ニトロ化合物の熱反応性（第7報）2,4,6-トリニトロアニソールの熱分解

原　泰毅，江田　博，長田英世**

2.4,6-トリニトロアニソール（TNA）の熱反応性を DTA，TG などの熱分析や種々の機器分析法を用いて検討した。

TNA を加熱すると 220℃ 付近より NO_2 の発生をともない分解が始まるが，一部はピクリン酸（PA）にかわる。

PA の生成率は定温加熱法の場合は，DTA 等の昇温法に比し著るしく大きくなり，200℃ 4 時間加熱の例で70%に達する。

TNA の分解速度および TNA の分解にともなう PA の生成速度はいずれも自触式 $dx/dt=kx(1-x)$ で示され，また活性化エネルギーはそれぞれ 28.8 Kcal/mole，30.2 Kcal/mole となった。

生成した PA は TNA の分解にはほとんど影響をおよぼさず，また TNT その他の化合物に認められた試料の予熱による分解促進効果は TNA には認められなかった。

1. 緒言

2,4,6-トリニトロアニソール（TNA）は軍用サク薬として使用されたこともあるが，現在火薬として使用されることはない。

しかし，著者らは先にテトリルの熱分解時に TNA やピクリン酸（PA）が生成することを報告[1]したので，これに関連して前報[2]の PA の熱分解に続き，今回は TNA の熱反応性，分解速度，分解過程における PA の生成等について検討した。

2. 実験

2.1. 試料

本研究に用いた TNA は中国化薬株式会社より提供して頂いたものを，メタノールより再結晶して用いた。

2.2. 熱分析

示差熱分析（DTA），熱重量分析（TG）は理学電機製自動微分示差熱天秤 $TRDA_1$-H 型装置を用いた。また加熱速度をかえて Kissinger プロットにより分解の活性化エネルギーを求める場合等 DTA のみの場合は，内径 6 mm，高さ60mmの石英製試料容器を用いた自製の DTA 装置を用いた。

発火待試験は，試料を赤外分析用 KBr 錠剤成型機でタブレット状にかため，一片約 10mg の試料を一定温度に加熱した容器に投入して発火するまでの時間をストップウォッチで測定した。容器は直径24mm，高さ 180mm の石英製のものを用いた。

NO_2 ガス発生量の測定や IR，ESR 等の機器分析法は前報[2]と同じ方法でおこなった。

2.3. 分光分析による TNA，PA の定量

混合物の紫外吸収スペクトルにおける吸光度は一般に加成性が成立し，2成分混合物の場合は2つの異なる波長における吸光度を測定すれば，各々を定量することができる[3]。

本法では Fig.3 に示した TNA および PA の吸収スペクトルより，波長 285nm および 400nm の吸光度を測定して，次式により両者を定量した。

$$\varepsilon_{285}=0.115Cp+0.266\,C_T$$

$$\varepsilon_{400}=0.442\,Cp+0.01\,C_T$$

ここで ε_{285}，ε_{400} はそれぞれ波長 285 および 400nm における吸光度，Cp，C_T はそれぞれ PA および TNA の濃度を表わし，濃度の単位は mg/100 *ml* である。

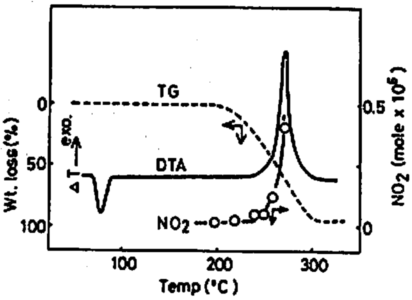
昭和50年4月28日受理
*第6報 工火投稿中
**九州工業大学環境工学科，〒804，北九州市戸畑区仙水町1—1

