

低 *m* パラフィンと二酸化窒素の反応

若林孟茂・田村昌三・吉田忠雄・難波桂芳*

1. 緒 言

パラフィン系炭化水素の気相ニトロ化反応については反応条件の最適化、機構の解明の目的で多くの研究が行なわれている^{1)~3)}。ニトロ化剤としては硝酸あるいは二酸化窒素が用いられるが、ここでは二酸化窒素と低級パラフィン炭化水素との気相反応の結果を報告する。近年、Topchiev, Shtern ら⁴⁾は300°C付近で二酸化窒素を用いた低級パラフィン気相ニトロ化の速度論的研究を行ない、気相ニトロ化の重要な初期過程である二酸化窒素による水素引きの速度パラメーターを、メタンおよびプロパンについて求めている。また、系の圧力が一時異常に高い値を示すことおよび発光を伴うことから反応機構は連鎖であると述べている。一方、Titov⁵⁾、Bachman ら⁶⁾は非連鎖機構を提唱しており、現在詳細は不明である。しかし、Topchiev ら⁴⁾も温度附下と共に連鎖長が短くなることは認めており、200°C 以下では非連鎖の可能性がかなり大きいと予想される。

そこで、著者らは低級パラフィンの中から未報告のエタンおよび次報⁷⁾との比較からプロパンを選んで、200°C 以下の比較的低温領域でニトロ化を行なった。そして、非連鎖機構の仮定の下に主要生成物の経時変化および最近明らかにされてきた素反応速度の値から二酸化窒素による水素引きの反応性⁸⁾についての知見を得ようとした。

2. 実 験

2-1 試 薬

エタン、プロパンおよび二酸化窒素は市販のボンベ入りのものを、トルエンと 2-ニトロプロパンは市販の特級品をそれぞれ蒸留して用いた。また、クロロホルムは市販の特級品を活性アルミナで精製したものをを用いた。

2-2 実験方法

メタノールドライアイス冷媒中で液化させた二酸化窒素を 50μl 容量のマイクロシリンジを用いて、硬質ガラス製 50ml アンブル (20mmφ×200mm) に一定量採取し、真空ラインに連結して脱気したあとプロパ

ンまたはエタンを水銀マンメーターの読みから所定量入れ、これを反応試料とした。なお、添加物の効果を見る実験では添加物として一酸化窒素あるいはエチルアルコールを、前者は水銀マンメーターの読みから、後者はマイクロシリンジで所定量加えた。反応は所定温度にセットしたシリコン油恒温槽にアンブルを浸漬して行なった。一定時間反応後、アンブルを直ちに液体窒素で冷却して反応を停止させた。

2-3 分析方法

反応が終了したアンブルを開封し、プロパンの場合にはクロロホルムを、エタンの場合にはトルエンをそれぞれ 2ml 溶媒として用いて反応混合物を抽出した。さらに、ガスクロマトグラフィー分析用内部標準物質としてプロパンの場合にはトルエンを、エタンの場合には 2-ニトロプロパンをそれぞれ 3μl 入れ、これを分析試料とした。ガスクロマトグラフィーは日立パーキンエルマー F6 型を用い、カラム充填剤はビス-2-エチルヘキシルセバケート (30%, Chromosorb W, 30/60 mesh) である。また、気体生成物については、質量分析計 (日立 RMU6 型) を用いて定性分析を行なった。

3. 実験結果

3-1 プロパンと二酸化窒素との反応

1.0×10^{-3} mol の二酸化窒素と 2.5×10^{-3} mol のプロパンとを 50ml のアンブルに入れ、140~200°C において 10°C 間隔で反応させた。

定量分析した生成物は 2-ニトロプロパン、1-ニトロプロパン、アセトンおよびイソプロピルアルコールであり、傾向をみたのは硝酸イソプロピルである。これらの他にガスクロマトグラフおよびマススペクトルによつて、ニトロメタン、一酸化窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、アセトアルデヒドおよびホルムアルデヒドの生成が認められた。

3-2 エタンと二酸化窒素との反応

3-2-1 反応生成物と温度効果

1.0×10^{-3} mol の二酸化窒素と 2.5×10^{-3} mol のエタンとを、170, 185, 200, 225°C の各温度において 50 ml アンブル内で反応させた。主要な生成物としてニトロエタン、ニトロメタンおよびエチルアルコールを

