二酸化窒素による置換トルエンからの水素引き抜き

(昭和44年7月19日受理)

吉田 忠雄・山本 富士男・難波 桂芳^{*1}

二酸化窒素による置換トルエンからの水素引き抜き反応をベンゼン溶媒中で検討した。ベンズアルデヒドを基準物質とした競争反応法で α -メチル置換トルエンに対する速度定数を求めた。活性水素1個当りの活性化エネルギー、前指数因子および 80°C での相対反応性はつぎのように表わされる。

反 応	$\log A (M^{-1} \text{sec}^{-1})$	$E (\text{kcal mol}^{-1})$	$k_{\text{rel}} (80^\circ\text{C})$
$\text{PhCH}_3 + \cdot\text{NO}_2 \longrightarrow \text{PhCH}_2 + \cdot\text{HNO}_2$	7.4	20.8	1
$\text{PhCH}_2\text{CH}_3 + \cdot\text{NO}_2 \longrightarrow \text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3 + \text{HNO}_2$	6.1	16.9	14
$\text{PhCH}(\text{CH}_3)_2 + \cdot\text{NO}_2 \longrightarrow \text{Ph}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2 + \text{HNO}_2$	5.6	15.2	65

ベンジル型水素の二酸化窒素ラジカルに対する反応性に及ぼす環置換基の効果は、置換基の σ^+ 値に依存し、90°C での ρ 値は -1.40 であった。

$$\log(k/k_0) = -1.40 \sigma^+ - 0.012 \quad (n=7, r=-0.996)$$

$$\log(k/k_0) = -1.54 \sigma + 0.074 \quad (n=7, r=-0.977)$$

1 緒 言

二酸化窒素 ($\cdot\text{NO}_2$) によるラジカル的な水素引き抜き反応 (1) はある種の硝酸酸化、ニトロ化、および窒素酸化物による有機化合物の変質において重要な反応と考えられている¹⁾。この水素引き抜きの反応性について知見を得るのが本研究の目的である。

置換トルエンからのベンジル型水素の引き抜き反応は、多くの攻撃ラジカルについて研究されている。 $\cdot\text{NO}_2$ は従来検討の行なわれてきたラジカルの中では、水素との結合解離エネルギーが小さく ($D(\text{H-ONO})=79 \text{ kcal/mol}$ ²⁾、電子親和力も比較的小さい ($E(\cdot\text{NO}_2)=1.62 \text{ eV}$ ³⁾) という特徴をもっている。

著者らはさきに $\cdot\text{NO}_2$ と置換ベンズアルデヒド⁴⁾および低級パラフィン炭化水素⁵⁾との反応を検討し、反応速度が前者の場合は通常の σ による Hammett 則にしたがい後者の場合は $\alpha \div 1$ の Polanyi 則にしたがうことを示した。当報告では環置換および α -メチル置換トルエンと $\cdot\text{NO}_2$ とのベンゼン溶液中での競争反応による結果について述べる。

2 実 験

2.1 試 薬

反応基質として用いた試薬はすべて購入一級品を用い、そのままで用いるかあるいはガスクロマトグラフ (ガスクロ) 分析に障害のない程度に精製して用いた。溶媒ベンゼンおよびガスクロ内部標準物質は試薬特級品を蒸留または再結晶によって精製し、基質のガスクロ・ピークをさまたげないことを確かめて用いた。二

酸化窒素は製鉄化学 (株) 製のものをトラップ間で蒸留して用いた。

2.2 競争反応と解析

二種の基質およびガスクロ標準物質を精秤し、所定濃度になるように 250 ml のメスフラスコ中でベンゼンに溶解して反応原料とした。この反応原料 5 ml を 10 ml の硬質ガラス製アンプルに入れ、液体窒素中に浸して冷却固化させる。別にドライアイスで冷却した 0.5 ml 容量の注射器で 0.2 ml の液状二酸化窒素を採取し、アンプルに注入する^{*2}。アンプルの口を封じ、徐々に温度を上げ、内容物が融解するときに溶液が均一になるように振りまぜる。このように調製したアンプル 8~10 本を水浴に浸して同一温度にしてから、所定温度に保持した恒温水槽に一度に浸漬する。昇温中の反応が結果の解析に繰り込まれることを避けるために 10 分後に第1の試料採取を行ない、このときの基質濃度を基準とする。それから、反応の難易にしたがってある時間間隔で試料を採取する。

