

## 分子軌道法の火薬化学への応用 (VIII)

## —PM 3 法と減圧 DSC を用いたエネルギー物質の生成熱の推定—

黄 東榮\*, 阿久津好明\*\*, 平野恒夫\*\*\*

吉沢二千六\*\*, 田村昌三\*\*, 吉田忠雄\*\*

半経験的分子軌道法 PM 3 法と減圧 DSC によりエネルギー物質の生成熱を推定した。PM 3 により計算した気相における生成熱と実測値との差は、計算した 50 の化合物の内、43 の化合物が 100 cal/g 以下、また 29 の化合物が 50 cal/g 以下となり、実測値とよい一致を得た。これを減圧 DSC により測定した相変化熱と組み合わせて凝縮相における生成熱の推定を行った。その結果、実測値より 50 cal/g 程度低い値が得られた。これは、エネルギー物質の特性評価を行う上で実用上問題ない精度であるといえる。

## 1. はじめに

エネルギー物質の生成熱は爆発熱計算、分解熱計算及び火災・爆発危険性予測の基礎データとして重要である<sup>1)</sup>。化学物質の生成熱は普通試料を燃焼熱量計を用いて酸素雰囲気中で完全燃焼させ、燃焼熱を得て、それから計算して求められる<sup>2)</sup>。しかし、精度良い生成熱の測定は一般には困難であり、又、不安定なエネルギー物質の生成熱の高精度測定は更に困難である。

筆者らは先に MINDO/3 を用いた化合火薬類の推定を試み、ある程度の精度での推定が可能であることを示した<sup>3)</sup>。類似の計算は Carper ら<sup>4)</sup>、Davis ら<sup>5)</sup>によって行われている。しかし、これらの計算は二つの問題点を持っていた。最近までに発表された MINDO/3、MNDO、AM1 等の半経験的な分子軌道法で計算されたエネルギー物質の生成熱は実測値とかなり隔たりがあり、そのまま使うには問題がある。又、分子軌道法で計算された生成熱は気相における値であり、多くのエネルギー物質は凝縮相で存在する。従って、分子

軌道法で計算されたエネルギー物質の生成熱は常に相変化熱に相当する誤差を持つことになる。

筆者らは先にニトロ化合物、硝酸エステル等の含窒素化合物の MNDO 及び AM1 計算を行った<sup>6)</sup>。その結果 AM1 の方が MNDO より推定精度の良いこと、幾何構造の最適化によって推定値は更に実測値に近付くことを示した。しかし、ニトロ化合物のある種の化合物は推定値と実測値との間に偏りがあり、その偏りを経験的に補正することによって、20 cal/g 以下の誤差で気相の生成熱を推定できることを示した。

一方、エネルギー物質の相変化熱の多くはピンホールセルを用いた減圧 (RP-) DSC を用いて微小試料量で測定できることが示された<sup>7)8)</sup>。以上の研究の結果、ニトロ化合物、硝酸エステルなど特定のエネルギー化合物の生成熱を高精度で能率よく求めることが可能になった<sup>9)10)</sup>。

しかしながら、まだ 2 つの問題点が残されている。1 つは上に挙げた以外の官能基をもつ化合物の補正はどうするかである。他の 1 つは安定性が悪く、しかも蒸気圧が低いためにピンホールセルを用いた減圧 DSC でも、熱分解が始まる前に蒸発が起こらない物質があることである。

筆者らはここでは第一の問題点の克服を試みた。最近、Stewart は多数の化合物のデータを用いて AM1 法のパラメータを改善し、より計算結果の信頼性の高い PM 3 法を提案した<sup>11)12)</sup>。本論文ではこの新しい方法を用いて、エネルギー物質の生成熱を無補正で必要

1990年7月30日受理

\*朝工業技術研究所

中華民国台湾新竹県竹東鎮 31015

中興路 4 段 195 号 11 館

\*\*東京大学工学部反応化学科

〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

TEL 03-3812-2111 内線 7293

\*\*\*東京大学工学部工業化学科

〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

TEL 03-3812-2111 内線 7252

Table 1 Calculated heat of formation ( $\Delta H_f^\circ(g)$ ) by PM3 and AM1, and observed  $\Delta H_f^\circ(g)$ 