45年7月1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

定量分析し、硝酸エチルは定性的にその生成の傾向を追跡した。またアセトアルデヒドのピークもガスクロマトグラフで検出された。

例として、185°C の反応における生成物の経時変化を Fig. 1 に表わす。

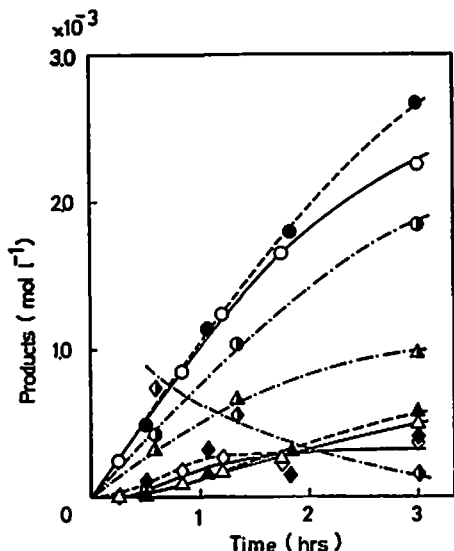


Fig. 1 Plots of products vs time in the nitration of C_2H_6 with NO_2 at $185^\circ C$

○: $C_2H_5NO_2$, △: CH_3NO_2 ,
◇: C_2H_5OH , —: none added,
---: NO added, - - - -: C_2H_5OH added

3-2-2 反応物の濃度効果

エタン量を一定 ($2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$) にして二酸化窒素量を変化させたもの (1.0, 0.5, $0.25 \times 10^{-3} \text{ mol}$) および二酸化窒素量を一定 ($3.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$) としてエタン量を変化させたもの (1.0, 0.5, $0.25 \times 10^{-3} \text{ mol}$) を、 $185^\circ C$ で反応させた結果、ニトロエタンの生成量はエタンおよび二酸化窒素に対して各々一次に比例することが判明した。

3-2-3 添加物の効果

標準反応試料 (NO_2 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$, C_2H_6 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$) に一酸化窒素 ($1.3 \times 10^{-4} \text{ mol}$)、またはエチルアルコール ($1.7 \times 10^{-4} \text{ mol}$) を添加して $185^\circ C$ で反応させた。一酸化窒素を添加すると、反応中期以降に僅かではあるがニトロエタンおよびニトロメタンの生成が増加するのが認められる。また、エチルアルコールを添加するとニトロメタンの生成が大幅に増加するが、ニトロエタンの生成量は逆にかなり減少する。これらの添加効果を Fig. 1 に表わす。

4. 考 察

4-1 速度定数の計算

Titov⁹⁾ および Bachman¹⁰⁾ によるラジカル非連鎖機構の速度式は次式 (A) で表わされる。

$$-\frac{d[RH]}{dt} = k_B[RH][NO_2] \quad (A)$$

但し、 k_B は次に示される素反応の速度定数である。



生成されたアルキルラジカルは二酸化窒素の他に共存する分子およびラジカルとも反応し得る。しかし、生成分子およびラジカルは二酸化窒素に比較して極めて低濃度であり、また基質であるエタンに対してはその反応性が低いので⁹⁾、これらによる反応を無視すれば、消滅過程として次の二種が考えられる⁹⁾。



素反応 (B), (C), (D) において、 $d[R\cdot]/dt = 0$ と仮定して (A) 式を変形すれば (E) 式が導かれる。

$$\frac{d[RNO_2]}{dt} = \frac{k_B k_C}{k_C + k_D} [RH][NO_2] \quad (E)$$

濃度効果の実験において本研究条件下ではニトロパラフィンの生成速度はパラフィンおよび二酸化窒素に対して各々一次であることが判明したので、(E) 式を用いて k_B を求めることができる。

反応で生成するニトロプロパンおよびニトロエタンの熱分解は一次分解であることが知られており、Benson¹⁰⁾ のデータをもとに 2-ニトロプロパンおよびニトロエタンが $200^\circ C$ において 1% 分解するに要する時間を計算すると、それぞれ 45 時間および 390 時間となり、当反応中のニトロパラフィンの熱分解は無視し得ることがわかる。

アルキルラジカルと二酸化窒素との再結合反応 (C) および (D) はメチルラジカルについて Phillips¹¹⁾ によつて研究され、活性化エネルギーは共にほぼ零で、 $k_C/k_D = 1.7/3.3$ と報告されている。また、エチルラジカルについて、Topchiev¹²⁾ は $k_C/k_D = 0.6 \exp(1,000/RT)$ を与えているが、Shtern¹³⁾ によ

*)

$$\frac{k[C_2H_6]_0}{k[NO_2]_0} = \frac{10^2 \times 5.0 \times 10^{-2}}{5 \times 10^9 \times 2.0 \times 10^{-2}} \approx 5 \times 10^{-8} \text{ (182}^\circ C)$$

