



芳香族ニトロ化合物の高速熱分解

新井 充*, 車 任浩**, 伊藤 葵*, 阿久津好明*

田村昌三*, 安藤隆之***, 森崎 繁***

エネルギー物質のエネルギー発生挙動に関する知見を得るために、代表的なエネルギー物質の一つであるp-置換ニトロベンゼン類を選び、その高速熱分解を386℃~1040℃の温度範囲で行いそれらの熱分解機構について検討した。その結果、初期の熱分解過程として、以下二つの過程が重要であることが分かった。

(1) ニトロ基がニトロソ基を経てアミノ基へ還元される過程。

(2) ニトロ基がニトロ基となり、更にそれがベンゼン環から脱離する過程。

また、これら二つのうち、(2)の過程は、低温での分解時には、あまり主要ではないことが確認された。

一方、半経験的分子軌道法PM3による、芳香族ニトロ化合物の結合解離エネルギーの計算結果は、p-置換ニトロベンゼン類の分解過程では、ニトロソ基のベンゼン環からの脱離の方がニトロ基の脱離よりもエネルギー的に有利であることを示した。

1. はじめに

近年、自動車搭載用エアバッグ、シートベルトブリテンションナー等エネルギー物質を利用した工業製品の開発が活発になってきており、今後ますます多岐にわたるエネルギー物質利用技術の発展が予想される。しかしながら、エネルギー物質はもともと比較的大きなエネルギーを含む物質であるため、取扱いの方法によっては発火・爆発等を起こすおそれもある。このため、エネルギー物質の利用に当っては目的に合った物質を選定あるいは合成し、更にその特性を十分に把握した上で取扱う必要がある。このためには、エネルギー物質の化学構造とエネルギー発生挙動との関係を明らかにし、目的にあったエネルギー物質の分子設計を可

能とするような研究が必要である。

エネルギー物質の熱分解機構に関する研究は、高速熱分解技術の発展に伴い、近年活発に行なわれるようになってきているが、個々のエネルギー物質の熱分解に関する解析的研究が主となり系統的な研究は為されていない。

ここでは、エネルギー物質利用のための研究の一環として、エネルギー物質のエネルギー発生機構についての知見を得るために、代表的なエネルギー物質である芳香族ニトロ化合物類の高速熱分解とその時の生成物分析および半経験的分子軌道法を用いた、生成熱、結合解離エネルギー、分子構造および電子状態等の計算を行い、これらの物質の熱分解挙動について考察した。高速熱分解装置を用いた熱分解実験では装置の特性上2次反応が起こり難いために、分解反応の初期段階の挙動が正確に観測できるものと考えられる。

2. 実験

2.1 高速熱分解および生成熱分析

p-置換ニトロベンゼン類について種々の温度で高速熱分解と分解生成物の分析を行った。高速熱分解にはキューリーポイントパイロライザー（日本分析工業株式会社、JHP-3型^{1), 2)} (Fig. 1)を用い、生成物分析にはガスクロマトグラフ質量分析装置（島津製作所

1993年1月21日受理

*東京大学工学部反応化学科
〒113 文京区本郷7-3-1
TEL 03-3812-2111 内線7292
FAX 03-5800-6871

**三菱石油化学株式会社 石油製品研究所
〒210 川崎市川崎区扇町4-1
TEL 044-344-3160

***労働省産業安全研究所
〒204 清瀬市梅園1-4-6
TEL 0424-91-4512
FAX 0424-91-7846

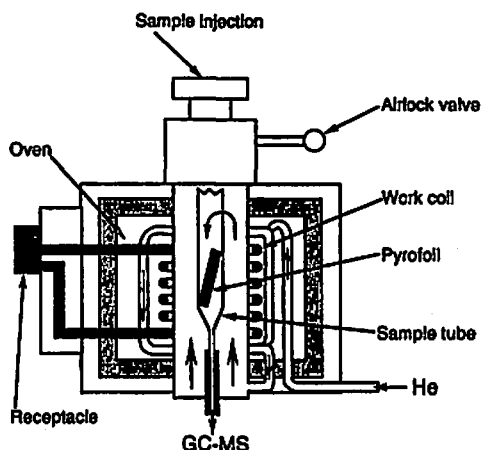


Fig. 1 Curie point pyrolyzer

Table 1 Operating conditions for Pyrolysis-GC-MS

Sample:	ca. 0.5mg
Column:	φ2.6mm x 1.1m, Glass
Packing:	2% OV-17
Carrier gas:	He(28ml/min.)
Column Temp.:	50~200°C(5°C/min.)
Injection block temp.:	220°C
Separator temp.:	250°C
Ion source temp.:	250°C
Ion source power:	70 eV
Heating time:	5 sec.
Analytical time of GC:	50min.