Compounds	FW	obs.	PM3	AM1	PM-obs.		AM1-obs.	
		(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(cal/g)	(kcal/mol)	(cal/g)
(Aliphatic nitro compds.)								
Nitromethane	61.04	-15.79 <sup>a</sup>	-15.94	-9.93	-0.15	-2	5.68	93
Nitroethane	75.07	-24.38 <sup>a</sup>	-20.84	-16.80	3.54	47	7.58	101
1-Nitropropane	89.09	-29.98 <sup>a</sup>	-26.30	-23.57	3.68	41	6.41	72
2-Nitropropane	89.09	-33.21 <sup>a</sup>	-26.30	-21.30	6.91	78	11.91	134
1-Nitrobutane	103.12	-34.39 <sup>a</sup>	-31.65	-28.10	2.64	26	6.29	26
Trinitromethane	151.04	-0.2 <sup>a</sup>	-4.32	25.35	-4.12	-27	25.55	169
Tetranitromethane	196.03	19.2 <sup>a</sup>	6.50	53.49	-12.70	-65	34.29	175
(Aromatic nitro compds.)								
nitrobenzene	123.11	15.2 <sup>d</sup>	14.54	25.30	-0.66	-5	10.1	82
1, 3-Dinitrobenzene	168.11	11.3 <sup>a</sup>	9.22	33.18	-2.07	-12	21.88	130
TNB	213.10	13.4 <sup>a</sup>	6.95	44.98	-6.45	-30	31.58	148
2, 4-Dinitrophenol	184.11	-30.6 <sup>a</sup>	-40.15	-13.25	-9.55	-52	17.35	94
2, 6-Dinitrophenol	184.11	-23.4 <sup>a</sup>	-35.39	-9.40	-11.99	-65	14.0	76
TNT	227.13	12.3 <sup>a</sup>	4.35	41.39	-7.95	-35	29.09	128
(Nitro aniline compds.)								
2-Nitroaniline	138.13	15.2 <sup>a</sup>	12.83	22.58	-2.37	-17	7.38	53
3-Nitroaniline	138.13	16.5 <sup>a</sup>	12.55	24.51	-3.95	-29	8.01	58
4-Nitroaniline	138.13	16.2 <sup>a</sup>	10.69	22.27	-5.51	-40	6.07	44
TNA	228.12	13.9 <sup>e, f</sup>	-0.08	17.66	-14.0	-61	3.76	16
DATB	243.2	10.7 <sup>b, c, e</sup>	-6.31	25.47	-17.0	-70	14.8	61
TATB	258.2	6.7 <sup>b, g</sup>	-10.12	19.85	-16.8	-65	13.15	51
(Nitramines)								
HMX	296.16	56.4 <sup>b, e</sup>	64.29	149.83	7.89	27	93.43	315
NQ	104.17	10.5 <sup>b, e</sup>	12.38	33.28	1.88	18	22.78	219
RDX	222.13	46.8 <sup>b, c, e</sup>	49.20	111.57	2.40	11	64.77	291
Tetryl	287.2	36.5 <sup>b, g</sup>	27.28	89.16	-9.22	-32	52.66	183

Table 1 (continued)

