

α-ニトロクメンの液相熱分解

吉田 忠雄・田村 昌三・難波 桂芳*

1. はじめに

ニトロ化合物は爆薬の成分として用いられるが、他方ではその不安定性のために取扱上での危険性をもつ。ニトロ化合物の熱分解反応の研究は以上に対する知見を深め、或いはニトロ化合物合成時の熱分解による副反応に対する知見を与える。

脂肪族ニトロ化合物の気相での熱分解反応は多くの研究者によつてニトロメタン^{1)~3)}、ニトロエタン^{3)6)7)~12)}、1-ニトロプロパン³⁾⁹⁾、2-ニトロプロパン²⁾⁶⁾⁹⁾¹²⁾に対して検討されている。しかし、液相での熱分解反応の速度論的な研究は殆んどなされていない。

筆者らは脂肪族第三級ニトロ化合物のモデルとしてα-ニトロクメンを選び、その液相熱分解反応を検討した。液相での分解の測定を実現させるために比較的沸点の高いこの物質を選んだ。

2. 実 験

2. 1 α-ニトロクメンの合成

クメン 240 g (2 モル) を還流冷却器を備えた 2 l の丸底フラスコに入れ、油浴上で 95°C に加熱した。これに 5 g の亜硝酸ナトリウムを加えてから 30% 硝酸 1,300 g (6 モル) を 2 時間で滴下した。それから 4 時間この温度で反応させると油状生成物 280 g が得られた。この混合物は主として安息香酸、未同定物質 (I)、α-ニトロクメン、アセトフェノンおよび未反応クメンから成ることがガスクロマトグラフで示された。ジベンゾイルフロキシンの生成も考えられるが、ガスクロでは検知できない。この混合物を 100 g の苛性カリ

を含む水溶液 500 ml で処理すると安息香酸の全部および未同定物質 (I) の大部分が水相に抽出された。アルカリ処理後の収量は 215 g であった。さらにこのものを水洗後、芒硝で脱水して 2 回減圧蒸留し、α-ニトロクメンの留分 (91°C, 0.72 mmHg) を得た。このものは微量のアセトフェノンと未同定物質 (I) を含むだけである。

2. 2 試 薬

用いた試薬は試薬 1 級品および自家合成品を再結晶または蒸留して、ガスクロマトグラフによつて純度を確かめて使用した。

2. 3 熱分解反応

α-ニトロクメンをシクロヘキサンまたはその他の溶媒に一定濃度溶解し、これに標準物質として o-ニトロトルエン、n-トリデカンを一定量加え、さらに場合によつては添加物を一定量加えて分解試料とした。この試料 0.5~2 ml を 2 ml~5 ml の硬質ガラス製アンプル中に封入し、恒温油浴中に浸漬した。所定反応時間後に水中で急冷し、さらにアイス・ストッカー中で冷却してから開封し、ガスクロマトグラフで分析した。反応温度は 130~210°C の範囲であるが、基質は大部分液相中に存在し得ると考えられ、また得られた速度も気相での反応の影響を殆んど受けていないと考えられる。低級ニトロパラフィンの液相分解は蒸気圧の関係で無理であり、かつ危険である。

2. 4 分 析

分析は主としてガスクロマトグラフィーによつた。

Table 1 Conditions of gas chromatographic analysis

	Column I	Column II
Equipment (YANAGIMOTO)	MODEL GCG 3	MODEL GCG 220
Column	Stainless Steel, 5mmφ, 0.6m	Stainless Steel, 5mmφ, 2.0m
Liquid Phase	PEG 6000 (30%) on Selite	PEG 6,000 (30%) on Selite
Column Temp.	140°C	130°C
Injection Temp.	130°C	130°C
Carrier Gas	H ₂ , 75ml/min.	H ₂ , 40ml/min.

