

# Tetrakis(2,2,2-trinitroethyl)orthocarbonate (TNEOC) 及び bis(2,2,2-trinitroethyl)nitramine (BTNEN) の 合成と危険性評価

波多野日出男\*, 恩田敏男\*, 椎野和夫\*

松浦 新\*\*, 宮崎繁文\*\*

2,2,2-trinitroethanol (以後 TNE と略記する) の誘導体として tetrakis(2,2,2-trinitroethyl)orthocarbonate (以後 TNEOC と略記する) 及び bis(2,2,2-trinitroethyl)nitramine (以後 BTNEN と略記する) を合成し, その諸特性値を調べた。元素分析, 熱分析, IR 吸収スペクトル等の機器測定の外に, 結晶密度, 生成熱, 活性化エネルギー等を求めた。最後に各種感度を測定したところ, BAM 摩擦感度を除いて比較的鋭感であることが判った。

## 1. 緒言

ロケット用固体推進薬の酸化剤には現在過塩素酸アジモニウム (AP) が主体として使用されている。しかし, AP には分子内に塩素原子が含まれているために, 燃焼時に塩化水素を生じ, これが空気中の水分と結合して煙を発生する。塩化水素自体は環境問題を引き起こし, 更にはオゾン層破壊の嫌疑もかけられている。生成した煙は飛行体の航跡追尾の電波障害をきたし, そして軍術上からはミサイル追尾を目視され, 煙跡が発見されて結局は発射地点を確認されるなど, いずれも好ましくない結果をもたらす。

そこで現在は大きな比推力を有し, より高性能, かつ無煙の固体推進薬用酸化剤の開発が世界各国で行われている。

先に筆者等は hydrazinium nitroformate (以後 HNF と略記する) に関する報告<sup>1)</sup>を行った。その際, 合成過程で trinitromethane (以後 TNM と略記する) を中間体として扱っている。この TNM の構造を利用した多ニトロ基含有の化合物に TNE (分子式:  $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$ ) がある。TNE それ自体は高い感

度を持っている<sup>2)</sup>が, この TNE を原料にして合成した化合物には優秀な爆薬があって, TNEOC (分子式:  $\text{C} \cdot [\text{OCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3]_4$ ) はその一つである。一方, TNE の誘導体の中の BTNEN (分子式:  $\text{O}_2\text{NN}[\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3]_2$ ) は合成された記録<sup>3)</sup>はあるが, その合成方法, 性質ともに詳細な報告がなされていない。TNEOC 及び BTNEN の酸素バランスは各々 +13.1%, +16.5% であって有効酸素量が多い。従って TNEOC も BTNEN も, 固体推進薬の酸化剤に使用できれば, 冒頭に述べたような支障が少ないクリーンな酸化剤となることが予想される。

筆者等は TNE を原料とした誘導体として TNEOC と BTNEN を合成し, それらの諸特性を調べたので報告する。

## 2. 実験

### 2.1 合成

#### 2.1.1 使用薬品

四塩化炭素の精製は, 和光純薬(株)製試薬特級を水酸化ナトリウム水溶液及び水で洗浄し, 塩化カルシウムで乾燥した後煮沸還流し, 最後に蒸留した。

アセトニトリルは和光純薬(株)製試薬特級に五酸化リンを加えた蒸留を, 五酸化リンが着色しなくなるまで繰り返し, 次いで炭酸カリウムを加えて蒸留し, 最後にもう一度蒸留して使用した。

クロロホルム(和光純薬(株)製試薬特級)は濃硫酸で 2 回洗浄後, 5% の水酸化ナトリウム水溶液で 2 回洗浄する。そして水洗後, 無水炭酸カリウムで乾燥して, 使用直前に蒸留した。

1997年3月28日受理

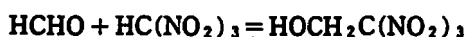
\*細谷火工株式会社 技術開発センター  
〒197 東京都あきる野市菅生大沢1847  
TEL 0425-59-2578  
FAX 0425-59-2413

\*\*日産自動車株式会社 研究開発センター  
〒350-11 埼玉県川越市市場新町21-1  
TEL 0492-31-1112  
FAX 0492-31-1116

