



## 芳香族ニトロ化合物の熱分解挙動

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\*\*

芳香族ニトロ化合物の熱分解機構に関する知見を得るための試みとして、置換基および異なる数のニトロ基を有する芳香族ニトロ化合物の熱分解挙動を密封セルDSCおよびARCにより調べた。

その結果、*p*-置換ニトロベンゼンのDSCによる熱分解開始温度( $T_{DSC}$ )およびARCによる自己発熱分解開始温度( $T_{ARC}$ )は電子供与性の置換基により低下する傾向を示すことから、*p*-置換ニトロベンゼンの熱分解はC-NO<sub>2</sub>の結合開裂により開始し、その場合、カルボニウムイオン性の遷移状態を経て進行することが示唆される。

また、異なる数のニトロ基を有するニトロベンゼンおよびニトロトルエンはニトロ基の数が増すと、それに比例してDSCによる分解熱( $Q_{DSC}$ )が増大することから、分解熱にはC-NO<sub>2</sub>の結合開裂が主として関与するものと思われる。

芳香族ニトロ化合物のみならず多くのエネルギー物質について、 $T_{DSC}$ と $T_{ARC}$ との間には直線関係があり、 $T_{DSC}$ から断熱下での $T_{ARC}$ を推定することができる。しかし、 $T_{DSC}$ は $T_{ARC}$ より高く、断熱下では、 $T_{DSC}$ より低い温度で熱分解が開始するといえる。

### 1. はじめに

エネルギー物質は、外部から熱エネルギー、機械的エネルギーや衝撃・起爆エネルギーが与えられると、条件によっては分解・発火・爆発を起こし、大きなエネルギーを発生する。したがって、エネルギー物質を有効に利用し、また、安全に取り扱うためには、その特性を明らかにしておくことが重要であり、各種エネルギーに対するその感度と威力に関する知見を得る必要がある<sup>1)2)</sup>。

そこで、本研究においては、外部エネルギーとして熱エネルギーをとりあげ、それが代表的なエネルギー物質の一つである置換基を有する芳香族ニトロ化合物に与えられた場合の熱分解挙動を調べることにより、熱分解機構に関する知見を得るとともに、化学構造と感度および威力との関連について考察しようとした。熱分解機構の解明および化学構造と感度および威力との関係の把握は、熱化学計算を用いてエネルギー物質

を分子設計したり、それらの危険性予測を行う上でも有用である。

芳香族ニトロ化合物の熱分解については、これまで多くの研究が行われてきた。長田、原らは一連の芳香族ニトロ化合物について常圧下および加圧下での示差熱分析(DTA)や熱重量分解(TG)を用いて熱分解挙動を速度論的に調べるとともに、熱分解生成物の分析から熱分解機構に関する検討を行っている<sup>3-12)</sup>。吉田らは示差走査熱量計(DSC)および密封セルDSCを用いた熱分解解析法を紹介するとともに<sup>13-14)</sup>、それを芳香族ニトロ化合物を含む火薬類の熱分解に適用した結果を報告している<sup>15-16)</sup>。森崎、安藤らは芳香族ニトロ化合物を含む多くの反応性化学物質について、加圧DSCを用いて熱分解挙動を調べた結果をデータベースにまとめている<sup>17)</sup>。また、最近、細谷、吉田らは密封セルDTAを用いて芳香族ニトロ化合物の熱分解について調べ、ニトロ化合物に限らず一般にもっとも弱い結合の結合解離エネルギーとDTAの分解開始温度( $T_{DSC}$ )との間に対応関係があることを示した<sup>18)</sup>。

本研究では、置換基を有するニトロベンゼン類および異なる数のニトロ基を含有するベンゼン類およびトルエン類について、DSCによる熱分解挙動を調べ、熱分解開始温度( $T_{DSC}$ )および発熱量( $Q_{DSC}$ )におよ

平成元年6月20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  
TEL 03-812-2111 内線7383
- \*\*労働省産業安全研究所化学研究部  
〒180-04 東京都清瀬市梅園 1-4-6  
TEL 0424-91-4512

Table 1 Thermal decomposition properties of aromatic nitrocompounds by DSC and ARC.

