

## ニトロベンゼンの熱分解初期過程に関する研究

大野芳生\*, 河野通裕\*, 川口周平\*, 阿久津好明\*  
新井 充\*, 田村昌三\*

ニトロベンゼンの熱分解初期過程に関する知見を得るため、プリルセルを用いた高速液相熱分解実験による検討を試みた。その結果、気相熱分解の結果と異なり、液相熱分解では主にニトロソベンゼンおよび一酸化窒素の生成がみられた。また、ヨウ素存在下でのニトロベンゼンの液相熱分解ではヨードベンゼンおよびニトロソベンゼンが生成することがわかった。このことより高速液相熱分解の場合、気相熱分解の場合と異なりN-O結合の開裂がニトロベンゼンの熱分解の開始反応であることが示される。

## 1. はじめに

芳香族ニトロ化合物は代表的なエネルギー物質の一つとして知られており、その熱分解機構に関しては数多くの研究が行われてきた。ニトロベンゼンは最も単純な化学構造の芳香族ニトロ化合物であり、その熱分解初期過程についてはScheme 1により3つの機構<sup>1)</sup>が提案されている。

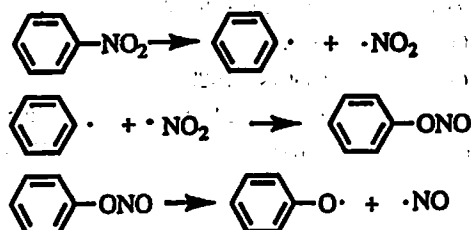
(1)は最初にC-NO<sub>2</sub>結合が開裂しフェニルラジカルとNO<sub>2</sub>ラジカルを生成する機構である。そしてそれらの一部は再結合しフェニルナイトライトを生成する。さらに生成したフェニルナイトライトが分解しフェノキシラジカルとNOラジカルを生成する。(2)は最初にN-O結合が開裂しニトロソベンゼンを生成する機構である。さらに生成したニトロソベンゼンが分解しフェニルラジカルとNOラジカルを生成する。(3)は最初にニトロ-ナイトライト異性化反応を起こしフェニルナイトライトを生成する機構である。生成したフェニルナイトライトは分解してフェノキシラジカルとNOラジカルを生成する。

しかしながら、これらの詳細は未だに明らかになっていない。

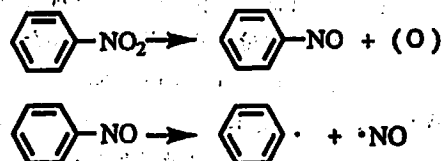
そこで、本研究ではニトロベンゼンをモデル物質として選び、実際のエネルギー物質を使用する状況を想定して高速液相熱分解を行い、熱分解機構の検討を行った。さらに熱分解の開始反応に関する知見を得るため、ラジカルトラップ剤としてヨウ素を共存させた

1997年8月20日受理

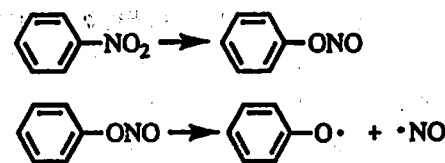
\*東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻  
〒113 東京都文京区本郷7-3-1  
TEL 03-3812-2111 内線7293  
FAX 03-5684-3299

(1)C-NO<sub>2</sub> Bond Cleavage

## (2)N-O Bond Cleavage



## (3)Nitro-Nitrite Isomerization



Scheme 1 Mechanisms of thermal decomposition of nitrobenzene

系についても高速液相熱分解を行った。

## 2. 実験方法

試料の熱分解はプリルセルおよびアステック社のパイロプローブ2000を用いた。プリルセルの概念図をFig. 1に示す。試料の熱分解は、初期温度30℃、最終温度600および800℃、昇温速度10℃/ms、最終温度保持時間5s、窒素雰囲気で行った。熱分解生成物の分析はFT-IR (Nicolet社MAGNA-IR850)を用いて行い、スペクトルの分析はOMNICのスペクトル解析ブ

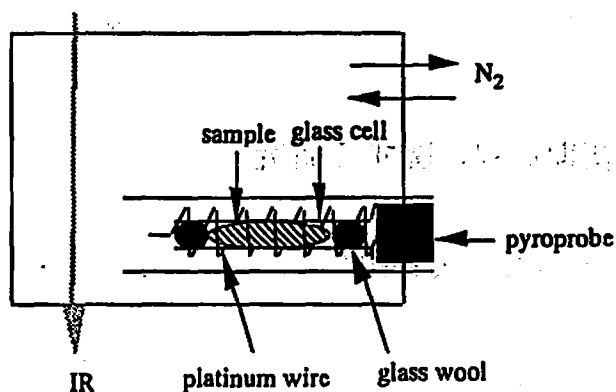


Fig. 1 Schematic diagram of Brill Cell

Table 1 Frequencies used to identify the products of thermal decomposition of nitrobenzene and approximate infrared intensities

