

ニトロ化合物の熱反応性 (第13報*)

テトリルの加熱による 2, 4, 6-トリニトロ
アニソールおよびピクリン酸の生成

原 泰毅**, 長田英世**

テトリルの加熱によって生成する 2, 4, 6-トリニトロアニソール (TNA) およびピクリン酸を、分光光度法によって定量し、その生成量、生成速度および分解反応や生成反応の活性化エネルギーを測定した。また、これらのデータから示差熱分析における 3 つの発熱ピークを説明した。

テトリルの定温加熱による TNA およびピクリン酸の生成量は 140°~170°C の温度範囲で、それぞれ 60~64% および 20~22% であった。テトリルの分解および TNA, ピクリン酸の生成反応の速度式は反応の経過とともに、一致して 0 次~1/2 次に変化した。

しかし、これらの反応の速度定数はほとんど同じ値を示し、したがって、反応の活性化エネルギーもほとんど同じ値の 41.1~42.8 kcal/mol が得られた。

1. 緒言

テトリルを加熱分解した残査中にピクリン酸が存在することは古くから知られており¹⁾, さらに Yashuda²⁾ は薄層クロマトグラフを用いて、120°C で 48 時間加熱処理したテトリル中にピクリン酸, 2, 4, 6-トリニトロアニソール (TNA), 1, 3, 5-トリニトロベンゼン等の存在を報告している。

若者ら³⁾ も、加熱したテトリル中から、薄層クロマトおよび高速液体クロマトグラフを用いて生成物を分離し、種々の機器分析法を用いて、TNA およびピクリン酸の生成を確認している。

本研究は、テトリルの加熱によって生成する TNA およびピクリン酸を、分光光度計を用いて定量し、種々の温度におけるテトリルの分解速度の測定や生成物の生成量および生成速度の測定を行ったものである。また、本実験で得られた結果をもとに、先の示差熱分析 (DTA) の結果^{3,4)} を考察し、さらに DTA 法で求めた分解の活性化エネルギー等を比較検討した。

2. 実験

2.1 試料の加熱および四製

エタノールで再結晶した中国化薬株式会社製のテ

トリル 50mg を、内径 6mm, 長さ 200mm の一端を封じたガラス管の底部に入れ、深さ 40mm の鉄製ブロック中で加熱し、冷却後 100ml のメスフラスコ中にメタノールで溶かし出す。この溶液 2ml を純水で 100ml に希釈して分光分析用試料とした。

2.2 テトリルおよび生成物の定量分析

分光分析によるテトリルおよび生成物である TNA とピクリン酸の三成分の定量法は、3 つの波長の吸光度を測定して行う定法⁵⁾ によった。

本法では上記 3 種の化合物の UV スペクトルから、波長 230, 280 および 400nm を選び、これらの波長におけるそれぞれの化合物の濃度と吸光度の検量線をもとにして次式を得、混合物中のそれぞれの濃度を求めた。

$$0.906 [\text{Tet}] + 0.703 [\text{TNA}] + 0.516 [\text{PA}] = D_{230}$$

$$0.124 [\text{Tet}] + 0.278 [\text{TNA}] + 0.102 [\text{PA}] = D_{280}$$

$$0.412 [\text{PA}] = D_{400}$$

ここで [Tet], [TNA], [PA] はそれぞれテトリル, TNA, ピクリン酸の濃度 (単位は mg/100ml) を示し、 D_{230} , D_{280} , D_{400} はそれぞれの波長の示す波長における混合溶液の吸光度を示す。なお、用いた分光光度計は日立製作所製 200-20 型で、光路長 10mm の石英セルを用いた。濃度既知の混合溶液を作り、上式を用いて分析した結果の精度は、各成分の含有率に対して、99~103% の値を示した。

この方法を適用するについて注意しなければならぬ

昭和56年2月23日受理

*第12報; 工火, 39, 256 (1978)