Aromatic nitrocompounds	DSC			ARC	
	$T_{DSC}$ (°C)	$Q_{DSC}$ (cal/g)	$T_{ARC}$ (°C)	Maximum self-heat rate (°C/min) (Temp. °C)	Maximum rate of pressure rise (psi/min) (Temp. °C)
p-Nitroaniline*	343	472	251.5	1.1 (295)	$0.04 \times 10^2$ (287)
p-Nitrophenol	301	517	231.2	87.0 (285)	93 (277)
o-Nitrotoluene	354	542	284.0	560.5 (370)	920 (342)
m-Nitrotoluene	368	543	281.5	477.0 (380)	890 (348)
p-Nitrotoluene	368	543	276.2	557.3 (373)	820 (331)
o-Nitrobenzoic acid	300	485	236.0	124.0 (313)	123 (306)
p-Nitrobenzoic acid	353	467	281.4	324.0 (377)	530 (353)
m-Dinitrobenzene	410	883	321.4	>59.0 (388)	1390 (389)
p-Dinitrobenzene	401	888	321.0	>83.0 (447)	1020 (413)
p-Nitro-chlorobenzene	427	455	347.2	>80.0 (391)	>132 (407)

\*Sample for p-nitroaniline : 0.4 g

ばす置換基およびニトロ基の効果を検討した。また、加速速度熱量計 (ARC) を用いて断熱下での熱分解挙動を調べ、断熱下での自己発熱分解開始温度 ( $T_{ARC}$ ) と  $T_{DSC}$  との関係についても検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

実験用試料は東京化成工業製の試薬特級品および試薬一級品をメノウ乳鉢で粉末状に粉碎して用いた。

### 2.2 DSC

DSC 装置としてはデュボン製熱流束型 DSC 910 型 (加圧式) および 徳島津製作所製熱流束型 DSC 41 型

(密封式) を用い、理学電機製液体用アルミニウム製サンプルパンおよびセイコー電子工業製密封セル P/N 560-006 にそれぞれ 1-3 mg の試料を入れ、昇温速度 10 °C/min で加熱することにより熱分解挙動を調べた。

その場合、 $T_{DSC}$  は発熱ピークの最大温度上昇速度における接線と基線との交点から、また、 $Q_{DSC}$  は標準物質との比較から常法により求めた。

### 2.3 ARC

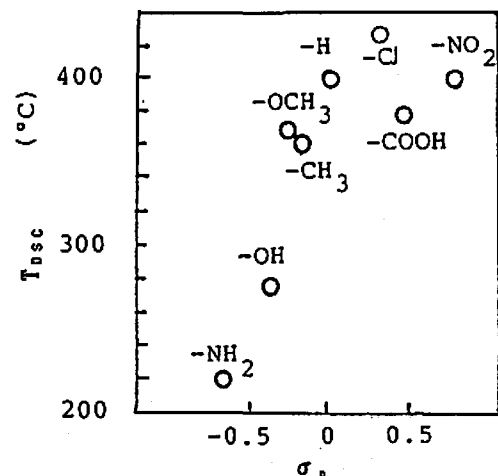


Fig. 1 Plots of  $T_{DSC}$  against  $\sigma_p$  for thermal decomposition of p-substituted nitrobenzene derivatives.

