

イソプロパノール中でのフェニルニトロメタンの熱分解

鈴木 康之, 吉田 忠雄, 難波 桂芳

フェニルニトロメタンの熱分解をイソプロパノール中, 125~180°Cの温度範囲で研究した。検出された分解生成物はベンズアルデヒド, ベンズアルデヒドオキシム, 安息香酸イソプロピルエステル, ベンズヒドロキサム酸, および少量のトルエンとピナコールであつた。速度データは次の速度式に最も良く適合した。

$$-d[\text{PhCH}_2\text{NO}_2]/dt = K_I[\text{PhCH}_2\text{NO}_2]^{1.5} + K_{II}[\text{PhCH}_2\text{NO}_2]^{2.5}$$

実験結果はラジカル連鎖スキームで説明された。

1. はじめに

ニトロ化合物は火薬類として用いられているが, 化学工業製品の重要は中間体として用いられているものも多い。しかし, その不安定性のために取扱上, 分解, 爆発等の危険性をもつものもある。ニトロ化合物の比較的低温での分解機構に関する知見はニトロ化合物を取扱う上での危険を予知するために有用と考えられる。ニトロ化合物は大きく分けて C-ニトロ化合物(脂肪族ニトロ化合物, 芳香族ニトロ化合物), O-ニトロ化合物(硝酸エステル)および N-ニトロ化合物(ニトラミン)に分けられ, その反応性も異なる。当研究では C-ニトロ化合物の中の脂肪族ニトロ化合物の液相における分解挙動をモデル化合物としてフェニルニトロメタンを選び検討した。

脂肪族ニトロ化合物の気相熱分解反応については多数の研究が行なわれている。すなわち, ニトロメタン¹⁾⁻¹⁴⁾, ニトロエタン¹⁵⁾⁻¹⁸⁾, 1-ニトロプロパン¹⁹⁾, 2-ニトロプロパン²⁰⁾⁻²¹⁾, 2,2-ジニトロプロパン²²⁾, テトラニトロメタン²³⁾について気相熱分解の研究が行なわれている。これらの研究で多数の機構が提案されたが, 初期反応で分類するとつぎの5つに分けられる。

A) N-O結合の開裂¹⁷⁾ B) C-N結合の開裂¹⁰⁾⁻¹¹⁾
C) アシニトロ転位¹⁹⁾ D) 環状遷移状態を経る脱置硝酸反応 E) ニトロ基の置換硝酸エステル転位¹⁹⁾

現在までのところ, ニトロメタンについては B 機構, ニトロエタンおよびニトロプロパンについては D 機構が最も多く支持されている。

液相での熱分解の研究はあまり見られないが, 3つの研究が知られている。Noble³⁾はヘトサニトロエタンの熱分解を固状および CCl₄, ヘプタン, シクロヘキサン溶媒中で行ない活性化パラメーターが溶媒になつて著るしく変化することから溶媒との錯体を経る機構を提案している。



筆者らはさきに α -ニトロクメン²⁴⁾および α -ニトロエチルベンゼン²⁵⁾のシクロヘキサン中での液相熱分解を検討し, 前者については一分子脱置硝酸反応が支配的であることを示し, (A), 後者については C-N 結合の開裂にはじまる連鎖反応スキーム (B) を提案した。

α -ニトロエチルベンゼンの分解では 1 分子分解と連鎖分解が並列に起り得るが, フェニルニトロメタンの熱分解では (A) スキームのような四中心脱置硝酸反応は構造上起り得ない。そこで筆者らのグループではフェニルニトロメタンのシクロヘキサン中での熱分解を検討した。²⁷⁾ α -ニトロエチルベンゼンの場合と同様に, 誘導期と S 字型反応率曲線で特徴づけられる反応挙動を示し, エタノールの添加によつて分解が著るしく促進された。

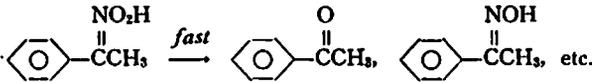
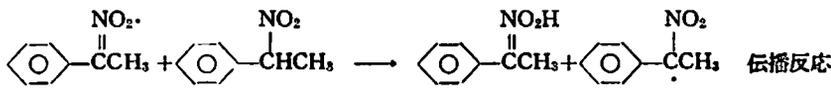
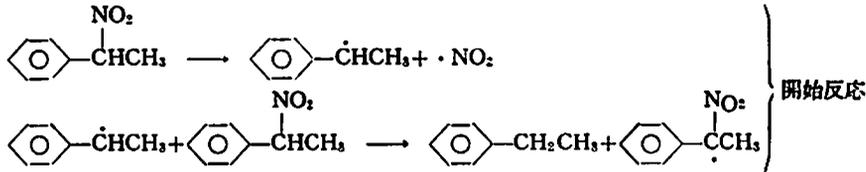
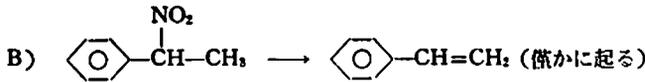
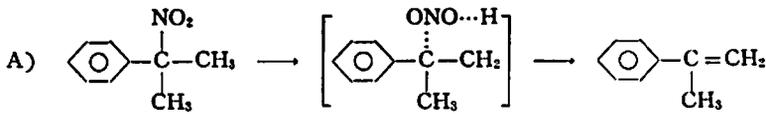
以上の研究から, アルコール中での熱分解挙動に興味を持たれ, また, 先に提案した機構について不明の部分さらにも明確にするためにイソプロパノール中でのフェニルニトロメタンの熱分解を検討した。なお, 溶媒イソプロパノールは反応温度における溶媒の蒸気圧を下げるためにエタノールに代えて用いた。

2. 実験

2-1 試薬

昭和46年4月16日受理

• 東京大学工学部燃料工学科 東京都文京区本郷 7-3-1



停止反応

フェニルニトロメタンはα-ブロムトルエンと亜硝酸ナトリウムとの反応²⁰⁾で合成されたものを吉沢二千六氏より提供された。これを減圧蒸留 (76°C/2 mm) して用いた。溶媒イソプロパノールおよびガスクロ内部標準物質ニトロベンゼンは東京化成製特級試薬をそのまま使用した。

2-2 熱分解反応

フェニルニトロメタンと内部標準ニトロベンゼンを精秤してイソプロパノールに溶解し一定容量として、これを反応原料とした。この 0.5ml を 1ml の硬質ガラス製アンプルに入れ、内部を真空にしてから封じて分解させた。分解反応はシリコンオイルをヒーターで加熱した恒温槽中にアンプルを浸けて行なった。温度制御精度は±2°Cであつた。所定反応時間後にアンプルを取出し液体窒素で急冷してから開封し、ガスクロマトグラフで内容を分析した。