昭和41年7月26日受理

* 東京大学工学部材料工学科, 東京都文京区本郷7丁目

ガスクロマトグラフの条件は Table 1 の通りである。

ニトロ化合物は不安定なので注入口およびカラム内で

分解の恐れがある。注入口温度、カラム長さ、カラム温度、滞留時間の設定には留意した。カラム I で反応率、カラム II で生成物分布を測定した。またカラム材質もステンレス鋼を使用した。チャートスピードはピークの中に応じて 1 または 4 cm/min. を用いた。

3. 結 果

3. 1 熱分解反応の速度

シクロヘキサン溶媒および四塩化炭素溶媒中での α -ニトロクメンの熱分解はニトロ化合物濃度に対して 1 次の分解速度式で表わされる。その結果は Fig. 1 に示した。

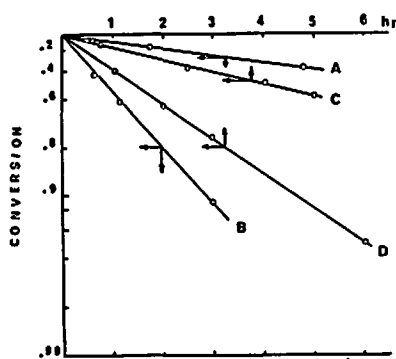
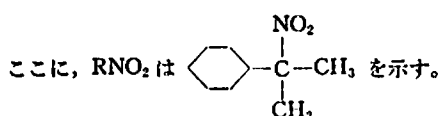


Fig. 1 Conversion of α -nitrocumene vs reaction Time.

- A : 150°C, 0.06M in C_6H_{12} ;
B : 170°C, 0.28M in C_6H_{12} ;
C : 190°C, 0.21M in C_6H_{12} ;
D : 190°C, 0.22M in CCl_4 .

$$-\frac{d[RNO_2]}{dt} = k[RNO_2] \quad (1)$$



この関係は反応温度、ニトロ化合物濃度、溶媒の種類を変えても成立する。

シクロヘキサン溶媒、 α -ニトロ化合物濃度 0.28M で温度を変化させて得られた 1 次分解速度定数のアレニウス・プロットを Fig. 2 に示した。これから (2) および (3) で示した反応速度定数および活性化エントロピーが得られる。

$$k = 10^{14.1} \exp(-39,500/RT) \text{sec}^{-1} \quad (2)$$

$$\Delta S^\ddagger = 3.1 \text{ e. u.} \quad (3)$$

この値を下に示した 2-ニトロプロパン気相熱分解の値と比較すると E はほぼ等しく、 $\Delta S^\ddagger$ および A (前指数因子) はやや大きい。

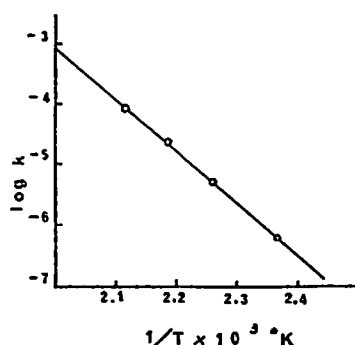


Fig. 2 Log k vs. $1/T$ for the liquid phase thermal decomposition of α -nitrocumene (0.28M in cyclohexane)

$$k = 10^{13.0} \exp(-39,000/RT) \text{sec}^{-1} \text{ (Wilde}^{(9))}$$

$$k = 10^{11.34} \exp(-39,000/RT) \text{sec}^{-1} \text{ (Fréjacques}^{(2))}$$

$$k = 10^{11.04} \exp(-39,300/RT) \text{sec}^{-1} \text{ (Smith}^{(12))}$$

3. 2 熱分解生成物

α -ニトロクメン熱分解の主生成物は不活性媒体中では α -メチルスチレンである。この他に少量のアセトフェノンが生成する。さらに少量の未同定物 X_1 および X_2 が生成する。 X_1 は当研究の分析の条件下で o -ニトロトルエンの直前にガスクロのピークが現れ、 X_2 はアセトフェノンの直前にピークが現われる。 X_1 および X_2 の量は添加剤の種類によって変化する。これらは殆んど純粋な α -ニトロクメンを注入口温度を変化させてガスクロに注入し、注入口で熱分解させることによって分解生成物であることを認めた。またこの操作によつて α -メチルスチレンより軽沸点の分解生成物の存在することがわかったが、クメンは殆んど認められず、その他はベンゼン環を含まない物質と考えられるので特に検討しなかつた。

シクロヘキサン溶媒での熱分解が進行すると反応液は褐色に着色し、場合によつては固型物を与えることから上記以外の生成物も生ずる。シクロヘキサン中で反応させた場合の主要生成物の推移を Fig. 3 に示した。

3. 3 ニトロ化合物濃度の効果

シクロヘキサン溶媒で、 α -ニトロクメンの濃度を 0.11M から 0.86M に変化させた時の 1 次分解速度定数の変化を Fig. 4 に示した。なお、ニトロ化合物 1 モルに対して 1 モルの内部標準用 o -ニトロトルエンが加えてある。1 次分解速度定数はニトロ化合物初