恒温槽から取出したアンプルはまず水中に浸して急冷し、ついでアセトン-ドライアイス冷媒で冷却し内容物を固化させてから開封する。直ちに内容物を試験管にかけ、水洗して $\cdot\text{NO}_2$ を除去してからガスクロで残留基質濃度を分析する。原料溶液組成、ガスクロ条件は表1に示した。

ジフェニルメタン⁶⁾、ベンズアルデヒド⁷⁾、およびベンジルエーテル⁸⁾の酢酸水溶液またはジオキサン水溶液中での硝酸酸化では、ベンジル水素またはベンゾイル水素のラジカル的引き抜きが律速で、攻撃ラジカルはプロトン化した二酸化窒素 ($\dot{\text{H}}\text{NO}_2$) と考えられている。

*1 Tadao YOSHIDA, Fujio YAMAMOTO, Keiho NAMBA
東京大学工学部燃料工学科：東京都文京区本郷。

1) a) 難波, 吉田, 有機合成化学, 24, 958 (1967); b) 吉田, 難波, 工業火薬協, 27, 139 (1966); c) 吉田, 難波, 石油誌, 10, 562 (1967)。

2) a) S. W. Benson, *J. Chem. Educ.*, 42, 502 (1965); b) J. A. Kerr, *Chem. Rev.*, 465 (1966)。

3) V. I. Vedeneyev, et al., "Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities", Edward Arnol, London (1966) p. 196。

4) 吉田, 難波, 工業火薬協, 29, 358 (1968)。

5) 若林, 田村, 吉田, 難波, 未発表データ。

*2 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おそれがある。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。

6) Y. Ogata, H. Tezuka, T. Kamei, *J. Org. Chem.*, 34, 845 (1969)。

7) Y. Ogata, H. Tezuka, Y. Sawaki, *Tetrahedron*, 23, 1007 (1967)。

8) Y. Ogata, Y. Sawaki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 5832 (1966)。

当反応の条件ではプロトンほとんど存在しないので、下の機構で一次中間生成物を与える反応が進行していると考えられる⁹⁾。

ここで、(1)の逆反応の活性化エネルギーは数 kcal/mol～十数 kcal/mol と推定され、(2)～(5)の反応の活性化エネルギーがほとんど0と考えられるので(1)の逆反応はほとんど起こらず、(1)の正反応が律速となっていると思われる。

(3)で生成したラジカル R $\cdot$ の共存する試薬からの水素引抜きによる RH の再生反応も比較的高濃度の $\cdot\text{NO}_2$ の存在下では(2)～(5)と競争し得ない。

また、基質のベンゼン環と二酸化窒素との反応も、大量に存在する溶媒ベンゼンと $\cdot\text{NO}_2$ とがそれほど速く反応しない^{8*)}ことから、基質のベンゼン環が側鎖によって強く活性化されている場合を除いて、ベンジル水素の引抜きに比べてかなり遅く無視し得るものと考えられる。

反応(1)が基質について起こり得る唯一の反応で、律速とすれば、二種の基質 R_AH, R_BH の競争反応において(1)の速度定数の比 k_A/k_B は下のように表わされる。

図1 $\log([\text{PhEt}]_0/[\text{PhEt}]_t)$ に対する $\log([\text{PhCHMe}_2]_0/[\text{PhCHMe}_2]_t)$ のプロット
●: 60°C ○: 80°C

9) A. I. Titov, *Tetrahedron*, 19, 557 (1963).

