

ニトロ化合物の熱反応性(第11報*) モノニトロトルエン およびジニトロトルエン異性体の熱反応性の比較

原 泰毅**, 松原 宏之**, 長田 英世**

モノニトロトルエンおよびジニトロトルエンの蒸発に関する定数の測定や熱反応性を、DTA や発火温度の測定法等の熱分析や、種々の機器分析法を用いて検討した。

沸点の高い異性体は大きな双極子モーメントの値を持つ。また、ニトロ化合物の沸点における蒸発のエントロピー変化は通常の値 (21cal/deg/mol) より大きく、この値の大きな異性体はより低い温度で分解する。

さらに、分解温度と活性化エネルギー、発火温度と分解開始温度等の諸関係や、熱分解過程において生成する化合物等について、興味ある結論が得られた。

1. 緒言

1-置換-2,4,6-トリニトロベンゼンのうち、火薬およびその原料として使用されている芳香族ニトロ化合物を中心に、熱分解温度、分解速度、発火温度、二酸化窒素の発生速度等の測定や、沸点、蒸発熱等の蒸発に関するデータの解析を行ない、熱反応性を比較検討して来た。

今回は3種のモノニトロトルエンおよび6種のジニトロトルエンについて、上記のような熱分析を行いニトロ基の位置の相違による熱反応性の相違について考察する。

2. 実験

2-1 試料

3種のモノニトロトルエン(以下MNTと略す)。それぞれはo-, m-, p-の符号をつけて、例えばオルトニトロトルエンはo-NTとする)および2,4-ジニトロトルエン(以下2,4-DNT, ジニトロトルエン全体を指す場合は単にDNTと略す)は市販の試薬を用いた。

2,3-DNTは2-ニトロ-p-トルイジンのアセチル誘導体[1]を濃硝酸を用いてニトロ化¹⁾し、次いで加水分解して2,3-ジニトロ-p-トルイジンを得、これよりジアゾ化法による脱アミノ反応で得た。

2,5-DNTは2,3-DNTの場合と同様な方法で得られるが、[1]をニトロ化する場合に、濃硝酸のかわ

りに硝石と硫酸を用いると2,5-ジニトロ誘導体が得られる。

2,6-DNTは2,4,6-トリニトロトルエンを硫化水素で還元すると、4位のニトロ基が選択的に還元²⁾され、このアミノ基を2,3-DNTと同様なジアゾ化法により水素と置換して得た。

3,4-DNTは3-ニトロ-p-トルイジン[II]をカラー酸酸化してアミノ基をニトロ基にかえ³⁾、これをさらに濃硝酸でニトロ基へ酸化して得た。

3,5-DNTは[II]のアセチル誘導体を、2,3-DNTと同じ方法でニトロ化、ジアゾ化して得た。

2-2 装置および方法

沸点および蒸発熱は先に報告したDTA法⁴⁾により測定し、分解温度は加圧DTA装置⁵⁾を用いて、発熱分解開始温度と発熱ピーク温度を求めた。

分解開始温度としては、発熱ピークの立ち上がりの部分は反応がゆるやかで読み取り難いため、一律な値を得るために、発熱曲線に45°の接線を引き、この接線と基線との交点の温度で示した。実際に基線から発熱側へずれ始める温度は、この温度より少し低いことに

Table 1 Marks in figures to represent each isomers

MNT	DNT
o-, m-, p-,	2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-
◇ ◆	○ ● ▲

昭和52年7月11日受理

*第10報:工火, 38, 266 (1977)

**九州工業大学環境工学科 〒804 北九州市戸畑区仙水町1-1

注意しなければならない。

常圧下における分解率の測定、発火温度の測定および NO₂ 発生量の測定は常法³⁾により行なった。

分解生成物の分析は、試料 10mg をガラス封管中で 400°C、15分間加熱し、冷却後アルコールに溶解してガスクロマトグラフーマススペクトル法 (GC-MS) により分析した。この装置は島津製 LKB-9000 型を用い、ガスクロマトグラフのカラム充填剤には PEG-PEG-6000 (2m) を用いた。