2-3 分析

ガスクロマトグラフの条件は以下のようであつた。装置は柳本 MODEL GCG 3 型、カラムはステンレスカラム 4 mmID×2m, 固定液相は Apiezon L (10%), 担体は Chromosorb w 酸洗い (40~60 メッシュ) を用いた。カラム温度, 注入口温度, 検出器 (熱伝導度型) 温度はそれぞれ, 115°C, 110°C, 150°C であつた。キャリアーガスは水素ガスを用い, 30ml/min の流速を

用いた。

フェニルニトロメタンはガスクロ注入口温度, カラム温度, カラム充填剤, カラム材質に対して鋭感であり, 不適切な条件下では分解する。したがって, これら分析条件の設定には特に留意した。

2. 結果

3-1 分解生成物

フェニルニトロメタンをイソプロパノール中で 125~180°C で熱分解すると, PhCHO, PhCH=NOH, PhCOOC₃H₇, PhCONHOH, 未同定着色物質などが生成する。また, 少量ではあるが, PhCH₃, Me₂C(OH)C(OH)Me₂ の生成が認められた²¹⁾。

主要生成物の生成量と分解フェニルニトロメタン量との関係を Fig. 1 に示した。約半分のフェニルニトロメタンが分解するまでは [PhCHO], [PhCH=NOH], [PhCOOC₃H₇], [PhCONHOH] などが分解 PhCH₂NO₂ 濃度にほぼ比例して生成していることが示されている。分解の後期では上記生成物はその反応性に応じて失われ, 分解フェニルニトロメタン量と生成物濃度との比例関係は失われる。

3-2 基質濃度および反応温度の効果

フェニルニトロメタンのイソプロパノール中での熱

²¹⁾ 生成物の同定は主として既知試料添加によるガスクロ・ピークの増加になった。

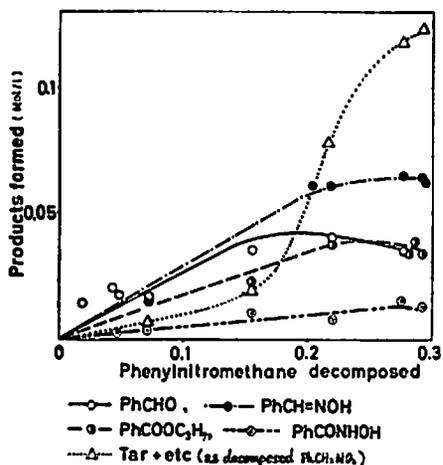


Fig. 1 Products distribution at various stages of the decomposition at 170°C. Initial concentration of phenylnitromethane in isopropanol is 0.3 mol/l.

分解における反応時間に対する基質濃度変化のデータを Table 1 に示した。

反応時間に対する初濃度をパラメーターとした反応率のプロット例を Fig. 2 に、反応温度をパラメーターとした反応率のプロット例を Fig. 3 に示した。これらの結果はイソプロパノール中での当条件下での反応ではシクロヘキサン中での反応と異なり誘導期は見られなかった。

4. 考 察

4-1 分解過程に含まれる反応

Fig. 2 から明らかなように、分解率—時間曲線は基

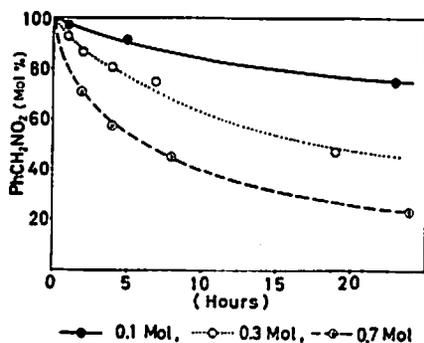


Fig. 2 Conversion curves for the decomposition of phenylnitromethane Effect of the initial concentrations. 170°C in isopropanol

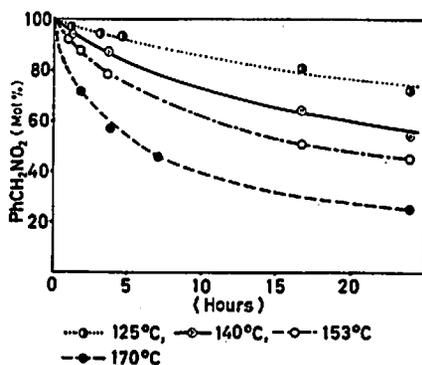


Fig. 3 Conversion curves for the decomposition of phenylnitromethane Effect of temperature 0.72 Mol/l in isopropanol

Table 1 Concentration of phenylnitromethane vs. time

hrs	170	170	140	153	170	180	170	125	140	153	170
0	0.1	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.7	0.7	0.7	0.7
0.7						0.278					
1.0	0.098	0.189	0.292	0.290	0.281				0.690	0.670	
1.3						0.244					
2.0				0.289	0.260		0.381		0.680	0.630	0.490
4.0		0.182			0.241	0.222			0.608	0.550	0.390
4.5								0.673			
5.0	0.091		0.278	0.276			0.305		0.606	0.540	
7.0			0.273	0.264				0.670	0.560	0.503	
8.0		0.163			0.220	0.156	0.280				0.330
17.0			0.250					0.590	0.480	0.370	
24.0	0.064	0.115		0.211	0.143	0.08	0.195		0.390	0.320	0.165
45.0			0.241	0.192							
48.0	0.033	0.068	0.195	0.172			0.07	0.564	0.280	0.222	
72.0			0.165					0.500			

Table II The reactions which seem to Contribute to the thermal decomposition of phenylnitromethane in isopropanol