**) 反応後期には、



が考えられるが、一次近似としてとりあえず無視した。

ればは、 k_D/k_C は 2~3 の値で温度依存性は殆んどないとされている。当研究におけるエタンと二酸化窒素との反応生成物の解析からは、見掛け上 (D) の反応の方が (C) の反応より活性化エネルギーが高いような結果が得られている。一方、プロパンとの反応では見掛け上 2-ニトロプロパンの生成物中の割合は温度依存性を示さない。ここでは、(C) および (D) は共に活性化エネルギーは零であり、また、 k_C/k_D の比も 1/2 と仮定して取り扱うことにした。

ここで、ニトロパラフィン1モルの生成に対して何モルのパラフィンおよび二酸化窒素が消費されるかが問題となる。エタンおよびプロパンについては上の考察から、中間生成ラジカルによる水素引抜きを無視すればパラフィン3モルが消費されることになる。パラフィン過剰で反応を行なっているので、この値の多少の変動は求められる速度定数の値にはあまり影響しない。

一方、用いた二酸化窒素の量は 1.0×10^{-3} モルであるが、反応後期において二酸化窒素による着色が認められなくなることから、二酸化窒素は消費し尽されると考えられる。このときのニトロエタンの生成量は約 2.0×10^{-4} モルであり、2-ニトロプロパンの生成量は 2.5×10^{-4} モルである。生成ニトロパラフィン1モル当りに消費される二酸化窒素の量が反応中を通じて一定とは考えられないが、とりあえず一定と近似して計算を行なった。

ニトロエタンおよび 2-ニトロプロパンの生成速度式は以上の仮定の下で次の様に表わされる。

$$\frac{d[NE]}{dt} = k_e [a_0 - 3x] [b_0 - 5x] \quad (F)$$

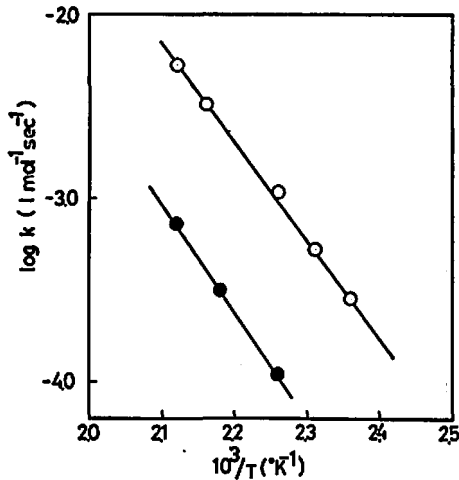


Fig. 2 Arrhenius plots of $\log k$ vs $1/T$ for C_2H_6 (●) and C_3H_8 (○) with NO_2

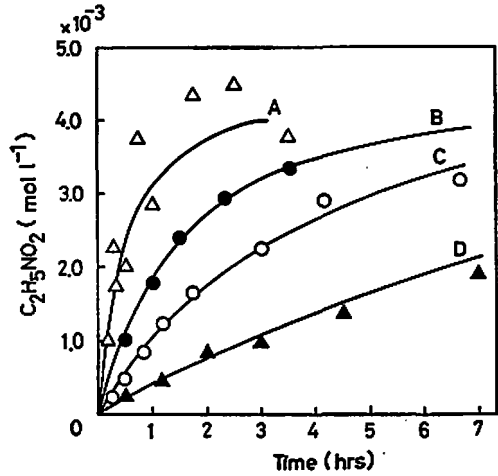


Fig. 3 Effect of temperature on the nitration of C_2H_6 with NO_2 experimental points (Δ , ●, ○, ▲) calculated line (—) A: at $220^\circ C$, B: 200 , C: 185 , D: 170

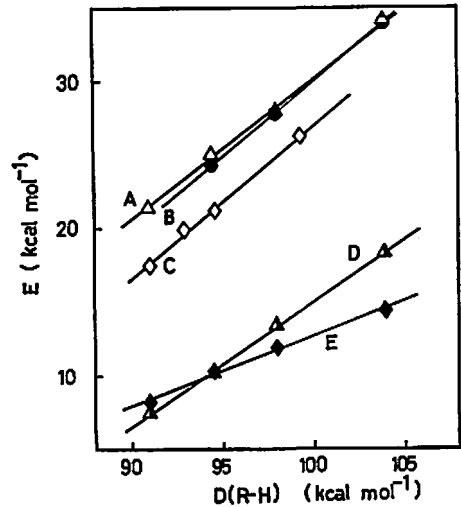


Fig. 4 Polanyi plots of E vs $D(R-H)$ for reactions $X+RH = XH+R$; A: I, B: NO_2 , C: NF_2 , D: Br, E: CH_3

$$\frac{d[2-NP]}{dt} = k_p [a_0 - 3(1+\alpha)x] [b_0 - 4x] \quad (G)$$

但し、 k_e , k_p はエタン、プロパンに対する総括速度定数、 a_0 , b_0 はパラフィン、二酸化窒素の初濃度、 x はニトロパラフィンの濃度、 α は $[1-NP]/[2-NP]$ 比である。