佛製GC-MS, GCMS-QP1000A型)を使用した。キュリーポイントパイロライザーは、温度設定範囲が160℃~1040℃と広く、温度の立上りも0.2秒と急速加熱能力にすぐれた高速熱分解装置であり、従来のフィラメント方式のものに比べてより実際の爆発的熱分解に近い状態を再現できるものと考えられている。また、この装置にGC-MSを直結することにより、二次反応の可能性を減少させかつ迅速な生成物分析が可能となる。このことから、キュリーポイントパイロライザー・GC-MSによるエネルギー物質の高速熱分解生成物分析では、爆発的熱分解の初期過程の情報が得られるものと考えられる。

高速熱分解は、386℃~1040℃で行った。その他の実験条件をTable 1に示す。

2.1 試料等

ニトロベンゼン、p-クロロニトロベンゼン、p-ニトロフェノール、p-ニトロソフェノールは、東京化成工業佛製、試薬特級を、p-ニトロトルエン、p-ニトロアニソールは、東京化成工業佛製、試薬一

級を用いた。

高速熱分解(キュリーポイントパイロライザー)に用いたパイロフォイルは、それぞれ386, 465, 590, 670, 764, 1040℃にキュリー点を持つもの6種類である。

固体試料はアセトンに溶かし、パイロフォイルに塗布した後、アセトンを蒸発させ、フォイルを折り畳んで試料室に入れ、液体試料は、石英ウールに含浸させ、パイロフォイルで包み蒸気を抑えて、試料室に入れた。分解生成ガスはキャリアガス(He)によって、直接GC-MSへ導入した。

3. 計算

p-置換ニトロベンゼン類およびp-置換ニトロベンゼン類について分子軌道法によりそれらの分子構造および結合解離エネルギーを計算した。

分子軌道計算法としては、半経験的分子軌道法プログラムパッケージMOPACのPM3法³⁾を用いた。入力に必要な分子の幾何学構造(結合距離、結合角、二面体角)としては、米田によるケモグラム⁴⁾の標準構造を用い、MOPACに含まれる最適化手法によって、得られた最適化構造について、生成熱(ΔH°_f)を求めた。結合解離エネルギー(D)は注目する結合が開裂したときに生成すると考えられる1対のラジカルの生