**九州工業大学環境工学科

〒804 北九州市戸畑区仙水町 1-1

TEL 093-871-1931 内線447

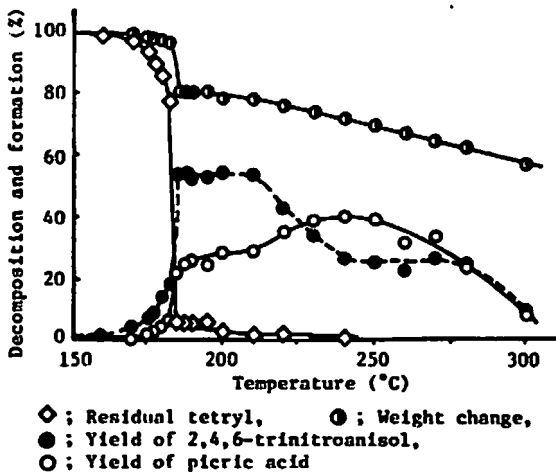


Fig. 1 Formation of 2,4,6-trinitroanisole and picric acid from tetryl on heating at 5°C/min

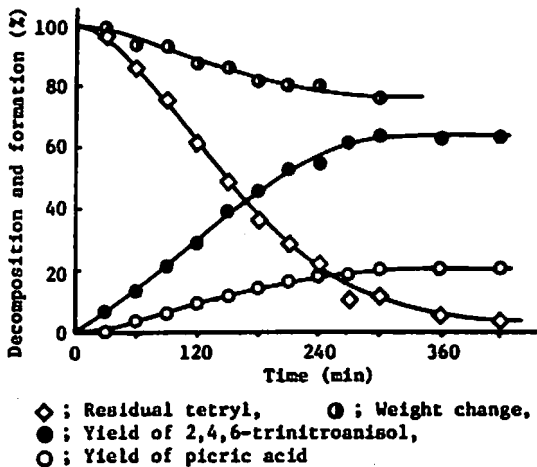


Fig. 2 Decomposition and formation-time curves at 150°C

いことは、調製した試料溶液中にテトリルおよび生成した TNA とピクリン酸以外の成分が混入しないことである。先に報告した TNA-ピクリン酸系の分析結果⁹⁾の場合と同様に、分解が進行した試料の中にはメタノール-水系溶媒に不溶な分解物も生成するが、上記の方法で分析して得られた結果と同じ組成の溶液を未処理の試料から作り、その UV スペクトルを比較した結果、230~460nm の範囲でほとんど同じであることから、TNA およびピクリン酸以外の生成物が UV スペクトルにおよぼす影響はほとんどないことを確認した。

2.3 示差熱分析

装置は理学電機製高圧示差熱分析装置 R-1 型を用い、試料容器は内径 5mm、アルミニウム製カップを使用

した。

3. 結果および考察

3.1 昇温過程におけるテトリルの熱分解および TNA、ピクリン酸の生成

加熱速度 5°C/min でテトリルを加熱した場合の分析結果を Fig. 1 に示した。テトリルは 130°C で融解した後 160°C より急激に減少して 190°C でほとんど消失する。同時に 53% の TNA と 25% のピクリン酸 (いずれもテトリルの初期量に対するモル%) が生成する。生成した TNA は 210°C 以上で一部ピクリン酸に変化しながら分解し、約 310°C までに最後のピクリン酸が分解して終了する。

以上の 3 つの部分に区別される反応は DTA 曲線の 3 つの発熱ピークと対応する。用いた試料量が異なるので反応の温度範囲の一致は不完全であるが、Fig. 6 の加熱速度 5°C/min の図より、170~210°C の発熱はテトリルの分解による TNA とピクリン酸の生成、220~265°C の発熱ピークは TNA の分解とピクリン酸の生成、最後の 270~320°C の発熱ピークはピクリン酸の分解によるものである。なお Fig. 1 と Fig. 6 とでは測定圧が異なるが、ニトロ化合物の分解温度はほとんど雰囲気圧によらない。熱分析結果との対応関係については後にも述べる。