*3 約1時間で90%程度反応するメチレンでは基質の減少は擬1次反応のプロットによくのり、この間に NO_2 がベンゼンとは、あまり反応していないことを示している。一方、*m*-クロルベンゼンは7時間で24%反応するがそれ以後は反応はあまり進行しない。この間に $\cdot\text{NO}_2$ が溶媒ベンゼンと反応して消費されていったことを示している。

表1 競争反応の原料組成およびガスクロ条件

溶媒: ベンゼン, ガスクロ: 柳本 MODEL GCG-3 D, カラム: ステンレス 4mmφ×3m, 固定液相: Apiezon L 10%, 担体: Chromosorb W 酸洗い (60~80 メッシュ), キャリヤーガス: H_2

原 料	組 成	内部標準 (M)	ガスクロ条件	
			カラム温度 (°C)	H_2 入口圧 (kg/cm ²)
R _A H (M)	R _B H (M)			
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ CH ₃ (0.2)	C ₆ H ₅ CH ₃ (0.1)	C ₆ H ₅ Cl (0.1)	80	0.4
<i>m</i> -MeC ₆ H ₄ CH ₃ (0.1)	C ₆ H ₅ CH ₃ (0.1)	C ₆ H ₅ Cl (0.1)	80	0.4
<i>o</i> -MeC ₆ H ₄ CH ₃ (0.1)	C ₆ H ₅ CH ₃ (0.1)	C ₆ H ₅ Cl (0.1)	80	0.4
3,5-Me ₂ C ₆ H ₃ CH ₃ (0.1)	<i>m</i> -MeC ₆ H ₄ CH ₃ (0.05)	C ₆ H ₅ Cl (0.05)	80	0.4
2,4-Me ₂ C ₆ H ₃ CH ₃ (0.1)	3,5-Me ₂ C ₆ H ₃ CH ₃ (0.1)	C ₆ H ₅ Cl (0.05)	80	0.8
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₃ (0.05)	<i>m</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₃ (0.1)	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂ (0.05)	110	0.4
<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₃ (0.05)	<i>m</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₃ (0.1)	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂ (0.05)	110	0.4
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₃ (0.05)	<i>m</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₃ (0.1)	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂ (0.05)	110	0.4
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₃ (0.1)	C ₆ H ₅ CH ₃ (0.1)	C ₆ H ₅ Cl (0.1)	75	0.4
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ CHO (0.12) <i>o</i> -MeC ₆ H ₄ CHO (0.08)	C ₆ H ₅ CHO (0.1)	C ₆ H ₅ Cl (0.5)	160 ^{a)}	1.0 ^{a)}
C ₆ H ₅ CHO (0.1)	C ₆ H ₅ CHMe ₂ (0.1)	C ₆ H ₅ Cl (0.05)	120 ^{b)}	0.6 ^{b)}
C ₆ H ₅ CHMe ₂ (0.2)	C ₆ H ₅ CH ₂ Me (0.1)	C ₆ H ₅ Br (0.05)	115	0.4
C ₆ H ₅ CH ₂ Me (0.2)	C ₆ H ₅ CH ₃ (0.1)	C ₆ H ₅ Br (0.05)	80	0.4

a) PEG 4000 (30%)/Celite 545 (40~60 メッシュ), 3m.

b) PEG 4000 (20%)/Celite 545 (40~60 メッシュ), 3m.

$$\log([\text{R}_A\text{H}]_0/[\text{R}_A\text{H}]_t) = (k_A/k_B) \log([\text{R}_B\text{H}]_0/[\text{R}_B\text{H}]_t) \quad (7)$$

ここに、 $[\]_0$, $[\]_t$ は反応初期および t 時間後の基質濃度を示す。ガスクロでの分析では、ある程度の誤差が避けられないので、この問題を克服するために、1組の基質の組合せに対して異なる時間で数個の試料をとり、 $\log([\text{R}_B\text{H}]_0/[\text{R}_B\text{H}]_t)$ に対して、 $\log([\text{R}_A\text{H}]_0/[\text{R}_A\text{H}]_t)$ をプロットし、その最小二乗法による勾配から k_A/k_B を求めた。そのプロットの例を図1に示した。

3 結 果

トルエンおよび α -メチル置換トルエン類と $\cdot\text{NO}_2$ との競争反応の結果を表2に示した。相対速度 (活性水素1個当り) のアレニウス・プロットを図2に示した。