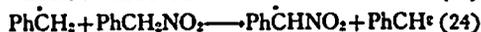
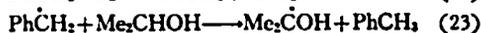
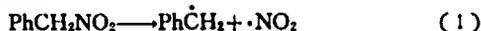
No.	Reactions
1	$\text{PhCH}_2\text{NO}_2 \longrightarrow \text{PhCH}_2\cdot + \cdot\text{NO}_2$ ²⁶⁾²⁹⁾
2	$\text{PhCH}_2\cdot + \cdot\text{NO}_2 \longrightarrow \text{PhCH}_2\text{NO}_2$ ²⁶⁾²⁹⁾
3	$\text{PhCH}_2\cdot + \cdot\text{NO}_2 \longrightarrow \text{PhCH}_2\text{ONO}$ ³⁰⁾
4	$\text{PhCH}_2\text{ONO} \longrightarrow \text{PhCH}_2\cdot + \cdot\text{NO}$ ²⁶⁾²⁹⁾
5	$\text{PhCH}_2\text{O}\cdot + \cdot\text{NO} \longrightarrow \text{PhCH}_2\text{ONO}$ ²⁶⁾²⁹⁾
6	$\text{PhCH}_2\text{ONO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PhCH}_2\text{OH} + \text{HNO}_2$ ³¹⁾
7	$\text{PhCH}_2\text{OH} + \text{HNO}_2 \longrightarrow \text{PhCH}_2\text{ONO} + \text{H}_2\text{O}$ ³¹⁾
8	$\text{PhCH}_2\text{OH} + \cdot\text{NO}_2 \longrightarrow \text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HOH} + \text{HNO}_2$
9	$\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HOH} + \cdot\text{NO}_2 \longrightarrow \text{PhCH}(\text{ONO})\text{OH}$ ³²⁾
10	$\text{PhCH}(\text{ONO})\text{OH} \longrightarrow \text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HOH} + \cdot\text{NO}_2$ ³²⁾
11	$\text{PhCH}(\text{ONO})\text{OH} \longrightarrow \text{PhCHO} + \text{HNO}_2$ ³²⁾
12	$\text{PhCH}_2\text{O}\cdot + \cdot\text{NO}_2 \longrightarrow \text{PhCHO} + \text{HNO}_2$ ³⁰⁾
13	$\text{PhCH}_2\text{O}\cdot + \cdot\text{NO} \longrightarrow \text{PhCHO} + \text{HNO}_2$ ³⁰⁾
14	$\text{PhCH}_2\cdot + \cdot\text{NO} \longrightarrow \text{PhCH}_2\text{NO}$ ³⁰⁾
15	$\text{PhCH}_2\text{NO} \longrightarrow \text{PhCH}=\text{NOH}$ ³³⁾³⁴⁾
16	$\text{PhCH}_2\text{NO} + \cdot\text{NO}_2 \longrightarrow \text{PhCH}_2\text{NO}_2 + \text{NO}$ ³⁵⁾³⁶⁾³⁷⁾
17	$\text{PhCH}_2\text{NO} + 2\cdot\text{NO} \longrightarrow \text{PhCH}_2\cdot + \text{N}_2 + \cdot\text{NO}_3$ ³⁸⁾
18	$\text{Me}_2\text{CHOH} + \cdot\text{NO}_2 \longrightarrow \text{Me}_2\dot{\text{C}}\text{OH} + \text{HNO}_2$
19	$\text{Me}_2\text{CHOH} + \text{HNO}_2 \longrightarrow \text{Me}_2\text{CHONO} + \text{H}_2\text{O}$ ³¹⁾
20	$\text{Me}_2\text{CHONO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Me}_2\text{CHOH} + \text{HNO}_2$ ³¹⁾
21	$\text{Me}_2\dot{\text{C}}\text{OH} + \cdot\text{NO}_2 \longrightarrow \text{Me}_2\text{C}(\text{ONO})\text{OH}$ ³²⁾
22	$\text{Me}_2\text{C}(\text{ONO})\text{OH} \longrightarrow \text{Me}_2\text{CO} + \text{HNO}_2$ ³²⁾
23	$\text{PhCH}_2\cdot + \text{Me}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{PhCH}_3 + \text{Me}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$
24	$\text{PhCH}_2\cdot + \text{PhCH}_2\text{NO}_2 \longrightarrow \text{PhCH}_3 + \text{PhCHNO}_2$ ²⁶⁾
25	$\text{Me}_2\dot{\text{C}}\text{OH} + \text{PhCH}_2\text{NO}_2 \longrightarrow \text{Me}_2\text{CHOH} + \text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HNO}_2$
26	$\text{Me}_2\text{CHOH} + \text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HNO}_2 \longrightarrow \text{Me}_2\dot{\text{C}}\text{OH} + \text{PhCH}_2\text{NO}_2$
27	$\text{Me}_2\text{CHO}\cdot + \text{PhCH}_2\text{NO}_2 \longrightarrow \text{Me}_2\text{CHOH} + \text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HNO}_2$
28	$\text{PhCH}_2\text{NO}_2 + \cdot\text{NO}_2 \longrightarrow \text{HNO}_2 + \text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HNO}_2$
29	$\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{PhCH}=\text{NO}_2$ ²⁶⁾
30	$\text{PhCH}=\text{NO}_2 + \text{PhCH}_2\text{NO}_2 \longrightarrow \text{PhCH}=\text{NO}_2\text{H} + \text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HNO}_2$
31	$\text{PhCH}=\text{NO}_2 + \text{Me}_2\text{CHOH} \longrightarrow \text{PhCH}=\text{NO}_2\text{H} + \text{Me}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$
32	$\text{PhCH}=\text{NO}_2\text{H} \xrightarrow{\text{fast}} \text{PhCHO}, \text{PhCH}=\text{NOH}, \text{etc}$ ²⁶⁾
33	$2 \text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HNO}_2 \longrightarrow (\text{PhCHNO}_2)_2$
34	$2 \text{Me}_2\dot{\text{C}}\text{OH} \longrightarrow \text{Me}_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})\text{Me}_2$
35	$\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HNO}_2 + \text{Me}_2\dot{\text{C}}\text{OH} \longrightarrow \text{PhCH}(\text{NO}_2)\text{C}(\text{OH})\text{Me}_2$
36	$2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ ³⁹⁾
37	$\text{NO}_3 + \text{NO} \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ ⁴⁰⁾
38	$2 \text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \cdot\text{NO}_2$ ⁴¹⁾
39	$2 \text{HNO} \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ⁴²⁾

質初濃度の影響を受け、この分解反応は単純な一次分解ではない。電子計算機を用いて見かけの反応次数を推定すると⁴³⁾、 $n=2.0\sim 2.5$ が得られる。したがって、当分解反応はいくつかの反応の組合わからせ成り立っているものと考えられる。当分解反応中で起り得ると考えられる反応をまず Table II に列記した。これらの反応そのものについては知られてないものも多いが、類似の基質について知られているものがかなり存在する。参照文献は類似反応についても引用した。

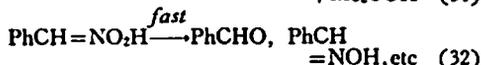
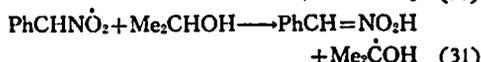
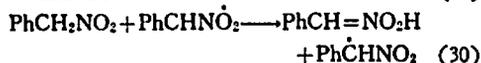
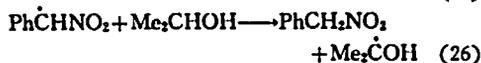
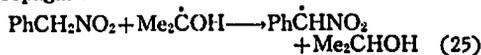
Table II に見られるように、当分解反応には起り得ると考えられる多数の反応が含まれているが、これらのすべてを考慮した解析は現在のところ困難である。しかし、実験結果を用いて、主要でない反応を一次近似として省略することが可能である。当反応と類似の機構で進行すると考えられる α -ニトロエチルベンゼンのシクロヘキサン中での熱分解において、 $\cdot\text{NO}$ および $\cdot\text{NO}_2$ はつぎのようなはたらきをすることが知られている²⁶⁾。すなわち、反応系に $\cdot\text{NO}$ を添加すると誘導期間は伸び、反応開始後の速度はやや速くなる。したがって、 $\cdot\text{NO}$ は α -ニトロエチルベンゼンの連鎖分解反応の開始を抑制するが、伝播反応を促進する。また、反応系に $\cdot\text{NO}_2$ を添加すると誘導期間は短縮されるが、反応開始後の速度はやや遅くなる。しかも、これらの添加量は非添加の場合に生成すると考えられる $\cdot\text{NO}$ または $\cdot\text{NO}_2$ の量に較べて非常に多い。したがつ