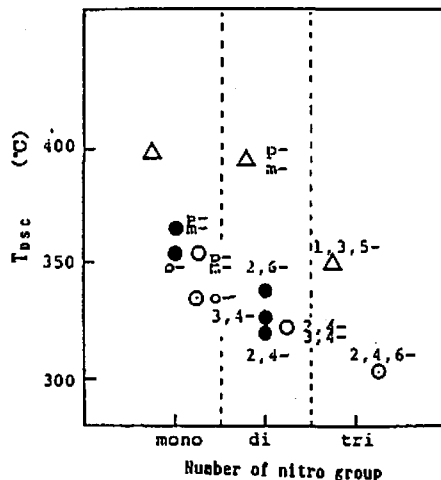


Fig. 2 Plots of  $T_{DSC}$  against number of nitro group for thermal decomposition of nitrobenzenes and nitrotoluenes.

○ ; Pressure DSC, nitrotoluenes  
● ; Sealed cell DSC, nitrotoluenes  
△ ; Pressure DSC, nitrobenzenes

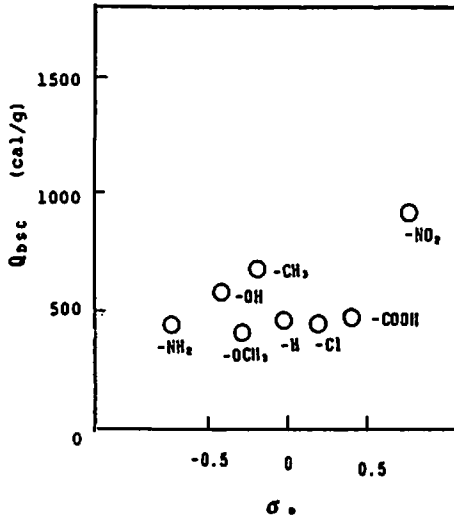


Fig. 3 Plots of  $Q_{DSC}$  against  $\sigma_p$  for thermal decomposition of p-substituted nitrobenzene derivatives.

Columbia Scientific Industries 調製の ARC 装置を用い、ハステロイ C 製試容器 (約 9 ml, 耐圧約 40 MPa) に約 1 g の試料を入れ、1 atm のアルゴン雰囲気下で、芳香族ニトロ化合物の断熱下での熱分解挙動を調べた。ARC 分析は初期設定温度を 50℃、待ち時間を 10 分、探索時間を 10 分、発熱検出感度を 0.02 °C/min とし、また、発熱が検出されないときの段階

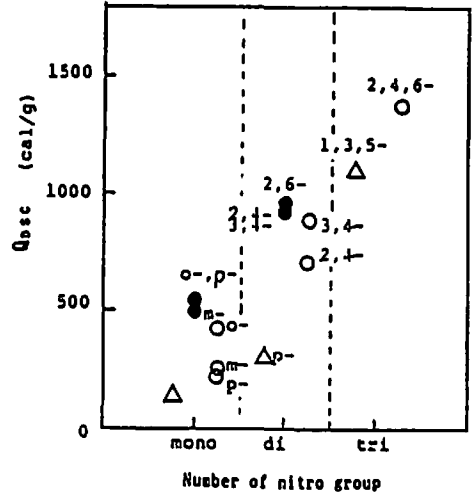


Fig. 4 Plots of  $Q_{DSC}$  against number of nitro group for thermal decomposition of nitrobenzenes and nitrotoluenes.  
 ○; Pressure DSC, nitrotoluenes  
 ●; Sealed cell DSC, nitrotoluenes  
 △; Pressure DSC, nitrobenzenes

的な上昇温度を 5℃ とした<sup>19)</sup>。これらの方法により、ARC から断熱下における自己発熱分解開始温度、時間-温度曲線、最高到達温度、自己発熱速度、時間-圧力曲線、圧力発生速度、最大発熱速度に到達するまでの時間等が測定可能となる<sup>19-20)</sup>。