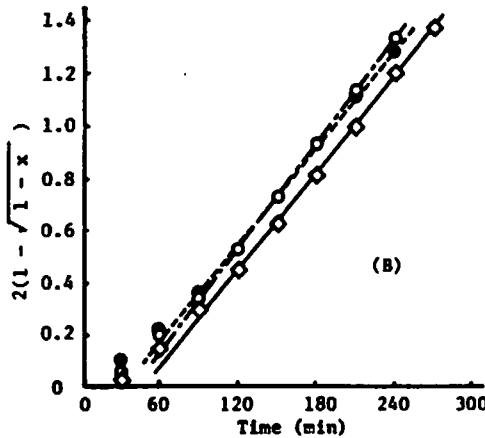
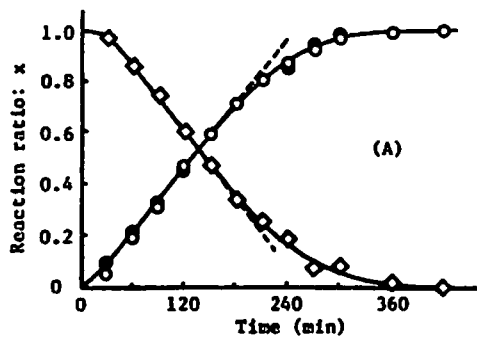
190°C において、テトリルがほぼ完全に分解して、TNA とピクリン酸の生成率の和が 78% であるから、約 22% のテトリルがメタノール不溶性の分解物および気体生成物となっている。なお、テトリルが上記の TNA およびピクリン酸となる理論重量減少率は 13.2% となるが、実際は 7% 大きい 20% となっている。気体生成物の主なものが NO₂、NO、N₂、CH₄ である

ことは既報³⁾に示した。

3.2 定温過程における分解速度および生成速度の測定

140~170°C の温度範囲で定温分解を行い、テトリルの分解率、TNA およびピクリン酸の生成率と時間との関係を求めた。その一例として 150°C の場合を Fig. 2 に示した。180°C 以上の温度では反応熱による温度上昇のため、反応開始数分後に煙の発生をともなう急激な分解となる。

低温で時間をかけて分解させるためか、メタノール不溶性分解物となる割合は昇温過程の場合より小さくなり、その分 TNA の生成率が 63% に増加し、ピクリン酸の生成率 21% との和は 84% に達した。この最終生成率の値は他の温度においてもほとんど同じで、



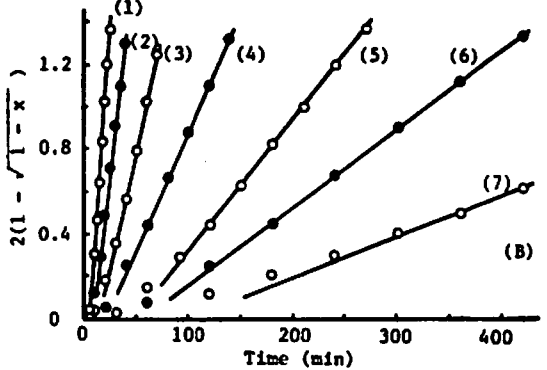
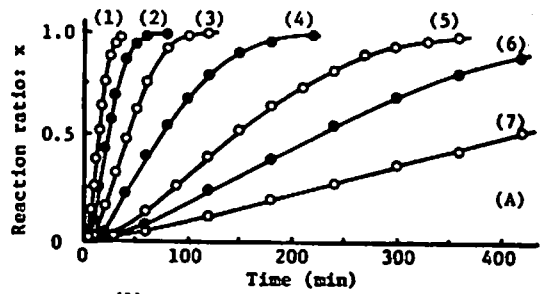
◇ ; Decomposition of tetryl,
● ; Formation of 2,4,6-trinitroanisol,
○ ; Formation of picric acid

Fig. 3 Plots of reaction ratio(A) and one half order plots (B) at 150°C
(reaction ratio=yield or decomposition in time t/its final value)

TNA が60~64%, ピクリン酸が20~22%であった。また、生成した TNA は 170°C までの温度範囲では安定であった。

分解速度および生成速度を計算するために、分解率および生成率を無次元化した値(各時間における値と最高値との比; 以下反応率という)で示すと Fig. 3—(A) のようになる。即ち、TNA の生成曲線とピクリン酸の生成曲線が一致し、またこれらの生成曲線はテトリルの分解曲線と対称となる。ただし、TNA とピクリン酸の生成率は約 3 : 1 (60% : 20%) であることから、テトリル 10 分子が分解すると同時に 6 分子が TNA に、2 分子がピクリン酸に変化することを示している。他の温度においても、全く同じ傾向を示したので、150°C 以外の温度の場合はテトリルの分解曲線とその 1/2 次プロットで代表して Fig. 4 に示した。

速度式を検討すると、Fig. 3—(A) のように反応率 0.1



Reaction temp. (°C); (1) 170, (2) 166, (3) 160, (4) 154, (5) 150, (6) 145, (7) 140