Compounds	FW	obs.	PM3	AM1	PM - obs.		AM1 - obs.	
		(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(cal/g)	(kcal/mol)	(cal/g)
(Nitrate esters)								
Methyl nitrate	74.04	-29.11 <sup>a</sup>	-32.41	-31.31	-3.30	-45	-2.20	-30
Ethyl nitrate	91.07	-36.83 <sup>a</sup>	-36.38	-37.27	0.45	5	-0.44	5
1-Propyl nitrate	105.09	-41.56 <sup>a</sup>	-41.62	-44.01	-0.06	-1	-2.45	-23
2-Propyl nitrate	105.09	-45.64 <sup>a</sup>	-42.09	-42.11	3.55	34	3.53	34
NG	227.11	-64.7 <sup>a</sup>	-71.40	-65.93	-6.70	-30	-1.23	-5
PETN	316.2	-92.5 <sup>a</sup>	-98.28	-92.57	-5.78	-18	-0.07	0
(Nitrate ester)								
Methyl nitrate	61.04	-15.8 <sup>a</sup>	-9.1	-31.8	6.7	109	-16.0	-262
(Organic azides)								
Cyclopentyl azide	111.15	52.8 <sup>a</sup>	58.4	61.7	5.6	50	8.9	80
Cyclohexyl azide	125.17	36.9 <sup>a</sup>	51.8	52.7	14.9	119	15.8	126
(Azo compds.)								
Tetrazole	70.05	80.0 <sup>a</sup>	86.2	109.6	6.2	89	29.6	423
Tetramethyl-tetrazene	116.17	64.7 <sup>a</sup>	63.8	89.0	-0.9	-8	24.3	209
(Hydrazines)								
Hydrazine	32.05	20.6 <sup>a</sup>	20.7	13.67	0.1	3	-6.9	-216
1, 1-Dimethyl-hydrazine	60.10	22.0 <sup>a</sup>	16.2	23.7	-5.8	-97	1.7	28
1, 2-Dimethyl-hydrazine	60.10	20.0 <sup>a</sup>	15.6	21.55	-4.4	-73	1.55	26

Table 1 (continued)

Compounds	FW	obs.	PM3	AM1	PM-obs.		AM1-obs.	
		(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(cal/g)	(kcal/mol)	(cal/g)
(Organic peroxides)								
Dimethyl peroxide	62.07	-30.1 <sup>a</sup>	-34.1	-27.0	-4.0	-64	3.1	50
Diethyl peroxide	90.12	-46.1 <sup>a</sup>	-35.0	-35.6	11.1	123	10.5	117
Cumene hydroperoxide	152.19	-18.8 <sup>a</sup>	-14.08	-7.23	4.7	31	11.6	76
Bishydroxymethyl peroxide	94.07	-137.6 <sup>a</sup>	-128.5	-136.0	9.1	97	1.6	17
Di-t-butyl peroxide	146.23	-83.4 <sup>a</sup>	-61.7	-49.1	21.7	148	34.7	237
(Small ring compds.)								
Ethylene oxide	44.05	-12.6 <sup>a</sup>	-8.1	-9.0	4.5	102	3.6	82
Propylene oxide	58.08	-22.6 <sup>a</sup>	-16.6	-15.6	6.0	103	7.0	121
Chloromethyl oxirane	92.53	-25.8 <sup>a</sup>	-19.0	-23.0	6.8	73	2.8	30
Cyclopropene	40.07	66.2 <sup>a</sup>	68.2	74.8	2.0	50	8.6	215
Cyclopropane	42.08	12.7 <sup>a</sup>	16.3	17.8	3.6	86	5.1	121
Cyclobutane	54.09	37.5 <sup>a</sup>	37.7	45.8	0.2	4	8.3	153
Cyclobutene	56.11	6.8 <sup>a</sup>	-3.8	-1.0	-10.6	-189	-7.8	-139
Ethyleneimine	43.07	30.2 <sup>a</sup>	31.6	33.1	1.4	33	2.9	67
(Hydrocarbons)								
Benzene	78.11	19.81 <sup>a</sup>	23.45	22.02	3.64	47	2.21	28

a) ref. 2 b) ref. 17 c) ref. 18 d) ref. 19, ref. 20 e) ref. 21 f) ref. 22 g) ref. 14