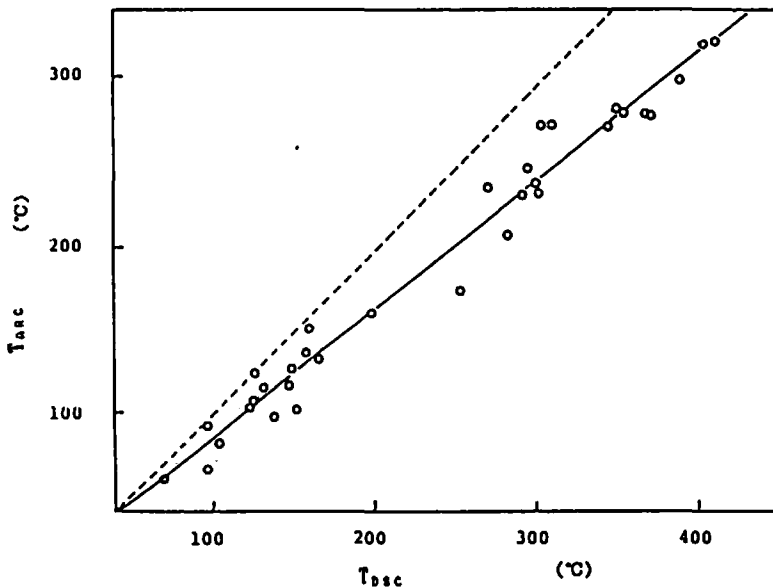


Fig. 5 Relationship between  $T_{ARC}$  and  $T_{DSC}$  for thermal decomposition of energetic materials.  
 - ;  $T_{ARC} = 0.78 T_{DSC}$     --- ;  $T_{ARC} = T_{DSC}$

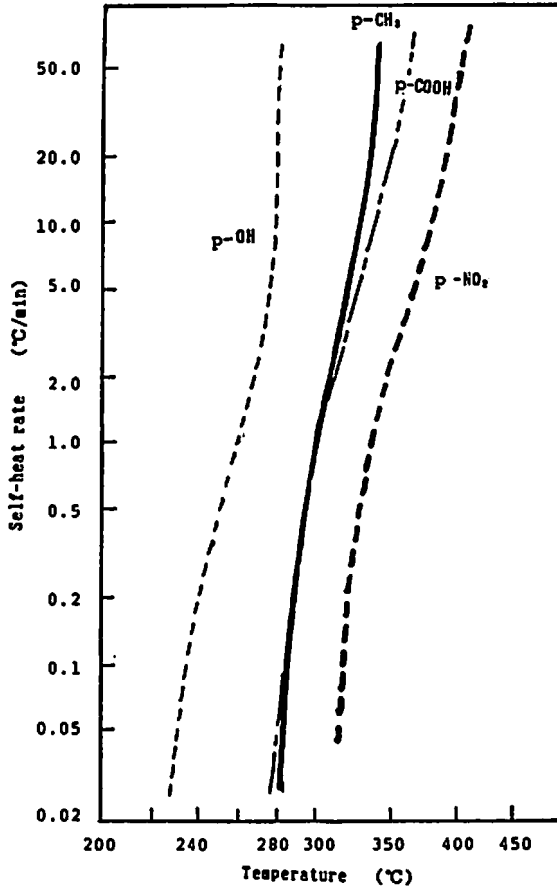


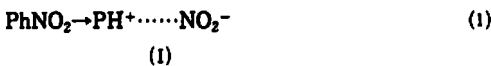
Fig. 6 Prots of self-heat rate against temperature for thermal decomposition of p-substituted nitrobenzene derivatives by ARC.

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 DSC による熱分解挙動

芳香族ニトロ化合物のDSCによる熱分解データを表1に示す。また*p*-置換ニトロベンゼンおよび異なる数のニトロ基を含有するベンゼンおよびトルエンの $T_{DSC}$ におよぼす置換基の効果およびニトロ基の効果を図1および図2にそれぞれ示す。

図1より、*p*-置換ニトロベンゼンの $T_{DSC}$ は電子供与性置換基が付いたものは低下し、電子吸引性の置換基が付いたものは高くなる傾向を示す。このことから、*p*-置換ニトロベンゼンの熱分解の開始にはC-NO<sub>2</sub>結合の開裂が重要な役割を持っており、その場合、熱分解はカルボニウムイオン性をもった遷移状態(I)を経て進行する可能性が示唆される。