各図中に示した符号は Table 1 のように統一した。

3. 結果および考察

3-1 沸点および蒸発熱の測定

MNT および DNT の蒸発に関する諸データをまとめて Table 2 に示した。なお、MNT および 2,4-DNT の値はすでに報告³⁾したものであるが、熱反応性を考察するに当り、この数値を使用するので再録した。

3,4-DNT は沸点より低い温度で分解するので、外挿法³⁾により求めた。

沸点および蒸発熱はニトロ基の数の相違、即ち MNT と DNT とで大きな差がある。これは分子量の相違および液体の極性の差にもとづくものである。

一般に極性溶媒は沸点が高い。そこで各異性体間の沸点の相違を検討するため、各異性体の双極子モーメントを計算して、沸点との関係を Fig. 1 に示した。

双極子モーメントはベクトル量で、その方向性をも考慮するため、メチル基の炭素とベンゼン環の中心を結ぶ軸方向の成分の値で示し、メチル基と反対方向を正にとった。双極子モーメントの値はニトロベンゼン

Table 2 Thermochemical data of vaporization for nitro derivatives of toluene

Sample	Pressure (mmHg)	Boiling point(°C) obs. (lit. ³⁾)	ΔH _v (kcal-mol)	ΔS _v (e. u.)
o-NT	61-765	222(221.7)	12.3	24.8
m-NT	54-767	233(232.6)	11.8	23.3
p-NT	42-767	238(238.5)	12.2	23.9
2,3-DNT	51-756	319	15.1	25.6
2,4-DNT	26-762	304(300dec.)	15.6	27.0
2,5-DNT	100-756	302	14.7	25.6
2,6-DNT	99-756	290	14.7	26.1
3,4-DNT	51-404	338*	15.7	25.9
3,5-DNT	100-756	316	15.5	26.2

*determined by extrapolation of the linear Clapeyron-Clausius plot to 760 mmHg

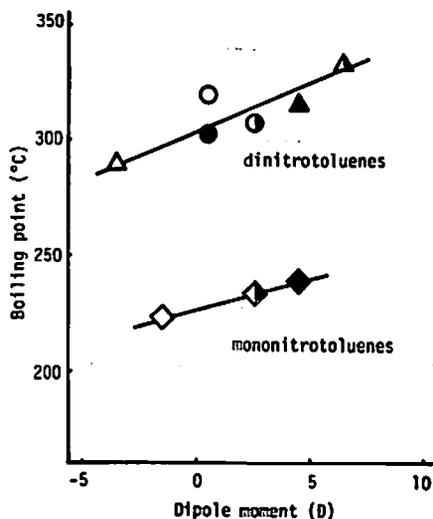


Fig. 1 Plot of the boiling point against the dipole moment

および3種の MNT の値³⁾から、ニトロ基の寄与として 4.01D、メチル基の寄与として 0.51D を使用した。

このようにして求めた双極子モーメントの値と沸点との関係は、かなり良い相関性が得られた。したがって液相における分子の相互作用としては、メチル基と、その反対方向のニトロ基との関係が重要になる。一方、メチル基に対してオルト位に結合したニトロ基は、後述するように、分子内相互作用 (オルト効果) が重要である。