パラホルムアルデヒド(関東化学(株)製試薬(純度92%)), アジモニア水(和光純薬(株)製試薬特級, 濃度: 28~30%), メタノール(和光純薬(株)製試薬特級), テトラフルオロほう酸ニトロニウム(Aldrich Chemical社製 純度85%), エーテル(和光純薬(株)製試薬特級), そしてリグロイン(日本石油(株)製, 比重: 0.68~0.75(15℃), 留分: (75~120℃で)90 vol%以上)はそのまま使用した。

### 2.1.2 TNEの合成

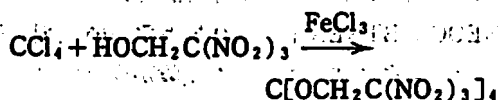
TNEの合成にはMarans等の方法<sup>4)</sup>, Schenkの方法<sup>5)</sup>などがあるが, 反応が穏やかで, 純度の良いTNEを得られるFeuer等の方法<sup>6)</sup>を採用した。



既報<sup>1)</sup>の方法で得たトリニトロメタン-エーテル濃縮液に, 精製した四塩化炭素を加えて全体を1000mlとし, 更に四塩化炭素を500ml添加する。15gのパラホルムアルデヒドを加え, 60~65℃で3時間加温する。この際, 白濁していた液は反応が進むにつれて透明になっていく。次いで30分間静かに沸騰させた後, 300~400mlになるまで濃縮する。この濃縮液を1℃以下に冷却すると高純度のTNEが析出するので, 吸引濾過して十分に乾燥する。収率80%。m.p. 72℃。

### 2.1.3 TNEOCの合成

TNEOCの合成は無水塩化鉄(III)を触媒とし, TNEと四塩化炭素を反応させる方法<sup>7)</sup>によった。



よく乾燥したTNE 20g, 精製四塩化炭素50ml及び無水塩化鉄(III) 4gを, 上端に塩化カルシウム管付きの冷却器を備えた容量2000mlのフラスコ内に入れて24時間静かに還流させる。反応終了後, 冷却してから濾過し, 真空デシケーター内で乾燥させる。その乾燥品を希塩酸中に少量ずつ攪拌しながら加えて, 混在している塩化鉄(III)を溶解させる。更に温水を用いて2回洗浄するとやや褐色を呈した粗TNEOCを得る。この粗TNEOCをメタノール-クロロホルム混合液で再結晶して白色粉末を得る。収率51%。m.p. 162℃。水分は最終的な収率に影響を及ぼすので工程中の防湿には注意が必要である。

### 2.1.4 BTNENの合成

BTNENの合成は次の式に従って行った。

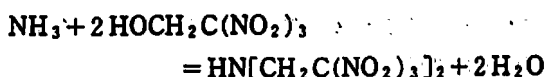


Table 1 Elementary analysis of TNEOC and BTNEN(wt%)

TNEOC		
Elements	Experimental	Theoretical
C	15.01(+0.25)	14.76
H	1.24(+0.14)	1.10
N	22.72(-0.23)	22.95
BTNEN		
C	12.76(+0.38)	12.38
H	1.17(+0.13)	1.04
N	29.07(+0.20)	28.87



アジモニア水3.4gにメタノールを加えて全量を10mlとし, TNE 21.3gを投入する。この間30℃以下に保持して攪拌する。TNEが全部溶解した後, 25~30℃で約7時間熟成してから約100gの水水に注ぐと白いbis(2,2,2-trinitroethyl)amine(以後BTNEAと略記する)の結晶が析出する。結晶は冷水で洗浄して乾燥する。収量14.2g。TNEからの収率70.4%。この粗製のBTNEAをクロロホルムで再結晶して精製品12.5gを得る(収率62%)。m.p. 117~118℃。

10gの精製BTNEAを80mlのアセトニトリルに溶解する。-5℃にてニトロ化剤としてテトラフルオロほう酸ニトロニウム5.47g(理論量の1.2倍)を添加して15分間攪拌を続け, 700gの水水に注ぐ。エーテル100mlで3回抽出し, 抽出したエーテル溶液は無水硫酸ナトリウムで乾燥して, この溶液を30℃以下で減圧蒸留にて濃縮する。更に蒸発乾固すると褐色のBTNEN粗製品を得る。リグロインで再結晶すると, 白色針状結晶の精製品7.8gを得る。BTNEAからの収率69.0%。m.p. 92~93℃。