反応に用いた試料は 50mg で，メタノールに溶解後水で100ml に希しゃくし，さらに水で50倍に希しゃくした濃度で測定した。

3. 結果および考察

3. 1. TNA の熱分析

Fig. 1 に TRDA$_1$-H 装置を用いて測定した TNA の DTA，TG および試料を封管中で加熱したときに発生した NO_2 ガス量を分析した結果を示した。



sample : 50mg(DTA, TG), 10mg(analysis of NO_2)
dT/dt = 6.7°C/min

Fig. 1 Thermal analysIs of 2, 4, 6-trinitroanisol

DTA における約70℃からの吸熱ピークは TNA の融解 (mp=67～68℃[4]) によるもので，220℃ より NO_2 ガスの発生をともなう発熱分解が始まり，この分解は 270℃ で最大となり 300℃ で終了する。

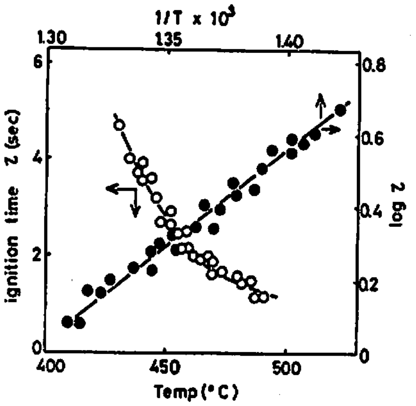
重量減少は DTA における発熱ピークが始まるより約20℃低い 200℃ 付近より始まるが，これは試料の蒸発によるもので，2, 4, 6-トリニトロトルエン (TNT)[5]や2. 4-ジニトロトルエン (DNT)[6] の場合にも見られた傾向で，DTA と TG の感度の差で，ゆるやかな蒸発を DTA で検知できなかったものと考えられる。

DTA における加熱速度を 2°～26℃/min の範囲で測定し，分解による発熱ピークについてKissinger[7] 式の関係をプロットして求めた分解の見掛けの活性化エネルギーは 27.0Kcal/mole となった。この値は後述するように TNA の分解速度より求めた値と一致した。

なお DTA，TG とも空気中と窒素中ではほとんど差は認められなかった。

Fig. 2 に TNA の発火待試験の結果を示した。TNA の最低発火温度は本法では約 430℃ であった。発火待時間の対数 log τ と温度の逆数の関係から求めた見掛けの活性化エネルギーは 22.9Kcal/mole となり，この値は Kissinger プロットや分解速度の測定から求めた分解の活性化エネルギーの値より小さい。

この傾向は PA[3]，DNT[6] にも見られた傾向で，これは前報にも述べたように，測定している温度領域の相違による分解機構の差や，気相における発火機構と凝縮相における分解機構の差に起因するものと考えられる。



vessel : 24$^{\phi}$ x 180^{h} sample : 10mg

Fig. 2 Ignition tests of 2, 4, 6-trinitrosnisol

次に，試料の熱処理の影響即ちメモリー効果[8] の有無を DTA により検討した。加熱速度 10℃/min で 240℃ まで加熱して冷却した試料では，未処理の試料の DTA カーブとほとんど差はなく，同様に 250℃，260℃ まで予熱した試料では，分解の発熱ピークが小さくなりまたゆるやかになった。

以上のように TNT[5]，DNT[6] に見られたような，予熱による分解温度の低下する現象は TNA は認められなかった。

TNA の ESR スペクトルによる検討で，未処理の TNA に複雑なシグナルを示すラジカル性物質が含まれるが，これは試料の融解直後の80℃で測定すると消失している。したがってこのシグナルを示す物質は TNA の熱分解に直接関係するものではない。しかしこれは冷却して1時間後には再び同じシグナルが現われる。このような現象はテトリル[1] の場合にも見られた現象で，融解することにより再結合などで消失するが，低温でも光反応などによって再び生成するものと考えられる。

加熱後液体窒素で冷却した試料については，加熱温度220℃ 以下ではラジカル性物質の生成は認められないが，240℃ 以上に加熱した試料には他のニトロ化合物の熱分解時に生成するものと同じシグナルを示すものが生成する。しかし温度を液体窒素温度から室温にもどすとこのシグナルは消失し，室温でも長時間安定なラジカルを生成する TNT[5] や DNT[6] の場合とは異なる。このように室温におけるラジカル性物質の安