表2 $\cdot\text{NO}_2$ による α -メチル置換トルエンからの水素引抜きの相対反応性表

基 質		温度		基質相対反応性		相対反応性 (活性水素1個当り)		活性化エネルギー差		$\log(A_A/A_B)$
R _A H	R _B H	(°C)	k_A/k_B	k_A^H/k_B^H	k_A^H/k_B^H	k_A^H/k_B^H	k_A^H/k_B^H	$E_A - E_B$	$E_A - E_B$	
PhCHMe ₂	PhCHO	50	1.11	1.11				-3.7	-2.47	
		60	1.00	1.00						
		80	0.69	0.69						
PhCH ₂ Me	PhCHMe ₂	50	0.388	0.194				1.71	0.50	
		60	0.406	0.203						
		70	0.438	0.219						
		80	0.488	0.244						
PhCH ₃	PhCH ₂ Me	50	0.0675	0.045				3.9	1.3	
		60	0.0684	0.048						
		80	0.105	0.070						
		90	0.127	0.085						

エチルベンゼンおよびクメンはフェニル基に対して α および β 位の水素をもっている。当研究の結果とエタンと $\cdot\text{NO}_2$ との反応の結果⁵⁾から、 α および β 水素の $\cdot\text{NO}_2$ に対する反応性の差異は活性化エネルギーにして10 kcal程度あり、 β 位の水素の反応はその数の多いことを考慮しても、無視することができる。たとえば、トルエンとエチルベンゼンの反応性の比は80°Cで約0.1であるが、活性化エネルギー差は約4 kcalである。したがって、活性化エチルギー差が10 kcalとなれば、反応性比は 10^{-3} のオーダーとなる。

当研究の結果およびベンズアルデヒドと $\cdot\text{NO}_2$ の反応結果⁴⁾から α -置換トルエンの α -水素の $\cdot\text{NO}_2$ による水素引抜きの速度

図 2 相対速度 (k_A^H/k_B^H) のアレニウスプロット

- (1) PhCHO-PhCHMe₂ (2) PhCH₂Me-PhCHMe₂
(3) PhCH₃-PhCH₂Me

パラメーターは下のように表わすことができる (水素 1 個当りの値)。

$$k(\text{トルエン}) = 10^{7.4} \exp(-20,800/RT) \quad M^{-1} \text{sec}^{-1} \quad (8)$$

$$k(\text{エチルベンゼン}) = 10^{8.1} \exp(-16,900/RT) \quad M^{-1} \text{sec}^{-1} \quad (9)$$

$$k(\text{クメン}) = 10^{5.6} \exp(-15,200/RT) \quad M^{-1} \text{sec}^{-1} \quad (10)$$

$$k(\text{ベンズアルデヒド}) = 10^{8.1} \exp(-18,900/RT) \quad M^{-1} \text{sec}^{-1} \quad (11)$$

以上の結果から、 α -メチル置換トルエンからの $\cdot\text{NO}_2$ による水素引き抜き反応では、ある程度の活性化エネルギーと活性化エントロピーの間の相補関係が見られる。

3.2 環置換トルエン

環置換トルエンの 90°C での $\cdot\text{NO}_2$ との反応の結果は、表 3 のようになった。これらの結果のうち、モノ置換トルエンのトルエン基準での水素 1 個当りの相対反応性、その対数 Hammett の置換基定数 σ^{10} 、および岡本-Brown の σ^{+11} を表 4 に示した。

図 3 $\cdot\text{NO}_2$ による環置換トルエンからの水素引き抜きの Hammett プロット (90°C, ベンゼン溶媒)

$$\log(k_X/k_H) = -1.40 \sigma^{+} - 0.012 \quad (n=7, r=-0.996)$$

$$\log(k_X/k_H) = -1.54 \sigma + 0.074 \quad (n=7, r=-0.977)$$

表 3 $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_3 + \cdot\text{NO}_2 \xrightarrow{k} \text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\cdot + \text{HNO}_2$ における相対速度 (90°C, 競争反応, ベンゼン溶媒)

