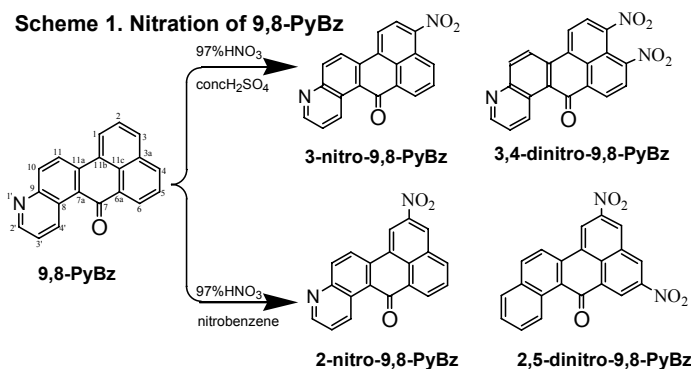


芳香族化合物の濃硫酸中およびニトロベンゼン中のニトロ化の反応機構について  
 —9,8-および8,9-ピリジノベンゾアントロンのニトロ化—  
 (明星大理工) ○上田豊甫 澤田忠信 青木淳治

【緒言】多環芳香族化合物(PAC)のニトロ化反応は、アミノ体やヒドロキシル体の原料を作るだけでなく、環を大きくするためにも重要である。通常、発煙硝酸(97%)を用いて濃硫酸(82%)中で行われるが、別の置換位置を得るためにニトロベンゼン中でも試みた。9,8-および8,9-ピリジノベンゾアントロン(それぞれ9,8-PyBz, 8,9-PyBzと略する)は、濃硫酸中では3-ニトロおよび3,4-ジニトロ体を与え、ニトロベンゼン中では2-ニトロおよび2,5-ジニトロ体を与えた。その結果を9,8-PyBzを例にして右のスキームに示す。フロンティア理論による反応機構を考えたので以下に述べる。



【計算方法】フロンティア軌道の計算には、WinMOPAC 3.0プログラムを使用し、パラメーターにはPM3を用いた。

【結果と考察】(1)濃硫酸中のニトロ化…濃硫酸は過剰の $H^+(H_3O^+)$ を生じ、この $H^+$ がPACに付加してプロトン付加体( $H^+$ -PAC)を生じる。一方硝酸からはニトロニウムイオン $NO_2^+$ を生じる。(N) $H^+$ -PACの最高被占軌道(HOMO)の係数最大の部位に、 $NO_2^+$ の最低空軌道(LUMO)係数最大のN原子が求電子置換する。上記分子いずれの場合もこの位置は3位であったので、3-ニトロ体が得られると解釈した。3-nitro-PACのNプロトン付加体では、HOMO最大の部位が4位となり、少し空間的に窮屈であるが3,4-ジニトロ体が得られたものと思われる。

(2)ニトロベンゼン中のニトロ化…非電解質の有機溶媒中での反応であり、反応温度も(1)の $50^\circ C$ に対して $100-150^\circ C$ と高いので、 $HNO_3$ は $\cdot NO_2$ ラジカルと $\cdot OH$ ラジカルに一部解離するものと思われる。ラジカルの(分子)拡散定数は分子直径の2乗と分子量の平方根の両方に反比例する。 $\cdot OH$ と $\cdot NO_2$ ラジカルの質量は17と

46、直径は1.0と2.4Åと見られるので、 $\cdot OH$ の拡散定数の方が8倍大きくなる。 $\cdot OH$ が動きまわり試薬のRFED(ラジカルフロンティア電子密度)最大のC3位を攻撃する。これが付加した3-OH-9,8-PyBzのSOMO(半占軌道)の係数最大の部位であるC2位に $\cdot NO_2$ がラジカル置換し、 $\cdot H$ と $\cdot OH$ は取れて水となる。3-OH-2-nitro-9,8-PyBzでも同様に考えると、2,5-体が得られる。8,9-PyBzでも全く同様の考察が可能であった。

	$H^+$ -9,8-pybz	3-nitro- $H^+$ -9,8-pybz	9,8-PyBz	2-nitro- 9,8-PyBz	3-OH- 9,8-PyBz	3-OH-2-nitro- 9,8-PyBz
	HOMO	HOMO	RFED	RFED	SOMO	SOMO
	-11.641	-12.22			-5.215	-5.897
C1	0.2163	-0.238	0.1034	0.1141	0.016	-0.069
C2	-0.2883	0.2317	0.1368	0.1555	<b>0.3908</b>	<u>0.4038</u>
C3	<b>-0.3868</b>	<u>0.3782</u>	<b>0.2926</b>	<b>0.378</b>	-0.0209	-0.0345
C4	0.3476	<b>-0.3891</b>	0.2722	0.3463	0.0446	0.0244
C5	0.262	-0.2612	0.1369	0.1556	-0.2544	<b>-0.2459</b>
C6	-0.1884	0.2184	0.0832	0.0901	-0.0733	-0.069
C8	0.0221	-0.0284	0.0013	0.0013	-0.056	-0.0651
C9	0.1384	-0.1276	0.0354	0.0367	-0.1975	-0.1965
C10	-0.0128	0.0018	0.0002	0.0002	0.0446	0.0209
C11	-0.1188	0.107	0.0256	0.0262	0.1665	0.1639