定性の差が，予熱による分解温度低下の差（メモリー効果の有無）になって現われたものと考えられる。

加熱処理した試料の溶媒による分離を試みた結果，黄色の水溶性物質の生成を認めた。次に試料をアセトンに溶解し，薄層クロマトグラフィーにより，クロロホルムで展開すると未反応 TNA の他に PA のスポット[1] が得られたので，次の操作により確認した。

TNA300mg を一端を封じた内径 6 mmのガラス管 6 本にわけ，それぞれを鉄製ブロック中で200℃，4 時間加熱した。加熱後メタノールに溶解して集め，不溶物を口別して，口液よりメタノールを留去した。

この残留物を 0.1N-NaOH に溶解してエーテル抽出して未反応の TNA を除去後，抽残液を希塩酸で中和したのち再びエーテル抽出した。エーテル層からエーテルを留去後，残留物を水で再結晶して黄色結晶99 mg を得た。

この黄色結晶の融点は 120~121℃ で，PA の融点 122.5℃[9] に近い。また元素分析や IR スペクトル，NMR スペクトルからも，この黄色結晶が PA であることを確認した。

3.2. TNA の分解速度および PA の生成速度の測定

加熱処理した TNA の紫外吸収スペクトル（UV スペクトル）を測定して，その一例を Fig. 3 に示した。

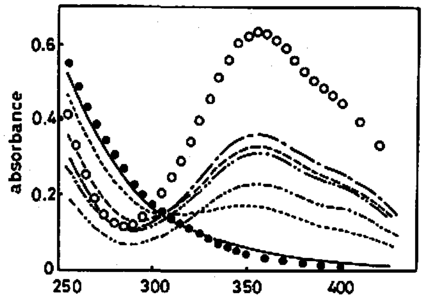


Fig. 3 UV specta of heated TNA

TNA50mg を内径 6 mmの冷却管を付したガラス管[6] で加熱し，メタノールに溶解後水で 100ml に希しゃくして放置後，うわずみ液 2 ml をさらに50倍に希しゃくした濃度で測定した。

この図からも TNA から PA（λ max=355nm）が生成し，さらに生成した PA が時間とともに分解して減少する傾向が認められる。

TNA を加熱すると PA の他にメタノール—水混合溶媒に不溶な分解物も生成するが，実験の部で述べた方法で分析して得られた結果と同じ組成の試料を未処理の TNA と PA より作った試料のスペクトルがほとんど同じであり，TNA および PA 以外の分解生成物が UV スペクトルにおよぼす影響はほとんどないものと考えられる。

このようにして，TNA を加熱した試料より未反応の TNA と生成した PA を定量し，TNA の分解速度および PA の生成速度を検討した。

まず昇温法による結果を Fig. 4 に示した。試料を上記の方法で加熱）dT/dt=10℃/min）し，所定の温度で急冷して分析した結果である。

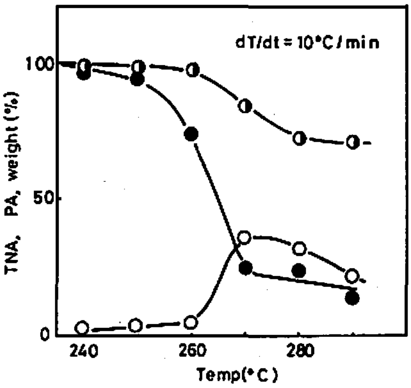


Fig. 4 Formation of picric acid from TNA

DTA の発熱ピークと対応して TNA が減少し始め同時に PA が生成する。DTA における発熱ピークが頂点に達する温度で PA の生成量が最大となり(36%) 以後生成した PA が再び分解して減少する。

270℃以上で TNA の減少が 80~85 %で停止するのは，試料の15~20%が蒸発して加熱部上部に付着したものであり，残存している重量と PA および TNA の差が，不溶性分解物の重量に相当する。

