

## 分子軌道法の火薬化学への応用 (第1報)

## 火薬類の生成熱計算

新井 充\*, 安藤隆之\*, 田村昌三\*, 吉田忠雄\*

反応性物質の生成熱は、爆発や燃焼の性能を評価するための重要な因子の1つである。

しかしながら生成熱を求めるための燃焼熱の測定には危険が伴うため生成熱の推算法は有用であると思われる。

化合物の生成熱の推算法としては経験的な加成性則によるものが知られているが、この方法は経験的であるために、実測値の無いグループを持つ化合物、特にジアゾ化合物等の計算ができないことや、分子内相互作用を考慮し難い等の問題点がある。

一方、全原子価電子を考慮した半経験的分子軌道法による生成熱の推算法も可能となってきた。特に Dewar らによる MINDO 法は、生成熱の正確な推定を目的とする方法であり、経験的要素が少ないため、加成性則による欠点を補うことができると思われる。

そこで、筆者らは MINDO 法の最終段階として1975年に発表された MINDO/3法を用いていくつかの化合火薬類の生成熱を推算し、実測値および加成性則による推算値との比較を行った。

その結果、加成性則による計算値の方が実測値と良い一致を示すが、重量当りの生成熱についての比較から MINDO/3 法においても、爆発危険性の予測評価がある程度可能であることを確認した。

## 1. 緒言

火薬類の性質の中で生成熱は爆発や燃焼の性能を評価するための重要な因子の一つである。生成熱は通常燃焼熱の測定値から計算して求められる。しかし、不安定な爆発物の場合には燃焼熱の測定には危険が伴う。特に性質の詳しく知られていない爆発性物質の燃焼熱の測定にはかなりの注意が必要である。このために、爆発性物質の生成熱を実験によらないで計算により予測することは、それらを取り扱う人々にとって興味ある問題である。

化合物の生成熱を推定する経験的な方法として加成性則<sup>1)</sup>が知られている。グループ加成性則を使って、化合物の生成熱その他の熱化学的性質を推定し、さらにそれらの結果を用いて爆発性の判定や反応性の予測を行う計算機プログラムも開発されている<sup>2)3)</sup>。

しかし、グループ加成性則は今までに測定されたデータを基に作られたパラメーターを用いる経験的な方法である。したがって、実測値の無いグループを持つ化合物に対しては加成性則の適用は困難である。現時

点では、グループ加成性則ではニトロソ化合物、亜硝酸エステル、ジアゾ化合物等爆発性物質と関係の深い化合物の生成熱は予測できない。

近年、大型高速の電子計算機の利用が比較的容易になり、全原子価電子を考慮した半経験的分子軌道法を火薬類のような比較的大きな分子に適用して生成熱を計算することが可能となってきた。この方法は加成性則に比べれば経験的要素が少なく、加成性則では推定不可能な化合物に対しても適用することが原理的に可能である。また、この方法を用いることによって、容易には合成することのできない高性能爆薬の生成熱を予測し得る可能性もある。

Dewar は実測生成熱の再現を目的として MINDO 法と呼ばれる全原子価電子を考慮した半経験的分子軌道法を開発してきた<sup>4)</sup>。ここでは、MINDO 法の中でいくつかの改良が加えられ、適用範囲の広い MINDO/3法<sup>5)</sup>を用い、13種の火薬類について生成熱を求める計算を行った。さらに、この方法の火薬類の生成熱推算に対する適用の可能性を知るために、計算結果と実測生成熱および加成性則による計算値との比較検討を行った。

昭和54年8月16日受理

\*東京大学工学部反応化学科

〒113 東京都文京区本郷7-3-1

## 2. 計算方法

### 2.1 計算に用いた分子構造

MINDO/3法による計算では入力データとして分子の構成原子の空間配置が必要である。この空間配置は三次元立体座標、または結合距離 (bond length)、結

合角 (bond angle)、二面角 (dihedral or torsion angle) の組合せで入力することができる。結合距離、結合角等は Pople らによる標準値<sup>7)</sup>を採用し、ベンゼ