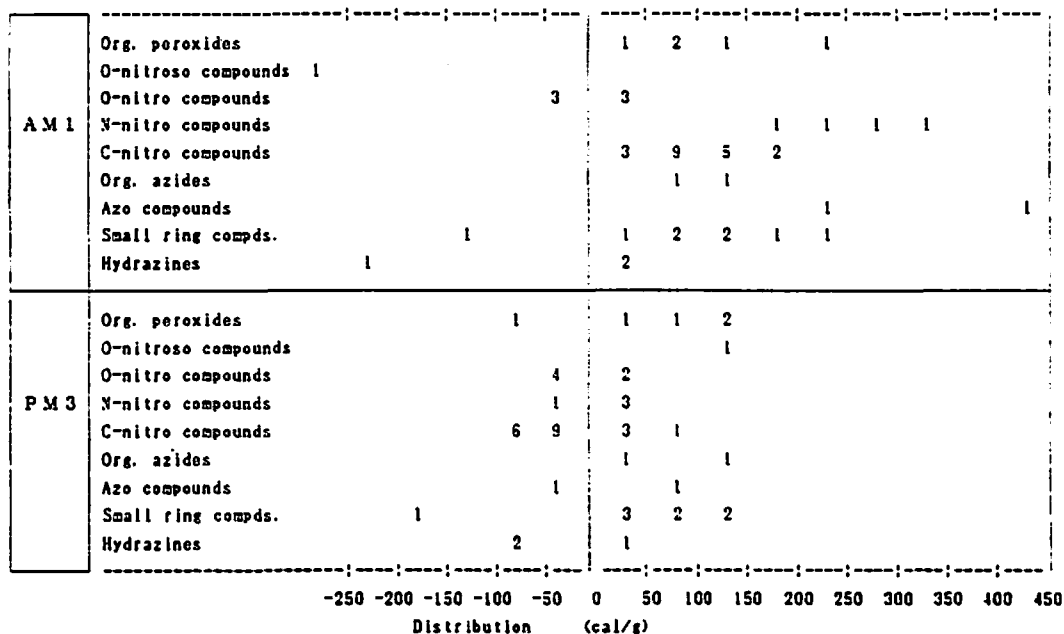


Fig. 1 Difference distribution of calculated and observed  $\Delta H_f^0$  for energetic materials

な精度で推定できる可能性について検討を行った。

なお、エネルギー物質のCHETAH<sup>13)</sup>による危険性予測では、最大分解エンタルピー ( $\Delta H_{MAX}$ ) が  $-0.3$  cal/g と  $-0.7$  kcal/g を危険性の小、中、大に分ける境界として選んでいる。経験的に選ばれたこれらの値を境界として危険性を予測するためには  $0.1$  kcal/g 程度の誤差範囲で推定できることが望ましい。筆者らによれば、AM 1 と経験的な補正の組合せで、ニトロ化合物、ニトラミン、硝酸エステル等の爆発性物質の  $\Delta H_f^0$  の推定の誤差は  $20$  cal/g 以内であった<sup>9)14)</sup>。また、相変化熱の減圧DSCによる推定では文献値と推定値との差は  $13$  cal/g であった<sup>9)</sup>。従って、これらの方法による凝縮相の生成熱の推定誤差は  $33$  cal/g 以内に止まる。

また、爆発熱や分解熱の推定には、平衡計算法<sup>25)</sup> と非平衡計算法が知られている。今回は、前述のCHETAHと同様に非平衡計算法の一つであるREITP 2を用いて計算し、PM 3法によって求めた生成熱計算値の妥当性について検討した。

## 2. 計算法と実験

### 2.1 計算法

分子軌道法計算の入力にはケモグラム<sup>15)</sup>を用いた。この方法では部分構造式であるCHEMO入力を与えるだけで、標準的な原子座標を計算する。この結果をMOPAC計算機プログラム・パッケージに入力してAM 1及びPM 3法により構造最適化を行い、生成熱を算出した。爆発熱は混合危険予測プログラム

REITP 2を用い、反応生成物は $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $N_2$ あるいは $HCl$ を想定し、最大反応熱が得られる生成物比となるものとして計算した。

### 2.2 実験

ピンホールセルを用いた常温からの減圧DSC<sup>7)</sup>及び低温からの減圧DSC<sup>8)</sup>を用いてエネルギー物質の相変化熱を測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 気相生成熱