(F), (G) を t に関して積分すれば、

$$\log \frac{b_0(a_0 - 3x)}{a_0(b_0 - 5x)} = \frac{k_e(5a_0 - 3b_0)}{2.303} t \quad (F')$$

$$\log \frac{b_0(a_0 - 3(1 + \alpha)x)}{a_0(b_0 - 4x)} = \frac{k_p(4a_0 - 3(1 + \alpha)b_0)}{2.303} \quad (G')$$

(F') 式または (G') 式について横軸に時間 t を、縦軸に左辺をとればその勾配から各温度におけるエタン、プロパンの速度定数 k_e, k_p が得られる。これをアレニウスプロット (Fig. 2) すれば、活性水素一ヶ当りの水素引抜き速度定数が次の様にとえられる。

エタン:

$$k_B = 10^{9.49} \exp(-27,900/RT) \text{ [l/mol}\cdot\text{sec]} \quad (H)$$

プロパン:

$$k_B = 10^{9.21} \exp(-24,300/RT) \text{ [l/mol}\cdot\text{sec]}$$

(H) 式または (I) 式を用いて各温度におけるニトロエタン、2-ニトロプロパンの生成曲線を計算すれば、誤差の範囲内で実験値とほぼ一致する。ニトロエタンの例を Fig. 3 に示す。

次に得られた活性化エネルギーを Evans-Polanyi の関係¹¹⁾ に基いて他のラジカルと共にプロットすると、Fig. 4 の様になる。二酸化窒素による水素引抜きの活性化エネルギーはヨウ素原子による水素引抜きのそれと類似であり、 $\alpha=1$ の直線のまわりに分布している。

Table 1 The Elementary Reactions which seem to contribute to the Nitration of Ethane with Nitrogen Dioxide