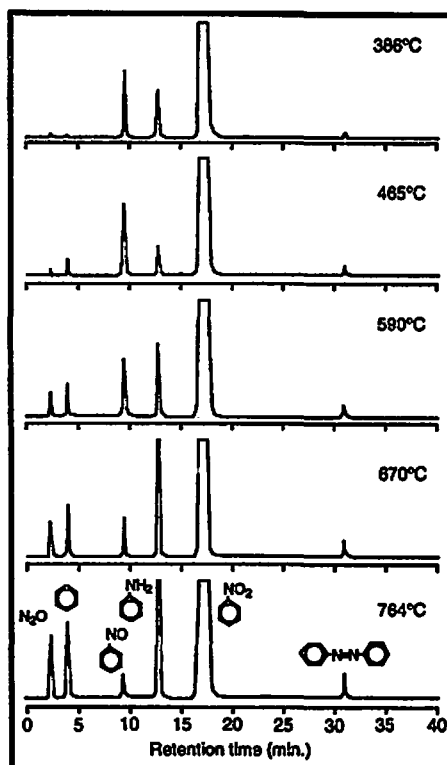


Fig. 2 GC spectra for pyrolysis products of nitrobenzene

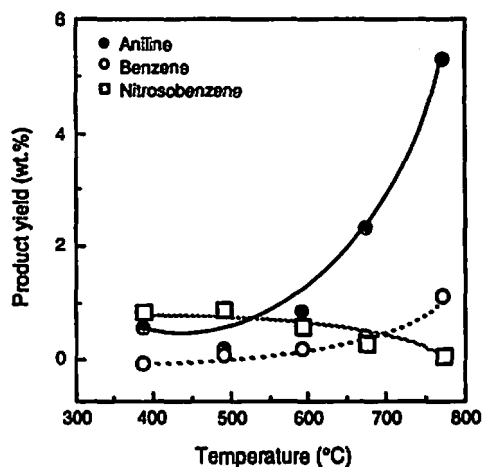


Fig. 3 Yields of pyrolysis products of nitrobenzene at 386°C~764°C

成熟 ($\Delta H^\circ_{f(R^*)}$)を分子軌道法計算によって求め、その和から元の分子の生成熱 (ΔH°_f)を差し引いた値として求めた。

$$D = \sum (\Delta H^\circ_{f(R^*)} - \Delta H^\circ_f)$$

また、計算は東京大学大型計算機センターHITAC M-682Hにより行った。

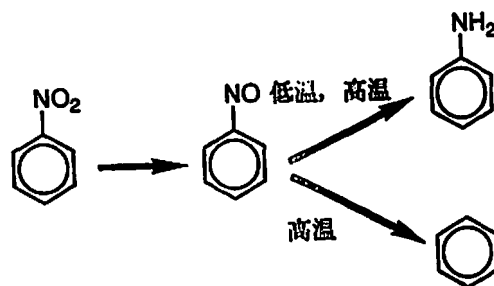
4. 結果と考察

4.1 ニトロベンゼンの高速熱分解反応

ニトロベンゼンの各温度における高速熱分解のガスクロマトグラムをFig. 2に、主要生成物の収率をFig. 3にそれぞれ示す。

ニトロベンゼンの高速熱分解による生成物としては、亜酸化窒素、ベンゼン、ニトロソベンゼン、アニリン、アゾベンゼン等が主として確認されたが、芳香族以外の炭化水素は確認されず、ニトロベンゼンの熱分解の初期過程ではベンゼン環の顕著な開裂は起こっていないことがわかる。低温(386°C)での高速熱分解における主生成物はニトロソベンゼンとアニリンであり、これらは共にニトロベンゼンの還元による生成物であることから、ニトロベンゼンの低温での熱分解の初期過程では、ニトロベンゼンのニトロ基が還元されてニトロソベンゼンとなる反応および生成したニトロソベンゼンの一部が更に還元されてアニリンとなる反応が主であると考えられる。一方、分解が高温になるにつれてニトロソベンゼンの生成量が減少し、アニリンおよび低温分解では見られなかったベンゼンの生成量が増大する。このベンゼンの生成量がニトロソベンゼンの減少量に対応することから、高温では、ニトロソベンゼンからニトロ基が脱離してベンゼンとなる反応

も重要となってくるものと考えられる。したがって、ニトロベンゼンの高速熱分解における初期過程での分解機構は以下のようなスキームであらわされる。



4.2 p-置換ニトロベンゼン類の高速熱分解反応

p-クロロニトロベンゼンの各温度における高速熱分解のガスクロマトグラムをFig. 4に、主要生成物の収率をFig. 5にそれぞれ示す。

p-クロロニトロベンゼンの熱分解生成物としては、亜酸化窒素、ベンゼン、クロロベンゼン、アニリン、p-クロロニトロソベンゼン、p-クロロシアノベンゼン、p-アミノクロロベンゼン、4,4'-ジクロロ