Table 1に各種化合物についてPM 3とAM 1による標準生成熱の計算結果を示した。またFig. 1は化合物1グラムあたりでの実測値と計算値を示した。一般的にPM 3による計算結果は実測値と近い値を示した。しかし硝酸エステルについてはAM 1のほうが実測値に近い値となった。実測値とAM 1による計算値との差はニトロ化合物とニトラミンではある一定の傾向を持つので筆者らはニトロ基の数により経験的な補正を行っている<sup>6)14)</sup>。Table 2にAM 1補正值を示した。この補正によりAM 1による計算結果は実測値とかなりよく一致するようになる。PM 3による計算では脂肪族ニトロ化合物については過大評価、芳香族ニトロ化合物については過小評価となる傾向がある。またニトロ基の数が増えると実測値との差が大きくなる。環状化合物や有機過酸化物ではかなり過大評価している。しかしAM 1のように化合物の種別による隔りはほとんど見られず、また実測値との差異も小さいので補正を行わなくとも実用上、十分な精度を持つと

Table 2 Calculated  $\Delta H_f^\circ$  (g) of nitro compounds by AM1 and observed  $\Delta H_f^\circ$  (g)

Compounds	obs	AM1, corr.	AM1, corr. - obs.	
	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(cal/g)
(Aliphatic nitro compounds)				
Nitromethane	-15.79 <sup>a</sup>	-19.40	-3.61	-59
Nitroethane	-24.38 <sup>a</sup>	-26.27	-1.89	-25
1-Nitropropane	-29.98 <sup>a</sup>	-33.04	-3.06	-34
2-Nitropropane	-33.21 <sup>a</sup>	-30.77	2.44	27
1-Nitrobutane	-34.39 <sup>a</sup>	-37.57	-3.18	-31
Trinitromethane	-0.2 <sup>a</sup>	-3.06	-2.71	-18
Tetranitromethane	1.2 <sup>a</sup>	15.61	-3.59	-18
(Aromatic nitro compds.)				
Nitrobenzene	15.2 <sup>d</sup>	15.83	0.63	5
1, 3-Dinitrobenzene	11.3 <sup>a</sup>	14.24	2.94	18
TNB	13.4 <sup>a</sup>	16.57	3.17	15
2, 4-Dinitrophenol	-30.6 <sup>a</sup>	-32.19	-1.59	-1
2, 6-Dinitrophenol	-23.4 <sup>a</sup>	-28.34	4.94	0
TNT	12.3 <sup>a</sup>	12.98	0.68	3
(Nitro aniline compds.)				
2-Nitroaniline	15.2 <sup>a</sup>	13.11	-2.09	-15
3-Nitroaniline	16.5 <sup>a</sup>	15.04	-1.46	-11
4-Nitroaniline	16.2 <sup>a</sup>	12.80	-3.40	-25
(Nitramines)				
HMX	56.4 <sup>b, c</sup>	60.3	3.9	13
NQ	10.5 <sup>b, c</sup>	10.8	0.3	3
RDX	46.8 <sup>b, c, e</sup>	43.2	-3.6	-16
Tetryl	36.5 <sup>b, g</sup>	38.3	1.8	6

a) ref. 2 b) ref. 17 c) ref. 18 d) ref. 19, ref. 20 e) ref. 21 f) ref. 22 g) ref. 14

考えられる。実際、計算した50の化合物のうち43種は、実測値と±100 cal/g以内、29種は±50 cal/g以内の差に収まっており、18種は30 cal/g以内の誤差で求められた。

### 3.2 凝縮相生成熱

筆者らは減圧DSCを用いてエネルギー物質の相変化熱測定を行い、気相生成熱計算結果から凝縮相生成熱の算出を行った<sup>9)10)</sup>。ここではPM3による計算結果を用いてエネルギー物質の凝縮相生成熱の算出を試みた。Table 3にその結果を示した。気相生成熱の計算値を反映してPM3により算出した値は実測値に比べて低くなっている。しかしほとんどの化合物で実測値と50 cal/g以内の差に収まっており、AM1補正值を用いた場合にほとんど匹敵する精度を持つといえる。なお、AM1で算出した値については更に補正を行い、38種類の化合物のうち32種類について実測値と±50 cal/gの差に収めた値を得ている<sup>10)</sup>

