojima: *Anal. Lett.*, **5**, 931 (1972).
- 3) S. F. Brich, R. A. Dean, F. A. Fidler, R. A. Lowry: *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1362 (1949).
- 4) W. E. Wentworth, E. Chen: *J. Gas Chromatogr.*, **5**, 170 (1967).

☆

Correlation between electron capture response and chemical structure for aryl halides. Masaru SATOUCHI* and Tsugio KOJIMA** (*Department of Industrial Chemistry, Shiga Prefectural Junior College, Hassaka-cho, Hikone-shi, Siga; **Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto)

Electron capture coefficients (K) for halobenzenes were calculated at various temperatures from data obtained by using electron capture techniques. The electron affinity (EA) of halobenzenes through a non-dissociative process and the activation energy (E^*) for a dissociative process were calculated from a plot of K vs. $1/T$. The dissociative electron capture reaction for halobenzenes probably proceeds through anion radical intermediates and the reaction mechanism is similar to the S_N2 displacement for aromatic compounds. In the cases of chlorinated benzonitriles and acetophenones, the electron affinity increases. The increase is probably due to the stabilization of the anion radical by the inductive effect of chlorine atom. The values of E^* for halobenzenes substituted with electron-accepting groups (cyano-, acetyl- and nitro-) were lower than for the non-substituted analogues. These groups appear to contribute to the resonance stabilization of the anion radical. An increase in the value of E^* for the methyl halobenzenes and a decrease in E^* for the chlorinated halobenzenes were observed.

(Received May 24, 1976)

Keywords

Aryl halide

Electron capture detector

Nucleophilic substitution reaction