Fig. 4 Decomposition of tetryl (A) and its one half order plots (B) at various temperatures

~0.7 の間は直線と見なしても良く、即ち反応次数は 0 次である。しかしながら反応時間 70 分以後、反応率で 0.3 以上は Fig. 3—(B) に示したように 1/2 次にもよく適合する。Fig. 4 のように全温度範囲で同じ傾向を示している。

一方、分解ガスの発生速度を測定した実験結果は著者らの結果³⁾を含めて、テトリルの分解が自触媒的であることを示している¹⁾⁷⁾⁸⁾。本実験の Fig. 4 に示したテトリルの分解曲線にも、分解開始までの誘導期が見られることから、この反応が自触媒的に開始していることも否定出来ない。

このような反応次数の相違について考察する。初速度の測定から求められる反応次数(真の次数)よりも反応経過後のデータから求められる次数(時間に関する次数)が大ききことは、反応が進行するにつれてその速度が予測されるよりも急に減少することを意味し、反応中間体や生成物が反応の抑制作用を持つことが考えられる⁹⁾。

一方、反応次数が試料周囲の雰囲気との相違、特に分解生成ガスの系外への拡散の容易によっても異なることがあり¹⁰⁾、本実験でも、分解ガスの発生速度を測定した時に比べて、用いた試料量も多く、試料容器も

Table 1 Activation energy (Kcal/mol)

Order of Reaction	Decomposition of Tetryl	Formation of 2, 4, 6-Trinitroanisol	Formation of Picric acid
0	41.3	41.6	41.1
1/2	42.8	42.5	41.7

白金ボートよりも生成ガスが逃げ難い状態になっていることを考えると、この反応は、本来は自触媒的ないし0次反応で進むべきところを生成物の抑制作用を受けて、反応の中期以後は見掛上 1/2 次反応になっているものと考えられる。

テトリルの分解速度および TNA、ピクリン酸の生成速度に対する速度定数を、上記のように反応率 0.1 ~ 0.7 (k_0) と 0.3 ~ 0.9 ($k_{1/2}$) の2つの部分にわけて求め、その Arrhenius プロットを Fig. 5 に示した。

3種の分解および生成曲線から求めた速度定数の値がほとんど同じであることから、プロットはほとんど重なり、これらの直線の傾きから計算した活性化エネルギーの値も、Table 1 に示したようにほとんど同じ値が得られた。

反応の活性化エネルギーが反応の初期と中期以後全く同じ値を示すことも、反応次数に対する上記の考察を支持するものである。詳細な反応機構は不明であるが、先にも述べたように、3種の速度定数が各温度において一致し、しかも TNA 対ピクリン酸の生成比もほとんど一定に保たれていると言う事実から、TNA およびピクリン酸のテトリルからの生成が競争的に進行するものではないと考えられる。また TNA の熱分解によってピクリン酸が生成するが⁶⁾、本実験の温度 (~170°C) では、生成した TNA は安定であるから、テトリル → TNA → ピクリン酸の逐次反応も考え難い。

いずれにしても、この反応は種々の気体生成物の発生や遊離基を含む³⁾ 複雑な反応ではあるが、上記の思考から、テトリルから TNA とピクリン酸が生成する段階は、それぞれが一定の割合で整然として生成する型を取るものと期待される。

なお、本実験で求めた活性化エネルギーの値が、分解ガスの発生速度の測定から求めた値³⁾ (35kcal/mol) と異なる主な原因は、反応次数に関して考察したのと同様に、試料量やその雰囲気との相違による分解ガスの拡散の相違によるものと考えられる。