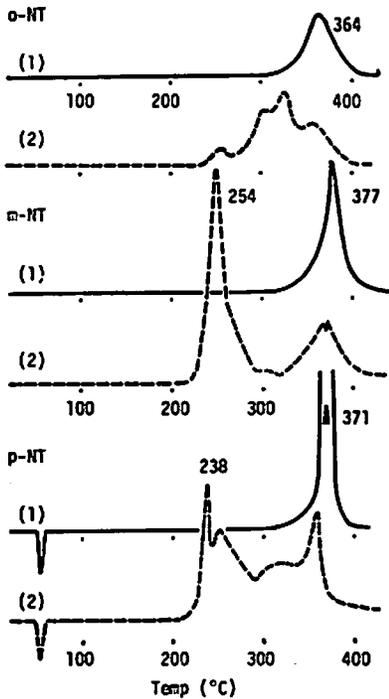
なお、方向性を考慮に入れない双極子モーメントの値と沸点との相関性は認められなかった。

3-2 高圧 DTA による分解温度の測定

試料を常圧下で加熱すると、3,4-DNT 以外は試料の蒸発が主で、DTA では吸熱ピークとして現われる。加圧 DTA 装置で測定すると発熱分解ピークが認められ、圧を高くすると発熱ピークが大きくなる。しかし分解する温度範囲はほとんど変わらない⁴⁾。

MNT および DNT の加圧 DTA 図を Fig. 2 および Fig. 3 に示した。MNT の場合の分解のはげしさ (発熱ピークの大きさ) は o-NT, m-NT, p-NT の順に大きくなっているが、揮発性試料の場合には、発熱ピークの大きさは分解温度領域まで残っている試料の量にもよる⁴⁾。この場合は、o-NT の沸点が低く、分解温度に達するまでの蒸発量が多いことを考慮しなければならない。

酸素による酸化効果は、トルエンのニトロ化合物は他の化合物⁵⁾にくらべて大きい。



(1) H_2 30 Kg/cm², (2) O_2 30 Kg/cm² gauge
Sample; 5 mg(sealed holder), dT/dt = 10°C/min

Fig. 2 DTA curves of mononitrotoluenes under various atmospheres

DNT の場合、ニトロ基が4位にある 2,4-DNT および 3,4-DNT の分解温度が低い。これは先の沸点の項(3-1)で述べたような分子の相互作用の大きさによるものであろう。

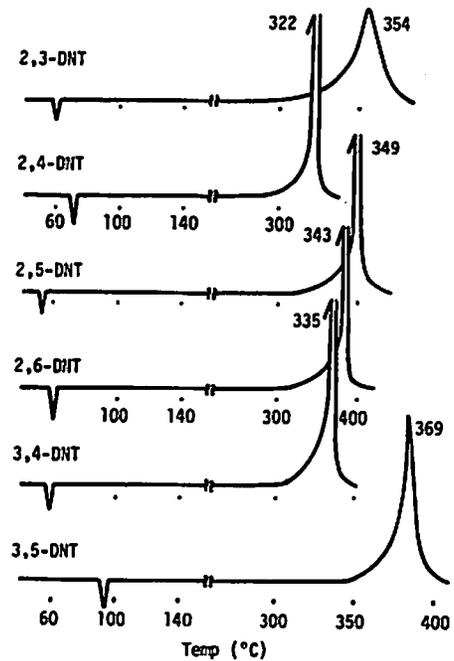
これらの DTA 図より分解開始温度とピーク温度および Kissinger 法⁹⁾で求めた分解の活性化エネルギーの値を Table 3 にまとめた。

この表の数値より、上記のような分子の相互作用の大きさと分解温度との関係を考察するため、蒸発のエントロピー変化 (Table 2) と分解温度との関係を Fig. 4 に示した。

1-置換-2,4,6-トリニトロ化合物の中でも、沸点以下の温度で分解する試料のエントロピー変化が特に大きいことを示したが⁹⁾、本実験の結果は、さらにこの傾向を明瞭にしている。

液相における分子間相互作用の小さな正常液体のエントロピー変化は約 21cal/deg/mol となることが知られ、この値の大きなものは液相における分子の自由度が制限されており、分子間相互作用が大きい。従って MNT, DNT の分解は液相における分子間反応が重要な要素を持つことを示している。

