

ニトロベンゼンの熱分解初期過程

神津 直*, 阿久津好明*, 新井 充*, 田村昌三*

ニトロベンゼンの熱分解反応の初期過程について、半経験的分子軌道法計算および石英反応容器中における熱分解実験により検討を行った。その結果、半経験的分子軌道法PM3法により算出された結合解離エネルギーの値が、C-N結合開裂の方がN-O結合開裂より小さいこと、およびニトロベンゼンとヨウ素を共存させた熱分解実験によりヨードベンゼンのみが生成し、ニトロベンゼンは生成しないことがわかった。これより、C-N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た。

1. はじめに

エネルギー物質は単位体積内に多大なエネルギーを含有している物質であり、外部から熱や衝撃などのエネルギーが与えられると分解、爆発を起こし、大きなエネルギーを発生する。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系統的に把握することは、目的に応じたエネルギー物質の分子設計をする上で有効であると考えられる。

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、その熱分解機構の解明のため、これまで多くの研究がなされてきたが、その詳細は、まだ明らかになっていない。

そこで、本研究においては、芳香族ニトロ化合物のうち最も基本的な構造を持つニトロベンゼンを選び、その分解開始反応に関する知見を得るため、分子軌道法計算および熱分解実験による検討を行った。

2. 計算

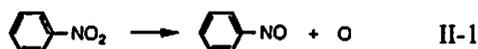
2.1 計算方法

これまでの研究から、ニトロベンゼンの熱分解の初期過程としてFig. 1に示した三つの機構が提案されている¹⁾。しかし、これらの機構は生成物から推定されたものであり、実際にどの機構で熱分解が開始されるのか明らかではない。そこで、これらの反応に関し、分子軌道法計算により結合解離エネルギーあるいは活性化エネルギーを求め、それぞれの機構の妥当性を評

I. C-N bond cleavage



II. N-O bond cleavage



III. Nitro-Nitrite isomerization

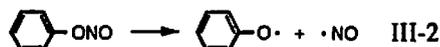
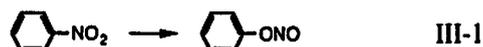


Fig. 1 Initial process for thermal decomposition of nitrobenzene

価した。

計算は東京大学大型計算機センターのHITAC M-880により、半経験的分子軌道法プログラムパッケージMOPAC ver. 6.01のPM3近似を用いて行った²⁾。

ラジカル解離反応に関しては二つの計算方法を試みた。反応物と生成ラジカルについてそれぞれ構造最適化を行い生成熱を求め、その差を結合解離エネルギーとする方法(計算法1)と、結合長を徐々に長くし、その度に構造最適化を行い生成熱を求め、結合長が十分に大きくなり、ほぼ一定となる生成熱の値と、元の分子の生成熱の差を結合解離エネルギーとする方法

1995年3月2日受理

*東京大学工学部化学システム工学科
〒113 東京都文京区本郷7-3-1
TEL 03-3812-2111 内線7293
FAX 03-5800-6871

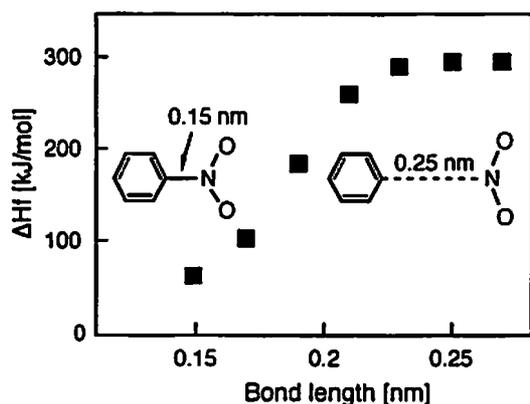


Fig. 2 The relationship between C-N bond length and heat of formation of nitrobenzene

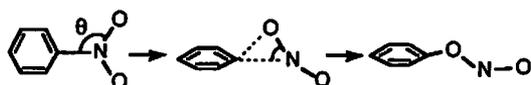


Fig. 3 Isomerization reaction between nitrobenzene and phenylnitrite

(計算法 2, Fig. 2 参照) である。生成熱が一定になるのは、完全に二つのラジカルに分解したときであり、分解反応では、結合解離エネルギーが活性化エネルギーに対応するものと考えられる。