基	質	基質相対 反応性 k_A/k_B	相対反応性 (水 素 1 個当り) k_A^H/k_B^H
$\text{X}_A\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	$\text{X}_B\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$		
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₃	5.3	2.7
<i>m</i> -MeC ₆ H ₄ CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₃	2.5	1.25
<i>o</i> -MeC ₆ H ₄ CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₃	5.6	2.8
3,5-Me ₂ C ₆ H ₃ CH ₃	<i>m</i> -MeC ₆ H ₄ CH ₃	2.6	1.76
2,4-Me ₂ C ₆ H ₃ CH ₃	3,5-Me ₂ C ₆ H ₃ CH ₃	2.2	
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₃	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₃	0.98	0.98
<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₃	<i>m</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₃	1.1	1.1
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₃	<i>m</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₃	0.50	0.50
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₃	0.61	0.61

表 4 $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_3 + \cdot\text{NO}_2 \xrightarrow{k} \text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\cdot + \text{HNO}_2$ の相対速度 (90°C, ベンゼン溶媒)

X	k_X/k_H (per H)	$\log(k_X/k_H)$	σ	σ^{+}
H	1	0	0	0
<i>m</i> -Me	1.25	0.098	-0.069	-0.069
<i>p</i> -Me	2.7	0.425	-0.170	-0.311
<i>m</i> -Me, <i>m</i> -Me	2.25	0.352	-0.138	-0.138
<i>p</i> -Cl	0.61	-0.214	0.227	0.114
<i>m</i> -Cl	0.27	-0.563	0.373	0.373
<i>p</i> -Br	0.60	-0.222	0.232	0.150
<i>m</i> -Br	0.305	-0.516	0.391	0.391
C ₆ H ₅ CH ₂ Me ^{a)}	11			
C ₆ H ₅ CHMe ₂ ^{b)}	35			
a) C ₆ H ₅ CHR ₁ R ₂				

この結果をプロットしたのが図 3 である。多くの環置換トルエンのラジカル的ベンジル水素引き抜きに見られるように σ より σ^{+} により良く適合する。

4 考 察

4.1 $\cdot\text{NO}_2$ による水素引き抜きの速度パラメーター

若林⁹⁾および Topchiev¹²⁾の研究から、 $\cdot\text{NO}_2$ による低級パラフィン炭化水素からの水素引き抜きの活性化エネルギーは、ヨウ素原子 ($\cdot\text{I}$) による水素引き抜きのそれと類似なことがわかっている。 $\cdot\text{NO}_2$ および $\cdot\text{I}$ による水素引き抜きの活性化エネルギーの Polanyi プロット¹³⁾を示したものが図 4 である。

図 4 $\cdot\text{NO}_2$ (○) および $\cdot\text{I}$ (●) による水素引き抜きの Evans-Polanyi プロット

- A: 気相 B: 液相 (ベンゼン溶媒, α -メチル置換トルエン)
C: 液相 (ベンゼン溶媒, ベンズアルデヒド)

- 10) D. H. McDaniel, H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, 23, 420 (1958).
11) H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 4979 (1958).

- 12) A. V. Topchiev, *Record. Chem. Progress*, 22, 231 (1961).
13) M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, 34, 11 (1938).

Aは、気相での・Iによる水素引抜き(●)¹⁴⁾および・NO₂による水素引抜き(○)^{5,12,15)}のPolanyiプロットを示したもので、 $\alpha=1$ の直線のまわりに分布している。 $D(R-H)=87$ kcal/molにおける四つの○印はアセトアルデヒドからの・NO₂による水素引抜きの活性化エネルギーで、直線の下方にばらついているが、反応器の壁面で不均一反応の起こっているために活性化エネルギーが見かけ上低くでている可能性がある¹⁵⁾。

水素引抜き反応における自由エネルギー・プロットの勾配についてはJohnstonら¹⁶⁾、Marcusら¹⁷⁾の理論的な研究があり、著しい吸熱反応の場合は $\alpha=1$ 、著しい発熱反応の場合は $\alpha=0$ 、その中間においては活性化エネルギーは反応熱の2次関数で示されるとしている¹⁷⁾。Aの直線のまわりに分布する・Iおよび・NO₂による水素引抜き反応は著しい吸熱反応の領域に入るものと思われる。