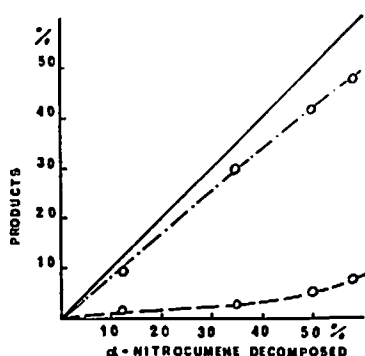


Fig. 3 Products distribution at various stages of the decomposition at 190°C. Initial concentration of α -nitrocumene in cyclohexane is 0.21M.

—○— α -Methylstyrene
 -○- Acetophenone
 — Decomposed α -nitrocumene

濃度の増加に対して直線的に増加する。また同じ図に生成物の選択率を示した。 α -メチルスチレンの生成速度もニトロ化合物初濃度の増加と共に増大する。

3. 4 添加物の効果

0.21M の α -ニトロクメンを含むシクロヘキサン溶液に 0.0005~0.002 モルの添加物を加えて反応速度の変化および生成物分布を調べた。その結果は Table 2 に示した。

添加物は殆んどが完全には溶解せず、部分的に溶解

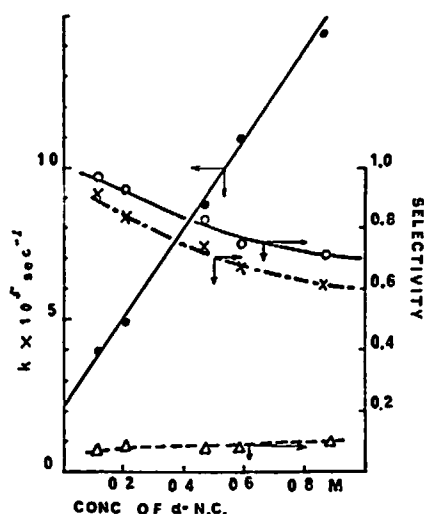


Fig. 4 Effect of initial concentration of α -nitrocumene on the rate and the products distribution of the thermal decomposition of α -nitrocumene.

—●— The rate constant
 -x- α -Methylstyrene (MS)
 -△- Acetophenone (AP)
 —○— MS+AP

しているので添加量は厳密な尺度とはならない。溶解して反応に関与する場合は飽和溶液濃度が、固体表面が関与する場合は接触面積が、接触反応に寄与しているものと考えられる。

Table 2 Effect of additives on the rate and the products distribution in the decomposition of α -nitrocumene.

α -Nitrocumene 0.21M; in cyclohexane; 2.0ml; at 190°C

Additive (mole)	Conversion after 2.5hr.	kadd/knone	Selectivity			
			α -MS	AP	X ₁	X ₂
None	0.346	1.0	0.84	0.11	—	++
(NH ₂) ₂ CO(0.002)	0.707	2.7	0.70	0.091	++	—
Hg(AcO) ₂ (0.0005)	0.603	2.1	0.505	0.081	+++	+
NH ₄ VO ₃ (0.0005)	0.329	0.92	0.85	0.105	—	++
AcONa(0.001)	0.718	2.9	0.54	0.11	+++	+
H ₃ BO ₃ (0.002)	0.917	5.8	0.82	0.12	—	+
I ₂ (0.0005)	≈ 1.00	Very fast	Trace	—	—	+

4. 考 察

4. 1 反応機構

ニトロパラフィンの気相熱分解に対しては、初期過程で分類して、つぎの機構が提出されている。R, R', R'' はアルキル基または水素を示す。

A) N-O 結合の開裂



この機構はニトロメタンの分解に対して Taylor ら¹⁾ によって提案されたが、Makovky ら²⁾, Mueller ら³⁾

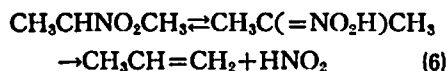
も特に加圧下でこの機構が関与しているであろうとしている。一方, Smith ら¹²⁾は 2-ニトロプロパンの熱分解に対して, $D(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{-O}) > 100\text{kcal}$ なのでこの機構を経る可能性は少ないとしている。