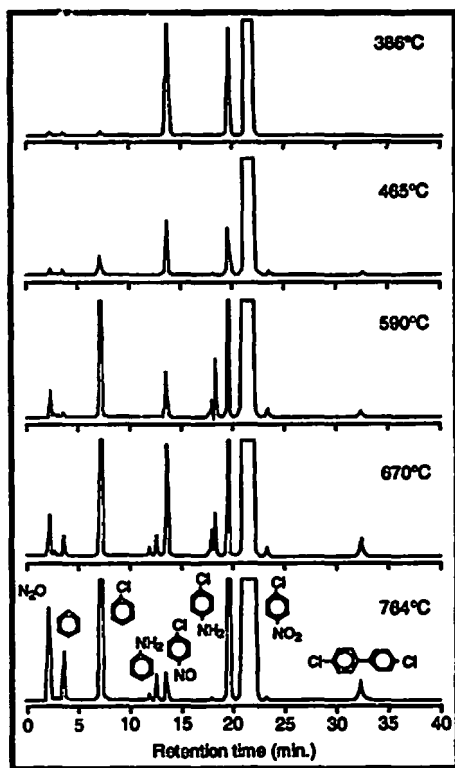


Fig. 4 GC spectra for pyrolysis products of p-chloronitrobenzene

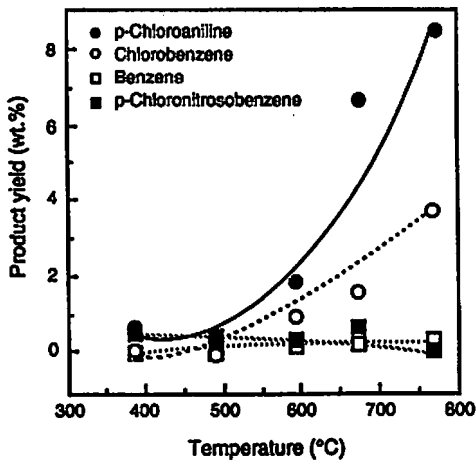
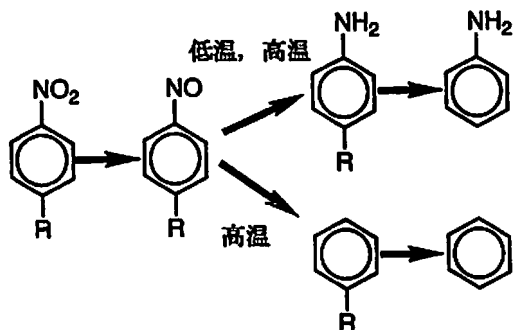


Fig. 5 Yields of pyrolysis products of p-chloronitrobenzene at 386°C~764°C

ビフェニル等が確認されたが、芳香族以外の炭化水素は確認されず、p-クロロニトロベンゼンの場合もニトロベンゼン同様、高速熱分解の初期過程ではベンゼン環の顕著な開裂は起こっていないことがわかる。また、低温(386°C)での熱分解における主生成物はp-クロロニトロソベンゼンとp-アミノクロロベンゼンでありこれらは共にp-クロロニトロベンゼンの還元による生成物であることから、p-クロロニトロベンゼンの低温での熱分解の初期過程では、p-クロロニトロベンゼンのニトロ基が還元されてp-クロロニトロソベンゼンとなる反応、および生成したp-クロロニトロソベンゼンの一部が更に還元されてp-アミノクロロベンゼンとなる反応が主であると考えられる。一方、分解が高温になるにつれてp-クロロニトロソベンゼンの生成量が減少し、p-アミノクロロベンゼンおよび低温分解では見られなかったクロロベンゼンの生成量が増大し、更に高温ではベンゼンおよびアニリンの生成も確認される。これは、高温では、p-クロロニトロソベンゼンからニトロソ基が脱離してクロロベンゼンとなる反応も重要となり、更に高温になると、クロロベンゼンから塩素が脱離してベンゼンを生成する反応およびp-アミノクロロベンゼンか

ら塩素が脱離してアニリンが生成する反応が起こってくるものと考えられる。p-クロロニトロベンゼンの熱分解挙動は、置換基の数が一つ多いためニトロベンゼンの熱分解挙動ほど単純ではないが、主要な共通点としては、低温での分解の際のニトロ基の還元によるニトロソおよびアミノ化合物の生成と、高温での熱分解の際のニトロソ基の脱離がある。

p-置換ニトロベンゼン類としては、他にp-ニトロフェノール、p-ニトロアニソール、p-ニトロトルエンについて高速熱分解を行ったが、いずれの物質においてもベンゼン環の顕著な開裂は見られず、また低温での熱分解におけるニトロソおよびアミノ化合物の生成と、高温での熱分解におけるニトロソ化合物の生成率の減少およびニトロソ基の脱離によると思われる置換ベンゼン類の生成が共通して観測された。したがって、これらp-置換ニトロベンゼンの高速熱分解における初期過程での主たる分解機構は以下のように