### 2.2 分析

このようにして得たTNEOC及びBTNENを(株)柳本製作所ヤナコMT-3により元素分析をするとTable 1のような結果となり, 測定値は理論値と略一致した値を示した。

Fig. 1には両物質のKBr錠剤法による赤外線吸収スペクトルを示す(使用機器: (株)島津製作所製赤外線分光光度計IR-408)。TNEOCの場合, 波数1600及び1300 $\text{cm}^{-1}$ 付近に $\text{NO}_2$ 伸縮振動に基づく吸収が, そして波数1150 $\text{cm}^{-1}$ 付近にC-O伸縮振動による吸収が見られる。BTNENの場合, 波数1600及び1280 $\text{cm}^{-1}$ 付近にC- $\text{NO}_2$ 伸縮振動による吸収が, そして波数

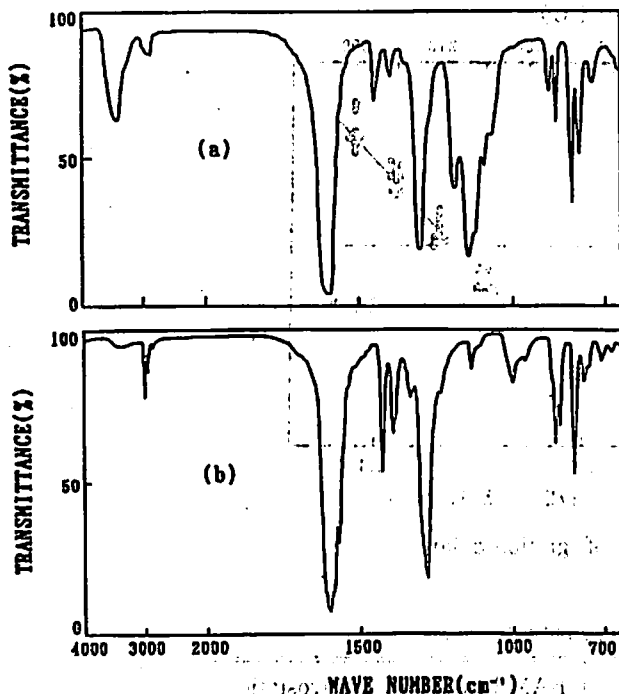


Fig. 1 Infrared spectrum of TNEOC(a) and BTNEN(b)

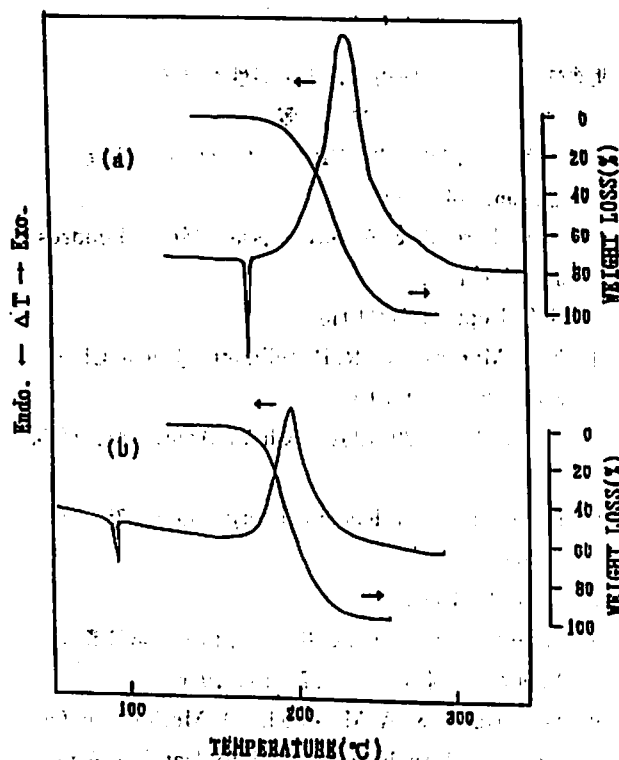


Fig. 2 Typical TG-DTA curves of TNEOC(a) and BTNEN(b)