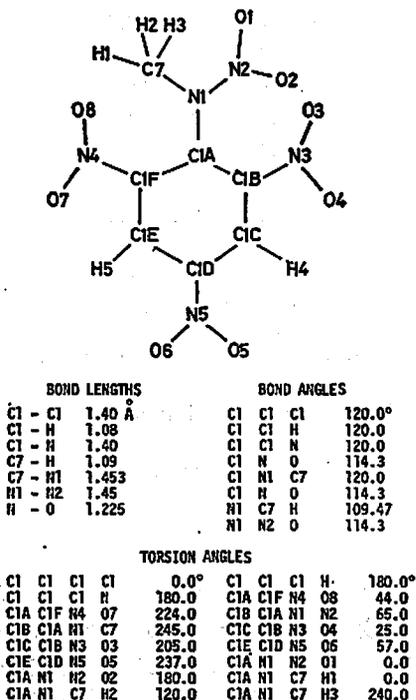


Fig. 1-1 Bond lengths, Bond angles and Torsion angles in Tetryl

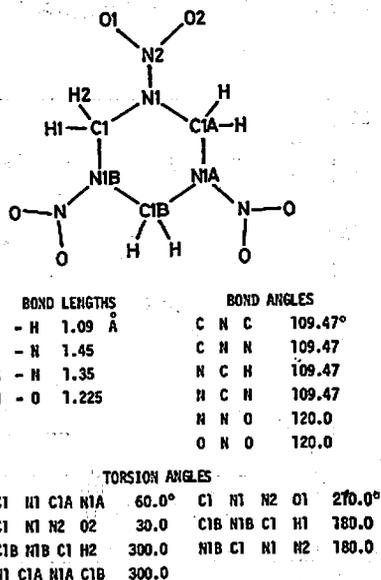


Fig. 1-2 Bond lengths, Bond angles and Torsion angles in RDX

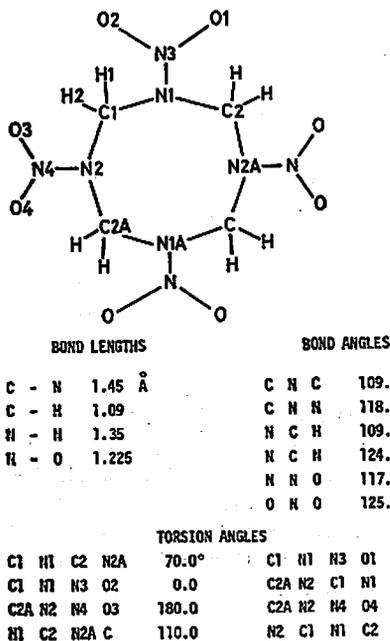


Fig. 1-3 Bond lengths, Bond angles and Torsion angles in HMX.

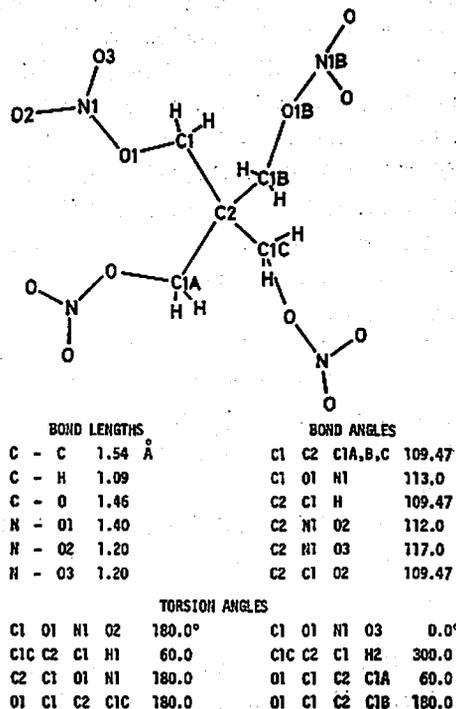


Fig. 1-4 Bond lengths, Bond angles and Torsion angles in PETN.

Table 1 Calculated and observed heat of formation for explosives. (kcal/mol)

Explosives	MINDO/3	CHETAH	$\Delta H_f^\circ(1 \text{ or } s)$	$\Delta H_{\text{subl}}$	$\Delta H_f^\circ(g)$
Ethylnitrate	-23.9	-36.9	-45.5	8.7(vap.)	-36.8
Methylnitrate	-11.5	-28.8	-37.3	8.2(vap.)	-29.1
Nitromethane	-3.9	-17.9	-27.0	9.2(vap.)	-17.9
Trinitroglycerine	-11.2	-79.6	-88.6	23.9	-64.7
1,3,5-Trinitrobenzene	7.8	9.9	-10.4	23.8	13.4
2,4,6-Trinitrotoluene	30.4	11.0	-16.0	28.3	12.3
2,4,6-Trinitrophenol	-33.4	-28.2	-51.2	21.0, 4.7*,**	-25.5
2,4,6-Trinitro-meta-xylene	53.2	7.6	-24.5	—	—
Tetranitromethane	1.8	-20.9	8.9	10.3	19.2
Tetryl	-6.3	29.0	4.7***	26.0, 6.2*,**	36.9
PETN	-57.0	-106.8	-120.7***	36.3*	-84.4
RDX	39.4	41.9	14.7***	31.1*	45.8
HMX	53.5	55.9	17.9***	41.9*	59.8