No.	Elementary Reactions	No.	Elementary Reactions
1	$C_2H_6 + NO_2 \rightleftharpoons Et \cdot + HNO_2$	49	$HCO_2 \cdot \rightarrow H \cdot + CO_2$
2	$+ \cdot A \rightleftharpoons Et \cdot + HA$	50	$\cdot CHO + \cdot X \rightarrow CO + HX$
3	$Et \cdot + NO_2 \rightleftharpoons EtNO_2$	51	$+ NO_2 \rightleftharpoons O_2NCHO$
4	$+ NO_2 \rightarrow EtC \cdot + NO$	52	$+ NO \rightleftharpoons ONCHO$
5	$+ \cdot NO \rightarrow EtNO^{(2)}$	53	$EtONO + HNO_3 \rightleftharpoons EtOH + 2NO_2$
6	$+ \cdot A \rightarrow EtA^{(3)}$	54	$MeONO + HNO_3 \rightleftharpoons MeOH + 2NO_2^{(35)}$
7	$+ \cdot X \rightarrow CH_2=CH_2 + HX^{(4)}$	55	$EtONO + H_2O \rightleftharpoons EtOH + HNO_2^{(36)}$
8	$\rightarrow CH_2=CH_2 + H \cdot^{(5)}$	56	$MeONO + H_2O \rightleftharpoons MeOH + HNO_2$
9	$+ \cdot B \rightarrow C_2H_6 + M$	57	$EtOH + NO_2 \rightleftharpoons CH_3\dot{C}HOH + HNO_2$
10	$+ M \rightleftharpoons EtM \cdot$	58	$+ \cdot A \rightleftharpoons CH_3\dot{C}HO + HA$
11	$+ O_2 \rightleftharpoons EtO_2 \cdot$	59	$CH_3\dot{C}HOH + \cdot X \rightarrow CH_3CHO + HX$
12	$EtO \cdot + NO_2 \rightleftharpoons EtONO_2^{(6)-2(1)}$	60	$MeOH + NO_2 \rightleftharpoons \dot{C}H_2OH + HNO_2$
13	$+ NO \rightleftharpoons EtONO^{(6)(17)}$	61	$+ \cdot A \rightleftharpoons \dot{C}H_2OH + HA$
14	$+ NO_2 \rightleftharpoons EtO_2NO$	62	$\dot{C}H_2OH + \cdot X \rightarrow HCHO + HX$
15	$EtO_2NO \rightleftharpoons EtO_2 \cdot + NO$	63	$EtNO_2 \rightarrow CH_2=CH_2 + HNO_2^{(6)}$
16	$EtO_2 \cdot \rightarrow$ reaction or decomposition	64	$+ NO_2 \rightleftharpoons CH_3\dot{C}HNO_2 + HNO_2$
17	$+ NO_2 \rightleftharpoons EtO_2NO_2$	65	$+ \cdot A \rightleftharpoons CH_3\dot{C}HNO_2 + HA$
18	$EtO_2NO_2 \rightarrow CH_3CHO + HNO_3$	66	$+ NO_2 \rightleftharpoons \cdot CH_2CH_2NO_2 + HNO_2$
19	$\rightleftharpoons EtO \cdot + NC_3$	67	$+ \cdot A \rightleftharpoons \cdot CH_2CH_2NO_2 + HA$
20	$EtO \cdot + \cdot X \rightarrow CH_3CHO + HX^{(2)(22)}$	68	$MeNO_2 \rightarrow$ decomposition ³⁷⁾
21	$\rightarrow Me \cdot + CH_2O^{(2)}$	69	$+ NO_2 \rightleftharpoons \cdot CH_2NO_2 + HNO_2$
22	$+ HA \rightarrow EtOH + \cdot A$	70	$+ \cdot A \rightleftharpoons \cdot CH_2NO_2 + HA$
23	$CH_3CHO + NO_2 \rightleftharpoons CH_3\dot{C}O + HNO_2^{(2)(27)}$	71	$2EtNO \rightleftharpoons (EtNO)_2^{(38)}$
24	$+ \cdot A \rightleftharpoons CH_3\dot{C}O + HA$	72	$EtNO \rightarrow CH_3\dot{C}H = NOH$
25	$CH_3CO \rightleftharpoons Me \cdot + CO_2^{(29)}$	73	$+ 2NO \rightarrow Et \cdot + N_2 + NO_2^{(39)}$
26	$+ NO_2 \rightleftharpoons CH_3CO_2 \cdot NO$	74	$+ NO_2 \rightarrow EtNO_2 + NO$
27	$+ \cdot X \rightleftharpoons CH_3COX$	75	$CH_3\dot{C}H = NOH \rightarrow CH_3CN + H_2O$
28	$+ \cdot X \rightarrow CH_2=C=O + HX$	76	$2MeNO \rightleftharpoons (MeNO)_2^{(39)(40)}$
29	$CH_3CH_2 \cdot \rightarrow Me \cdot + CO_2^{(29)(30)}$	77	$MeNO \rightarrow CH_2=NOH^{(41)(42)}$
30	$Me \cdot + NO_2 \rightleftharpoons MeNO_2^{(3)}$	78	$+ 2NO \rightarrow Me \cdot + N_2 + NO_2^{(39)}$
31	$+ NO_2 \rightleftharpoons MeO \cdot + NO^{(3)}$	79	$+ NO_2 \rightarrow MeNO_2 + NO$
32	$+ NO \rightarrow MeNO^{(3)}$	80	$CH_2=NOH \rightarrow HCN + H_2O$
33	$+ \cdot A \rightleftharpoons MeA$	81	$2HNO_2 \rightleftharpoons NO + NO_2 + H_2O^{(47)}$
34	$+ HA \rightleftharpoons CH_4 + \cdot A$	82	$HNO_2 + \cdot A \rightleftharpoons NO_2 + HA$
35	$+ O_2 \rightleftharpoons MeO_2 \cdot$	83	$HNO_2 + HNO_2 \rightleftharpoons 2NO_2 + H_2O$
36	$MeO \cdot + NO_2 \rightleftharpoons MeONO_2^{(31)}$	84	$2HNO \rightarrow N_2O + H_2O$
37	$+ NO \rightleftharpoons MeONO^{(6)(21)(32)}$	85	$HNO + NO_2 \rightarrow NO + HNO_2$
38	$+ NO_2 \rightleftharpoons MeO_2NO$	86	$+ \cdot A \rightarrow NO + HA$
39	$MeO_2NO \rightleftharpoons MeO_2 \cdot + NO$	87	$+ 2NO \rightarrow H \cdot + N_2 + \cdot NO_3$
40	$MeO_2 \cdot \rightarrow$ reaction or decomposition	88	$NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3^{(46)}$
41	$+ NO_2 \rightleftharpoons MeO_2NO_2$	89	$N_2O_3 + 2HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + H_2O$
42	$MeO_2NO_2 \rightleftharpoons CH_2O + HNO_3$	90	$NO + 2HNO_3 \rightarrow 3NO_2 + H_2O^{(45)}$
43	$\rightleftharpoons MeO \cdot + NO_3$	91	$2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2^{(43)-45)}$
44	$MeO \cdot + \cdot A \rightleftharpoons MeOA$	92	$2HNO_3 \rightleftharpoons H_2O + 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$
45	$+ \cdot X \rightarrow CH_2O + HX^{(2)(33)(34)}$	93	$NO_3 + NO_2 \rightarrow NO + O_2 + NO_3^{(45)}$
46	$CH_2O + NO_2 \rightleftharpoons \cdot CHO + HNO_2^{(1)}$		
47	$+ \cdot A \rightleftharpoons \cdot CHO + HA$		
48	$\cdot CHO_2 + NO_2 \rightarrow HCO_2 \cdot + NO$		