書き表すことができる。

4.3 分子軌道法による計算

ニトロベンゼン、ニトロソベンゼンおよびアニリンの主要な結合の解離エネルギーと結合距離をTable 2に、p-置換ニトロベンゼン類およびp-置換ニトロソベンゼン類の主要な結合の解離エネルギーと結合距離をTable 3に、p-置換ニトロベンゼン類のニトロ基のN-O結合解離エネルギーとHammettの置換基定数(σ_p)との関係をFig. 6に、またp-置換ニトロソベ

Table 2 Heat of formation, bond dissociation energy, and bond length for mono substituted benzenes calculated by PM3

Compounds	ΔH_f° (kcal/mol)	D_{C-N} (kcal/mol)	Bond length:C-N(Å)
Nitrosobenzene	39.15	52.94	1.462
Nitrobenzene	14.54	61.80	1.497
Aniline	21.30	91.46	1.430

Table 3 Bond dissociation energy and bond length for aromatic nitro and nitroso compounds calculated by PM3

Compounds	D_{C-N} (kcal/mol)	D_{N-O} (kcal/mol)	Bond length	
			C-N(Å)	N-O(Å)
Nitrobenzene	61.80	84.22	1.497	1.215
Nitrosobenzene	52.94		1.462	1.179
p-Nitroaniline	63.73	84.91	1.491	1.217
p-Nitrosoaniline	54.18		1.457	1.180
p-Nitroanisole	63.30	84.68	1.492	1.216
p-Nitrosoanisole	53.98		1.458	1.179
p-Nitrobenzoic acid	59.69	83.26	1.503	1.214
p-Nitrosobenzoic acid	51.79		1.467	1.177
p-Nitrophenol	63.16	84.63	1.492	1.216
p-Nitrosophenol	53.89		1.458	1.179
p-Nitrotoluene	62.34	84.43	1.495	1.216
p-Nitrosotoluene	53.27		1.461	1.179

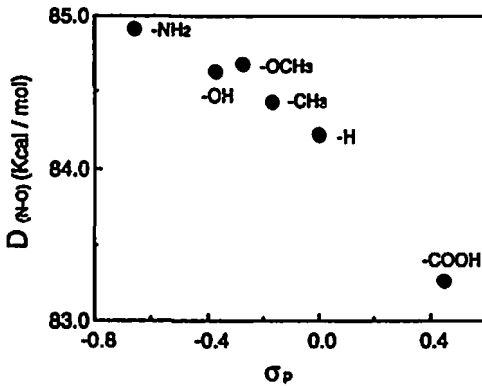


Fig. 6 Relationship between $D_{(N-O)}$ and σ_p for nitro compounds

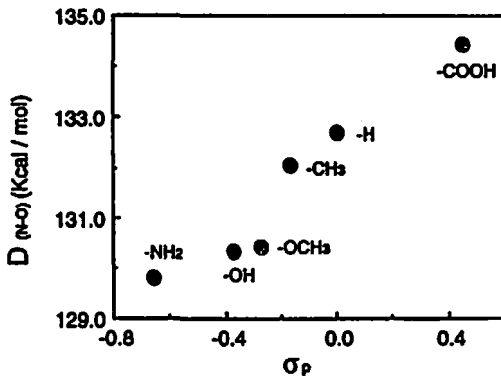


Fig. 7 Relationship between $D_{(N-O)}$ and σ_p for nitroso compounds

ンゼン類のニトロ基のN-O結合解離エネルギーと σ_p との関係をFig. 7に示す。

分子軌道法計算によるニトロベンゼン、ニトロソベンゼン、アニリンのC-N結合解離エネルギーは、ニトロソベンゼンのものが最も小さく、ニトロソベンゼンからのニトロ基の脱離が、ニトロベンゼンからのニトロ基の脱離やアニリンからのアミノ基の脱離よりもエネルギー的に有利であることを示している。この計算結果は、ニトロベンゼン的高温での熱分解の際に生成するベンゼンがニトロソベンゼンを経て生成することを示唆している。同様に、p-置換ニトロベンゼン類およびp-置換ニトロソベンゼン類のC-N結合解離エネルギーの計算値は、常にp-置換ニトロソベンゼン類のものの方が小さくなっており、p-置換ニトロソベンゼン類の高温での熱分解において生成する一置換ベンゼンもニトロベンゼンの場合と同様にニトロソ化合物を経て生成するものと考えられる。