次に分解温度と分解の活性化エネルギーとの相関性



Sample; 5 mg(sealed holder), dT/dt = 10°C/min,
Pressure; 50 Kg/cm² gauge(He)

Fig. 3 DAT curves of dinitrotoluenes under elevated pressure

Table 3 Decomposition temperatures and activation energies from DTA method

Sample	Initial temp. ^a (°C)	Peak temp. ^a (°C)	Ea ^{a,b} (kcal/mol)
o-NT	320	364	45.1
m-NT	326	377	46.4
p-NT	330	371	47.7
2,3-DNT	305	354	47.9
2,4-DNT	290	322	39.9
2,5-DNT	309	349	46.8
2,6-DNT	307	343	47.1
3,4-DNT	311	335	41.4
3,5-DNT	334	369	52.5

a : Conditions; Sample 5mg(sealed holder), Pressure; 50kg/cm² gauge(He), dT/dt=10°C/min
b : Calculated from kissinger's method

を Fig. 5 に示した。この場合、分解開始温度と比較するよりも、ピーク温度をとる方が相関性は良く、分解が低温でおこる試料は活性化エネルギーが小さい。この Kissinger 法はピーク温度の加熱速度依存性によって活性化エネルギーを求める方法であるからであ

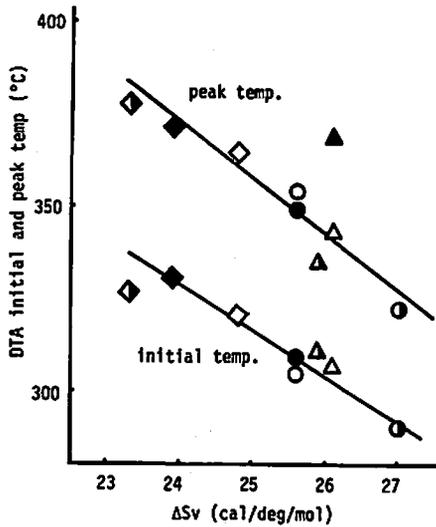


Fig. 4 The correlation between decomposition temperatures and entropies of vaporization

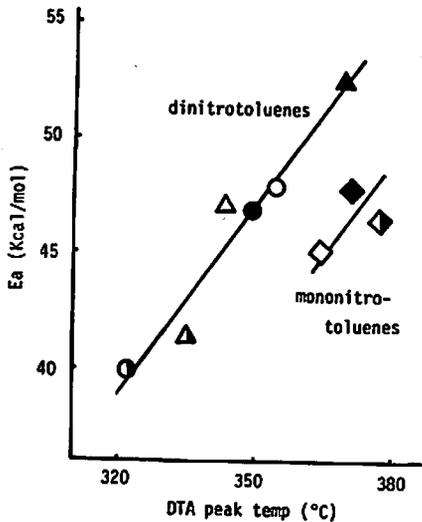


Fig. 5 The correlation between decomposition temperatures and activation energies

らう。

3-3 発火待ち試験の結果

発火下限温度を正確に測定することは困難であるから、待ち時間と温度との関係から、4秒待ち時間に相当する温度を求め、さらに待ち時間の温度依存性から発火に要する見掛けの活性化エネルギーを算出して、Table 4に示した。いずれの試料についても、4秒待ち時間に相当する温度は発火下限温度に近いので、以下この温度を発火温度と称する。

Table 4 Ignition test of MNT and DNT

Sample	Ignition(4sec) temp. (°C)	Ea(kcal/mol)
o-NT	405	21.9
m-NT	446	30.3
p-NT	461	34.3
2,3-DNT	436	23.3
2,4-DNT	407	22.2
2,5-DNT	449	22.1
2,6-DNT	443	26.9
3,4-DNT	458	25.9
3,5-DNT	480	24.2