3.3 テトリルの熱分析結果との比較

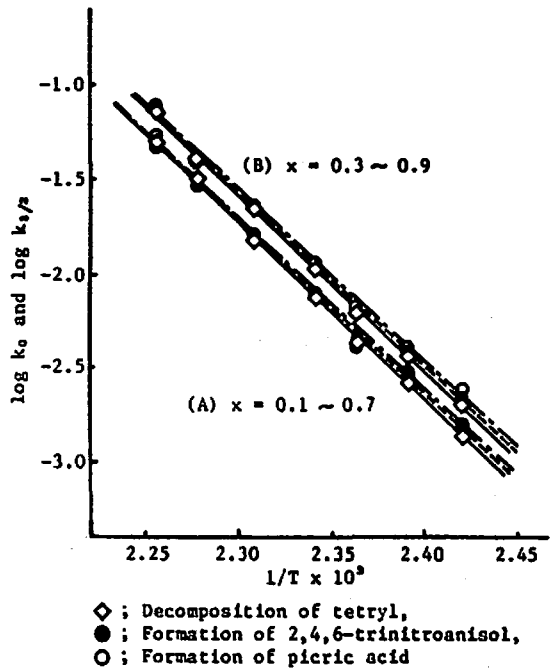


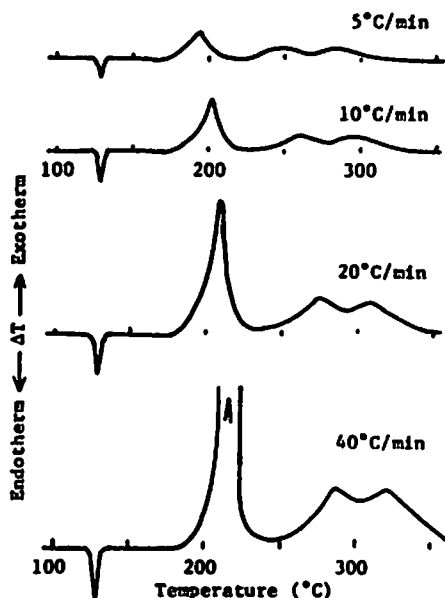
Fig. 5 Arrhenius plots of k_0 (A) and $k_{1/2}$ (B)

テトリルの DTA や DSC のデータは少ないが¹¹⁾、Fig. 1 との対応を考察するのに加熱速度 5°C/min の測定例が必要なことと、Kissinger 法¹²⁾ によって熱分解の活性化エネルギーを求めるために種々の加熱速度で測定した例を Fig. 6 に示した。試料量が少ない DTA 法の場合は、蒸気圧の高い試料の場合は蒸発して正しい分解温度を示さないのが高圧 DTA 法によった。テトリルの分解は圧力の影響を受けないが、TNA とピクリン酸の場合は加圧下で測定する方が望ましい。試料量が 50mg 以上の場合には常圧でもさしつかえない。

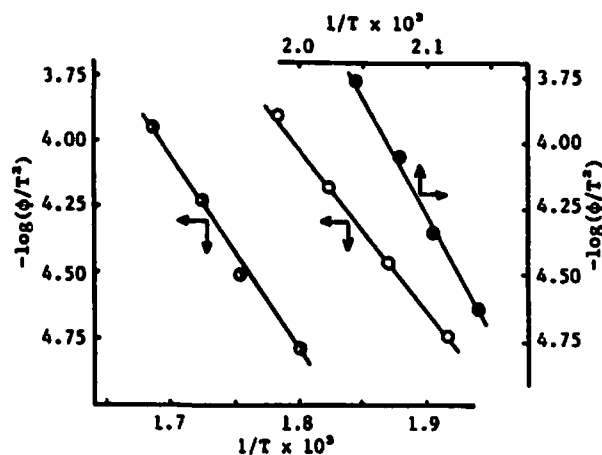
DTA 曲線の 3つの発熱ピークは (3.1) で考察したので、Fig. 6 の各ピーク温度の Kissinger プロット (Fig. 7) と、これから求めた活性化エネルギー (Table 2) について考察する。Kissinger 法の適用性については既報⁴⁾ に述べたように、ニトロ化合物の熱分解に関し

Table 2 Comparison of the Isothermal Decomposition with the DTA Method for the Activation Energy (kcal/mol)

Sample	Isothermal Decomposition	DTA Method
Tetryl	41.1~42.8	1st peak 41.2
		2nd peak 28.0
		3rd peak 34.0
2, 4, 6-Trinitroanisol	28.8 ⁶⁾	28.0 ⁴⁾
Picric Acid	44.2 ¹²⁾	42.3 ⁴⁾



Sample; 5 mg, Pressur; 50 Kg/cm² in He
Fig. 6 DTA curves of tetryl at various heating rates



● ; the first peak, ○ ; the second peak,
⊙ ; the third peak
Fig. 7 Kissinger's plots for three DTA peaks of tetryl