1570 cm<sup>-1</sup>付近に N-NO<sub>2</sub>伸縮振動による吸収が表れている。

リガク(株)製 PTC-10A を使った両物質の代表的な TG-DTA 曲線 (昇温速度: 20 °C) を Fig. 2 に示す。

Table 2 Observed properties of TNEOC and BTNEN

Substance (Molecular weight)	TNEOC (732)	BTNEN (888)
Crystal density (g/ml)	1.801	1.886
Heat of formation* (kJ/mol)	-794	+88.1
Ignition temperature for 4 sec. delay (°C)	234	212
Activation energy (kJ/mol)	105	167

\*: A positive sign means endothermic.

TNEOC, BTNEN共にそれぞれ165°C, 95°C, のところに融解による鋭い吸熱が表れ, しばらくしてから発熱分解が起こって前者は228°C, 後者は188°Cが最大発熱温度であることが判った。BTNENの融点は100°C以下ではあるが, アンモニウム・ジニトラミド (ADN, 融点: 92°C<sup>8)</sup>)よりは若干高い値を示しているので実用化の可能性はある。両者は共に多ニトロ基含有化合物ではあるが, HNFのような段階的な分解<sup>1)</sup>はしていないように思われる。またTG曲線はこれらの分解状態を反映して単調な質量変化を表している。更に, 図から判るようにこれらの化合物は相転移などの複雑な変化はない模様である。

### 2.3 物 性

Table 2には両化合物の測定物性値を示す。

密度(20°C)は内容積約5mlのピクノメーターを, 分散剤にはデカヒドロナフタレンを使用し, 約1gの試料量で測定した。いずれも高密度を示している。

生成熱についてはポンプの内容積300mlの(株)吉田製作所製新型燃研式断熱熱量計を用い, 5気圧の酸素雰囲気中で約1.9gのTNEOC, 及び約2.0gのBTNENをそれぞれ計量して燃焼, 測定したものを基にして計算した。

クルップ式発火点試験器を用いて, TNEOCの場合は240, 250, 260°Cで, BTNENの場合は200, 205, 210, 215°Cの各温度で発火待ち時間を測定し, 得られたデータ (Fig. 3)から最小自乗法により待ち時間4秒に相当する発火温度を求めた。さらに, 発火点試験の結果から活性化エネルギーを計算して, これらはTable 2に記した。

最後に両化合物の感度試験を行った。

感度試験の中, 落槌試験(重錘質量: 5kg), 落球試験(落球質量: 535g), 及び静電気火花感度試験(静電容量: 0.0519μF)はDixonのup & down法<sup>9)</sup>を採用して50回試行して, 50%発火に対応するエネルギー(E<sub>50</sub>)を求めた。BAM摩擦感度試験は火薬学会規格(N)<sup>10)</sup>に基づいて行い, 静電気感度試験は既報と同

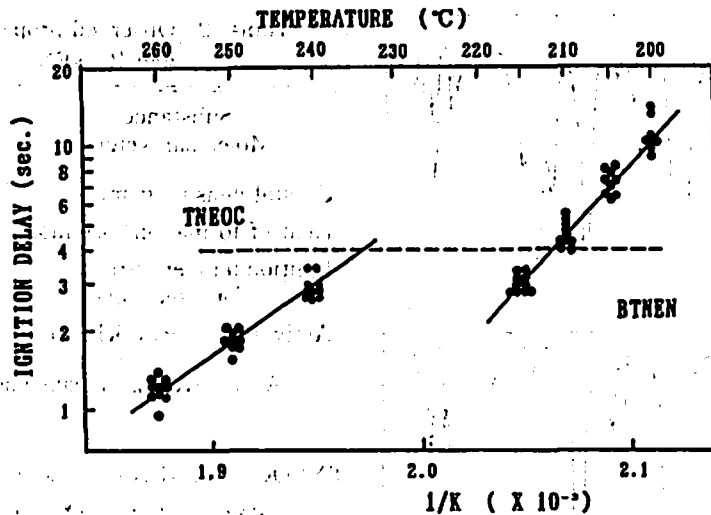


Fig. 3 Measurement of ignition delay.