ニトロナイトライト異性化反応に関しては Fig. 3 のように角 θ を変化させることにより遷移状態を求め、そのときの生成熱とニトロベンゼンの生成熱との差から活性化エネルギーを求めた。

2.2 計算結果と考察

計算結果を Table 1 に示す。二種の方法による結果は、ほぼ同様の傾向を示すが、II 2, III 2 において差が大きい。これは、ラジカルの生成熱計算には、非制限 Hartree-Fock 法を用いていることや、結合伸長の方向により、エネルギーが異なってくる場合があることに起因している。

直接ニトロベンゼンから起こる反応に注目する時、C-N 結合開裂がエネルギー的に最も有利であることが分かる。したがって、ニトロベンゼンの熱分解開始反応は、C-N 結合開裂であることが予想される。

3. 実験

3.1 実験方法

計算結果の確認のため、ヨウ素の存在下でニトロベンゼンの熱分解を行うことにより、熱分解による生成ラジカルの捕捉を試みた。内径 6 mm, 長さ 15 cm の管状石英反応容器にニトロベンゼン (1 mg) とヨウ素 (2 mg) をいれ、脱気し、所定温度の電気炉で一定時間

Table 1 Calculated bond dissociation energy for the initial process of thermal decomposition of nitrobenzene

reaction	bond dissociation energy (kJ/mol)	
	method 1	method 2
I	228.9	233.9
II - 1	413.1	426.0
II - 2	246.4	205.0
III - 1	324.3 (activation energy)	
III - 2	19.71	6.28

加熱した。その後液体窒素で冷却し、反応生成物をアセトンに溶解し、FID ガスクロマトグラフ ((株) 島津製作所製 GC-6A 型) を用いて分析した。分析は、長さ 3 m, 内径 3 mm の SUS カラム (充填剤: 液相 OV-101 5%, 担体 Uniport HP 60/80 メッシュ) を用い、カラム温度 70~220℃, 昇温速度 5℃/min., 注入口温度 260℃ で行った。

3.2 実験結果と考察

炉温 450℃~600℃, 加熱時間 30~60 秒で実験を行ったが、いずれの場合もヨードベンゼンが生成し、ニトロベンゼンは生成しなかった。ヨードベンゼンは、熱分解により生成したフェニルラジカルとヨウ素が反応し、生じたものである。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などの存在も認められなかった。このことから、C-N 結合は N-O 結合よりも容易に開裂し、ニトロベンゼンの熱分解は C-N 結合開裂によって開始されることがわかった。これは計算による予想が正しいことを示している。

4. まとめ

ニトロベンゼンの熱分解の初期過程を明らかにするため、分子軌道法計算と、ニトロベンゼンのヨウ素存在下でのラジカル捕捉実験を行った結果、ニトロベンゼンの熱分解の開始反応は C-N 結合開裂であることが明らかになった。また、予想される複数の分解開始反応に対して、分子軌道法計算による相対的な評価から、熱分解初期過程に関する知見を得ることができるといえる。

文献

- 1) T. B. Brill and K. J. James, Chem. Rev., 93, 2667 (1993)
- 2) MOPAC Ver. 6, J. J. P. Stewart, QCPE Bull., 9, 10 (1989); Revised as Ver. 6.01 by T. Hirano, University of Tokyo, for HITAC and UNIX

A study on initiation of thermal decomposition of nitrobenzene

by Naoshi KOHZU*, Yoshiaki AKUTSU*, Mitsuru ARAI*
and Masamitsu TAMURA*

Initiation of thermal decomposition of nitrobenzene was investigated by the calculation with semi-empirical molecular orbital method, PM 3 and the thermal decomposition experiment using a quartz cell.

The dissociation energy of C-N bond calculated with PM 3 is less than that of N-O bond, and only iodobenzene is observed in the thermal decomposition experiment of nitrobenzene in the presence of iodine. From these results, C-N bond cleavage is proved to be the initial step in the thermal decomposition of nitrobenzene.

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