ニトロベンゼン類のC-N結合解離エネルギーとN-O結合解離エネルギーを比較するとC-N結合解離エネルギーの方が小さくなっているが、実験においては、特に低温の熱分解では、ニトロ基の脱離は確認されない。この問題は、更に詳細な検討を要するものであると考えられる。

p-置換ニトロベンゼン類およびp-置換ニトロソベンゼン類のN-O結合解離エネルギーは、Hammettの置換基定数 (σ_p)と良好な相関をもつことが見いだされた。この相関によれば、p-置換ニトロベンゼン類では、置換基が電子吸引性であるとN-O結合解離エネルギーが小さくなり、一方p-置換ニトロソベンゼン類においては逆に置換基が電子供与性である時N-O結合解離エネルギーが小さくなる。芳香族ニトロ化合物において芳香環の電子状態とニトロ基あるいは

はニトロ基のN-O結合解離エネルギーとの間にこのように明瞭でかつ互いに反対の相関が見いだされたことは、今後エネルギー物質の分子設計を行うに際して重要な知見であると考えられる。

5. まとめ

キュリーポイントパイロライザーを用いて、p-置換ニトロベンゼン類の高速熱分解を、386℃~764℃の温度範囲で行い、分解生成物を分析して、初期過程における分解機構を検討した。その結果、p-置換ニトロベンゼン類の熱分解では、ベンゼン環の開裂反応は顕著には起こらないことが分かった。また、p-置換ニトロベンゼン類の熱分解における初期の分解過程として、二つの過程が主要であることが分かった。即ち、ニトロ基が還元されてニトロソ基を生成し、次いで、そのニトロソ基が更に還元されて、アミノ基を生成す

る過程と、ニトロ基の還元によって生成したニトロソ基が、ベンゼン環から脱離する過程である。さらに、この2つの分解過程のうち、後者は低温では主要な反応とならないことが確認された。

一方、半経験的分子軌道法PM3による、芳香族ニトロ化合物の結合解離エネルギーの計算結果は、p-置換ニトロベンゼン類の分解過程では、ニトロソ基のベンゼン環からの脱離の方がニトロ基の脱離よりもエネルギー的に有利であることを示している。

文 献

- 1) 日本分析工業協, 講習会テキスト (1988)
- 2) キュリーポイントパイロライザー-JHP-2, JHP-3型取扱説明書, 日本分析工業協
- 3) J. J. P. Stewart, J. Comp. Chem., 10, 209 (1989)
- 4) 米田幸夫, "ケモグラム" 第一巻, 丸善 (1972)

Pyrolysis of aromatic nitro compounds

by Mitsuru ARAI*, Renhao CHE**, Mamoru ITOH*, Yoshiaki AKUTSU*
Masamitsu TAMURA*, Takayuki ANDOH***, Shigeru MORISAKI***

In order to obtain some information for molecular design of energetic materials, pyrolysis study has been done for para substituted nitro benzenes as a typical energetic material at 386-1040℃ using curie point pyrolyzer. Product analyses of these pyrolyses show that the reduction of nitro compounds which gives nitroso and/or amino compounds is important on early stage of thermal decomposition reaction at low temperature. However, elimination of nitroso group from the nitroso compounds is also becoming important at higher temperature.

The M.O. calculations of these compounds by PM-3 method show that dissociation energy of C-N bond in the nitro compounds is higher than one in the nitroso compounds. This results suggest that the elimination of nitro group goes via nitroso compounds rather than direct elimination.

(*Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

**Oil products Laboratory, Mitsubishi Oil Co.Ltd.

4-1 Oogicho, Kawasaki-ku, Kawasaki, Kanagawa 210, Japan

***Research Institute of Industrial Safety, Ministry of Labour

1-4-6 Umezono, Kiyose, Tokyo 204, Japan)