モノニトロトルエン、ジニトロトルエン、1-置換-

2, 4, 6-トリニトロトルエン等の置換芳香族ニトロ化合物の熱分解に関する長田、原らの研究によると、熱分解の開始とともに、NO<sub>2</sub>の発生が認められ、それは $T_{DTA}$ とよく対応している<sup>10-11)</sup>。このことは芳香族ニトロ化合物の熱分解においては、C-NO<sub>2</sub>の結合開裂が重要な過程であり、それが熱分解開始温度および発熱量に影響をおよぼすことを示している。

また、上記のことは反応性化学物質のもっとも弱い結合の結合エネルギーと $T_{DTA}$ とが対応しているという細谷、吉田らの結果<sup>10)</sup>とも一致している。

一方、図2にり、異なる数のニトロ基を含有するベンゼンおよびトルエンの場合はニトロ基の数が増すと、 $T_{DSC}$ は若干低下する傾向を示す。ニトロ基は電子吸引性の置換基であり、前述した $T_{DSC}$ におよぼす置換基の電子的効果とは矛盾した結果となっている。しかしながら、後に述べるように、ニトロ基の存在はその分解時に大きな発熱をもたらす。したがって、電子吸

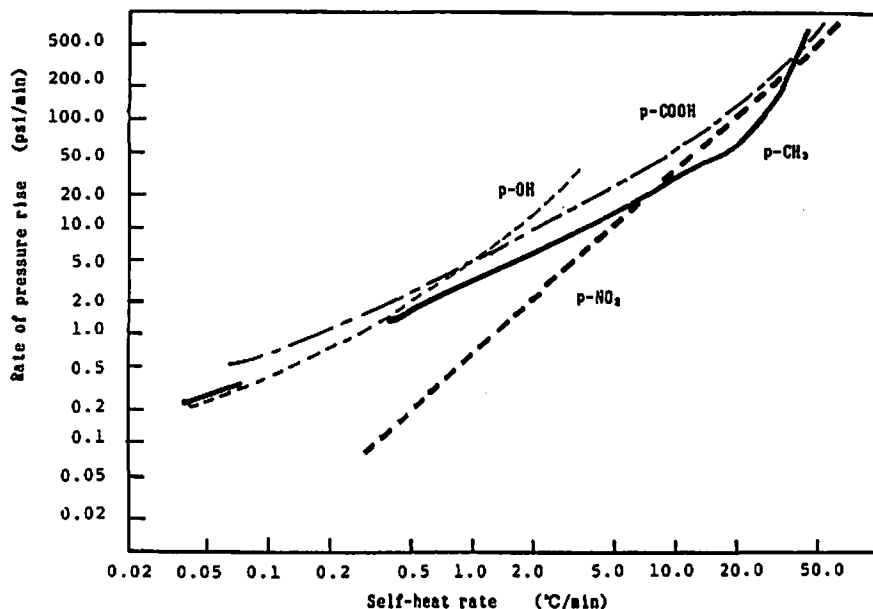


Fig. 7 Plots of rate of pressure rise against self-heat rate for thermal decomposition of *p*-substituted nitrobenzene derivatives by ARC.