A: free radicals except NO and NO₂

B: free radicals with a β -hydrogen

M: molecules with a double bond

X: free radicals containing NO and NO₂

従つて、低級パラフィンに対する攻撃ラジカルとしての強さは、 NO_2 と I は同程度と考えられる。

4-2 反応機構

当研究条件下でのパラフィン系炭化水素と二酸化窒素との反応は非常に多くの素反応から成り立っており、例えば、エタンのニトロ化に含まれると思われる素反応過程は Table 1 で表わされる。それらの素反応の一部については速度定数等が報告されているので、それら既知の速度定数および当研究で得られた反応生成物の経時変化をもとに、ガスクロマトグラフで分析された生成物を中心に、エタンのニトロ化機構について検討を行なつた。

4-2-1 ニトロエタンの生成

二酸化窒素と競争し得る濃度と反応性を有する他のラジカルが存在しない場合の初期過程は Table 1 の (1), (3), (4) である。 $k_3/k_4 = 1/2 (=k_c/k_D)$ として速度式を導き出したのは先に述べた通りである。

エチルラジカルは一酸化窒素と (5) の様に反応することが知られており、一酸化窒素が二酸化窒素に対してある程度の割合で存在する場合には、(3), (4) と競争する。

ニトロソエタンの消滅過程としては、二量化 (71), 異性化 (72), 一酸化窒素との反応 (73), 二酸化窒素との反応 (74) の四種が考えられ、このうちの (73), (74) の経路を通してニトロエタンが生成するものと思われる。一酸化窒素を添加するとニトロエタンの生成量が増すのはこれらのためと思われる。

4-2-2 硝酸エチルおよびアセトアルデヒドの生成

(4) で生成されたエトキシラジカルは二酸化窒素と (12), (20) の様に反応する***)。硝酸エチルの経時変化は定性的にしか追えなかつたが、ニトロエタンに対してプロットしたものを Fig. 5 に表わす。

初期には硝酸エチル/ニトロエタンの生成比が増大する傾向にあるが、反応温度に無関係に $[\text{EtNO}_2] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 付近を境に減少し始める。このことから、二酸化窒素が大量に存在する初期には (12) の反応は生成系へ進み、二酸化窒素の減少と共に原系へ進む割合が増すものと思われる。また、このときの極大値は低温のとき程大きい、これは温温が上昇すると共に硝酸エチルの分解が促進されるであろう。

アセトアルデヒドについても定量したが、沸点が低いので気化し易く正確な値は得られなかつた。傾向としては反応開始後直ちに濃度がほぼ低い一定値に達し

*** (20) において、反応初期の $\cdot X$ は主として NO_2 である。しかし後期は NO が主体となり、且つ (12) に代つて、(13) が主要とならう。

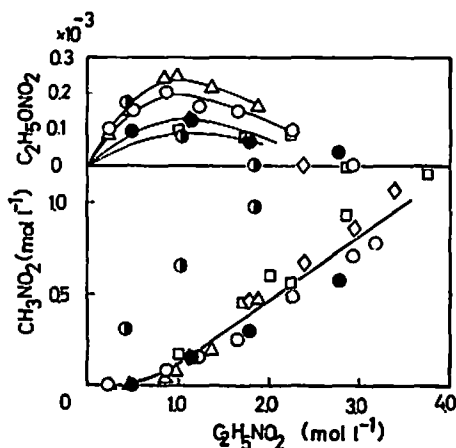


Fig. 5 Plots of CH_3NO_2 and $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ vs $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ in the nitration of C_2H_6 with NO_2 ;

Δ : at 170C, \circ : 185, \diamond : 200, \square : 220, \bullet : NO added (185), \bullet : $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ added (185)

てしまつたが、これは次の項で述べる様に比較的速く二酸化窒素と反応してしまうためと思われる。

4-2-3 ニトロメタンの成生成

アセトアルデヒドは二酸化窒素と反応 ((23), (26), (29), (30)) して、ニトロメタンを生成することが知られている。ニトロメタンの生成量をニトロエタンのそれに対してプロットすると、Fig. 5 で表わされる様に初期に誘導期を持つ直線関係が得られる。

