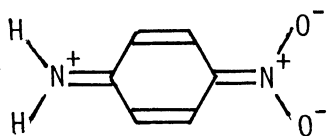
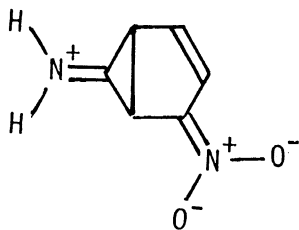


分子内電荷移動による分子の安定化：3-および4-ニトロアニリンとその *N,N*-ジメチル誘導体の場合

ベンゼン溶液中のアニリンとニトロベンゼンの双極子モーメントは夫々、1.53 Debye, 3.95 Debye ですから、4-ニトロアニリンの双極子モーメントは、他の多くの二置換ベンゼンについて成り立つ置換ベンゼンの双極子モーメントのベクトル加成性が適用できるとすれば、5.48 Debye になる筈ですが、実測値は 6.10 Debye で10%以上の食い違いを示します。この差は、原子価結合法の立場からは、下記のイオン性パラキノイド構造が共鳴混成体に大きい寄与をするためであると説明されています。



この構造は電子供与性のアミノ基と電子受容性のニトロ基がベンゼン環を通じて相互作用したために生じたものですから、この共鳴を相互作用共鳴といいます。これに対して3-ニトロアニリンはベクトル加成性に基づく双極子モーメントの計算値が4.79 Debye で、実測値4.94 Debye に近い値です。これは3-ニトロアニリンでは、共鳴に寄与する分極構造が



としか書くことができません、この構造はベンゼン環内に長いC-C結合を含むため不安定で、その寄与が小さいためであると説明されています。アミノ基がジメチルアミノ基に変わっても事情は余り変わりません。

これらの化合物はいずれも可視部に強い吸収を示します。周知のように、アニリンも、ニトロベンゼンも、*N,N*-ジメチルアニリンも可視部には強い吸収を示しません。同一のベンゼン環に（ジメチル）アミノ基とニトロ基が結合して始めて生ずるこの強い吸収バンドは、基底および励起状態（特に後者）におけるアミノ基からニトロ基への分子内電荷移動によるものであることが、長倉三郎教授一門の理論的・実験的研究によって明らかにされています。基底状態での分子内電荷移動を原子価結合論の言葉で表現すれば、前記のイオン性構造の寄与ということになります。

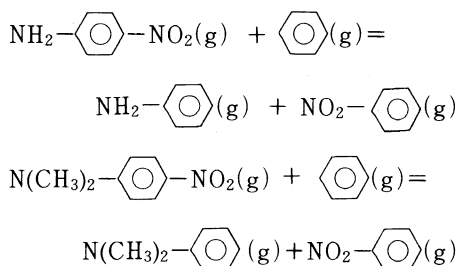
分子内の置換基間にこのような電子的相互作用が存在すれば、当然それに伴って分子エネルギーの低下（安定化）が起るものと期待されます。本研究はこれを実証し、その大きさを決めようとするものです。

四つの化合物の298.15 Kにおける気体状態の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ(g)$ は燃焼および昇華カロリメトリーで決めました。ニトロアニリンは1,3-異性体も、1,4-異性体も共に不完全燃焼を起してススを生じ易く、助燃剤として標準安息香酸を用いて完全燃焼を達成しました。念のため生成炭酸ガス量を測定して、両者とも計算値の $(100.02 \pm 0.01)\%$ という結果を得ました。一般に燃焼カロリメトリーでは、いったん装置が完成し、その高性能が確認されたあとは、個々の化合物について、高純度の試料を入手して完全な燃焼反応を実現することに努力を傾注します。*N,N*-ジメチル誘導体は両者とも助燃剤なしに完全燃焼が実現できました。

次に昇華エンタルピーは、3-および4-ニトロアニリンについては文献値が信頼できる値であることが蒸気圧の温度依存性の測定で確認されましたので、文献値を用いました。*N,N*-ジメチル誘導体については、本レポートのNo. 1で述べた昇華カロリメトリー・システムを用い

て種々の温度で測定を行ない、298.15 Kの値は測定値の回帰分析による補外値として推定しました。

こうして得られた各化合物の $\Delta_f H^\circ(g)$ 値を用いて、安定化エネルギー E_{stb} を次の反応の標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ(298.15\text{ K})$ として見積りました。



これらの反応では、ベンゼン環の炭素原子を C_{ar} と書くと、左辺の分子の $\text{C}_{\text{ar}}-\text{NO}_2$ 結合と $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$ 結合が開裂し、 NO_2 基とH原子が交換し、右辺では $\text{C}_{\text{ar}}-\text{NO}_2$ 結合と $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$ 結合が再生しています。開裂した結合と生成した結合が同種同数ですから等結合反応 (isodesmic reaction) といいます。この反応の両辺のちがいは、二つの置換基が同一ベンゼン環に結合しているか、いないかという点だけです。従って、標準反応エンタルピーは、両辺のエネルギー差、すなわちベンゼン、(ジメチル)アニリン、ニトロベンゼンを基準とする二置換体の安定化エネルギーとみなすことができます。

これらの反応の $\Delta_r H^\circ(298.15\text{ K})$ を算出するには各化学種の $\Delta_f H^\circ(g)$ が必要ですが、*N,N*-ジメチルアニリンには文献値がありません。そこで燃焼および蒸発カロリメトリーを実施してこれを決定しました。このうち蒸発熱測定は宮

Table 1 Stabilization energies E_{stb} of 3- and 4-nitroanilines and their *N,N*-dimethyl derivatives.

Compound	$E_{\text{stb}}/\text{kJ mol}^{-1}$	
	1,3-Isomer	1,4-Isomer
Nitroaniline	9.3 ± 2.2	16.6 ± 2.2
<i>N,N</i> -Dimethylnitroaniline	12.6 ± 3.0	17.9 ± 3.5

崎大学の草野一仁教授との共同研究として行われました。こうして求められた各化合物の安定化エネルギーを表1に示しました。

ニトロアニリンも、*N,N*-ジメチルニトロアニリンも、1,4-異性体は期待されたように安定化を示しています。同時に、1,3-異性体も1,4-異性体よりは小さいが、有意の大きさの安定化エネルギーを持っています。この結果は双極子モーメントの実験結果あるいは原子価結合理論によるその説明とはやや食い違いを示すものですが、分子内電荷移動を説明するための分子軌道法による研究では、1,3-置換体の基底状態が安定化を示す結果が半定量的ではあるが得られています。アミノ基に対するジメチル置換は安定化エネルギーに対してそれ程大きい影響を与えていないことも注目されます。

参考論文

- J. Furukawa, S. Murata, M. Sakiyama and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 3058 (1984).
K. Nishiyama, M. Sakiyama and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3171 (1983).
J. Furukawa, M. Sakiyama, S. Seki, Y. Saito and K. Kusano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 3329 (1982).