定温における TNA の減少率と PA の生成率との関係を Fig. 5 に示した。TNA の分解がほぼ終了した時点で PA の生成率が最大となり，またその生成率は昇温法の場合の約 2 倍となる。したがって PA 以外の分解生成物は 200℃ の場合で約20%である。

次に種々の温度における TNA の分解率—時間曲線を Fig. 6 に示した。図は用いた試料の最終分解率(Fig. 5 より90~95%）を 1.0 として基準にとった。

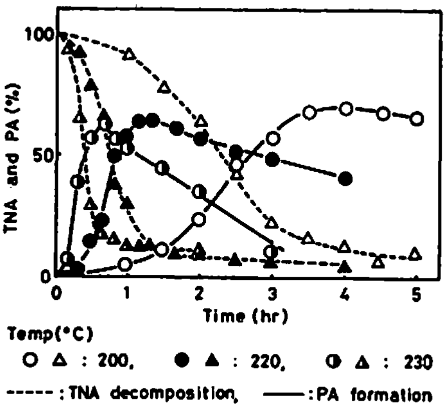


Fig.5 Decomposition of TNA and formation of picric acid

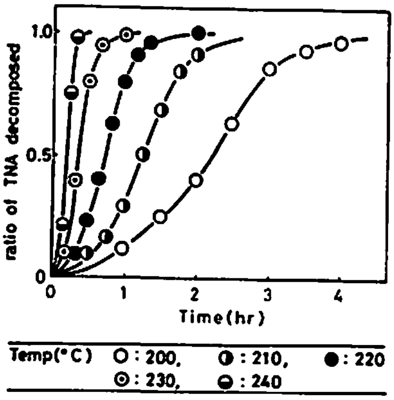


Fig. 6 Ratio of TNA decomposed

これより分解速度式は $dx/dt=kx(1-x)$ (x：分解率) に従うことを Fig. 8に示した。即ち，分解率が10%～90%以上の範囲で良い直線性を示している。

Fig. 7には定温で，PA が生成し，さらに分解する

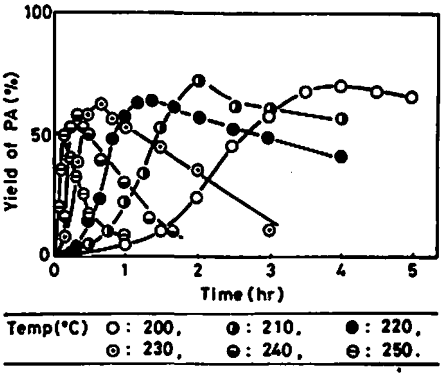


Fig. 7 Formation of picric acid from TNA at various temperatures

傾向を示した。PAの生成率は温度が低いほど大きい。これは高温では生成した PA が短時間で再び分解するためだと考えられる。この際 PA の分解は前報[2]に報告したように直線的（0次反応）であることがわかる。

PA の生成率が最大になるまでの PA 生成率—時間曲線は，同温度での Fig. 6の TNA 分解速度曲線とほとんど同じとなるため省略したが，この PA の生成速度式が TNA の分解速度式と同じ式となることを Fig. 8に併記した。

これら直の線の勾配から速度定数 k を求め Arrhenius の関係式から活性化エネルギーを求めるため，Fig. 9に log と $1/T$ の関係を示した。

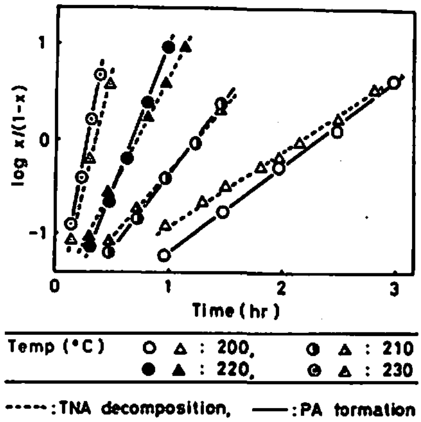


Fig. 8 Linear plots for autocatalytic decomposition of TNA and picric acid formation