B) C-N 結合の開裂,



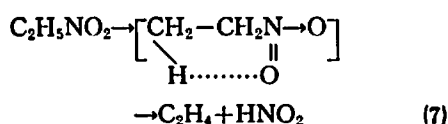
ニトロメタンに対してはこの初期過程を主張する研究者が多い²³⁻²⁵⁾。他のニトロパラフィンに対しても Gray ら⁹⁾はこの機構を主張している。また Wilde¹⁰⁾も高温 (460°C) ではニトロエタンの熱分解がこの機構で始まるとしている。

C) アシーニトロ転位



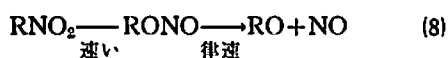
Wilde⁹⁾によつて考慮されたが, Wilde も D) の方が尤もらしいとしている。

D) 環状遷移状態を経る機構 (例: ニトロエタン)



この機構は Cottrell ら²⁶⁾によつて提案されたが, ニトロエタン, ニトロプロパン類について認められている^{9,10,11,12)}。

E) ニトロ基の亜硝酸エステル転位

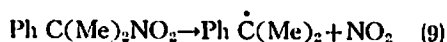


ニトロエタンの 1 次熱分解速度が初期圧力に対して直線的に変化することから, 最近 (1964), Makovsky ら¹¹⁾によつて提案された。

本研究の条件下では機構 (A) はエネルギー的に困難である。機構 (E) が起る場合は 1) ニトロ化合物の亜硝酸エステルへの異性化が速く亜硝酸エステルが蓄積するか, 2) 亜硝酸エステルが容易にニトロ化合物に異性化しなければならない。ニトロ化合物と亜硝酸エステルとはエネルギー的に近い系であるが^{31,10)}, 40kcal 以下の活性化エネルギーでの異性化は今のところ考えられない。また上記の 1), 2) いずれの事実も認められない。アシーニトロ転位 (C) は基質が第 3 級ニトロ化合物なので考えられない。したがって α -ニトロクロメン液相熱分解の初期過程は従来の理論の中では C-N 結合開裂 (B) または環状遷移状態を経る脱亜硝酸 (D) の可能性が残される。

C-N 結合開裂で反応が始まり, 非連鎖ラジカル機

構で分解が進行するなら, 反応 (9) の活性化エネルギーが問題となる。

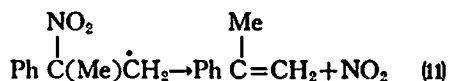
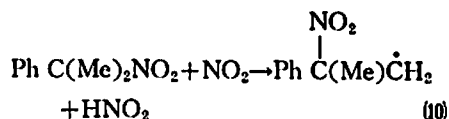


(9) の活性化エネルギーまたは α -ニトロクロメンの結合解離エネルギーは得られていないが, 最近の Benson¹⁴⁾の示している生成熱の値からは $D(\text{CH}_3-\text{NO}_2) = 64.1$, $D(\text{C}_2\text{H}_5-\text{NO}_2) = 66.2\text{kcal}$ が計算される。また, NO_2 , $\text{CH}_3\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\cdot$, $\text{sec-C}_3\text{H}_7\cdot$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\cdot$, CH_3NO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$, $\text{sec-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$, および $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$ の生成熱 (kcal mole^{-1}) として, それぞれ 8.0¹⁵⁾, 31.5, 24.5, 22.0, 17.0, 19.0¹⁶⁾, -12.2, -23.6, -29.7, -33.9 および -34.4¹⁷⁾を用いると次の結合解離エネルギー (kcal) が得られる。

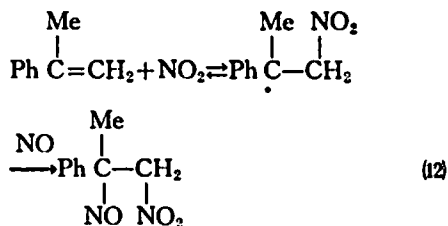
CH_3-NO_2	51.7
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{NO}_2$	56.1
$n\text{-C}_3\text{H}_7-\text{NO}_2$	59.7
$\text{sec-C}_3\text{H}_7-\text{NO}_2$	58.9
$n\text{-C}_4\text{H}_9-\text{NO}_2$	61.4

これらの系列から (9) の活性化エネルギーは 60kcal 程度であることが予想され, 観測された 39kcal とは大きな隔りがあり, この機構も採れない。

NO_2 を連鎖担体とする連鎖過程も一応考えられるが以下の理由でこの機構も採用できない。



(10) の活性化エネルギーが 20kcal 以下ということは考えられないので, (9) (10) (11) の全過程の活性化エネルギー¹⁸⁾は $20 + 1/2(60) = 50\text{kcal}$ 以下にはならないと考えられる。またこの機構では反応 (12)¹⁹⁾ がかなり起ることが予想されるが, 事実は α -メチルスチレンの生成が選択的である。