### 3.3 爆発熱

3.2において算出された凝縮相生成熱を用いていくつかの爆発性化合物について爆発熱の評価を行った。計算には混合危険予測プログラムREITP2<sup>10)</sup>を用いた。結果をTable 4に示した。PM3から算出した値はAM1補正值から得た値と同様にかなりよく文献値と一致することがわかる。酸素バランスによる補正を行わない場合の方が文献値に近くなっている化合物もあるが、これは生成物の仮定などREITP2の特性によるためと考えられる。

### 4. まとめ

新たに開発された半経験的分子軌道法PM3法を用いてエネルギー物質の生成熱の推定を行った。気相における生成熱については実測値とよい一致を示した。減圧DSCにより測定した相変化熱を用いて算出した凝縮系における生成熱については実測値より幾分低い値を示したが、爆発熱の推定に十分な精度を持った値

Table 3 Calculated heat of formation ( $\Delta H_f^\circ$ ) in condensed phase\*

Compounds	ref. phase	$\Delta H_f^\circ$ (kcal/mol)	(AM1-DSC)		(PM3-DSC)	
			$\Delta H_f^\circ$ (kcal/mol)	$\Delta$ (cal/g)	$\Delta H_f^\circ$ (kcal/mol)	$\Delta$ (cal/g)
Nitrobenzene	l	3.6 <sup>b</sup>	4.9	11	3.6	0
1, 2-Dinitrobenzene	c	-0.4 <sup>b</sup>	1.9	14	-2.5	-12
1, 3-Dinitrobenzene	c	-8.1 <sup>a</sup>	-5.8	14	-10.8	-16
1, 4-Dinitrobenzene	c	-9.2 <sup>b</sup>	-8.2	6	-12.4	-19
TNB	c	-8.9 <sup>b</sup>	-6.3	12	-15.9	-33
2-Nitrotoluene	l	-2.3 <sup>b</sup>	-1.9	3	-4.3	-15
3-Nitrotoluene	l	-7.5 <sup>b</sup>	-3.5	29	-6.6	7
4-Nitrotoluene	c	-11.5 <sup>b</sup>	-10.3	9	-13.4	-14
2, 4-Dinitrotoluene	c	-17.1 <sup>a</sup>	-14.5	14	-18.9	-10
2, 6-Dinitrotoluene	c	-12.2 <sup>a</sup>	-10.6	9	-13.6	-8
3, 4-Dinitrotoluene	c	-5.1 <sup>c</sup>	-9.2	-22	-15.4	-56
TNT	c	-16.0 <sup>a</sup>	-12.1	17	-20.7	-21
2-Nitrophenol	c	-46.4 <sup>c</sup>	-46.8	-3	-50.3	-28
3-Nitrophenol	c	-50.3 <sup>c</sup>	-49.7	7	-52.2	-14
4-Nitrophenol	c	-46.4 <sup>c</sup>	-50.0	-26	-52.7	-45
2, 4-Dinitrophenol	c	-55.6 <sup>a</sup>	-55.1	2	-63.1	-41
Picric Acid	c	-51.2 <sup>a</sup>	-52.1	-4	-64.1	-56
2-Nitroaniline	c	-6.3 <sup>a</sup>	-9.2	-21	-9.5	-23
3-Nitroaniline	c	-6.8 <sup>a</sup>	-7.5	-5	-10.0	-23
4-Nitroaniline	c	-9.9 <sup>a</sup>	-11.9	-14	-14.0	-30
2, 4-Dinitroaniline	c	-16.3 <sup>a</sup>	-22.2	-32	-32.0	-86
2, 4-Dinitrochlorobenzene	c	-5.8 <sup>d</sup>	-9.6	-19	-17.0	-55
2, 4, 6-Trinitrochlorobenzene	c	6.4 <sup>d</sup>	-3.3	-39	-16.8	-94