誘導期はアセトアルデヒド、硝酸エチル等の蓄積期間に相当するものと思われる。ニトロメタンとニトロエタンの生成比はこれらの機構から次の様に近似できる。

$$\frac{[\text{MeNO}_2]}{[\text{EtNO}_2]} = \frac{k_4}{k_3} \times \frac{k_{30}}{k_{20} + k_{31}} = 2 \times \frac{1.7^{80}}{1.7 + 3.3} = 0.68 \quad (J)$$

この式はアセトアルデヒドとの競争で生成される硝酸エチルもその過程が平衡反応のため、二酸化窒素の濃度が低くなると逆反応でエトキシラジカルを再生し、さらにアセトアルデヒドを生成するものと仮定している。また、この時期においては硝酸エチルと同様にアセトアルデヒドの前駆物質であるエチルアルコールも、ほぼ消費し尽されていると思われる。しかしながら、Fig. 5 において硝酸エチルが消滅した反応後期の $[\text{MeNO}_2]/[\text{EtNO}_2]$ の比はこの推定値を大きく下回っている。このことは、硝酸エチル、亜硝酸エチルの消滅過程が熱分解以外にもあり得ることを意味していると考えられるが、その詳細については現在のところ

る明らかでない。

4-2-4 エチルアルコールの生成消滅過程

生成過程として、エトキシラジカルによる水素引抜き反応 (22) と亜硝酸エチルの加水分解反応 (53), (55) が考えられる。

水素を引抜かれる分子として、エタン、亜硝酸エチル、アセトアルデヒド等が考えられるが、これらの活性化エネルギーはメトキシラジカルの例²⁹⁾から類推すると、いずれも数 kcal/mole あり、反応 (12), (20) と競争した場合、反応 (22) が起こり得る可能性は極めて小さい。

一方、反応 (53) についての平衡定数の値は知られていないが、亜硝酸メチルの場合について測定されている (54)。その平衡定数を用いると1/4程度反応した条件下 (185°C) では、 $[MeOH]/[MeONO] = 0.123$ となり、ある程度アルコールは存在し得る。

この外、亜硝酸エステルがガスクロマトグラフィー中で反応してアルコールを与えるという説⁴⁰⁾もある。

生成されたエチルアルコールは二酸化窒素と反応 ((57), (59)) してアセトアルデヒドを与える。

エチルアルコールを添加するとニトロメタンの生成量が増加するのは、(57), (59) を経て大量にアセトアルデヒドが生成されるためであると考えられる。

最後に、本研究を施行するに当たり多大の御便宜をお与え下さいました日本原子力研究所高崎研究所阿部俊彦氏に心から感謝致します。

文 献

- 1) L. F. Albright, *Chem. Eng.*, June 6, 149 (1966)
- 2) 吉田忠雄, 隠波桂芳, 工火協, 27, 139 (1966)
- 3) T. S. Godfrey, E. D. Hughes, C. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1965, 1063
- 4) A. V. Topchiev, *Record of Chem. Progr.*, 22, 231 (1961); A. V. Topchiev, T. V. Fedorova, A. P. Ballod, V. Ya. Shtern, *Neftekhimiya*, 2, 71 (1962); A. V. Topchiev, A. P. Ballod, T. V. Fedorova, V. Ya. Shtern, *ibid.*, 2, 211 (1962); A. P. Ballod, S. I. Molchanova, V. Ya. Shtern, *ibid.*, 6, 894, 904 (1966); 7, 115 (1967); S. I. Molchanova, V. Ya. Shtern, *ibid.*, 7, 890 (1967)
- 5) A. I. Titov, *Tetrahedron*, 19, 557 (1963)
- 6) G. B. Bachman, L. M. Addison, J. V. Hewett, L. Kohn, A. Millikan, *J. Org. Chem.*, 17, 906 (1952); G. B. Bachman, H. B. Hass, J. V. Hewett, *ibid.*, 17, 411 (1952)
- 7) 田村昌三, 若林孟茂, 吉田忠雄, 隠波桂芳, 次報
- 8) L. Phillips, R. Shaw, *10th Symp. Comb.*, 453 (1965)
- 9) P. J. Boddy, E. W. R. Steacie, *Can. J. Chem.*, 38, 1576 (1960)
- 10) G. N. Spokes, S. W. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 6030 (1967)
- 11) M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, 34, 11 (1938)
- 12) M. I. Christie, J. S. Frost, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 468 (1965)
- 13) A. Shepp, K. O. Kutschke, *J. Chem. Phys.*, 26, 1020 (1957)
- 14) J. N. Brandley, *J. Chem. Phys.*, 35, 748 (1961); A. F. Trotman-Dickenson, *Proc. Chem. Soc.*, 1964, 249; R. A. Holroyd, G. W. Klein, *J. Phys. Chem.*, 67, 2273 (1963); D. G. L. James, G. E. Troughton, *Proc. Chem. Soc.*, 1965, 94
- 15) J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, *Progr. Reaction Kinetics*, 1, 113 (1961)
- 16) E. W. R. Steacie, "Atomic and Free Radical Reaction", Reinhold, New York, 1954
- 17) R. A. Livermore, L. Phillips, *J. Chem. Soc. (B)*, 1966, 640
- 18) J. B. Levy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 3790 (1954)
- 19) F. H. Pollard, H. S. B. Marshall, A. E. Peddler, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 59 (1956)
- 20) G. K. Adams, C. E. H. Bawn, *ibid.*, 45, 494 (1949)
- 21) G. Baker, R. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 1965, 6965
- 22) E. A. Arden, L. Phillips, R. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 1964, 5126
- 23) P. Gray, R. Shaw, J. C. J. Thyne, "Progress in Reaction Kinetics" Vo. 4, Oxford, Pergamon Press (1967) p. 63
- 24) M. I. Christie, M. A. Voisey, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 2702 (1967)
- 25) C. A. McDowell, J. H. Thomas, *ibid.*, 46, 1030 (1950)
- 26) A. E. Peddler, F. H. Pollard, *ibid.*, 53, 44 (1957)
- 27) L. C. Bromberg, quoted in ref. 26)
- 28) E. O'Neal, S. W. Benson, *J. Chem. Phys.*, 36, 2196 (1962)
- 29) W. Bawn, L. Rajbenbach, F. R. Eirich, *J. Phys. Chem.*, 66, 1591 (1962)
- 30) 山本, 稲本, 森川, 島村, 日化19年会 (1966)
- 31) A. Y. Appin, J. B. Chariton, O. M. Todes, *Acta. Phys. Chem.*, 5, 655 (1936)