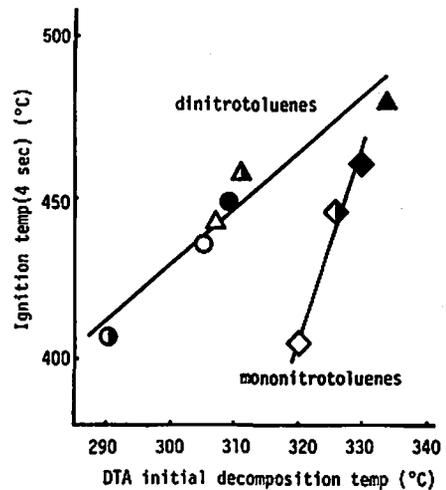


Fig. 6 The correlation between decomposition temperatures and ignition temperatures

高圧 DTA におけるニトロ化合物の発熱分解ピークは他の化学変化や物理変化におけるよりも著しくするどく、試料容器がホルダーから脱落するほどで、加圧下の発熱分解反応は発火に到るほどの反応であると予想される。

したがって、DTA 発熱ピーク温度と発火温度との相関性を検討したが、両者に相関性はなく、むしろ試料が徐々に分解を始める温度、即ち発熱開始温度と良い相関性が得られた。(Fig. 6)

凝縮相における試料の熱分解と、気相における発火反応は、これらの活性化エネルギーが異なることから、別々の機構を考えなければならない。しかし、本実験の結果から、発火温度は試料の熱安定性と相関性があり、気相において発火に到る反応も可燃性ガスへの着火に要する温度が与えられれば少量の試料の分解、即ち、分解初期に発火に到る条件に達することが

予想される。

活性化エネルギーについては、蒸発に関するデータや DTA 分解温度等との相関性は認められなかった。発火の律速段階は、試料の蒸気圧や分解温度などの因子が関係するばかりでなく、分解ガスの組成や濃度等の複雑な影響を受けるためだと考えられる。

3-4 常圧下における試料の分解率

試料を常圧下で加熱し、加熱部における重量減少率と全体としての試料の分解率とを Fig.7 に示した。加熱部の重量減少は、試料の分解による生成ガスの系外への拡散による部分と、未反応のまま蒸発する量が含まれる。蒸発した試料は冷却部に集められて分析されるから、蒸発量は分解率の計算に含まれない。

試料の蒸発率は、用いる試料容器の断面積や、加熱速度、加熱に供する試料量によっても異なるが、本実験に用いた装置で反応性を比較する。

2,5-DNT, 2,6-DNT および 3,5-DNT は分解温度が高く、沸点は分解開始温度よりも低いので、この条件下ではほとんど分解しないで気化する。

2,3-DNT の沸点は分解開始温度よりも高いが、開始温度とピーク温度との差が大きく、分解が緩慢であるため約 10% の分解にとどまる。

2,4-DNT は、沸点は比較的低い分解温度が最も低いので、約 40% が分解する。

3,4-DNT は、このグループ中で特異的に沸点が高

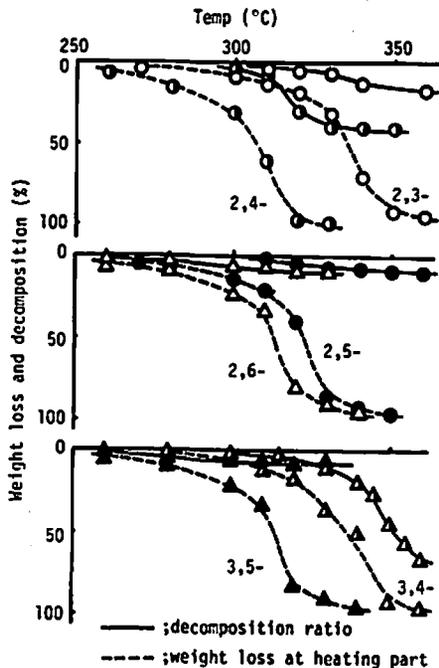


Fig. 7 Variation of weight loss and of decomposition ratio with temperature

く、分解ピーク温度も 2,4-DNT について低く、ピーク温度と沸点がほとんど同じ温度を示し、約 70% が分解する。

以上のように、揮発性と分解温度の両因子を考慮しても、ニトロ基が 4 位にある異性体の熱反応性が大きい。

なお 3 種の MNT は分解開始温度と沸点との差は大きく、常圧下では安定で、全部気化する。

3-5 二酸化窒素発生量の比較

NO_2 ガスの発生は極く微量で検出することが可能であり、火薬類、特に硝酸エステル類の熱安定性試験¹⁰⁾においても、この微量の NO_2 ガスをヨウ化カリデンブロン紙で検出する方法がとられている。

芳香族ニトロ化合物の炭素窒素結合は硝酸エステルやニトラミンの炭素窒素結合窒素窒素結合にくらべて安定で、 NO_2 発生量は小さい。

現在までに検討したニトロ化合物の NO_2 発生温度はニトラミン結合を持つテトリル¹¹⁾を除けば、DTA 法で反応熱を検出する方法と同じ温度である¹²⁾。

MNT, DNT (Fig.8) についても、他のニトロ化合物と同様に、 NO_2 の発生は DTA の発熱ピーク温度と対応しているので、ここでは各異性体間の NO_2 発生量を比較する。

MNT の中で *o*-NT の NO_2 発生量は特異的に小さい。これは先に述べたオルト効果により、メチル基とニトロ基の分子内酸化還元反応が優先するためだと考えられる。

気相における電子衝撃による分解 (質量スペクト

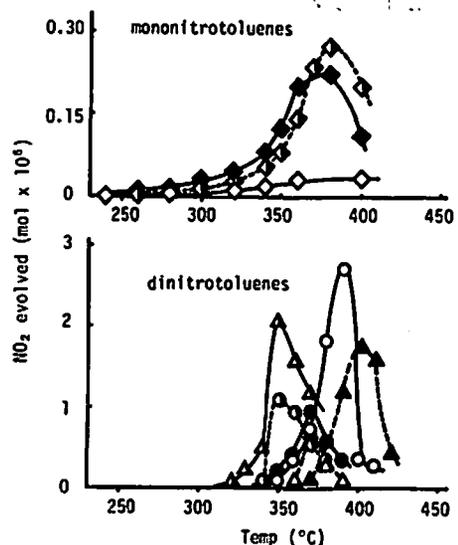
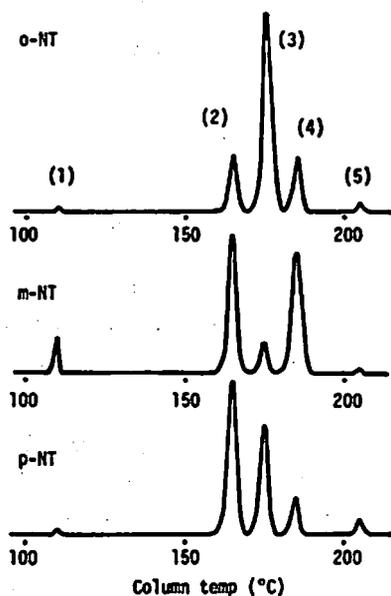


Fig. 8 Variation of NO_2 evolved with temperature



(1) Toluene, (2) Toluidines, (3) Aniline,
(4) Cresols, (5) Phenol

Fig. 9 Gas chromatograms of mononitrotoluenes heated

ル)で、*o*-NT の場合のみ、メチル基とニトロ基から水酸基が脱離したフラグメント $m/e=120(M^+-OH)$ が基準ピークとなる¹³⁾。熱分解においても、この反応と類似した反応であることが推察される。

その他の傾向として、2,3-DNT, 3,4-DNT に見られるように、ニトロ基が隣接している異性体の NO_2 発生量が大きいと云える。

3-6 分解生成物の定性分析

3種のMNTを封管中で加熱し、GC-MSで分析した結果をFig.9に示した。確認された生成物はトルエン、トルイジン、アニリン、クレゾール、フェノールである。

トルエンの生成は脱ニトロ基反応、トルイジンは分子間の酸化還元反応、アニリンは特に*o*-NTからの生成が大きいことから、分子内酸化還元反応にもとづくものと考えられる。

先に述べた質量スペクトルにおいてもアニリン¹³⁾やクレゾール¹⁴⁾の生成が認められる。以上のことから、ニトロトルエンの熱分解に際しても、これらと類似の反応が、分子内あるいは分子間のメチル基とニトロ基の間で進行して、アニリン誘導体、フェノール類が生成するのであろう。

4. 結論

以上の結果より次のような結論が得られる。

(1) 一般にMNTよりDNTの方が沸点は高く、蒸発熱も大きい。各異性体の間では、双極子モーメントの大きい方が沸点は高い。

(2) 分解温度はニトロ基が4位にある異性体が低く、また蒸発のエントロピー変化の大きい試料が低い。さらに、分解温度の低い試料は分解の活性化エネルギーも小さい。

(3) 発火温度は、各異性体間では、分解開始温度の低い異性体が低い。

(4) 沸点が低く、分解温度の高いMNT, 2,5-, 2,6-, 3,5-DNTは、常圧ではほとんど分解していない。

(5) メチル基とニトロ基が隣接している試料は NO_2 ガスの発生量が小さく、逆にニトロ基同志が隣接している異性体の NO_2 発生量は大きい。

(6) 熱分解の過程において、分子内あるいは分子間の酸化還元反応で、アニリン誘導体やフェノール誘導体が生成する。

文 献

- 1) J. Scott, R. Robinson, J. Chem. Soc., 844 (1922)
- 2) G. D. Parkes, A. C. Fathing, *ibid.*, 1275 (1948)
- 3) 原泰毅, 長田英世, 工火, 37, 233 (1976)
- 4) 原泰毅, 江田博, 長田英世, 工火, 36, 255 (1975)
- 5) 原泰毅, 長田英世, 工火, 35, 26 (1974)
- 6) 日本化学会編, 化学便覧基礎編I, 丸善 (1967) p. 916, p. 919
- 7) 小竹無二雄監修, 大有機化学別巻2, 有機化学定数便覧, 朝倉書店 (1963) p. 506
- 8) 原泰毅, 河野房夫, 長田英世, 工火, 38, 266 (1977)
- 9) H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, 29, 1702 (1957)
- 10) 工業火薬協会編, 工業火薬ハンドブック, 共立出版 (1973) p. 331
- 11) 原泰毅, 亀井貞男, 長田英世, 工火, 34, 253 (1973)
- 12) 例えば原泰毅, 江田博, 長田英世, 工火, 36, 250 (1975) および文献 (8)
- 13) S. Meyerson, I. Puskas, E. K. Fields, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 4974 (1966)
- 14) R. H. Shapiro, J. W. Serum, *Org. Mass Spectrom.*, 2, 533 (1969)

The thermal reactivities of nitro compounds. XI. comparison of the thermal reactivities between isomers of mono- and dinitrotoluenes

by Yasutake Hara, Hiroyuki Matsubara Hideyo Osada

The thermal reactivities of mono- and dinitrotoluenes were studied by thermal analyses and various spectrometries.

The heigh boiling isomers have large dipole moment. The changes in entropies of vaporization of these nitro derivatives at their normal boiling point are greater than usual value of 21 cal/deg/mol, and the molecules which have the greater entropy values decompose at a lower temperature.

In additions, some interesting conclutions are obtained about following correlation such as decomposition temperature-activation energy and ignition temperature-initial temperature of decomposition (DTA), and about the changes of molecular structure in the thermal decomposition.

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