\*)  $\Delta H_f^\circ$ : heat of formation,  $\Delta$ : difference between observed and calculated values

a) ref. 2 b) ref. 20 c) ref. 19 d) ref. 25 e) ref. 26

であった。

## 文 献

- 1) 吉田忠雄, 田村昌三編著, 「反応性化学物質と火工品の安全」, 大成出版社 (1988)
- 2) J. D. Cox and G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press, London and New York (1970)
- 3) 新井 充, 安藤隆之, 田村昌三, 吉田忠雄, 工業火薬, 41, 8 (1980)
- 4) W. R. Carper, L. P. Davis and M. W. Extine, J. Phys. Chem., 86, 459 (1982)
- 5) L. P. Davis, D. Storch and M. Guidry, J. Energetic Materials, 5, 89 (1987)
- 6) 黄 東榮, 松永猛裕, 田村昌三, 吉田忠雄, 工業火薬, 49, 328 (1988)
- 7) 田中則章, 黄 東榮, 細谷文夫, 田村昌三, 吉田忠雄, 工業火薬, 51, 28 (1990)
- 8) 黄 東榮, 吉沢二千六, 田村昌三, 吉田忠雄, 安全工学, 29, 168 (1990)
- 9) 吉田忠雄, 黄 東榮, 田村昌三, 松永猛裕, 田中則章, 細谷文夫, 災害の研究, 20, 103 (1989)
- 10) Hwang Dong-Rong, Noriaki Tanaka, Fumio

Table 4 Calculated heats of explosion by REITP 2 based on estimated heats of formation with AM-DSC and PM3-DSC\*

Compounds	O.B.	AM1				PM3				ref
		Q <sub>corr</sub>	Q <sub>corr</sub>	Q	Q	Q <sub>corr</sub>	Q <sub>corr</sub>	Q	Q	
		H <sub>2</sub> O(l)	H <sub>2</sub> O(g)	H <sub>2</sub> O(l)	H <sub>2</sub> O(g)	H <sub>2</sub> O(l)	H <sub>2</sub> O(g)	H <sub>2</sub> O(l)	H <sub>2</sub> O(g)	
HMX	-21.6	1440	1310	1630	1490	1450	1200	1650	1360	(1480, 1) <sup>a</sup> (1370, g) <sup>a</sup>
NQ	-30.7	930	760	1090	890	940	590	1100	700	915 <sup>b</sup>
RDX	-21.6	1420	1290	1610	1470	1440	1190	1630	1350	(1510, 1) <sup>a</sup> (1420, g) <sup>a</sup>
Tetryl	-47.4	1210	1140	1520	1430	1180	1030	1480	1300	(1140, 1) <sup>a</sup> (1090, g) <sup>a</sup>
Picric Acid	-45.4	1090	1030	1350	1280	1040	930	1300	1160	1262 <sup>b</sup> 1210 <sup>c</sup>
2, 4-Dinitrotoluene	-114.2	750	650	1290	1120	750	540	1280	930	1056 <sup>c</sup>
TNT	-74.0	1010	920	1410	1290	990	820	1390	1150	(1090, 1) <sup>a</sup> (910, g) <sup>a</sup>
2, 4, 6-trinitro chlorobenzene	-42.0	1010	980	1240	1200	940	950	1160	1160	1245 <sup>b</sup>

\* ) unit: cal/ g, O. B. : oxygen balance, Q<sub>corr</sub>: calculated heat of explosion corrected by oxygen balance, Q: calculated heat of explosion without correction, H<sub>2</sub>O ( l ) : produced H<sub>2</sub>O is liquid, H<sub>2</sub>O ( g ) : produced H<sub>2</sub>O is gas.