Cに示したのはベンゼン溶液中での・NO₂によるベンズアルデヒドからの水素引抜きの活性化エネルギー(18.9 kcal/mol)⁴⁾である。この場合は液相反応であるというほかに特殊な事情が存在する。たとえば、ベンズアルデヒド、*p*-トルアルデヒドおよび*o*-トルアルデヒドを・NO₂と同時に反応させ前述のように解析すると表5のような相反応性の結果が得られる。

表5 *o*-および*p*-トルアルデヒドのベンズアルデヒドに対する相反応性

温度(°C)	k_{o-TA}/k_{BA}	k_{p-TA}/k_{BA}
20	2.9	1.36
40	2.7	1.30
50	2.5	1.25
70	2.3	1.20
80	2.1	1.19

この結果から*o*-位にメチル基がつくと活性化エネルギーは約1 kcal低くなることがわかる。ベンズアルデヒドからの水素引抜き反応では遷移状態においてベンゼン環の面とホルミル基の面がねじれており、基底状態において*o*-位に置換基が存在してすでにある程度ねじれている場合にはその分だけ反応の活性化エネルギーが低下することが予想される。したがって、ベンズアルデヒドからの水素引抜きは他の分子からの水素引抜きより予想されるより高い活性化エネルギーを示すものと考えられる。*t*-ブトキソラジカルによる水素引抜きでもベンズアルデヒドはアセトアルデヒドより低い反応性を示している¹⁸⁾。

Bはトルエン、エチルベンゼン、クメンからの・NO₂による水素引抜きの活性化エネルギーをPolanyi勾配が1と仮定してプロットしたものである。トルエンについては・Iによる水素引抜きの研究¹⁹⁾があり、この場合の活性化エネルギーは15.2 kcal/molと推定されている。これに対してベンゼン溶媒中での・NO₂による水素引抜きの活性化エネルギーは20.8 kcal/molで、5～

6 kcal/mol高い。

この理由として次の三つが考えられる。(1)・NO₂の場合は $D(H-ONO)=79$ kcal/mol、・Iの場合は $D(H-I)=71$ kcal/molなので、前者の場合はPolanyi勾配 $\alpha<1$ の領域になる。(2)液相と気相の差異による²⁰⁾。(3)ベンゼン溶媒で・NO₂が溶媒ベンゼンと相互作用をもち²¹⁾、この系では実質的な結合解離エネルギーが79 kcal/mol以下となっている。

以上のいずれかを確かめるためにはさらに実験範囲を拡張しなければならないが、一応 $\alpha=1$ が成立つと仮定すれば、エチルベンゼンおよびクメンの α -水素の結合解離エネルギーはそれぞれ81および79 kcal/molと推定される。この値を他の知られた結合解離エネルギーと比較すると表6のようになる。

表6 第1級、第2級および第3級水素の結合解離エネルギー $D(R_1R_2R_3C-H)$ kcal/mol¹⁴⁾

R ₂	R ₃	R ₁			
		H	Me	Ph	CH ₂ =CH
H	H	104	98	85	89
H	Me	98	95	81 ^{a)}	83
Me	Me	95	92	79 ^{a)}	

a) 当研究からの推定値。

4.2 ・NO₂による水素引抜きの極性効果

環置換トルエンのベンジル水素の・NO₂による引抜きは、多くの他のラジカルによるベンジル水素引抜き反応に見られるように σ^+ によるHammett則にしたがう。その ρ 値およびその他のパラメーターを他のラジカルについての値とともに表7に示した。