Product	Frequencies (cm <sup>-1</sup> )	Intensity (cm <sup>-2</sup> atm <sup>-1</sup> )
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO	1111 (s), 1175 (w)	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	1022 (s), 1063 (m)	
NO	1894 (s), 1850 (s)	133
NO <sub>2</sub>	1590 (s), 1629 (s)	1419
CO	2173 (s), 2120 (s)	268
CO <sub>2</sub>	2364 (s)	2580

ログラムパッケージを使用した。熱分解生成物のスペクトルの同定にはTable 1に示した各化学種の特長スペクトルを用いた。定量は分解率が異なるため行わなかった。そのためNO, CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>については相対的濃度によって半定量を行い、ニトロソベンゼン、ヨードベンゼンについては吸光度をそのまま使用した。

試料としてはニトロベンゼン(和光純薬特級試薬)およびニトロベンゼンにラジカルトラップ剤としてヨウ素(和光純薬特級試薬)を添加したものを使用した。ニトロベンゼンの量は20 μlを、ヨウ素はそれと等モル量使用した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 ニトロベンゼンの高速熱分解

800℃におけるニトロベンゼンの熱分解生成物の典型的な濃度変化プロファイルを図2に示す。NO, NO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>およびニトロソベンゼン(PhNO)の生成が確認された。600℃においてもほぼ同様の結果が得られた。ニトロソベンゼンの生成が確認されたことから、(2)の機構であるN-O結合の開裂が考えられる。また、NO<sub>2</sub>の濃度がNOの濃度と比較して少ないため、ニトロベンゼンの熱分解初期過程としては、Scheme 1の(1)の機構であるC-NO<sub>2</sub>結合の開裂は起

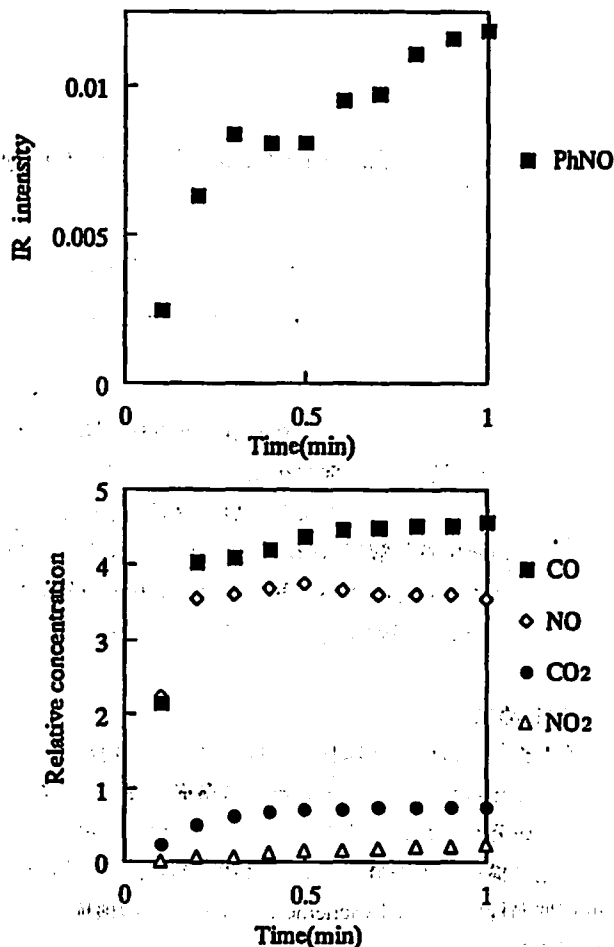


Fig. 2 Time profiles of the gas phase products from nitrobenzene heated to 800°C under an atmospheric pressure of N<sub>2</sub>

こつてはいるものの主反応ではないことが示唆される。

#### 3.2 ヨウ素存在下でのニトロベンゼンの高速熱分解

800℃におけるヨウ素存在下でのニトロベンゼンの熱分解生成物の濃度変化プロファイルを図3に示す。ニトロベンゼンの熱分解からヨードベンゼンが生成することが確認され、また、NO, COの生成およびCO<sub>2</sub>の生成も確認された。NO<sub>2</sub>はNOと比較して微量であった。また、ナイトライトを経由して生成すると考えられるフェノールの生成は認められなかった。600℃においてもほぼ同様の結果が得られた。このことからScheme 1の(3)の機構の可能性はないものと考えられる。

以上のことからニトロベンゼンの熱分解初期過程の主反応は、まずN-O結合の開裂反応が起き、続いてC-NO結合の開裂が起こる(2)の機構であると考えられる。また、わずかにC-NO<sub>2</sub>結合開裂も起こっていることが示唆される。COおよびCO<sub>2</sub>の生成については中間体であるフェニルラジカルがさらに反応したものと推