引性置換基であるニトロ基の電子的効果により  $T_{DSC}$  は上昇するはずにもかかわらずその熱分解による発熱が  $C-NO_2$  結合の開裂を促進する効果が大きいため、その結果として  $T_{DSC}$  を低下させるものと推定される。

*p*-置換ニトロベンゼンおよび異なる数のニトロ基を含有するベンゼン類およびトルエン類の  $Q_{DSC}$  におよぼす置換基の効果およびニトロ基の効果を図3および図4にそれぞれ示す。

図3より、*p*-置換ニトロベンゼン  $Q_{DSC}$  はパラツキがあるが、置換基により一定の傾向を示さないのに対して、図4より、異なる数のニトロ基を含有するベンゼン類およびトルエン類の場合はニトロ基の数が増すと、それに比例し、 $Q_{DSC}$  は著しく増大する傾向を示す。このことはニトロベンゼンおよびニトロトルエン  $Q_{DSC}$  には  $C-NO_2$  結合の開裂が主として寄与しているためである。

### 3.2 ARC による熱分解挙動

ARC の場合は比較的良好な断熱状態で熱分解挙動を調べることができるが、DSC の場合は必ずしも十分な断熱状態が得られているとはいえない。そこで、 $T_{DSC}$  が断熱下で得られた  $T_{ARC}$  とどのような関係があるかを知っておく必要がある。 $T_{DSC}$  と  $T_{ARC}$  との関係を図5に示す。図5には芳香族ニトロ化合物のみならず他の反応性化学物質のデータも併せてプロットした。

図5より、異なる数のニトロ基を含有するベンゼン

およびトルエンではニトロ基の数によらず、さらに、ニトロ基を含有しない反応性化学物質についても、両者の間には直線関係がある。

$$T_{ARC} = 0.78 T_{DSC}$$

点線は  $T_{ARC} = T_{DSC}$  の直線を示す。

したがって、反応性化学物質の種類によらず断熱下での  $T_{ARC}$  は  $T_{DSC}$  より低く、実際の熱分解の開始は  $T_{DSC}$  より低い温度で起こることを示している。また、両者の間には直線関係が成立することから、 $T_{DSC}$  から断熱下での  $T_{ARC}$  を推定することが可能であるといえる。

次に、ARC による *p*-置換ニトロベンゼンの各温度での自己発熱分解速度を図6に、また、自己発熱分解速度と圧力上昇速度との関係を図7に示す。

図6から、自己発熱分解速度はいずれの *p*-置換ベンゼンの場合も温度が高くなるとほぼ同様に著しく増大するが、 $T_{ARC}$  は

$$p\text{-ニトロフェノール} < p\text{-ニトロトルエン} \approx$$

$$p\text{-ニトロ安息香酸} < p\text{-ニトロベンゼン}$$

となる。DSC の場合と同様に、電子供与性の置換基の存在により、より低い温度で自己発熱分解が起こる傾向を示しており、 $C-NO_2$  結合の開裂が熱分解の開始に重要な役割を果たしているといえる。

図7より、自己発熱分解速度と圧力上昇速度との間にはほぼ直線関係が成立しており、芳香族ニトロ化合物の熱分解では自己発熱分解の進行にともない圧力

が増大するといえる。

#### 4. まとめ

エネルギー物質の熱分解機構に関する知見を得るとともに、化学構造と感度および威力との関係を明らかにするための試みとして、置換基を有する芳香族ニトロ化合物の熱分解を密封セルDSCおよびARCにより調べ、 $T_{DSC}$ および $Q_{DSC}$ 並びにARCによる自己発熱分解速度および $T_{ARC}$ におよぼす置換基およびニトロ基の効果について検討した。また、 $T_{DSC}$ と $T_{ARC}$ との関係についても検討した。

その結果、以下の知見が得られた。

1)  $p$ -置換ニトロベンゼンの $T_{DSC}$ は電子供与性の置換基により低下する傾向を示すことから、 $p$ -置換ニトロベンゼンの熱分解はC-NO<sub>2</sub>の結合開裂により開始し、その場合、カルボニウムイオン性の遷移状態を経て進行する可能性が示唆される。

2) 異なる数のニトロ基を有するニトロベンゼンおよびニトロトルエンの $Q_{DSC}$ はニトロ基の数が増すとそれに比例して増加することから、分解熱にはC-NO<sub>2</sub>の結合開裂が主として関与している可能性を示している。