a) ref. 17 b) ref. 22 c) ref. 23



- Hosoya, Masamitsu Tamura, Tadao Yosida, J. Energetic Materials, 8, 85 (1990)
- 11) J. J. P. Stewart, J. Comp. Chem., 10, 209 (1989)
  - 12) J. J. P. Stewart, J. Comp. Chem., 10, 221 (1989)
  - 13) W. H. Seaton, E. Freedman, and D. N. Treweek, "CHETAH-the ASTM Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation Program", ASTM DS51 (1974)
  - 14) 黄 東榮, 「反応性化学物質の生成熱推定に関する研究」, 東京大学大学院工学系研究科反応化学専門課程博士論文 (1990)
  - 15) 米田幸夫, "ケモグラム 1", 丸善 (1972)
  - 16) 大内博史, 宇田川玲子, 吉田忠雄, 安全工学, 22, 12 (1983)
  - 17) B. M. Dobratz, "LLNL Explosives Handbook; Property of Chemical Explosives and Explosives Simulants", Lawrence Livermore Laboratory, University of California (1981)
  - 18) T. R. Gibbs and A. Popolato, "LASL EXPLOSIVE PROPERTY DATA", University of California Press, California (1980)
  - 19) D. R. Stull, E. F. Westrum, and G. C. Sinke, "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", John Wiley, New York (1969)
  - 20) 日本化学会編, 「化学便覧, 基礎編, I, II」, 丸善 (1984)
  - 21) R. B. Cundall, T. F. Palumer, C. C. Wood, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 74, 1339 (1978)
  - 22) 工業火薬協会編: 火薬ハンドブック, 共立出版社 (1987)
  - 23) R. Meyer, "Explosives", Verlag Chemie (1977)
  - 24) W. E. Garner and C. L. Abernethy, Proc. Roy. Soc. A., 99, 213 (1921)
  - 25) S. Gordon and B. J. McBride, "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouget Detonations", NASA SP-273 (1971)

List of Abbreviations in the Tables

DATB	1, 3-Diamino-2, 4, 6-trinitrobenzene; $C_6H_5N_5O_6$
HMX	1, 3, 5, 7-Tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazacyclooctane; $C_4H_8N_6O_8$
NG	Nitroglycerine; $C_3H_5N_3O_9$
NQ	Nitroguanidine; $CH_4N_4O_2$
PETN	Pentaerythritoltetranitrate; $C_5H_8N_4O_{12}$
Picric Acid	2, 4, 6-Trinitrophenol; $C_6H_3N_3O_7$
RDX	1, 3, 5-Trinitro-1, 3, 5-triazacyclohexane; $C_3H_6N_6O_6$
TATB	1, 3, 5-Triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene; $C_6H_6N_6O_6$
Tetryl	2, 4, 6-Trinitrophenylmethylnitramine; $C_7H_5N_5O_8$
TNA	2, 4, 6-Trinitroaniline; $C_6H_4N_6O_8$
TNB	1, 3, 5-Trinitrobenzene; $C_6H_3N_3O_6$
TNT	2, 4, 6-Trinitrotoluene; $C_7H_5N_3O_6$

## Some Applications of M. O. Methods to the Chemistry of Explosives (VIII)

### Estimation of $\Delta H_f^0$ of Energetic Materials using PM3 and DSC

by Hwang Dong-Rong\*, Yoshiaki Akutsu\*\*, Tsuneo Hirano\*\*\*  
Fujiroku Yoshizawa\*\*, Masamitsu Tamura\*\*, and Tadao Yoshida\*\*

Estimation of heats of formation ( $\Delta H_f^0$ ) for energetic materials such as nitro and nitrate compounds was carried out by using the semi-empirical molecular orbital method PM3 and differential scanning calorimetry (DSC) under reduced pressure. The PM3 method gave good results. The differences between calculated and experimental enthalpies of formation per 1 gram ( $\Delta H_f^0/M$ ) in the gas phase were within 100 cal/g for 43 among 50 compounds examined and within 50 cal/g for 29 compounds.

$\Delta H_f^0$  in condensed phase are estimated by connecting PM3 results with evaporation and sublimation heat measured by DSC.  $\Delta H_f^0/M$  were within 100 cal/g for most compounds examined.

The PM3 method can practically estimate  $\Delta H_f^0$  without empirical corrections.

(\*Industrial Technology Research Institute,  
Bldg. 11, 195 Chung Hsing Rd., Section 4, Chutung,  
Hsinchu, Taiwan 31015, Republic of China

\*\*Department of Reaction Chemistry, Faculty  
of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1  
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 Japan

\*\*\*Department of Industrial Chemistry, Faculty  
of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1  
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 Japan)

---