Ref. J. D. Cox & G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic & Organometallic Compounds", Academic Press. Inc. (London) (1970)

\* B. T. Fedoroff & O. E. Sheffield, "Encyclopedia of Explosives and Related Items", Picatinny Arsenal (USA) (1975)

\*\*\* B. H. Dobrats, "Properties of Chemical Explosives & Explosive Simulants", Livermore Laboratory, California University (1972)

\*\*  $H_{\text{fus}}$ ,  $H_{\text{vap}}$

ン環に結合したニトロ基はベンゼン環と同一平面上にあるようにした。

Tetryl に関しては、平面配置では SCF 計算が収束しなかったため、実測値<sup>9)</sup>との併用による構造を用いた。RDX および HMX についても標準結合距離等を用いると、不当に不安定なエネルギーが計算されるので、Cadyらによる HMX の結晶解析データ<sup>10)</sup>と同じ結合距離を用いた。PETN は立体配置が複雑であり簡単に決めることは困難であるのでとりあえず Trotter による測定値<sup>11)</sup>を用いた。計算に用いたこれらの化合物の構造は Fig. 1-1~4 に示す。

## 2.2 生成熱の計算

MINDO/3 法による計算は量子化学プログラム交換会 (QCPE) から入手した CDC 6600 用に作られた MINDO/3 プログラム (QCPE279) を東京大学大型計算機センターのシステム OS 7 に適合するように修正して用いた。

加成性則による計算は米国材料試験協会 (ASTM) の爆発性予測プログラム CHETAH<sup>9)</sup> を ASTM から入手して用いた<sup>11)</sup>。

## 3. 結果と考察

MINDO/3 法により計算した生成熱を Table 1 に示す。また、Table 1 には、比較のため CHETAH 法による計算値もあわせて示した。MINDO/3 法および CHETAH 法で計算された生成熱は何れも標準状態の

気体の生成熱に相当するものである。多くの火薬類の生成熱の文献値は、常温でのその物質の状態について求められたものである。これから気体の生成熱を求めるためには、蒸発熱 ( $\Delta H_{\text{vap}}$ )、昇華熱 ( $\Delta H_{\text{subl}}$ ) 等の補正をする必要がある。Table 1 には、計算値との比較のため文献に記載された生成熱の実験値 ( $\Delta H_f^\circ(1 \text{ of } s)$ )、昇華熱 ( $\Delta H_{\text{subl}}$ ) 等、およびそれらから求めた気体での生成熱 ( $\Delta H_f^\circ(g)$ ) も示した。

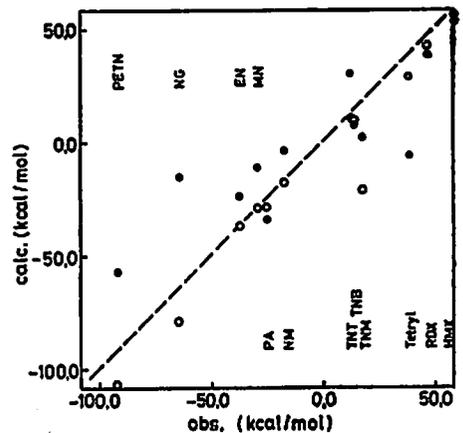


Fig. 2 Relation between experimental heat of formation and calculated ones by MINDO/3 (●) and CHETAH (○) for explosive compounds

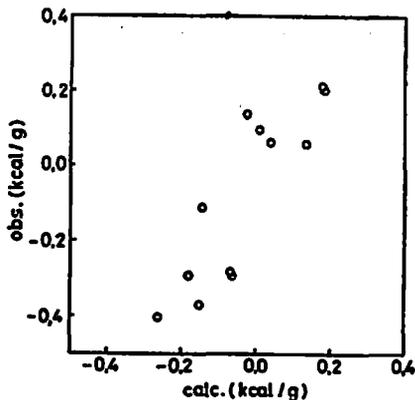


Fig. 3 Relation between calculated heat of formation(kcal/g)by MINDO/3 and experimental ones for explosive compounds

Fig. 2は、MINDO/3法およびCHETAH法による計算値を実験値に対してプロットしたものである。全体としては加成性則による方が実験値との一致は良好である。しかし、CHETAH法でもテトラニトロメタンのように同一炭素上に複数のニトロ基を有するような分子では、ニトロ基の密集効果を無視しているために生成熱を低く見積りすぎている。

MINDO/3法で計算した生成熱は実験値やCHETAH法による計算値と比べて大きな値を示すものが多い。それらの多くは、その構造がエネルギーに関して最適化されていないためと思われる。TetrylのMINDO/3法による計算値は実験値に比べてかなり小さい値を示している。この理由は現在までのところ不明である。