表7 ラジカル(X・)による環置換トルエンからの水素引抜き反応

X・	反応温度(°C)	溶媒	ρ (σ^+ 相関)	X・のEA (eV)	$D(H-X)^{2)}$ (kcal/mol)
Cl・	40	CCl ₄	-0.66 ²²⁾	3.64 ²²⁾	103
<i>t</i> -BuO・	45	CFC ₂ CF ₂ Cl	-0.35 ²³⁾ d)	2.6 ³³⁾	103
Ph・	60	CCl ₄	-0.32 ⁶⁾	2.21 ³⁴⁾	103(112 ¹⁴⁾)
CH ₃ ・	65	PhCH ₃	0.02 ^{7a)}	1.41 ³⁵⁾	104
	100	ArCH ₃ -CCl ₄	-0.12 ^{7b)}		
CCl ₃ ・	80	PhCl	-1.46 ²⁸⁾	≥ 2.10 ³⁶⁾	96
Br・	80	CCl ₄	-1.38 ²⁹⁾	3.55 ³²⁾	88
	80	PhH	-1.46 ³⁰⁾		
NO ₂ ・	90	PhH	-1.40 ^{a)}	1.62 ³⁾	79
(CH ₂) ₅ NH・	16	AcOH-H ₂ SO ₄	-1.36 ³¹⁾	9.2 ^{b)}	106 ^{c)}

a): 当研究の結果, b): (CH₂)₅NHのイオン化ポテンシャル³⁷⁾, c): $D(Me_2N-H)=86$ kcal/mol にプロトン化による結合解離エネルギーの増分の推定値20 kcal/mol³⁸⁾を加えた値, d): *t*-BuO・に対する ρ の値として-0.68^{24a)}, -0.60^{24b)}が報告されているが、最近、これらの値は正しくないことが明らかにされている²⁵⁾。

- 20) I. Galiba, J. M. Tedder, J. C. Matton, *J. Chem. Soc.*, 1966 (B), 604.
- 21) たとえば, E. S. Huyser, "Advances in Free Radical Chemistry", Vol. I, G. H. Williams, Ed., Academic Press, New York (1965) p. 77.
- 22) G. A. Russell, R. C. Williamson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 2357 (1964).
- 23) H. Sakurai, A. Hosomi, *ibid.*, 89, 459 (1967).
- 24) a) B. R. Kennedy, K. U. Ingold, *Can. J. Chem.*, 44, 2381 (1966); b) R. D. Gillion, B. F. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 3944 (1965).
- 25) C. Walling, J. A. McGuiness, *ibid.*, 91, 2053 (1969).
- 26) W. A. Pryor, J. T. Echolo, K. Smith, *ibid.*, 88, 1189 (1966).
- 27) a) J. A. Meyer, V. Stannett, M. Szwarc, *ibid.*, 83, 25 (1961); b) W. A. Pryor, U. Tonellato, D. L. Fuller, S. Jumonville, *J. Org. Chem.*, 34, 2018 (1969).

- 14) D. M. Golden, S. W. Benson, *Chem. Rev.*, 69, 125 (1969).
- 15) M. I. Christie, M. A. Voisey, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 3702 (1967) およびその引用文献.
- 16) H. S. Johnston, C. Parr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2544 (1963).
- 17) R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, 72, 891 (1968); A. O. Cohen, R. A. Marcus, *ibid.*, 72, 4249 (1968).
- 18) C. Walling, M. J. Mintz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1515 (1967).
- 19) R. Walsh, D. M. Golden, S. W. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 650 (1966).

桜井ら³⁹⁾は置換トルエンのラジカル ($X\cdot$) による水素引抜き反応の極性効果の寄与について、 $D(H-X) \cong 103 \text{ kcal/mol}$ のラジカル ($Cl\cdot$, $t\text{-BuO}\cdot$, $Ph\cdot$, $CH_3\cdot$) については、 ρ 値と $X\cdot$ の電子親和力 ($E_A(X\cdot)$) および重水素同位体効果 (k_H/k_O) が直線的な関係を示すことから巧妙な説明を与えている。

ここではさらに、 $Br\cdot$, $CCl_3\cdot$, $NO_2\cdot$, $(CH_2)_5\dot{N}H^+$ による置換トルエンからの水素引抜きで $\rho \cong -1.4$ という共通の値を示すことから、等しい ρ 値を与える場合の結合解離エネルギーと攻撃ラジカルの電子親和力との関係が興味をもたれる。図5に、これらのラジカルの電子親和力の $D(H-X)$ に対するプロットを示した。