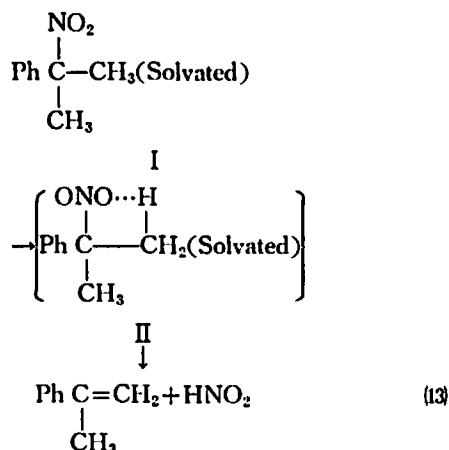


また尿素を添加するとむしろ反応が促進されることも連鎖機構に対しては不利である。

環状遷移状態を経る反応は一般に多中心反応と呼ばれ、立体特異的シス脱離、1次反応速度式、負の活性化エントロピー、置換基の電子効果や溶媒効果が強く現われないことなどで特徴づけられる²⁰⁾²¹⁾。

当実験の結果は気相でのニトロプロパン等の分解と異なり活性化エントロピーは僅かに正である。また反応速度は α -ニトロクロメン濃度の影響を受ける。この濃度の影響は Makovsky ら⁶⁾¹¹⁾の初圧の影響とも異なる。シクロヘキサンを溶媒としているので沸点の高い α -ニトロクロメンや標準物質の濃度を高めても圧力はそれ程上昇しない。

本実験の結果をよく説明する機構はつぎのようなものである。



基底状態のニトロ化合物は極性溶媒中では溶媒が配位して未配位の状態よりエントロピーが低下している。未配位のニトロ化合物は環状遷移状態になるとエントロピーが低下するが、溶媒和したニトロ化合物が環状遷移状態になるとそのエントロピー変化はそれ程大きくならないと考えられる。

ニトロ化合物および標準物のシクロヘキサン中での濃度が増して極性が増すと、活性化エネルギーは増すが、同時に活性化エントロピーも増し、全体としては活性化自由エネルギーが減少すると考えられる。この考え方は有機水銀化合物の四中心反応についての Dessy ら²²⁾²⁴⁾の考え方と類似である。なお、この機構を証明するためにはさらに詳細な実験研究が必要である。

4.2 添加物の効果

尿素はラジカル捕捉剤として知られている。また亜硝酸分解剤として知られているので、ラジカル連鎖反応であれば反応が抑制されると考えて添加したが、結果は逆に分解反応を促進した。この効果は主に α -ニトロクロメンおよび活性錯体に対する配位効果と考えら

れる。酢酸ナトリウムおよび酢酸水銀も反応を促進したが、 α -メチルスチレンの選択率が低い。生成オレフィンにさらに転化する作用が考えられる。メタバナジン酸アンモニウムは第2級または第3級アルコールの硝酸酸化においてカルボン酸の収率を上げる効果をもつ。パラフィンと硝酸とを反応させた場合にニトロ化合物を分解させるか否かについての知見を得るためにその効果を調べたが、分解反応には殆んど影響しない。第3級高級パラフィンをメタバナジン酸アンモニウムの存在下に液相で硝酸と反応させれば、ニトロパラフィンとカルボン酸が同時に得られよう。

硝酸はパラフィンの液相空気酸化においてアルコールの段階で反応を止める作用のあることが知られている。パラフィンと硝酸との反応においてもニトロ化合物とアルコールを同時に得る触媒となることが期待されるが、ニトロ化合物分解の接触作用がかなり著しい。この接触作用は硝酸、メタ硝酸または無水硝酸の表面にニトロ化合物を活性吸着し、亜硝酸をシス脱離させるものと推論される。

尿素はニトロ化合物の分解を著しく促進する。おそらく長い連鎖過程を含むが、詳細は不明である。生成物は僅かな α -メチルスチレンを含む外はガスクロで検出される生成物は得られない。標準物質 o -ニトロトルエンは別の標準物質 n -トリデカンとの比較から反応していないことが判明している。