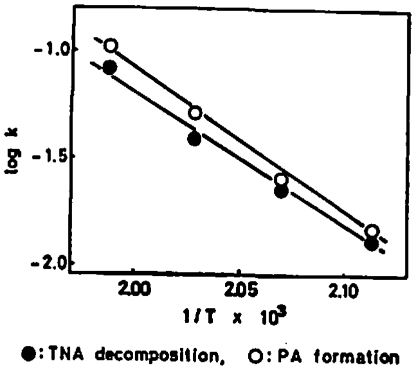


Fig. 9 Arrhenius plots for the thermal decomposition and picric acid formation

TNA の分解および PA の生成の速度定数は同温度でほとんど同じ値を示し，これらの直線の傾きから求めた活性化エネルギーは前者が 28.8Kcal/mole 後者

に対して30.2Kcal/maleとほとんど同じ値が得られた。またこの値はDTAにおけるKissingerの式を用いて求めた発熱分解の活性化エネルギーとほとんど同じ値となっている。

なおTNAの分解におよぼすPAの影響をDTAにより検討したが，分解促進効果は認められず，TNAの分解を自触的に進行させるものは，前記の活性なラジカル性物質によるものと推論される。

4. 結論

TNAを徐々に加熱すると220℃付近よりNO_2の発生をともない分解が始まるが，一部はPAにかわる。またこのように試料をゆるやかに加熱する場合，分解時に蒸発をともない，今回用いた装置では蒸発率は15～20%であった。

PAの生成率は定温加熱法の場合は，DTA等の昇温法に比し著るしく大きくなり，200℃，4時間加熱の例で70%に達する。

TNAの分解速度およびTNAの分解にともなうPAの生成速度はいずれも自触式 $dx/dt=kx(1-x)$ に従い，この式より求めた速度定数kも同温度でほとんど同じ値を示した。

したがって，これらの速度定数から求めた活性化エネルギーは，前者が28.8Kcal/mok，後者に対しては30.2 Kcal/moleとほとんど同じ値を示した。

生成したPAはTNAの分解にはほとんど影響をおよぼさず，またTNTその他の化合物に認められた試料の予熱による分解促進効果は，TNAには認められなかった。

この研究には火薬工業技術奨励会の研究助成金を一部使用させて頂きました。ここに感謝の意を表します。

文献

1) 原 泰毅，亀井貞男，長田英世，工火，34，253，(1973)
2) 原 泰毅，江田 博，長田英世，工火投稿中
3) 日本化学会編，実験化学講座Ⅰ，基礎技術Ⅰ(上) 丸善，(1957) p219
4) 化学大辞典編集委員会編，化学大辞典6，共立，(1961) p493
5) 原 泰毅，亀井貞男，長田英世，工火，34，147，(1973)
6) 原 泰毅，長田英世，工火，35，26，(1974)
7) H. E. Kissinger, Anal Chem., 29, 1702 (1957)
8) M. M. Jones, H. J. Jackson, Explosivstoffe, 9, 177 (1959)
9) 日本化学会編，化学便覧基礎編Ⅰ，丸善，(1966) p304

The thermal reactivities of nitro compounds. VII
The decomposition of 2,4,6-trinitroanisol

by Y. Hara, H. Eda and H. Osada

The thermal decomposition of 2,4,6-trinitroanisol (TNA) was studied by thermal analysis and various spectrometries.

TNA decomposes at 220°C with evolution of NO_2 and a part of it changes to picric acid (PA) on heating. Isothermal heating of TNA gives PA in good yield compared with dynamic heating such as DTA.

The rate equations are $dx/dt=kx(1-x)$ for both the TNA decomposition and the PA formation reactions, and the activation energies are 28.8 and 30.2 Kcal/mole respectively.

The effect of preheating on the decomposition, which is remarkable in the case of TNT, is not observed for TNA. PA formed does not accelerate the decomposition of TNA.

(Department of Environmental Technology, Kyushu Institute of Technology, Sensui, Tobata, Kitakyushu, Japan)