図5 置換トルエンからの水素引抜きで $\rho \cong -1.4$ を与えるラジカル ($X\cdot$) についての $E_A(X\cdot) - D(H-X)$ プロット

図5から、 ρ 値がほぼ一定の場合にはトリクロルメチルラジカル ($CCl_3\cdot$) を除いて $D(H-X)$ と $E_A(X\cdot)$ の間にはかなりの相

関が認められる。 $CCl_3\cdot$ はかなり特異な挙動を示すことが知られている。たとえば、置換クメンからの水素引抜きの ρ 値は $Br\cdot$ では 0.38 (70°C) なのに対して $CCl_3\cdot$ では 0.67 (70°C) であり⁴⁰⁾、この場合の特異挙動は立体障害で説明されている。

メチル基 ($E_A(Me\cdot) = 1.41 \text{ eV}$) による引抜きでは $\rho \cong 0$ であるから、攻撃ラジカルの E_A が 1.4 程度で ρ の符号は逆転すると思われる。したがって同じ ρ 値に対する $E_A(X\cdot) - D(H-X)$ のプロットは $E_A = 1.4 \text{ eV}$ 付近に漸近線をもつ下方に凸の曲線でなければならない。

4.3 $\cdot NO_2$ と置換トルエンとの液相反応における副反応

本実験は基質の減少速度から相対反応性を求めたので目的の初期反応以外の副反応が問題となる。 $\dot{H}NO_2$ による水素引抜き、およびベンゼン環の反応は比較的起こり難いであろうことをさきに述べたが、ポリメチルベンゼン、特にメシチレンとの反応ではベンゼン環の反応が起こっている可能性がある。ベンゼンと $\cdot NO_2$ との反応では、ある程度のニトロベンゼンの生成が認められている。

環モノ置換トルエンについては良好な相関係数で Hammett 則が成立つが、この結果を基にトリメチルベンゼンの基質相対反応性を計算し、実験値との対比を表8に示した。

表8 $\cdot NO_2$ とトリメチルベンゼンの基質相対反応性

基 質	$k/k_{\text{トルエン}}$	
	実測値	計算値
	6.5	3.24
	14.3	14.4

1,3,5-トリメチルベンゼンの2,4,5の位置は親電子試薬およびラジカルに対して *o*, *o*, *p*-トリメチルによって活性化されている。これに対して、1,2,4-トリメチルベンゼンの場合には、3,5,6の各位置は *o*, *p*-ジメチルによって活性化されているに過ぎない。

この副反応の攻撃試薬としてはニトロソニウムイオン (NO^+) が最も考え易いが、Hoggett ら⁴¹⁾によれば、メシチレンは亜硝酸接触ニトロ化を受けにくいとされている。本実験の条件下では、 $[NO^+NO_3^-]$ がかなり高い濃度で行なわれているので結論は出し難く、副反応の機構は今後の問題である。

41) J. G. Hoggett, R. B. Moodie, K. Schofield, *J. Chem. Soc.*, 1969 (B), 1.

- 28) E. S. Huyser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 394 (1960).
- 29) C. Walling, A. L. Rieger, D. D. Tanner, *ibid.*, **85**, 3129 (1963).
- 30) R. E. Pearson, J. C. Martin, *ibid.*, **85**, 354 (1963).
- 31) R. S. Neale, E. Gross, *ibid.*, **89**, 6579 (1967).
- 32) F. M. Page, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1742 (1960).
- 33) F. M. Page, T. M. Sugden, *ibid.*, **53**, 1092 (1957).
- 34) A. F. Gaines, F. M. Page, *ibid.*, **59**, 1266 (1963).
- 35) F. M. Page, *8th Symp. Combust.*, 160 (1960).
- 36) R. C. Curran, *J. Chem. Phys.*, **34**, 2007 (1961).
- 37) E. Gallegos, R. W. Kiser, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1177 (1961).
- 38) T. F. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2995 (1962).
- 39) 桜井, 徳丸, “遊離基の化学”, 南江堂, 東京 (1967) p. 355.
- 40) G. J. Gleicher, *J. Org. Chem.*, **33**, 332 (1968).