火薬類の生成熱を用いて行い有用な計算の1つに爆発熱の計算がある。一般には、爆発生成物を仮定して計算が行われるが、ある程度の精度で爆発熱を予測することが可能である。

このような計算では爆発熱計算値が0.7kcal/g以上で酸素バランスが-80g/gより大きいものが比較的容易に爆発することが知られている<sup>9)</sup>。多くの化合火薬類の爆発熱は1.0~1.5kcal/g程度である。ただし、起

爆薬類は例外である。

また、酸素バランスが正で反応性の高い混合物は、0.1kcal/g程度の発熱量をもつものが燃焼を持続できる限界であることも知られている<sup>9)</sup>。したがって、危険物の燃焼危険性を予測評価する場合には、その化合物または混合物の生成熱の評価の精度として、0.1kcal/g程度が必要となる。また、火薬類の性能評価の精度も0.1kcal/g程度であれば実用的と言えよう。このためにkcal/g単位での計算値と実験値との比較をFig. 3に示す。この結果、いくつかの化合物に関し構造の最適化を行えば、爆発危険性あるいは、火薬類の性能に関する予測評価が可能であると判断される。

#### Reference

- 1) S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Hawgen, H. E. O'neal, A. S. Rodgers, R. Show and R. Walsh, Chem. Rev., 69, 279 (1969)
- 2) W. H. Seaton, E. Freedman and D. H. Treweek, "CHETAH The ASTM Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation Program", Amer. Soc. for Testing and Materials DS51, USA (1974)
- 3) 米田幸夫, "ケモグラム I", 丸善株式会社, 日本 (1972)
- 4) M. R. Martinez, QCPE 244 (1973)
- 5) M. J. S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", McGraw-Hill, Inc., New York (1969)
- 6) B. C. Bingham, M. J. S. Dewar and D. H. La, J. Amer. Chem. Soc., 97, 1285 (1975)
- 7) J. A. Pople and M. Gordon, J. Amer. Chem. Soc., 89, 4253 (1967)
- 8) H. H. Cady, Acta Cryst., 23, 601 (1967)
- 9) H. H. Cady, A. C. Larson and D. T. Cromer, Acta Cryst., 16, 617 (1963)
- 10) J. Trotter, Acta Cryst., 16, 698 (1963)
- 11) 長井和俊, 吉田忠雄, 工業火薬協会誌, 37, 85 (1977)

Some applications of M.O. theories to the chemistry of explosives (I)  
A calculation of heat of formation for the explosive compounds

by Mitsuru ARAI\*, Takayuki ANDOH\*, Masamitsu TAMURA\*,  
and Tadao YOSHIDA\*

The heat of formation of reactive substances is one of the valuable factors to evaluate the explosive performance. But the measurement of the heat of combustion of reactive substances, which is needed to get the heat of formation, is often experimentally dangerous. So the estimation of the heat of formation will be useful.

The empirical additivity rule is one of the effective methods for the estimation. But it has some defects because it is empirical. On the other hand the estimation of the heat of formation has been possible by semiempirical M. O. methods for all valence electrons. Especially, MINDO method by M. J. S. Dewar, et al. is designed for precise estimation of the heat of formation. And this method has some merits that it is less empirical than the additivity rule.

We tried to compare the heats of formation calculated by MINDO/3 and CHETAH with the values observed experimentally for some explosive compounds. MINDO/3 is the latest model of MINDO methods and CHETAH is a method by the additivity rules.

The result showed that CHETAH method was more practical for the precise estimation of the heat of formation than MINDO/3 method. But the comparison of the heat of formation per gramme by MINDO/3 with the values observed suggested that it was possible to evaluate the explosive performance of reactive substances by MINDO/3.

(\*Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan)

新刊紹介

**Experimental Diagnostics in Combustion  
of Solids**

Edited by T. L. Boggs & B. T. Zinn

Progress in Astronautics and Aeronautics

Series, Vol. 63, 339pp., published by AIAA  
(1978)

本シリーズでは既に気相均一系について同類の書を出しているが (Vol. 53, 1977), 火薬研究者には標記のものをすすめる。本書は題名の通り, 測定技術

を中心とする解説集であるが, 特殊な領域にわたり最新の実験技術を取りあげ, 現在活躍中の人達が書いたという点に魅力がある。各章は, 凝相の測定, 定常と非定常の燃速測定, 振動燃焼, 焰構造観察, 関連領域技術より成るが, その中で走査電顕鏡, ガスクロマトグラフ計, レーザラマン, 同流速計, 同シュリーレン, ホログラフィなどの新技術が駆使されている。なお, 国内で入手し難い報文の内容を知る上にも役立つ。  
(伊東)