3) 芳香族ニトロ化合物のみならず多くのエネルギー物質について、 $T_{DSC}$ と $T_{ARC}$ の間には直線関係があり、 $T_{DSC}$ から断熱下での $T_{ARC}$ を推定することができる。しかし、 $T_{DSC}$ は $T_{ARC}$ より高く、断熱下では、 $T_{DSC}$ より低い温度で熱分解が開始することを示している。

4)  $p$ -置換ニトロベンゼンのARCによる自己発熱速度はいずれの場合も温度が高くなるとほぼ同様に増大するが、 $T_{ARC}$ は $T_{DSC}$ の場合と同様に電子供与性の置換性が付くと低下する傾向を示す。

#### 謝 辞

本研究は(財)火薬工業技術奨励会の研究助成により行った。ここに感謝の意を表する。

#### 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) 原、亀井、長田、工業火薬、34、147(1973)。
- 4) 原、亀井、長田、工業火薬、34、253(1973)。
- 5) 原、長田、工業火薬、35、26(1974)。
- 6) 原、江田、長田、工業火薬、36、66(1975)。
- 7) 原、江田、長田、工業火薬、36、250(1975)。
- 8) 原、江田、長田、工業火薬、36、255(1975)。
- 9) 原、河野、長田、工業火薬、38、266(1977)。
- 10) 原、河野、長田、工業火薬、38、266(1977)。
- 11) 原、鳥飼、長田、工業火薬、39、256(1978)。
- 12) 原、長田、工業火薬、42、298(1981)。
- 13) 竹山、吉田、工業火薬、36、238(1975)。
- 14) 竹山、吉田、工業火薬、36、306(1975)。
- 15) 竹山、吉田、工業火薬、37、37(1976)。
- 16) 伊藤、吉田、中村、植竹、工業火薬、38、17(1977)。
- 17) 森崎、安藤、労働省産業安全研究所安全資料(1987)。
- 18) 細谷、金子、吉沢、田村、森崎、板橋、吉田、工業火薬、49、322(1988)。
- 19) 森崎 繁、東京大学工学系研究科反応化学専門課程学位論文(1985)。
- 20) 森崎、駒宮、内藤、労働省産業安全研究所特別研究報告(1983)。

## Thermal Decomposition of Aromatic Nitrocompounds

by Mamoru ITOH\*, Yoshifumi OKAMOTO\*, Yoshiaki AKUTSU\*,  
Masamitsu TAMURA\*, Tadao YOSHIDA\*, Takayuki ANDOH\*\*  
and Shigeru MORISAKI\*\*

In order to attempt to obtain some informations on the thermal decomposition mechanism of aromatic nitrocompounds, we have examined the effect of substituents and nitro groups on the thermal decomposition behaviour of aromatic nitro compounds using sealed-cell DSC and ARC.

As a result, it is shown that electron-donating groups have a tendency to lower the onset temperatures of thermal decomposition by DSC ( $T_{DSC}$ ) and those of self-heat decomposition by ARC ( $T_{ARC}$ ) with *p*-substituted nitrobenzene derivatives. These fact suggest that the C-NO<sub>2</sub> bond should decompose at the initial stage of thermal decomposition, probably forming carbonium ionlike transition state.

As the heat of decomposition by DSC ( $Q_{DSC}$ ) increases with the number of nitro group for nitrobenzene and nitrotoluene derivatives, it is also suggested that  $Q_{DSC}$  may be released chiefly from the bond fission of C-NO<sub>2</sub>.

In addition, using  $T_{DSC}$  determined we can predict  $T_{ARC}$  under adiabatic conditions, which is more important for evaluating thermal hazards, from the linear relationship between  $T_{DSC}$  and  $T_{ARC}$  obtained, for both aromatic nitro-compounds and other energetic materials.

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

\*\*Research Institute of Industrial Safety, Ministry of Labour, 5-35-1 Shiba, Minato-ku, Tokyo 101.)