Table III The Proposed scheme for the thermal decomposition of phenylnitromethane in isopropanol

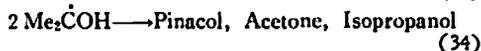
Initiation :



Propagation :



Termination :



て、 $\cdot\text{NO}$ および $\cdot\text{NO}_2$ 非添加下の場合には Table II 中の反応で生成する $\cdot\text{NO}$ および $\cdot\text{NO}_2$ は反応の速度には大きな影響を与えないものと思われる。反応(1)で発生した $\cdot\text{NO}_2$ は主として溶媒のイソプロパノールと反応してアセトンと $\cdot\text{NO}$ に変化するものと考えられる。これら $\cdot\text{NO}$ および $\cdot\text{NO}_2$ の関与する反応を無視すると Table III の反応が残る。

4-2 反応速度の解析

Table III に示したスキームによる完全な解析は困難である。停止反応(33)~(35)のうち1つだけが起っていると仮定した場合のフェニルニトロメタンの減少速度は、中間体ラジカルについて定常状態を仮定すれば、それぞれつぎのように表わされる。ただし、PNM は PhCH_2NO_2 を、IPA は $\text{Me}_2\text{CH}(\text{OH})$ を表わす。

$$-\frac{d[\text{PNM}]}{dt} = K_I[\text{PNM}]^{0.5} + k_1[\text{PNM}] + K_{II}[\text{PNM}]^{1.5} \quad (33')$$

ここに、 $K_I = k_{31}\sqrt{k_1/k_{31}}$ 、 $K_{II} = k_{30}\sqrt{k_2/k_{33}}$

$$-\frac{d[\text{PNM}]}{dt} = k_1[\text{PNM}] + K_I[\text{PNM}]^{1.5} + K_{II}[\text{PNM}]^{2.5} \quad (34')$$

ここに、 $K_I = \frac{k_{23}k_{31}\sqrt{k_1/k_{31}}}{(k_{31} + k_{20})}$ 、 $K_{II} = \frac{k_{23}k_{30}\sqrt{k_1/k_{31}}}{(k_{31} + k_{20})[\text{IPA}]}$

$$-\frac{d[\text{PNM}]}{dt} = K_I[\text{PNM}] + K_{II}[\text{PNM}]^{2.0} \quad (35')$$

ここに、 $K_I = (k_1 + k_{23}K' - k_{20}K''[\text{IPA}])$ 、 $K_{II} = k_{30}K'$

$$K' = \frac{k_1k_{35} - \sqrt{k_1^2k_{35}^2 - 8k_{23}k_{35}k_1(k_{31} + k_{20})}}{4k_{23}k_{35}}$$

$$K'' = \frac{k_1 + k_{23}K'}{k_{35}K' + (k_{31} + k_{20})[\text{IPA}]}$$

先にも述べたように実験結果は2.0~2.5次反応で最も良好に近似される。したがって、(34')の速度式で表わされる Me_2COH の2分子反応による停止反応が支配的に起っていると考えられる。また、反応系中での濃度はイソプロパノールの濃度が特に大きく、したがって、IPA からのラジカル生成速度定数が PNM か

らのラジカル生成速度定数に較べて特に小さくないかぎり、反応系中の Me_2COH 濃度は $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HNO}_2$ に較べて大きく、(33)~(35)の停止反応の中で(34)が支配的に起っているであろうと考えるのは合理的である。

近似計算によつて当分解反応の見かけの反応次数 $n = 2.0 \sim 2.5$ とした場合の活性化エネルギーを算出すると約 25 kcal/mol となる。一方、反応(1)の活性化エネルギーは 46 kcal/mol 程度と推定される*)。したがって、[PNM] が特に小さくない限り、反応(1)の関与する項 $k_1[\text{PNM}]$ は他の項に較べて無視し得ると考えられる。このようにして得られた(33)、(34)、(35)式の停止反応に対応する速度式および積分式を Table IV に示した。

これらの積分式に実測の濃度および時間データを入れ、電子計算機のプロシミュレーションにより K_I 、 K_{II} を推定し、最適値に対応する標準偏差を計算した。計算結果は Table V に示した。Table V から明らかなように停止反応として Me_2COH の2分子反応(34)を仮定した場合の標準偏差が最も小さく、 $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HNO}_2$ の分子反応(33)を仮定した場合の標準偏差が最も大きい。この計算結果は先に述べた推測を支持している。また、(34)を停止反応として選んだ時の標準偏差 $3.0 \pm 0.5\%$ は当実験における主要な誤差源であるガスクロ分析の精度に近い値である。

つぎに、停止反応(34)に対応する K_I および K_{II} の対数を $1/T$ に対してプロットすると Fig. 4 が得られる。これらから、 K_I および K_{II} に対応する見かけの活性化エネルギー E_I および E_{II} はつぎのように得られた。

$$E_I = 26 \pm 11 \text{ kcal/mol}$$

$$E_{II} = 26 \pm 3 \text{ kcal/mol}$$

上の解析が妥当であるか否かの1つのチェックとして、活性化エネルギーの推定を行なった。

*) 推定法は後述

Table IV Integrated rate equations for the thermal decomposition of phenylnitromethane in isopropanol

Termination Reaction	Rate Equation	Integrated Rate Equation
	$-\frac{d[\text{PNM}]}{dt} =$	$t =$
(33)	$K_I[\text{PNM}]^{0.5} + K_{II}[\text{PNM}]^{1.5}$	$\frac{2}{K_{II}} \left(\sqrt{\frac{K_{II}}{K_I}} \tan^{-1} \sqrt{\frac{K_{II}[\text{PNM}]}{K_I}} \right) + C$
(34)	$K_I[\text{PNM}]^{1.5} + K_{II}[\text{PNM}]^{2.5}$	$\frac{2}{K_I} \left(\frac{1}{\sqrt{[\text{PNM}]}} + \sqrt{\frac{K_{II}}{K_I}} \tan^{-1} \sqrt{\frac{K_{II}[\text{PNM}]}{K_I}} \right) + C$
(35)	$K_I[\text{PNM}] + K_{II}[\text{PNM}]^{2.0}$	$\frac{1}{K_I} \ln \left(\frac{[\text{PNM}]}{K_I + K_{II}[\text{PNM}]} \right) + C$

