

## ニトロ化合物の熱反応性 (第12報\*) 1, 3, 5-トリニトロベンゼンの熱分解およびその誘導体の熱反応性の比較

原 泰毅\*\*, 鳥飼 隆顕\*\*, 長田 英世\*\*

1, 3, 5-トリニトロベンゼン (TNB) の熱反応性を加圧 DTA 法, 発火待ち試験法等を用いた熱分析や, 分解速度の測定等を行ない検討した。

TNB を常圧下で加熱すると蒸発するが, 蒸発が抑制された系では激しく分解する。封管中で測定した分解の速度式は  $dx/dt=kx(1-x)$  で示され, 分解の活性化エネルギーは 36.6kcal/mol の値が得られた。

TNB の誘導体である1-置換-2, 4, 6-トリニトロベンゼン化合物の熱反応性を, 前報<sup>1)</sup>のニトロトルエン誘導体の場合と同様に, 分解温度と蒸発のエントロピー変化, 分解温度と活性化エネルギー, 発火温度と分解温度等の諸関係を検討して考察した。

### 1. 緒 言

1-置換-2, 4, 6-トリニトロベンゼン化合物の熱反応性として, 高圧示差熱分析法 (高圧 DTA) を用いた熱分解温度の測定および, 常法によって, 発火温度, 分解速度, NO<sub>2</sub> 発生速度等を測定して考察し, 一連の研究結果を報告して来た。

今回は, 同様な方法を用いて, 上記の化合物の置換基を持たない形である1, 3, 5-トリニトロベンゼン (以下 TNB) の熱反応性を検討し, さらに, すでに個別に報告して来た各1-置換-2, 4, 6-トリニトロベンゼンの熱反応性をまとめて比較した。

### 2. 実 験

TNB は TNT を酸化<sup>1)</sup>して得られるトリニトロ安息香酸の脱炭酸反応<sup>2)</sup>により合成した。

使用した DTA 装置は前報<sup>1)</sup>に記した装置で, DTA 法による分解開始温度も高圧 DTA 装置 (50 kg/cm<sup>2</sup> gauge) を用いて, 前報<sup>1)</sup>に述べた方法で求めた。

TNB の分解速度の測定は, 常圧下では TNB が蒸発してしまうので, 封管中での分解速度を測定した。即ち, 内径 4mm, 長さ 30mm のガラス管に約 6mg の試料を精秤して封じ, 所定の温度で所定時間加熱した後冷却し, 内容物を 100ml のエタノールに溶解する。この溶液 10ml を純水で 100ml に希しや

くした溶液中に残存する TNB を分光光度法 ( $\lambda_{\max}$  = 227.5nm で定量した。

NO<sub>2</sub> ガスの発生速度も常法<sup>1)</sup>によって測定した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1. TNB の熱分析

Fig. 1 に密閉型試料容器を用いて, 常圧下で測定した DTA および TG 曲線, DTA 曲線の圧力による変化, 試料をガラス封管中で加熱したときに発生する NO<sub>2</sub> ガス量を分析した結果を示した。

TNB は 122°C で融解<sup>3)</sup>, 沸点は 353°C<sup>4)</sup> であるから, 常圧下における DTA 曲線には, それぞれの吸熱ピークが認められる。試料の蒸発は沸点より低い温度でもおこるために, TG の重量減少の開始は約 260°C となっている。この温度は加熱速度や試料容器の形状によって異なるものであるから一定ではないが, 先に報告した蒸気圧と温度との関係式<sup>5)</sup>から, TNB の 260°C における蒸気圧を求めると約 70mm Hg となる。

加圧下では蒸発が抑制され, 分解による発熱ピークが認められる。先に述べたような便宜上の分解開始温度<sup>6)</sup>は 379°C であり, 先の関係式から, TNB の沸点をこの温度まで上げるのに必要な圧力は約 0.7kg/cm<sup>2</sup> (gauge 圧) であるから, この圧力以上で分解の発熱ピークが認められることになる。圧力を高くするのにしたがって, 分解温度より低い温度での蒸発量が小さくなり, 発熱ピークは大きく, するどくなる。ピーク温度は圧力にはほとんど依存せず, 407°C であ

昭和53年5月24日受理

\*第11報, 工火, 38, 338 (1977)

\*\*九州工科大学環境工学科 〒804 北九州市戸畑区仙水町1-1

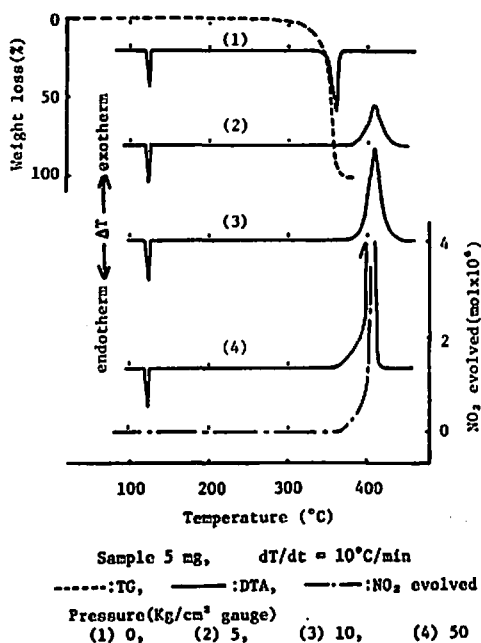


Fig. 1 Thermal analyses of 1,3,5-trinitrobenzene

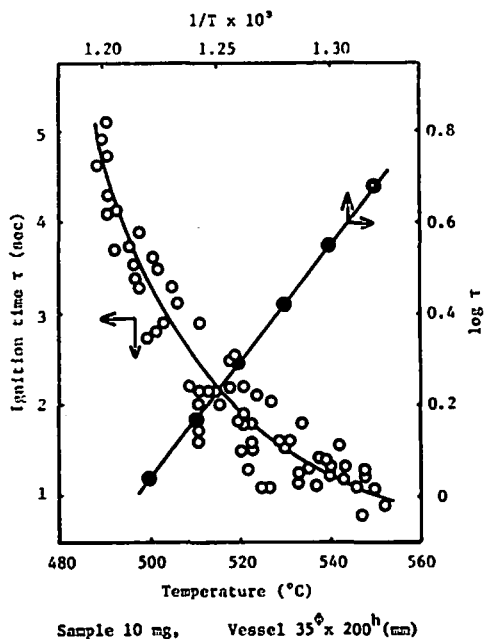


Fig. 2 Ignition test of 1,3,5-trinitrobenzene

る。

TNB の分解は DTA の発熱ピークと同様な温度からの NO<sub>2</sub> ガスの発生をともない、上記のように蒸発が抑制された系では著しく激しいものである。例えば加熱速度 10°C/min, 圧力 50kg/cm<sup>2</sup> gauge, 5mg

の TNB を用いた場合に、試料の温度と標準物質とのピーク時における温度差は 50°C をこえるほどのものである。

Fig. 2 に発火待ち試験の結果を示した。発火下限温度は 492°C で、発火に要する見掛けの活性化エネルギーは 29.6kcal/mol となった。

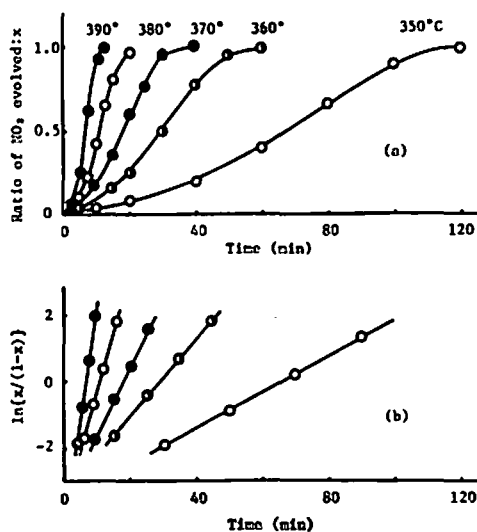
### 3.2 TNB の分解速度および二酸化窒素の発生速度の測定

TNB は常圧下では、分解しないで蒸発してしまうので、ガラス封管中で加熱して、分解速度を測定した結果を Fig. 3 (a) に示した。また同様に加熱して発生する NO<sub>2</sub> ガスを定量し、その発生速度曲線を Fig. 4 (a) に示した。