- 32) L. Phillips, *J. Chem. Soc.*, 1961, 3082
- 33) C. Steal, K. J. Laidler, *J. Chem. Phys.*, 34, 1827 (1961)
- 34) S. Heickløn, H. S. Tohmston, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 4030 (1962)
- 35) R. Silverwood, J. H. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 2476 (1967)
- 36) A. D. Allen, *J. Chem. Soc.*, 1954, 1968
- 37) P. Gray, A. D. Yaffe, L. Roselaar, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1489 (1955)
- 38) M. I. Christie, J. F. Frost, M. A. Voisey, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 674 (1965)
- 39) J. B. Calvert, S. S. Thomas, P. L. Hanst, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1 (1960)
- 40) L. Batt, B. G. Gowenlock, J. Trotman, *J. Chem. Soc.*, 1960, 2222
- 41) L. Batt, B. G. Gowenlock, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 682 (1960)
- 42) M. I. Christie, Gilbert, M. A. Voisey, *J. Chem. Soc.*, 1964, 3147
- 43) S. S. T. Fan, D. M. Mason, *J. Chem. Eng. Data*, 7, 183 (1962)
- 44) W. A. Rosser, H. Wise, *J. Chem. Phys.*, 24, 493 (1956)
- 45) P. G. Ashmore, M. G. Burnett, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 253 (1962)
- 46) F. H. Verhock, F. Daniels, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1250 (1931)
- 47) P. G. Ashmore, B. J. Tyler, *J. Chem. Soc.*, 1961, 1017
- 48) W. R. Forsythe, W. F. Giauque, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 48 (1942)
- 49) R. Lee, L. F. Albright, *Ind. Eng. Chem. Process Design & Dev.*, 4, 411 (1965)

The reaction of lower paraffins with nitrogen dioxide

by T. Wakabayashi, M. Tamura, T. Yoshida
and K. Namba

The vapor-phase nitrations of C_2H_6 and C_3H_8 with NO_2 have been carried out over the temperature range 140–220°C and followed by monitoring the appearance of the reaction products with time. In the nitration of C_2H_6 , temperatures, concentrations and additives were selected as the reaction variables.

It was found that this reaction is first order with respect to C_2H_6 and NO_2 respectively:

$$-\frac{d[RH]}{dt} = k[RH][NO_2]$$

The rate constants for the above reaction are expressed as follows:

$$\log k(C_2H_6) = 9.49 - 27,900/(2.303 RT)$$

$$\log k(C_3H_8) = 9.21 - 24,300/(2.303 RT)$$

where k is in $\text{mole}^{-1} \text{sec}^{-1}$ and energies are in cal/mole.

The addition of NO increases the yield of nitroparaffins, while the addition of C_2H_5OH increases that of CH_3NO_2 , but decreases that of $C_2H_5NO_2$.

From these results, the mechanism of the nitration by NO_2 over this temperature range was discussed.

(Department of Fuel Engineering, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan)