

## 置換ニトロベンゼン類の熱安定性に関する研究

佐々木達也\*, 阿久津好明\*, 新井 充\*, 田村昌三\*

密封セル示差走査熱量計 (SC-DSC) を用いて, 置換ニトロベンゼン類の熱分解において置換基とニトロ基との分子間相互作用が熱安定性におよぼす影響を調べた。また, 分子軌道計算により置換基とニトロ基との分子間の相互作用について検討した。その結果, メチル基, カルボキシ基, アミノ基, ヒドロキシ基等の水素を有する置換基はニトロ基との分子間相互作用によりニトロベンゼンの  $T_{DSC}$  を約 30~100°C 低下させる可能性があることが見出された。また, 分子軌道計算からこれらの置換基がニトロ基と共存する系では分子間相互作用によりニトロ基の N-O 結合距離が長くなり, この結合からの分解が促進される可能性が示された。

## 1. はじめに

エネルギー物質は, これまで火薬・爆薬等に用いられており, 近年エアバッグのガス発生剤に利用されるなどその役割は多様化してきている。そこで新たなエネルギー物質の開発・利用が望まれているが, エネルギー物質は潜在的エネルギー危険性を有しているため, 目的に応じた新規エネルギー物質を開発し, 安全に取り扱うためには, 事前にその威力と各種刺激に対する感度に関する知見を得ることが重要である<sup>1,2)</sup>。

新規エネルギー物質の分子設計を行う際に分子構造からその威力・感度の予測が可能になれば必要な特性を持った物質の選定が可能となる。さらに合成等にかかる開発プロセスを簡略化することができて非常に有用である。

エネルギー物質の分子構造からその威力を予測する手法としては CHETAH<sup>3)</sup>, REITP2<sup>4)</sup> といった危険性予測プログラムによる計算がある。これを使うことで生成熱のデータが存在する, あるいは推定できる物質に関しては爆発時の威力に関して一次予測ができるようになってきている。一方, 感度のうち本研究でとりあげる熱感度については, 細谷, 金子らが密封セル DTA を用いて熱分解を行っている。その結果一般に分子内で最も弱い結合の結合解離エネルギーと DTA の熱分解開始温度 ( $T_{DTA}$ ) との間に対応関係があることが示されている<sup>5)</sup>。

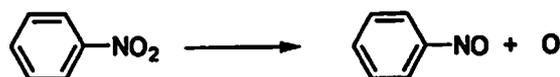
本研究でとりあげる置換ニトロベンゼン類は代表的

なエネルギー物質の1つであり, その熱分解についてこれまでに多くの研究がなされてきた。ニトロベンゼン単分子での熱分解初期過程としては Scheme 1 のような3つの機構が提案されている<sup>6)</sup>。(1)の C-N 結合開裂は分子軌道計算により求めた各結合の結合解離エネルギーのうち C-N 結合開裂エネルギーが最小であるという結果から支持されている<sup>7)</sup>。しかし, 阿久津らの報告<sup>8)</sup>のデータを利用して置換ニトロベンゼン類に絞っ

## (1) C-N bond cleavage



## (2) N-O bond cleavage



## (3) Nitro-Nitrate isomerization



Scheme 1 Mechanisms for thermal decomposition of nitrobenzene

1998年10月30日受理

\*東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻  
〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1

TEL 03-5841-7293

FAX 03-5841-7225

てC-N結合解離エネルギーと熱分解開始温度の関係を見ると両者の間に明確な相関は見られない。このことからC-N結合開裂が起こっているとは断定できない。(2)のN-O結合開裂は液相で熱分解実験を行うとNOが大量に検出され、NO<sub>2</sub>が少量しか検出されないことから支持されている<sup>9, 10)</sup>が、NOはNO<sub>2</sub>の分解によって生じるなど、反応連鎖中で生じることがある<sup>11)</sup>ため、生成物分析も決定的な証拠にはならない。

ニトロベンゼン単分子での熱分解機構については前述(1)~(3)のような機構が提唱されているが、その他に分子間相互作用に着目した研究がなされている。ベンゼン環やメチル基の水素原子が分解の際にニトロ基と相互作用を起こすことがESRスペクトルで検出されている<sup>12)</sup>。また、ニトロベンゼンとベンゼンまたはトルエンが共存する系での熱分解ではベンゼン環やメチル基からの水素供与によりニトロベンゼンが中間体としてAr-NO<sub>2</sub>Hのような形になり、そこから分解が始まるとした報告<sup>13)</sup>がある。これら様々な説があるため、未だにその熱分解機構の詳細は明確に決定されていない。

伊藤、岡本らは*p*-置換ニトロベンゼン類について密封セルDSCを用いて熱分解開始温度(*T*<sub>DSC</sub>)を調べた。そしてHammetのσ値と比較することで*T*<sub>DSC</sub>が電子供与性の置換基によって低下することを示した<sup>14)</sup>。このσ値による*T*<sub>DSC</sub>推定についてはおおよその傾向はつかめるもののニトロベンゼンに電子吸引性のカルボキシル基がつくと*T*<sub>DSC</sub>が低下するなど不十分な点もある。以上のことから置換ニトロベンゼン類の熱安定性にはC-N結合解離エネルギーや置換基のσ値以外の要因が関係しているものと考えられる。*p*-置換ニトロベンゼン類の*T*<sub>DSC</sub>をみると<sup>9)</sup>、ニトロベンゼンの*T*<sub>DSC</sub>に比べて、水素を持つ置換基(-CH<sub>3</sub>, -COOH, -OH, -NH<sub>2</sub>)を有するものは*T*<sub>DSC</sub>が低い。しかし水素を持たない置換基(-Cl)を有するものはニトロベンゼンとほぼ同様な*T*<sub>DSC</sub>を示す。このことと、<sup>12)</sup>での説を考慮すると置換ニトロベンゼン類の熱分解に際し水素を有する置換基はニトロ基に分子間で水素供与をして熱分解を促進する可能性が考えられる。

そこで、本研究では置換基が熱安定性に与える影響に関する知見を得るため、分子間相互作用モデルを用いて置換ニトロベンゼン類の*T*<sub>DSC</sub>測定を行った。また分子軌道計算によって分子構造に及ぼす置換基の影響について検討した。

## 2. 実験

ニトロベンゼン類として、熱安定性に及ぼす電子的効果および分子間相互作用の影響を調べるため、ニトロベンゼン、*p*-クロロニトロベンゼン、*p*-ニトロトルエン、*p*-ニトロ安息香酸、*p*-ニトロフェノール、*p*-ニ

トロアニリンを選択した。Fig. 1はメチル基とニトロ基間の分子間相互作用モデルの例である。*p*-ニトロトルエンの*T*<sub>DSC</sub>はニトロベンゼンに比べて低い。その原因としてメチル基がニトロ基と何らかの分子間相互作用を起こし、活性化エネルギーの低下が起こるためであると仮定する。するとニトロベンゼンにトルエンを混合して熱分解を行ったときにもニトロ基とメチル基の間に同様の分子間相互作用が起こることが期待される。分子間相互作用がニトロベンゼンの熱分解に必要な活性化エネルギーの低下を引き起こすならばこの混合系の*T*<sub>DSC</sub>はニトロベンゼンに比べて低下することが期待される。同様のモデルを他の置換基についても考え、上記の*p*-置換体にそれぞれ対応する、クロロベンゼン、トルエン、安息香酸、フェノール、アニリンを選択してニトロベンゼンに混合した試料を用いた。さらに、2成分系にすることによる効果を調べるためにベンゼンとニトロベンゼンの混合系についても実験を行った。

ニトロベンゼン、トルエン、フェノール、アニリン、安息香酸、クロロベンゼン、ベンゼン、*p*-ニトロアニリンについては和光純薬(株)製試薬特級を、*p*-ニトロトルエン、*p*-ニトロ安息香酸、*p*-ニトロフェノール、*p*-クロロニトロベンゼンについては東京化成工業(株)製試薬特級を用いた。