速度式は共に  $dx/dt=kx(1-x)$  で示される。ここで  $x$  は TNB の分解率および NO<sub>2</sub> 発生率を表わす。上式の積分形  $\ln\{x/(1-x)\}$  と時間  $t$  との関係は、それぞれの図の(b)に示したように、 $x$  の値が約 0.1~0.9 の範囲で良い直線性を示している。

同図の直線の傾きから、各温度における速度定数  $k$  を求め、その Arrhenius プロットを Fig. 5 に示した。その結果、分解の活性化エネルギーは 36.6kcal/mol および NO<sub>2</sub> 発生速度に対しては 50.2kcal/mol の値が得られた。

両速度から求めた活性化エネルギーの値および DTA 法 (Kissinger 法<sup>7)</sup>) で求めた値 61.8kcal/mol (Table 1) との相違が著しい。過去に検討した試料については DTA 法で求めた活性化エネルギー



(a) Ratio of NO<sub>2</sub> evolved - Time curves  
 (b) Plots of  $\ln\{x/(1-x)\}$  against time

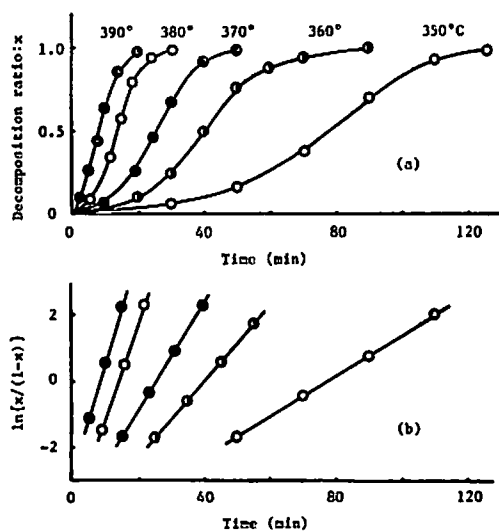
Fig. 3 Decomposition of 1,3,5-trinitrobenzene at various temperatures

Table 1 The thermal reactivities of 1-R-2,4,6-trinitrobenzenes

Sample	Initial* temp. (°C)	Peak* temp. (°C)	Ea** (kcal/mol)	Ignition temp. (°C)
-H	379	407	61.8	492
-CH <sub>3</sub>	281	310	34.8	430
-N $\begin{cases} \text{CH}_3 \text{ (1st)} \\ \text{NO}_2 \text{ (2nd)} \end{cases}$	171	197	41.2	290
-OCH <sub>3</sub>	247	279	28.9	433
-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	248	278	32.8	438
(1st)	228	262	29.5	
-OH (2nd)	258	307	42.3	344
-Cl	340	376	59.6	469
-NH <sub>2</sub>	331	364	46.9	485

DTA; Sample 5mg (sealed holder), Pressure 50kg/cm<sup>2</sup> gauge(He), \*dT/dt=10°C/min,

\*\*Kissinger's method



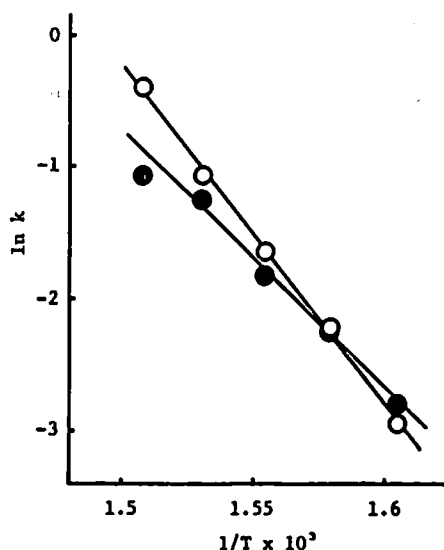
(a) Ratio of TNB decomposed - Time curves  
(b) Plots of  $\ln x/(1-x)$  against time

Fig. 4 NO<sub>2</sub> evolution from 1,3,5-trinitrobenzene

と定温法で求めた値とはほぼ一致<sup>2)</sup>しているが、本報で求めた定温法による前2者の値は、試料を封管中で加熱して測定したものであるから、気相における分解や、発生した NO<sub>2</sub> との反応等を考慮に入れなければならない。

### 3.3 1-置換-2,4,6-トリニトロベンゼン誘導体の熱反応性の比較

1,3,5-トリニトロベンゼンの誘導体である1-置換-2,4,6-トリニトロベンゼンの熱反応性については、個別に種々検討して報告して来た。今回は、これらの



● : Decomposition, ○ : NO<sub>2</sub> evolution

Fig. 5 Arrhenius plots of decomposition and NO<sub>2</sub> evolution

誘導体間の熱反応性を、前報<sup>3)</sup>で行なったニトロトルエン誘導体の場合と同様なパラメーターを用いて比較検討した。

DTA 法で求めた分解開始温度、発熱ピーク温度および Kissinger 法<sup>7)</sup>で求めた活性化エネルギーと、発火待ち試験法で求めた発火温度を Table 1 にまとめた。

分解温度は置換基のない TNB が一番高い。これらの誘導体間においても、ニトロトルエン誘導体の場合と同様に、蒸発のエントロピー変化(データは文

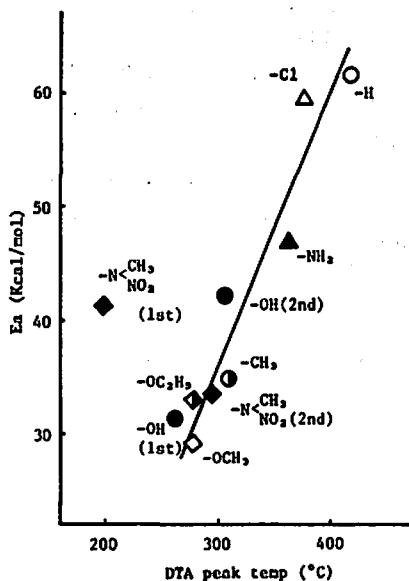


Fig. 6 The correlation between decomposition temperatures and activation energies

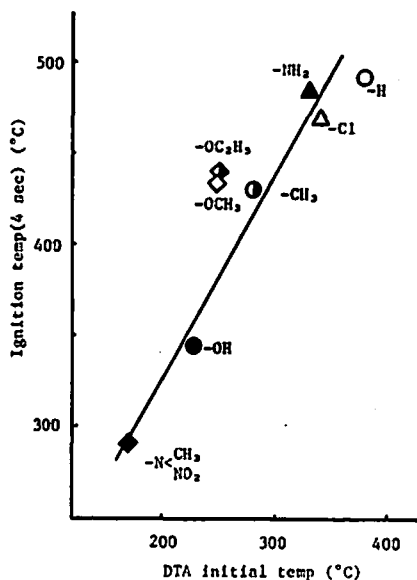


Fig. 7 The correlation between decomposition temperatures and ignition temperatures

献 6) の大きな試料の方が分解開始温度は低い (相関性を示した図は先の解説<sup>9)</sup>に記載したので省略)。

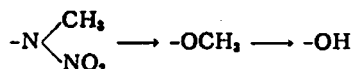
蒸発のエントロピー変化の大きさは、液相における分子間の相互作用の大きさを示す尺度と見ることが出来るので、これらのニトロ化合物の分解反応の開始は、液相における分子間反応が重要であり、1位に置

換基を持つ化合物は、TNB よりこの相互作用が大きく、分解が低温で生起する。

次に Kissinger 法で求めた熱分解の活性化エネルギーと DTA 曲線のピーク温度との相関性を Fig. 6 に示した。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が、横軸のピーク温度は加熱速度 10°C/min で測定した際の値を用いた。

テトリルの DTA 曲線<sup>9)</sup>は発熱ピークが2~3段にわかれる。Fig. 6 の相関性はテトリルの第1段ピークを除けば非常によく、分解温度の低い試料は分解の活性化エネルギーが小さい。

テトリルの低温領域 (200°C) の分解は、試料の芳香環がこわれるような完全な分解ではなく、次式のような置換基の変化<sup>10)</sup>にもとづく発熱反応であるから、他の試料と異なり、Fig. 6 の直線上からずれたのであろう。



分解過程における置換基の変化は、上式の後段のように、2,4,6-トリニトロアニソール<sup>11)</sup>にも見られるが、この場合は置換基の変化による発熱ピークと分解ピークの温度領域が接近して区別がつけ難い。また2,4,6-トリニトロフェネトールの反応性はアニソール誘導体と類似している<sup>9)</sup>ので、同様な置換基の変化が予想される。

このような理由で、テトリルの第2段目のピークとアニソール、フェネトール誘導体の分解は、ピクリン酸を経るので、ピクリン酸の場合を含めて、Fig. 6 のグラフ上の一定範囲に集まっているものと推定される。

常圧下では蒸発してしまうニトロ化合物も、先に述べた TNB のように、蒸発を抑制された系では試料量が少量であるにもかかわらず、はげしい分解を示すので発火温度と分解温度との相関性が期待出来る。両者の相関性は Fig. 7 に示したように、分解温度および発火温度に 200°C も異なる 8 種の試料が良い相関性を示し、気相における発火反応も分解温度に依存していることがわかる。

#### 4. 結 論

TNB は常圧下で加熱しても安定で蒸発するが、蒸発が抑制された系では著しく激しい分解をおこす。

分解速度および NO<sub>2</sub> ガスの発生速度に対する速度式は  $dx/dt = kx(1-x)$  で示され、分解の活性化エネルギーは 36.6kcal/mol である。

TNB 誘導体の分解温度は蒸発のエントロピー変化

の大きい試料が低く、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。また、発火温度も分解温度に依存する。これらの傾向はいずれもニトロトルエン誘導体の場合に見られた傾向と同様である。

#### 文 献

- 1) H. T. Clarke, W. W. Hartman, "Org. Syn." Coll. vol. 1 (1941) p. 528
- 2) *ibid.*, p. 526
- 3) 原泰毅, 松原宏之, 長田英世, 工火, 38, 338 (1977)
- 4) 原泰毅, 河野房夫, 長田英世, 工火, 38, 266 (1977)
- 5) 日本化学会編, "化学便覧(基礎編, I)" 丸善 (1975) p. 243
- 6) 原泰毅, 長田英世, 工火, 37, 233 (1976)
- 7) H. E. Kissinger, Anal. Chem., 29, 1707 (1957)
- 8) 原泰毅, 長田英世, 工火, 39, 100 (1978)
- 9) 原泰毅, 江田博, 長田英世, 工火, 36, 255 (1975)
- 10) 原泰毅, 亀井貞男, 長田英世, 工火, 34, 253 (1973)
- 11) 原泰毅, 江田博, 長田英世, 工火, 36, 250 (1975)

---

## The Thermal Reactivities of Nitro Compounds (XII) The Decomposition of 1,3,5-trinitrobenzene and its Derivatives

by Yasutake Hara, Takaaki Torikai and Hideyo Osada

The thermal reactivities of 1,3,5-trinitrobenzene (TNB) were studied by thermal analyses. TNB vaporizes on heating under atmospheric pressure without decomposition, but decomposes with violence at elevated pressure.

The rate equation is  $dx/dt=kx(1-x)$  for the decomposition of TNB and  $\text{NO}_2$  evolution from TNB on heating in sealed glass tube, and activation energy of TNB decomposition is 36.6kcal/mol.

Some interesting results are obtained for the reactivities of 1-R-2,4,6-trinitrobenzenes, and these are similar to those for nitrotoluenes about decomposition temperature, activation energy and ignition temperature etc.

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