文 献

- 1) H. A. Taylor and V. V. Vesselovsky, J. Phys. Chem., **39**, 1095 (1935)
- 2) C. Fréjacques, Compt. rend., **231**, 1061 (1950)
- 3) L. J. Hillenbrand 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. E. 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. Chem. Soc., **77**, 3459 (1955)
- 8) A. Makovsky and T. B. Gruenwald, Trans. Faraday Soc., **55**, 952 (1959)
- 9) K. A. Wilde, Ind. Eng. Chem., **48**, 763 (1956)
- 10) K. A. Wilde, J. Phys. Chem., **61**, 385 (1957)
- 11) A. Hermoni (Makovsky) and T. B. Gruenwald, Tetrahedron, **20**, Suppl. 1, 225 (1964)
- 12) T. E. Smith and J. G. Calvert, J. Phys. Chem., **63**, 1306 (1959)
- 13) P. Gray, Trans. Faraday Soc., **51**, 1367 (1955)

- 14) S. W. Benson, J. Chem. Education, **42**, 502 (1965)
- 15) "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties", N.B. S. Circular 500, National Bureau of Standards, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1952
- 16) M. Szwarc, Chem. Rev., **47**, 75 (1950)
- 17) D. E. Holcomb and C. L. Dorsey, Ind. Eng. Chem., **41**, 2788 (1949)
- 18) A. A. Frost and R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", John Wiley, New York, 1953, p. 232
- 19) T. E. Stevens, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3593 (1959)
- 20) C. H. Depuy and R. W. King, Chem. Rev., **60**, 431 (1960)
- 21) J. Hine, "Physical Organic Chemistry", McGraw, New York, 1962, p. 505
- 22) R. E. Dessy and J. Kim, J. Am. Chem. Soc., **82**, 686 (1960)
- 23) R. E. Dessy and Y. K. Lee, *ibid.*, **82**, 689 (1960)
- 24) R. E. Dessy, Y. K. Lee and J. Kim, *ibid.*, **83**, 1163 (1961)
- 25) G. Geisler and H. Reinhardt, Z. Electrochem., **61**, 296 (1957)

Thermal Decomposition of α -Nitrocumene in Solution

by Tadao Yoshida, Masamitsu Tamura and Keiho Namba

The pyrolysis of α -nitrocumene has been studied in liquid phase over the temperature range 150~210°C and shown to follow first order kinetics over this range. The decomposition rate of 0.28M α -nitrocumene in cyclohexane was obtained as follows:

$$k=10^{14.1} \exp (39,500/RT) \text{sec}^{-1}$$

The main decomposition product was α -methylstyrene with minor amount of acetophenone and others. The rate and the products distribution were affected by initial concentration of the substrate, solvents, and additives. A probable mechanism explaining these results was suggested. (University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo)

ニ ュ ー ス

超 高 圧 加 工

普通の合成反応に使われる高圧はせいぜい 1,000 気圧である。地球の内部は地下 3,000km では 100 万気圧、地下 6,400km の中心部では実に 300 万気圧以上であり、太陽の中心部は 1,000 億気圧であるという。

超高圧を受けると物の性質は大幅に変化し、セシウムは 7,000 気圧で原子核を廻っている電子が内側の軌道に移ってしまうし、ビスマスは 30,000 気圧、テルルは 45,000 気圧、水素は 100 万気圧でそれぞれ金属化する。1,000 万気圧ではすべての原子の電子核がつぶれ、原子核の中にめりこんでしまうだろうといわれる。

今日人間が使いこなせる超高圧力は 50 万気圧、爆発のような瞬間的な力では 100 万気圧である。米ロ

スアラモス研究所のウォルシュらは高性能爆薬を使いごく短時間ながら 500 万~600 万気圧の超高圧発生実験に成功したという。

これら高圧の工業的応用としては、ダイヤモンドは既にトン単位で生産されているが、ダイヤよりも硬いボラゾン（窒化硼素）、比重 4.4 の新金属ステショバイトなどが注目されている。有機合成の分野でもニューフェースが出現する可能性がある。加工技術の面でも超高圧を加えると、ふだんは硬くてもろい素材が流動化して、あめのように鋳造、鍛造、成形できるようになる。化学反応用の高圧容器、高圧プレスなどの製造に実用化が始まっている。粉末ベリリウムの高圧成形、黒鉛のち密なれんが化、ダイヤモンドの半導体化、などにも次第に進出化しだした。(日本経済新聞 41.8.22)