DSC測定はMETTLER社製の示差走査熱量計DSC20を用いて行った。試料セルは日本化薬(株)製のステンレス製密封セルを用いた。*p*-置換ニトロベンゼン類のDSC測定の試料量はすべて約1.2mgとした。混合系試料については、ニトロベンゼンにトルエン、アニリン、クロロベンゼン、ベンゼンなどの液体を混合する場合には、あらかじめモル比が1:1になるように試料を混合し、それから混合物約1.2mgを試料として用いた。また、固体の安息香酸、フェノールを混合する場合にはセル内に0.6mg程度の固体試料を計量しておき、それに対してモル比が1:1になるようにニトロベンゼンを加えて試料とした。フェノールの融点は42℃、安

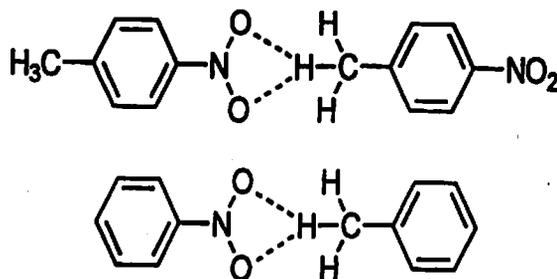


Fig. 1 Models for Molecular interaction between -NO<sub>2</sub> and -CH<sub>3</sub> groups in *p*-nitrotoluene

息香酸の融点は122℃であることから加熱の過程で融解してニトロベンゼンと混合溶液状態になるものと思われる。測定前後でDSCセル全体の重量を計量し、漏れがないことを確認した。DSC測定は昇温速度10℃/min, 測定温度範囲30~600℃で行った。測定後容器補正を行い,  $T_{DSC}$ を算出した。

さらに, 熱分解機構を調べるため, *p*-ニトロトルエン, *p*-ニトロアニリンについてDSCの発熱ピークの途中, 発熱終了直後のセルをそれぞれ液体窒素に浸して急冷して, 反応の進行を抑制することを試みた。そのセル底面に穴をあけ, アセトンを注入して残渣をアセトンに溶解し, ガスクロマトグラフ質量分析装置(島津製作所(株)製GC-17A, GC-MSQP5000型)によって熱分解生成物分析を行った。

### 3. 分子軌道計算

分子軌道計算は東京大学大型計算機センターのHITAC SR2201により「Gaussian94」<sup>14)</sup>プログラムパッケージを用いて行った。ニトロベンゼンとトルエン, アニリンおよびフェノールをそれぞれ隣接させたときの各原子間の結合距離をニトロベンゼン単独の場合と比較した。計算はベンゼン環の構造を固定して置換基のみ最適化を行った。本来このような水素結合を含む構造を計算するには高度な*ab initio*計算を行うことが望ましいが, 本研究で行う分子は大きく当計算機では計算を行うのに長い時間がかかる。そのため本研究では計算の精度と時間のバランスを考慮して半経験的分子軌道計算PM3法<sup>15)</sup>によって最適化を行うことで, 分子間相互作用が分子構造に与える影響を見ることを試みた。

### 4. 結果と考察

#### 4.1 $T_{DSC}$ 測定結果と考察

各混合系試料の $T_{DSC}$ を比較対象の*p*-置換体のものと併せてTable 1に示す。DSCカーブの例をFig. 2に示す。

Table 1よりメチル基, カルボキシル基, ヒドロキシル基, アミノ基のように置換基に水素を有する置換ベンゼン類とニトロベンゼンとの混合物の $T_{DSC}$ は, ニトロベンゼン単体の $T_{DSC}$ と比較して40~100℃低下したことがわかる。*p*-置換体の場合と比較すると, -OHと-NH<sub>2</sub>の場合に $T_{DSC}$ の低下の程度に逆転が見られる以外は類似した低下の傾向を示している。一方, クロロベンゼンやベンゼン等のように置換基に水素を有していない物質とニトロベンゼンとの混合物の $T_{DSC}$ は, ニトロベンゼン単体の $T_{DSC}$ とほとんど変わらなかった。このことから水素を有する置換基は分子間相互作用によりニトロベンゼンの熱分解を促進する作用があり, その作用は-CH<sub>3</sub>では小さく, -OHや-NH<sub>2</sub>では大きいことが推測される。これは, N-HやO-H間の分極率がC-H間の分極率より大きいため, 正に帯電した水素原子が

Table 1  $T_{DSC}$  of *p*-substituted nitrobenzenes and mixtures of monosubstituted benzene and nitrobenzene

p-substituent	$T_{DSC}$ (°C)	
	p-substituted nitrobenzene (A)	Mixtures of monosubstituted benzene and nitrobenzene (B)
-H	431	427
-Cl	429	433
-CH <sub>3</sub>	368	389
-COOH	358	354
-OH	300	350
-NH <sub>2</sub>	332	324

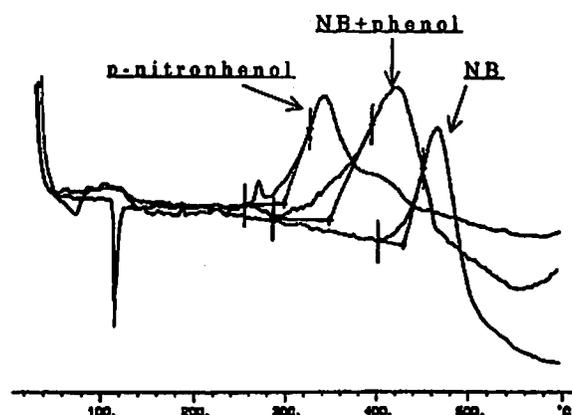
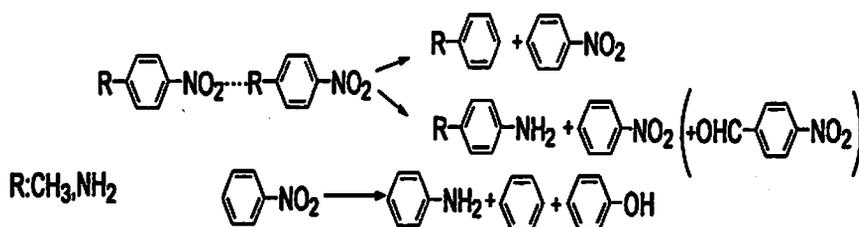


Fig. 2 DSC curves of nitrobenzene (NB), *p*-nitrophenol and nitrobenzene (NB) + phenol

ニトロ基とより強く相互作用するためと考えられる。

混合した物質の酸性の強さは安息香酸>フェノール>トルエン>アニリンの順であるが,  $T_{DSC}$ を低下させる効果はこの順序と相関がないため, 置換基の酸性, 塩基性と熱安定性は関係ないといえる。また, ベンゼン環にも水素があるため, その水素がニトロ基と分子間相互作用を起こす可能性がある。しかしニトロベンゼンは分子内にベンゼン環に結合した水素をもつため, ベンゼン環の水素とニトロ基との相互作用があるならニトロベンゼン単独の熱分解でもその影響は表れてははずである。従ってこの実験ではベンゼン環の水素が熱安定性に与える影響の有無は判定できない。混合系におけるベンゼン環の水素の影響はニトロベンゼン単独の場合と同様であるものとして, その効果に加えてさらにメチル基, アミノ基等の置換基があるときに



Scheme 2 Mechanisms for thermal decomposition of *p*-nitrotoluene or *p*-nitroaniline

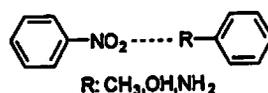
ニトロ基が受ける相互作用の影響を評価していることになる。また、ニトロベンゼンとベンゼンとの混合物の  $T_{DSC}$  はニトロベンゼン単体の  $T_{DSC}$  とほとんど変わらなかったことから二成分系にすることだけで  $T_{DSC}$  が低下する可能性は否定できるものと考えられる。トルエン、アニリン、安息香酸、フェノール、クロロベンゼンについてそれぞれ単独で DSC 測定を行ったところ、この温度範囲では熱分解による発熱ピークは見られなかった。このことからニトロベンゼンに混合した物質単独での熱分解がトリガーになってニトロベンゼンの熱分解が促進する可能性は極めて少ないと考えられる。

*p*-ニトロトルエンの熱分解生成物としては、分解途中においてニトロベンゼン、トルエン、アニリン、*p*-メチルアニリン、*p*-ニトロベンズアルデヒドが得られた。*p*-ニトロアニリンの熱分解生成物としてはニトロベンゼン、アニリン、*p*-ジアミノベンゼンが得られた。分解が進むにつれて、生成物中のニトロベンゼンの割合は減少し、アニリンの割合が増加した。以上のことから推定される分解機構を Scheme 2 に示す。分解機構としては以下の3つを考えている。

- (1) ニトロ基とアミノ基またはメチル基の協奏分解が起こり、ニトロベンゼンと、アニリンまたはトルエンが生成する機構
- (2) ニトロ基をアミノ基またはメチル基の水素が還元して、*p*-ジアミノベンゼンまたは*p*-アミノトルエンが生成すると共にニトロベンゼンが生成する機構。*p*-ニトロトルエンではメチル基の酸化によりニトロベンズアルデヒドが生じる過程もある。
- (3) (1), (2) で生じたニトロベンゼンが還元されてアニリンを生成する機構

アニリン *p*-メチルアニリン、*p*-ジアミノベンゼン、アニリンといった、ニトロ基のアミノ基への還元によって生成すると思われる物質が多く見られることは、置換ニトロベンゼンの熱分解においては C-N 結合の開裂が主反応でないことを示しているものと思われる。新井らの研究<sup>17)</sup>によると、アニリンはニトロベンゼンの分解で生じたニトロソベンゼンを経由して生成するといわれており、この実験で生じたアミノ化合物もそ

Table 2 PM3 calculation results for the mixtures of nitrobenzene and substituted benzenes



-R	C-N (Å)	N-O (Å)	O-H (Å)	ΔH (kJ/mol)
-CH <sub>3</sub>	1.497	1.215		
-CH <sub>3</sub>	1.496	1.217	2.973	1.52
-NH <sub>2</sub>	1.493	1.220	1.892	10.98
-OH	1.489	1.222	1.841	10.24

の経路で生成したものと思われる。この実験ではニトロソベンゼン類は検出されなかったが、ニトロソ化合物は不安定なため熱分解を止めてからガスクロマトグラフに導入する間に分解してしまったのではないかと考えられる。

#### 4.2 分子軌道計算による水素結合の評価

結果を Table 2 および Fig. 3 に示す。

トルエン、アニリン、フェノールが隣接したこれら3つの系での水素結合距離 (O-H 結合距離) を見るとフェノール-ニトロベンゼン系 < アニリン-ニトロベンゼン系 < トルエン-ニトロベンゼン系の順序である。この距離が短いほど水素結合が強いことを示している。Table 2 中の ΔH は 2 量体の生成熱と分子 2 個分の生成熱の和との差である。これは分子間相互作用による安定化エネルギーであり、この値が大きいほど水素結合が強いことを示す。これは O-H 結合距離と対応する傾向が見られ、O-H 結合距離が約 1.8 Å と短いアニリンまたはフェノール-ニトロベンゼン系では ΔH ≒ 10 kJ とほとんど同じ値を示した。それに対し O-H 結合距離が約 3.0 Å と長いトルエン-ニトロベンゼン系で ΔH ≒ 15 kJ と小さい値を示した。このことからメチル基に比べてアミノ基やヒドロキシル基はニトロ基とより強く相互作用することがわかった。C-N 結合距離はニトロベンゼン単独の場合に比べて小さくなっており、C-N 結合は強くなっていることが示唆される。その値は水素結合距離の強さに影響を受けており、O-H 結合距離

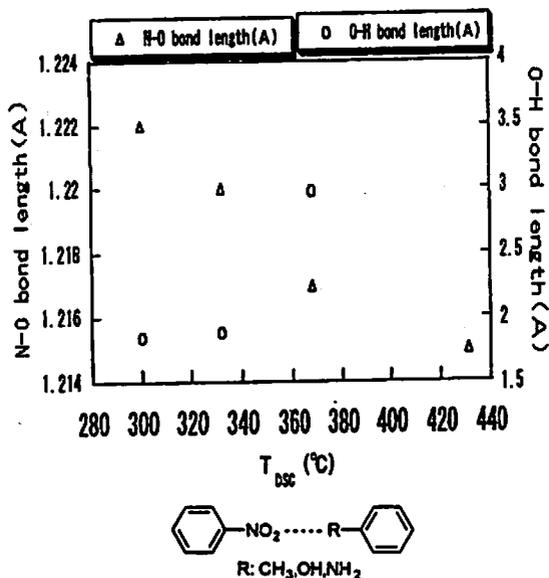


Fig. 3 Relationship between N-O and O-H bond length and  $T_{DSC}$  for the mixtures of nitrobenzene and *p*-substituted benzene

2.973 Åと水素結合がきわめて弱いトルエン-ニトロベンゼン系ではニトロベンゼン単独のC-N結合距離と0.001 Åしか変化しないのに対しO-H結合距離が1.892, 1.841 Åと小さく水素結合が強いアニリン, フェノール混合系ではC-N結合距離に大きな変化が見られた。

C-N結合距離とは逆に, 水素結合があるときにはN-O結合距離がニトロベンゼン単独の場合に比べて長くなっており, その程度はフェノール-ニトロベンゼン系>アニリン-ニトロベンゼン系>トルエン-ニトロベンゼン系>ニトロベンゼン単独の順であった。この順序は水素結合の強さと逆の傾向を示している。そしてこの傾向は*p*-置換体の $T_{DSC}$ の低い順に対応している。このことは分子間相互作用はニトロ基のN-O結合を弱める傾向があり, N-O開裂を支持する方向に働くことを示している。

#### 5. まとめ

置換ニトロベンゼン類の熱安定性におよぼす分子間相互作用, 特に水素を持つ置換基の効果を明らかにするため, 置換基に水素を含有する置換ベンゼン類および置換基に水素を含有しない置換ベンゼン類をニトロベンゼンに混合したものの $T_{DSC}$ を測定した。その結果, 置換基に水素を含有する置換ベンゼン類を混合した場合にのみ, 混合物の $T_{DSC}$ はニトロベンゼンの $T_{DSC}$ に比べて約30~100°Cの低下が見られ, 水素を含有する置換基からのニトロベンゼンへの水素供与により熱分解が促進される可能性が示唆された。このことから置換ニトロベンゼン類においても分子間の水素供与に

よって熱分解が促進される可能性があると考えられる。分子軌道計算により, 分子構造におよぼす分子間の水素結合の影響を検討した。 $T_{DSC}$ を低下させる効果があった*p*-置換ニトロベンゼン類ではメチル基, アミノ基, ヒドロキシル基がニトロ基と隣接する際にはニトロベンゼンのC-N結合距離がニトロベンゼン単独の場合より短くなることが確認された。またニトロ基のN-O結合距離がニトロベンゼン単独のときより長くなることが確認された。このN-O結合距離と*p*-置換ニトロベンゼンの $T_{DSC}$ には良好な対応関係が得られた。このことから水素を有する置換基とニトロ基が共存する系では水素結合により熱分解が促進される可能性があることが計算によっても示された。以上のことから, メチル基, カルボキシル基, アミノ基, ヒドロキシル基は分子間相互作用によってニトロベンゼン類の熱分解開始温度を低下させる作用があることがわかった。