Table 3 Results of sensitivity test

	Fallhammer test ( $E_{50}$ )	Drop ball test ( $E_{50}$ )	BAM Friction test	Electrostatic spark test ( $E_{50}$ )
TNEOC	4.43J	2.19J	class 5	0.68J
BTNEN	2.85J	3.74J	class 4	0.67J

一方法<sup>11)</sup>で行った。落球感度試験は錫箔に試料を取らせて、上下を銅製コロで挟んだ間接打撃法を採用した。結果をTable 3に示してある。

結果を見ると、落槌試験と落球試験とは、TNEOCとBTNENの感度が逆転しているけれども、同一程度と見なして良い。なお、火薬学会規格(V)<sup>12)</sup>による落槌感度は両化合物とも1級であった。BAM摩擦感度はさほど鋭感ではないが、静電気感度試験では両化合物共に敏感な値を示し、これらの値はRDXに近い値<sup>1)</sup>である。そしてこの静電気感度試験では両化合物はお互いに近似した数値を示した。

### 3. 結 論

TNEの誘導体としてTNEOC及びBTNENを合成してその諸性質を調べたところ次のことが判った。

TNEOC並びにBTNENは比較的容易に合成が可能で、両化合物は比重1.8を超える高密度を有している。

熱分析の結果では分解開始温度が150℃を越えており、かつ、4秒待ち発火温度は200℃以上であって、安定な化合物である。

摩擦感度は特に鋭感ではないが、静電気火花感度は鋭敏でRDX並であり注意を要する。しかしながら、有効酸素量が多く、分子内にハロゲン原子がないなどのことから、何らかの方法で鈍性化すれば、優秀な推

進薬酸化剤として使用できる可能性がある。

### 文 献

- 1) 波多野日出男, 恩田敏男, 椎野和夫, 火薬学会誌, 56, 143(1995).
- 2) H. Ficherouille & A. Gay-Lussac, Mé m. Poudres, 34, 121(1952).
- 3) P. B. Rept. 85160(1946).
- 4) N. S. Marans & R. P. Zelinski, J. Am. Chem. Soc., 72, 5329(1950).
- 5) Swed. P. 135829(1952); Chem. Abst., 47, 6974(1953).
- 6) H. Feuer & T. J. Kucera, J. Org. Chem., 25, 2069(1960).
- 7) U. S. P. 3306939(1967).
- 8) 波多野日出男, 恩田敏男, 椎野和夫, 宮崎繁文, 松浦新, 火薬学会誌, 57, 160(1996).
- 9) W. J. Dixon & A. M. Mood, "A Method for Obtaining and Analyzing Sensitivity Data", J. Amer. Statis. Assoc., 43, 109(1948).
- 10) 火薬学会規格 ES-22
- 11) Hideo Hatano, Pyrotechnica, XV, 29(1993).
- 12) 火薬学会規格 ES-21(1)

# Syntheses and hazard evaluations of tetrakis(2,2,2-trinitroethyl) ortho-carbonate(TNEOC) and bis(2,2,2-trinitroethyl) nitramine (BTNEN)

by Hideo HATANO\*, Toshio ONDA\*, Kazuo SHIINO\*  
Shin MATSUURA\*\* and Shigefumi MIYAZAKI\*\*

As derivatives of 2,2,2-trinitroethanol, tetrakis(2,2,2-trinitroethyl) ortho-carbonate(hereafter called TNEOC) and bis(2,2,2-trinitroethyl) nitramine(hereafter called BTNEN) have been synthesized for oxidizers of smokeless solid propellant. And physico-chemical properties of these substances have been determined. It has been found out that their crystal densities are higher than 1.8. Then, according to the sensitivity tests including fallhammer-, BAM friction-, and electrostatic spark-tests, TNEOC and BTNEN are sensitive in impact- and electrostatic spark-tests though they are comparatively insensitive in BAM friction test.

(\*Technology & Development Center, Hosoya Kako Co. Ltd., 187 Osawa,  
Sugao, Akiruno, Tokyo 197, Japan

\*\*Research & Development Center, Nissan Motor Co. Ltd., 21-1 Matobashin-  
machi, Kawagoe, Saitama 350-11, Japan)