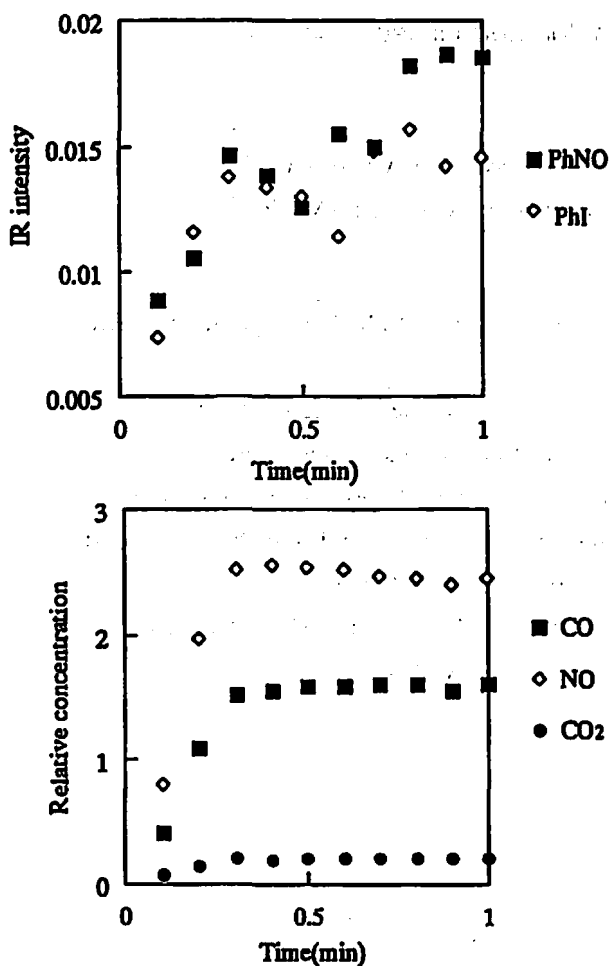


Fig. 3 Time profiles of the gas phase products from nitrobenzene heated to 800°C in the presence of iodine under an atmospheric pressure of  $N_2$

定される。

この結果は以前筆者らが報告した加熱炉による気相低速熱分解(昇温速度 5°C/min)の結果とは異なる<sup>3)</sup>。筆者らは気相低速熱分解においてはN-O結合開裂の活性化エネルギーは413.1 kJ/molとC-NO<sub>2</sub>結合開裂

(228.9 kJ/mol)と比較して非常に大きく、また、ニトロソベンゼンが観測されないことからScheme 1の(1)の機構を支持した。しかし、当研究では局部的に試料セルだけを高速加熱しており、そのため熱分解は主にセル内で起きており、ニトロベンゼンが気化する前に液相で分解が起こっていると思われる。そのため分子間相互作用が無視できない。そのため気相熱分解を仮定している計算結果と異なることが考えられる。

また、わずかにNO<sub>2</sub>が生成していることからC-NO<sub>2</sub>結合開裂も起こっていることが示唆されているが、これはガラスセルの先端から気化したニトロベンゼンがパイプロープによって気相熱分解を起こしたためと推定される。この反応は気相を仮定した分子軌道計算の結果と一致する。

#### 4. まとめ

エネルギー物質の熱分解機構を解明するために、ニトロベンゼンの高速熱分解実験を行い、その経時変化をFT-IRにより調べた。

その結果、NO、NO<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>およびニトロソベンゼンの生成が確認された。NO<sub>2</sub>の濃度はNOと比較して少量であった。また、ヨウ素存在下でのニトロベンゼンの熱分解実験から、ヨードベンゼンの生成が確認された。このことからニトロベンゼンの熱分解初期過程は、液相熱分解と気相熱分解で異なり、液相熱分解ではまずN-O結合開裂が起こり、次にC-NO結合開裂が続くと考えられる。

#### 文 献

- 1) T. B. Brill and K. J. James, Chem. Rev., 93, 2667 (1993)
- 2) Y. Oyumi and T. B. Brill, Combust. Flame, 62, 213 (1985)
- 3) 神津直, 阿久津好明, 新井充, 田村昌三, 火薬学会誌, 56, 177 (1995)

## A study on the initiation mechanism for thermal decomposition of nitrobenzene

by Yoshio OHNO\*, Michihiro KOUNO\*, Syuhei KAWAGUCHI\*  
Yoshiaki AKUTSU\*, Mitsuru ARAI\* and Masamitsu TAMURA\*

The initiation of thermal decomposition of nitrobenzene was studied at high heating rate using the Brill Cell.

As a result, nitrosobenzene and NO were observed from the thermal decomposition of nitrobenzene in the absence of iodine, while nitrosobenzene, NO and iodobenzene were observed in the presence of iodine. From these facts, it is concluded that the initial step of thermal decomposition in the liquid phase should be different from that in the gas phase and that the N-O bond cleavage may be the initial step of thermal decomposition in the liquid phase.

(\*Department of Chemical System Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, JAPAN)

---