#### 文 献

- 1) 吉田忠雄編著, 「化学薬品の安全」, 大成出版社 (1982)
- 2) 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)
- 3) W.H.Seaton, E.Freedman and D.N.Treweek, "CHETAH—the ASTM Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation Program", ASTM D51 (1974)
- 4) 大内博史, 宇田川玲子, 吉田忠雄, 「混合危険予測のための改良プログラムREITP2とその応用」, 安全工学, 22, 12, (1983)
- 5) 細谷文夫, 金子良明, 吉沢二千六, 田村昌三, 森崎繁, 板橋国夫, 吉田忠雄, 工業火薬, 49, 322 (1988)
- 6) T.B.Brill and K.J.James, Chem.Rev., 93, 2667 (1993)
- 7) 神津 直, 阿久津好明, 新井 充, 田村昌三, 火薬学会誌, 56, 177 (1995)
- 8) 阿久津好明, 田村昌三, 火薬学会秋季発表講演会要旨, 21 (1996)
- 9) 大野芳生, 河野通裕, 川口周平, 阿久津好明, 新井 充, 田村昌三, 火薬学会誌, 58, 275 (1997)
- 10) C.W.Hand, J.Org.Chem., 42, 841 (1977)
- 11) Carl F.Melius "Chemistry and Physics of Energetic Materials", P51 (1990), Kluwer Academic Publishers.
- 12) Ted M McKinney, Lesile F.Warren, Ira B.Goldberg, and Jon T.Swanson, J.Phys.Chem., 90, 1008 (1986)
- 13) Leanna M Minier, Kay R Brower, and Jimmie C

- Oxley, J Org.Chem., 56, 3306, (1991)
- 14) 伊藤 葵, 岡本圭史, 阿久津好明, 田村昌三, 吉田忠雄, 安藤隆之, 森崎 繁, 工業火薬, 51, 76 (1990)
- 15) Gaussian94, (Revision A.1), M.J.Frisch, G.W.Trucks, H.B.Schlegel, P.M.W.Gill, B.G.Jhonson, M.A.Robb, J.R.Cheeseman, T.A.Keith, G.A.Petersson, J.A.Montgomery, K.Raghavachari, M.A.Al-Laham, V.G.Zakrzewski, J.V.Ortiz, J.B.Foresman, J.Cioslowski, B.B.Stefanov, A.Nanayakkara, M.Challacombe, C.Y.Peng, P.Y.Ayala, W.Chen, M.W.Wong, J.L.Andres, E.S.Replogle, R.Gomperts, R.L.Martin, D.J.Fox, J.S.Binkley, D.J.Defrees, J.Baker, J.P.Stewart, M.Head-Gordon, C.Gonzalez, and J.A.Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1995)
- 16) J.J.P.Stewart, J.Comp.Chem., 10, (2), 209-220 (1989)
- 17) 新井 充, 車 任浩, 伊藤 葵, 阿久津好明, 田村昌三, 安藤隆之, 森崎 繁, 工業火薬, 54, 172 (1993)

---

### A study on the thermal stability of nitrobenzene derivatives

Tatsuya SASAKI\*, Yoshiaki AKUTSU\*, Mitsuru ARAI\*  
and Masamitsu TAMURA\*

In order to clarify the thermal decomposition behavior of nitrobenzene derivatives, the influences of interaction between nitro group and other substituents on thermal decomposition of nitrobenzene derivatives have been studied using sealed cell DSC and PM3 MO calculations.

As a result, the mixtures of nitrobenzene and mono substituted benzenes having substituents containing hydrogen such as  $-CH_3$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$ , and  $-OH$  showed 30-100°C lower  $T_{DSC}$  values than nitrobenzene. Mono-substituted nitrobenzene having substituents containing hydrogen also showed lower  $T_{DSC}$  values.

On the other hand, PM3 MO calculations of hydrogen-bonded complexes of nitrobenzene and mono substituted benzene show that the hydrogen bonding of a nitro group and hydrogen of substituents may make the N-O bond length longer to induce the thermal decomposition.

From these results, it can be said that the thermal decomposition of nitrobenzene derivatives would be unstabilized by the hydrogen bonding of a nitro group and a substituent containing hydrogen.

(\*Department of Chemical System Engineering School of Engineering, The University of Tokyo 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, JAPAN)