ては他の方法で求めた値と一致するものが多い。

テトリルの第一のピークはテトリルから TNA およびピクリン酸が生成する段階であるから、(3.2) の等温法で求めた値と良く一致している。また、第二のピークの温度範囲では TNA の分解によるピクリン酸の生成反応が主であることを述べたが、これは、したがって等温法による TNA の分解速度およびピクリン酸の生成速度の測定から求めた値と一致している。このように第一と第二のピークについては、エネルギー的にも (3.1) で述べたことを支持している。

第三のピークは、主にピクリン酸の分解であり、このピーク温度はピクリン酸の DTA 曲線のピーク温度よりも約 15°C 低く、分解の活性化エネルギーも約 8kcal ほど小さい。これは、テトリルおよび TNA の分解の進行にともない、分解を促進するラジカル等が生成し、始めから純粋なピクリン酸を加熱する場合よりも分解が促進されていることを示している。

4. 結論

テトリルをゆっくり加熱すると、160°~190°C の温度範囲で分解してしまい、同時に TNA およびピクリン酸を生成する。生成率は定温法ではそれぞれ 60~64% および 20~22% に達する。生成した TNA は 210~250°C で一部ピクリン酸に変化しながら分解する。

この2つの分解温度および分解の活性化エネルギーは、定温法で求めた値と熱分析法で得た値とが良く一致する。

最後の反応はピクリン酸の熱分解であるが、この反応は、分解温度および分解の活性化エネルギーの両面から、最初から純粋なピクリン酸を加熱した場合よりも促進されている。

テトリルから TNA およびピクリン酸が生成する反応機構は、反応の経過にともなう反応次数の変化や、遊離基を含む反応が関与しているなど複雑な様相を呈するが、テトリルの消失速度と TNA およびピクリン酸の生成速度との一致、さらには、これらの反応の活性化エネルギー

の一一致などの規則性も認められ、今後の解明が期待される。

文 献

- 1) R. C. Farmer, J. Chem. Soc., 117, 1603 (1920)
- 2) S. K. Yasuda, J. Chromatography, 50, 453 (1970)
- 3) 原泰毅, 亀井貞男, 長田英世, 工火, 34, 253 (1973)
- 4) 原泰毅, 江田博, 長田英世, 工火, 38, 255 (1975)
- 5) 平山健三, 日本化学会編 " 実験化学講座 1 (基礎技術 1 (上)) " 丸善 (1957) p. 219
- 6) 原泰毅, 江田博, 長田英世, 工火, 38, 250 (1975)
- 7) C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 119, 721 (1921)
- 8) A. J. B. Robertson, Trans. Faraday Soc., 44, 677 (1949)
- 9) K. J. Laidler at Chemical Kinetics" McGraw-Hill (1965) p15
- 10) 広崎義一, 岡陸弘, 中村英嗣, 原泰毅, 長田英世 工業火薬協会昭和55年度年会講演要旨集 p25
- 11) 吉田忠雄, 総合安全工学研究所編 " 火災・爆発危険性の測定法 " 日刊工業新聞社 (1977) p214
- 12) H. E. Kissinger, Anal. Chem., 29, 1707 (1957)
- 13) 原泰毅, 江田博, 長田英世, 工火, 38, 66 (1975)

The Thermal Reactivities of Nitro Compounds (XIII)

The Formation of 2, 4, 6-Trinitroanisole and Picric Acid from Tetryl on Heating

by Yasutake HARA* and Hideyo OSADA*

The amounts of 2, 4, 6-trinitroanisole (TNA) and picric acid formed from tetryl on heating were measured by spectrophotometry, and the rates of TNA and picric acid formations and the rates of tetryl decompositions were studied at various temperatures, ranging from 140°C to 170°C.

In addition, the activation energies of these reactions were calculated, and three exothermic peaks of DTA curve were explained on the basis of these kinetic data.

60~64% of TNA and 20~22% of picric acid is formed from isothermal decomposition of tetryl. The order of these reactions change from 0 to 1/2, as the reaction proceeds, but the rate constants of the tetryl decomposition and the TNA, picric acid formations are same at the same temperature, therefore, the activation energy of the decomposition reaction are same as formation reaction, that is 41.1~42.8 Kcal/mol.

(*Department of Environmental Science, Kyushu Institute of Technology ;
Sensui-machi, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Japan)