Table V The estimated values of K_I and K_{II} and the standard deviation

Termination reaction	Reaction temperature	K_I	K_{II}	Standard deviation
(33)	140	0.0005	0.015	0.098
	153	0.0005	0.030	0.088
	170	0.0005	0.010	0.088
	180	0.027	0.048	0.047
(34)	125	0.0024	0.0077	0.032
	140	0.0007	0.063	0.033
	153	0.0017	0.11	0.034
	170	0.020	0.30	0.026
(35)	180	0.085	0.41	0.034
	140	0.0015	0.030	0.057
	153	0.0034	0.045	0.059
	170	0.0020	0.18	0.046
	180	0.063	0.091	0.045

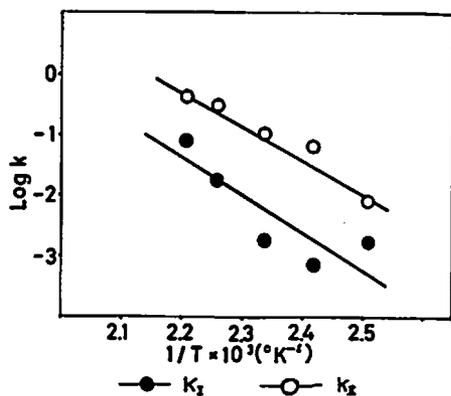


Fig. 4 Log k vs. $1/T$ for the liquid phase thermal decomposition of phenylnitromethane

ラジカル的な水素引抜き反応の活性化エネルギーを反応熱または結合解離エネルギーから推定する経験的な方法として Evans-Polanyi 則⁴⁴⁾, Johnston らの方法⁴⁵⁾, Marcus の方法⁴⁶⁾, 鍵谷らの方法⁴⁷⁾などが知られている。たとえばパラクイン炭化水素からのラジカルによる水素引抜き反応の反応熱と活性化エネルギーとの関係は実測値から Fig. 5 のように示される。鍵谷の式はこれらの関係を比較的良く表わすので、ここでは鍵谷の式を使って活性化エネルギーを推定した。

$$E = \frac{D_i((1-2\alpha)D_f + \alpha^2 D_i)^2}{(D_f - \alpha^2 D_i)^2}$$

ここに、 D_i : 切断される結合の解離エネルギー

D_f : 生成する結合の解離エネルギー

$\alpha = \exp(0.0190Q)$

Q = 反応熱

また、この計算に用いた結合解離エネルギーおよび

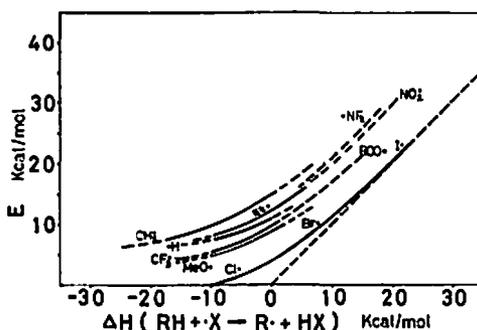


Fig. 5 Correlations between heat of reaction and activation energy in the reaction of hydrogen abstraction from RH by radical X.

生成熱は実測値⁴⁸⁾⁴⁹⁾⁵⁰⁾および Benson ら⁵¹⁾⁵²⁾, Errede ら⁵³⁾の方法による推定値を用いた。Table III に示した反応の活性化エネルギー推定値、この推定に用いた結合解離エネルギーおよび生成熱を Table VI, VII および VIII に示した。

これらの値を用いて K_I および K_{II} に対応する見かけの活性化エネルギー E_I および E_{II} を求めると次のようになった。但し、 $E_{26} \equiv E_{31}$ の関係を用いた。

Table VI Estimated activation energies (kcal/mole)

Reaction	Heat of reaction	Activation energy
(1)	-46.0	46.0
(23)	-6.4	19.3
(24)	12.1	14.3
(25)	19.5	10.3
(26)	-19.5	29.8
(30)	-0.7	24.4
(31)	-20.2	30.4
(33)		0
(34)		0
(35)		0

Table VII Bond dissociation energies (kcal/mole)

Bond	Dissociation energy
$C_6H_5CH_2-H$	85
$(CH_3)_2COH-H$	91.5
$(CH_3)_2CHO-H$	103
$C_6H_5CH_2-NO_2$	46
$C^6H_5CHNO_2-H$	71.3
$C_6H_5C(-H)HNO_2$	72
O_2N-NO_2	12.9

Table VIII Heats of formation(kcal/mole)

Molecule or radical	Heat of formation
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	-65.2
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$	-25.8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$	6.9
$\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{HNO}_2$	26.8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNO}_2\text{H}$	7.6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	11.9
$\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}_2$	45
NO_2	7.9
N_2O_4	2.7
$\text{H}\cdot$	52.1

$$E_{\text{I}} \doteq E_{25} + \frac{1}{2}E_1 - \frac{1}{2}E_{34} = 10.3 + 23 - 0 = 33.3 \text{ kcal}$$

$$E_{\text{II}} \doteq E_{25} + E_{30} + \frac{1}{2}E_1 - \frac{1}{2}E_{34} - E_{31} = 10.3 + 24.4 + 23 - 0 - 30.4 = 28.3 \text{ kcal}$$

実験精度, 推定精度が十分に高いとは言えないので実測値と推定値の一致は完全なものではないが, 近い値を示している。

5. パラメーター推定のプログラム

当研究では, 実験データの解析とパラメーターの推定を電子計算機を用いて行なった。用いたプログラムを以下に示す。

5-1 n次反応を仮定した時のk, nの推定

反応が $-dx/dt = kx^n$ で示されるn次反応であると仮定した場合の最適のk, nを求める。n=0.0~4.0の各nについて積分式から $S = \sum(x_{\text{calc}} - x_{\text{obs}})^2$ が最小に

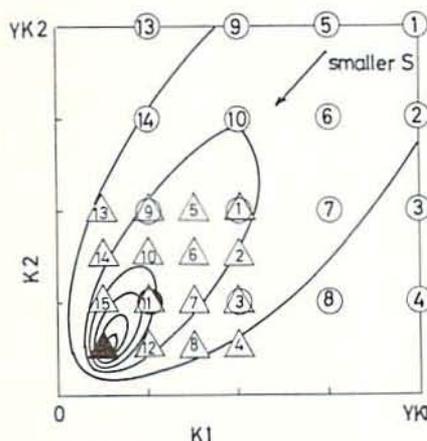


Fig. 6 Estimation of k_1 and k_2 in KEST 2, 3 and 4

$$S = \sum(x_{\text{obs}} - x_{\text{calc}})^2$$

or

$$S = \sum(t_{\text{obs}} - t_{\text{calc}})^2$$

なるkを求める。また, それらの組合わせのうちで3が最小のnを選ぶ。最適化の方法としてはFig.6に示した方法を用いた。図中の番号は計算順序である。YK 11はKの初期値である。全プログラムはProgram 1に示した。プログラム言語はFORTRAN IV⁴³⁾である。

Program 1

```

DIMENSION Y(4), T(50), A(50), X(50)
1 CALL YOM15(N, YK10, T, A, X)
DO 2 NO=1, 41
  XN=0.1*(FLOAT(NO)-1.0)
  WRITE(6, 10) XN
10 FORMAT(1HO, F5.1, 17HTH ORDER RE-
ACTION)
  YK=YK10
  YKO=0.0
  NI=0
  SMIN=100000000.0
3 DYK=0.25*(YK-YKO)
  DO 4 I=1, 4
  Y(I)=YK-DYK*(FLOAT(I)-1.0)
  SI=0.0
  YI=Y(I)
  DO 6 K=1, N
  TK=T(K)
  AK=A(K)
  CALL EOK 2 (YI, TK, AK, NO, XC)
  XK=X(K)/AK
  SI=SI+(XK-XC)**2
6 CONTINUE
  IF(SI.LT.SMIN) GO TO 8
  GO TO 4
8 SMIN=SI
  YMIN=Y(I)
4 CONTINUE
  SSMIN=SQRT(SMIN/FLOAT(N))
  NI=NI+1
  IF(NI.GE.8) GO TO 5
  GO TO 7
5 WRITE(6, 100) YMIN, SSMIN
100 FORMAT(1H, 3HK =F15.10, 10X, 20HST-
ANDARD DEVIATION=, F15.10)
7 IF(NI.EQ.10) GO TO 2
  YK=YMIN+DYK
  YKO=YMIN-DYK
  GO TO 3
  
```

```

2 CONTINUE
  GO TO 1
  END
  SUBROUTINE YOMI 5 (N, Y, TI, A, X)
  DIMENSION TI(50), A(50), X(50)
1 READ(5, 100) N
100 FORMAT(15)
  READ(5, 101) Y
101 FORMAT(2F10.0)
  READ(5, 102)(TI(K), A(K), X(K), K=1, N)
102 FORMAT(3F10.0)
  WRITE(6, 109)
109 FORMAT(1H0, 10X, 10HINPUT DATA)
  WRITE(6, 200) N
200 FORMAT(1H , 27HNUMBER OF OBSER-
  VED POINTS = , 13)
  WRITTE(6, 201) Y
201 FORMAT(1H , 35HINITIAL VALUE OF
  RATE CONSTANT K = , F8, 3)
  WRITE(6, 110)(TI(K), A(K), X(K), K=1, N)
110 FORMAT(1H , 9F12.7)
  RETURN
  END
  SUBROUTINE EQK2(Y, T, A, NO, XC)
  XN=0.1*(FLOAT(NO)-1.0)
  RO=XN-1.0
  IF(RO.EQ.0.0) GO TO 1
  AC=RO*ALOG(A)
  AO=EXP(AC)
  B=Y*T*RO*AO+1.0
  IF(B.LT.0.0) GO TO 3
  XL=-ALOG(B)/RO
  XC=EXP(XL)
  GO TO 2
3 B=-B
  XL=-ALOG(B)/RO
  XC=-EXP(XL)
  GO TO 2
1 XC=A*EXP(-Y*T)
2 RETURN
  END

```

Program 2

```

DIMEKSION TI(20, 10), A(20), X(20, 10), N
1D(10), XL(1000), Y1(4), Y2(4), T(4, 4, 10),
2SSX(4, 4), TQ(20, 100), XC(20, 10), S(4, 4)
1 CALL YOMI(N, YK1, YK2, TI, A, X, ND)

```

```

YK10=0.000
YK20=0.000
YL=1.0
ZL=1.0
N1=0
WRITE(6, 104)
104 FORMAT(1H , 17HCOARSE ESTIMATION)
1000 DYK1=0.25*(YK1-YK10)
  DYK2=0.25*(YK2-YK20)
  DO 10 I=1, 4
  Y1(I)=YK1-DYK1*(FLOA(I)-1.0)
10 CONTINUE
  DO 20 J=1, 4
  Y2(J)=YK2-DYK2*(FLOAT(J)-1.0)
20 CONTINUE
  NM=ND(1)
  AK=A(1)
  DO 50 K=1, NM
  XK=X(1, K)
  DO 30 I=1, 4
  Y11=Y1(I)
  DO 40 J=1, 4
  Y22=Y2(J)
  CALL EQKIN(Y11, Y22, AK, XK, TC)
  T(I, J, K)=TC
40 CONTINUE
30 CONTINUE
50 CONTINUE
  DO 70 I=1, 4
  DO 80 J=1, 4
  S(I, J)=0.0
  DO 60 K=1, NM
  S(I, J)=S(I, J)+(TI(1, K)-T(I, J, K)**2.0/
  1000.0)
60 CONTINUE
80 CONTINUE
70 CONTINUE
  SMIN=100000.0
  DO 90 I=1, 4
  DO 95 J=1, 4
  IF(S(I, J), LT. SMIN) GO TO 210
  GO TO 95
210 SMIN=S(I, J)
  Y=Y1(I)
  Z=Y2(J)
95 CONTINUE
90 CONTINUE

```

```

SSMIN=SQRT(SMIN/FLOAT(NM))
WRITE(6,121) Y,Z,SSMIN
121 FORMAT(1H,4HK1 = F15.10,10X,4HK2
= ,F15.10,10X,20HSTANDARD DEVIATI
TION=,F15.10)
DY=ABS(YL-Y)/Y
DZ=ABS(ZL-Z)/Z
IF(DY.LT.0.1) GO TO 108
GO TO 107
108 IF(DZ.LT.0.1) GO TO 110
107 YL=Y
ZL=Z
N1=N1+1
IF(N1.EQ.20) GO TO 110
YK1=Y+DYK1
YK2=Z+DYK2
YK20=Z-DYK2
GO TO 1000
110 DO 111 L=1,100
XL(L)=1.0-0.01*(FLOAT(L)-1.0)
111 CONTINUE
WRITE(6,130)
130 FORMAT(1H,15HFINE ESTIMATION)
SSMIN=100.0
DO 112 I=1,N
NM=ND(I)
DO 113 K=1,NM
X(I,K)=X(I,K)/A(I)
113 CONTINUE
112 CONTINUE
YK10=0.0
YK20=0.0
NI=0
YK1=2.0*Y
YK2=2.0*Z
YL=1.0
ZL=1.0
120 DYK1=0.25*(YK1-YK10)
DYK2=0.25*(YK2-YK20)
DO 114 I=1,4
Y1(I)=YK1-DYK1*(FLOAT(I)-1.0)
DO 115 J=1,4
SX=0.0
Y2(J)=YK2-DYK2*(FLOAT(J)-1.0)
DO 116 K=1,N
NK=1
AK=A(K)
NM=ND(K)
DO 129 M=1,NM
DO 117 L=1,NK,100
XK=XL(L)*AK
Y1I=Y1(I)
Y2J=Y2(J)
CALL EQKIN(Y1I,Y2J,AK,XK,TIJL)
DTIJL=TIJL-TI(K,M)
IF(DTIJL) 117,118,118
117 CONTINUE
118 XC(K,M)=XL(L)
SX=SX+(X(K,M)-XC(K,M))*2
NK=L
129 CONTINUE
116 CONTINUE
SSX(I,J)=SX
IF(SSX(I,J).LT.SSMIN) GO TO 119
GO TO 115
119 SSMIN=SSX(I,J)
Y=Y1(I)
Z=Y2(J)
115 CONTINUE
114 CONTINUE
NNM=0
DO 128 I=1,N
128 NNM=ND(I)+NNM
STMIN=SQRT(SSMIN/FLOAT(NNM))
WRITE(6,131) Y,Z,STMIN
131 FORMAT(1H,4HK1 =,F15.10,10X,4HK2
=,F15.10,10X,20HSTANDARD DEVIATI
ION=,F15.10)
DY=ABS(YL-Y)/Y
DZ=ABS(ZL-Z)/Z
IF(DY.LT.0.01) GO TO 132
GO TO 134
132 IF(DZ.LT.0.01) GO TO 133
134 YK1=Y+DYK1
YK10=Y-DYK1
YK2=Z+DYK2
YK20=Z-DYK2
YL=Y
ZL=Z
NI=NI+1
IF(NI.GE.10) GO TO 133
GO TO 120
133 WRITE(6,135) Y,Z,STMIN,NI
135 FORMAT(1H0,4HK1 =,F15.10,10X,4HK2

```

```

    =, F15.10, 10X, 20HSTANDARD DEVI-
ATI ION=, F15.10, 4HNI =, 13)
DO 201 I=1, N
AK=A(I)
DO 203 L=1, 95
XK=XL(L)*AK
CALL EQKIN(Y, Z, AK, XK, TIML)
TQ(I, L)=TIML
XQ(I, L)=XK
203 CONTINUE
201 CONTINUE
DO 204 I=1, N
WRITE(6, 205) A(I)
205 FORMAT(1HO, 14HINITIAL CONC. =,
1F10.5, 2X, 10HMOLE/LITER)
WRITE(6, 207)
207 FORMAT(1H, 5(4X, 4HTIME, 7X, 5HCONC.))
WRITE(6, 208)(TQ(I, L), TQ(I, L), L=1, 95)
208 FORMAT(1H , 10F10.3)
204 CONTINUE
GO TO 1
END
SUBROUTINE YOMI (N, YK1, YK2, TI,
1A, X, ND)
DIMENSION TI(20, 20), A(20), X(20, 20),
1ND(20)
READ(5, 100) N
100 FORMAT(15)
READ(5, 103) (ND(I), I=1, N)
103 FORMAT(2013)
READ(5, 101) YK1, YK2
101 FORMAT(2F10.0)
DO 1 I=1, N
NM=ND(I)
READ(5, 102) (TI(I, K), A(I), X(I, K), K
1=1, NM)
1 CONTINUE
102 FORMAT(3F10.0)
WRITE(6, 109)
109 FORMAT(1HO, 10X, 10HINPUT DATA)
WRITE(6, 200) N
200 FORMAT(1H , 16 HNUMBER OF RUNS
=, 2X, 12)
WRITE(6, 108) (ND(I), I=1, N)
108 FORMAT(1H, 2013)
WRITE(6, 201) YK1, YK2
201 FORMAT(1H, 5HYK1 =, 2X, F10.6, 10X,

```

```

5HYK2 =, 2X, F10.6)
DO 2 I=1, N
NM=ND(I)
WRITE(6, 110) (TI(I, K), A(I), X(I, K),
1K=1, NM)
2 CONTINUE
110 FORMAT(1H , 9F12.7)
RETURN
END
SUBROUTINE EQKIN(Y1, Y2, AK, XK, T)
V=Y2/Y1
R=SQRT(V)
XKS=SQRT(XK)
RXKS=R*XKS
ARXS=ATAN(RXKS)
RARX=R*ARXS
RXS=1.0/XKS
AC=SQRT(AK)
P=AC*R
PA=ATAN(P)
RPA=R*PA
RAC=1.0/AC
JL=2.0/Y1*(RARX+RXS-RPA-RAC)
RETURN
END

```

5-2 2 パラメーターの推定

例として速度式 $-bx/dt = K_1 x^{1.5} + K_2 x^{2.5}$ を仮定した場合の K_1 , K_2 推定のプログラムを Program 2 に示した。

上の速度式を積分型に直して計算を行なう。

$$t-t_0 = \frac{2}{K_2} \left\{ \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} \tan^{-1} \left(\sqrt{\frac{K_2 x}{K_1}} \right) + \frac{1}{\sqrt{x}} - \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} \tan^{-1} \left(\sqrt{\frac{K_2 x_0}{K_1}} \right) - \frac{1}{\sqrt{x_0}} \right\}$$

ここに、 t_0 , x_0 は基準の時間と濃度、 t , x は測定時間と対応する反応物の濃度である。

a) 粗推定、 K_1 , K_2 を変動させ、 x_0 , t_0 , x を代入して T_{calc} を求め、 $\Sigma(T_{\text{calc}} - T_{\text{obs}})^2$ が最小になるような K_1 , K_2 を選ぶ (Fig. 6)

b) 精密推定、一般には x_0 , t_0 , t は比較的精度よく測定できるが、 x の誤差は避けられない。したがって a) の方法で求めた K_1 , K_2 は粗推定値である。したがって、a) で得られた K_1 , K_2 の 2 倍を初期値としてつぎの推定を行なう。

K_1 , K_2 を変動させ、それらの値に対して x/x_0 を 1.00 から 0.01 まで 0.01 きざみで変化させる。 T_{calc}

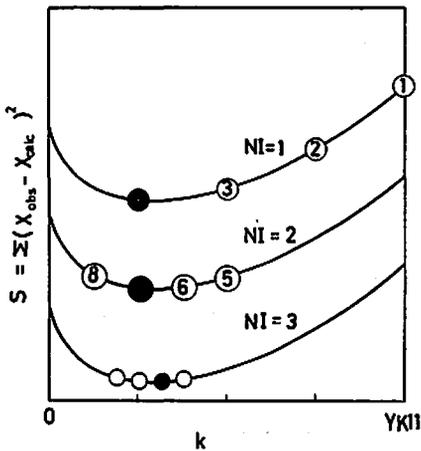


Fig. 7 Estimation of k in a n -th order approximation

Tobs の符号が正から負に変わる時の x の値 X_{calc} について $S = \sum (X_{calc} - X_{obs})^2$ が最小になるような K_I, K_{II} を選ぶ。さらに当プログラムは選ばれた K_I, K_{II} について計算された濃度時間曲線を与える。

実際の計算は東京大学大型計算機センターの HITAC 5021 を用いて行なった。

文 献

- 1) H.A. Taylor and V.V. Vesselovsky, *J. phys. Chem.*, **39**, 1095 (1935)
- 2) C. Frejaques, *Compt. rend.*, **231**, 1061 (1950)
- 3) L.J. Hillenbrand and M.L. Kilpatrick, *J. Phys. Chem.*, **19**, 381 (1951)
- 4) L.J. Hillenbrand and M. L. Kilpatrick, *ibid.*, **21**, 525 (1953)
- 5) T.L. Cottrell, T.B. Graham and T. Y. Reid, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 584 (1951)
- 6) P. Gray, A. D. Yoffe and L. Roselaar, *ibid.*, **51**, 1489 (1955)
- 7) K.H. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3459 (1955)
- 8) A. Makovsky and T.B. Gruenwald, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 925 (1959)
- 9) H. Hiraoka and R. Hardwick, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2361 (1963)
- 10) K.A. Wilde, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 763 (1956)
- 11) J. N. Bradley, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1750 (1961)
- 12) A.A. Barisov and S. M. Kogarko, *Kinatika i Kataliz*, **7**, 589 (1966)
- 13) C.G. Crawforth and D.J. Waddington, *J. Phys.*

- Chem.*, **74**, 2793 (1970)
- 14) C.G. Crawforth and D.J. Waddington, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 1334 (1969)
- 15) K.A. Wilde, *J. Phys. Chem.*, **61**, 385 (1957)
- 16) A. Hermoni (Makovsky) and T.B. Gruenwald, *Tetrahedron*, **20**, Suppl. 1, 225 (1964)
- 17) T.L. Cottrell, T. E. Graham and T. J. Reid, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 1089 (1951)
- 18) G. Geisler and H. Reinhardt, *Z. Elektrochem.*, **61**, 296 (1957)
- 19) G.N. Spokes and S.W. Benson, *J. Am. Soc.*, **89**, 6030 (1967)
- 20) T.E. Smith and J.G. Calvert, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1306 (1959)
- 21) A. G. Whittaker, *Rev. Sci. Instruments*, **28**, 360 (1957)
- 22) J.M. Flournoy, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1107 (1962)
- 23) J. M. Sullivan and A. E. Axworthy, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3366 (1966)
- 24) H. P. Marshall, F.G. Borgardt and P. Noble, *J. Phys. Chem.*, **69**, 25 (1965)
- 25) 吉田, 田村, 難波, 工火協, **27**, 242 (1966)
- 26) 吉田, 田村, 難波, *ibid.*, **28**, 103 (1967)
- 27) 立石, 東大燃料工学, 卒業論文 (1968)
- 28) D.E. Holcomb and D. L. Dorsey, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2788 (1949)
- 29) R.C. Cass, S.E. Flether, C.T. Mortimer, P. C. Oucey and H.D. Springall, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 958
- 30) P. Gray, R. Shaw, J.C.J. Thyne, "Progress in Reaction kinetics," Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, 1967, p. 163
- 31) L.A. Errede, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1031 (1960)
- 32) Y. Ogata, Y. Sawaki, F. Matsunaga and H. Tezuka, *Tetrahedron*, **22**, 2655 (1966)
- 33) L. Batt, Batt, B.G. Gowenlock, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 682 (1960)
- 34) M.I. Christie, Gilbert, M.A. Voisey, *J. Chem. Soc.*, 1964 3147
- 35) T. G. Bonner and R.A. Hancock, *J. Chem. Soc.*, **1970(B)**, 519
- 36) Y. Ogata and H. Tezuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5428 (1967)
- 37) 吉田, 小沢, 田村, 難波, 工化, **70**, 1367 (1967)
- 38) M.I. Christie, J.F. Frost, M.A. Voisey, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 674 (1965)
- 39) T. F. Redmond and B. B. Waylad, *J. Phys.*

- Chem. 72, 1626 (1968)
- 40) D. Husain and R. G. W. Noshir, F. R. S., Proc. Roy. Soc., A, 273 165 (1963)
- 41) P. G. Ashmore and B. J. Tyler, J. Chem. Soc., 1961, 1017
- 42) J. R. Buchholz and R. E. Powell, J. Am. Chem. Soc., 87, 2350 (1965)
- 43) 森口, "JIS FÖRRTRAN 入門" 東京大学出版会, 1969
- 44) M. G. Evans and M. Polanyi, Trans, Faraday Soc., 34, 11 (1938)
- 45) H. S. Johnston and C. Parr, J. Am. Chem. Soc., 85, 2544 (1963)
- 46) R. A. Marcus, J. Phys. Chem., 72, 891 (1968)
- 47) T. Kagiya, Y. Sumida, T. Inoue and F. S. Dyachkovskii, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 1812 (1969)
- 48) S. W. Benson, J. Chem. Educ., 42, 502 (1965)
- 49) J. A. Keer, Chem. Rev., 66, 465 (1966)
- 50) D. M. Golden and S. W. Benson, *ibid.*, 69, 125 (1969)
- 51) S. W. Benson and J. H. Buss, J. Chem. Phys., 29, 546 (1958)
- 52) S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'neal, A. S. Rodgers, R. Shaw and R. Walsh, Chem. Rev., 69, 279 (1969)

The Thermal Decomposition of Phenylnitromethane in 2-Propanol

by Y. Suzuki, T. Yoshida and K. Namba

The thermal decomposition of phenylnitromethane has been studied in 2-propanol over the temperature range 125–180°C. The detected decomposition products were benzaldehyde, benzaldehyde oxime, 2-propyl benzoate and benzhydroxamic acid with small amounts of toluene and pinacol. The kinetic data were fitted best to the following kinetic equation:

$$-d[\text{PhCH}_2\text{NO}_2]/dt = K_I[\text{PhCH}_2\text{NO}_2]^{1.5} + K_{II}[\text{PhCH}_2\text{NO}_2]^{2.5}$$

The experimental results were explained by a radical chain scheme.

(University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan)