

## ニトロ尿素とホルマリンからジメチロールニトラミンが生ずる転換比率の検討

劉 雄民\*, 張 熙和\*

ニトロ尿素はホルマリン水溶液中で加水分解するとジメチロールニトラミンが生成する。この反応経路にもとづいて、反応速度式を導き出した。さらにジメチロールニトラミンの生成する最大転換比率式を得た。その結果を用いると、ニトロ尿素の加水分解温度のDPT収率に対する影響をよく説明することができる。

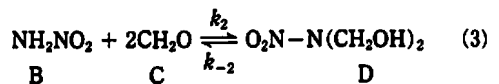
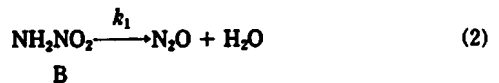
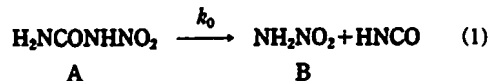
### 1. 緒 言

DPT(3,7-dinitro-1,3,5,7-tetrazabicyclo [3,3,1]nonane)は爆薬のOctogen(HMX)の先駆物質だといふことは知られている。1976年、著者<sup>1)</sup>はニトロ尿素をホルマリン水溶液で加水分解し、ジメチロールニトラミンとし、さらにこの中間物質をホルマリンおよびアンモニアと縮合反応させてDPTを得るといふ研究を行った。そのあと、1982年、アメリカからも類似な方法の特許が発表された<sup>2)</sup>。しかしその反応機構および反応速度論はこれまでの文献にはまだ発表されていない。

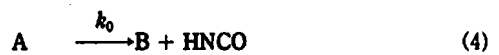
本研究ではニトロ尿素がホルマリンの水溶液に加水分解されてニトラミンを生成し、ニトラミンがホルマリンと反応してジメチロールニトラミンを生成する反応経路にもとづいて、その反応速度式を導き出した。また、実験による結果を利用して、ホルムアルデヒドが大過剰の場合の速度式の積分式とジメチロールニトラミンの理論上の最大転換比率式を得た。この式からジメチロールニトラミンの転換比率を高める最適条件を求めることができる。この式による推定は実験結果とよく一致している。

### 2. ニトロ尿素のホルマリン水溶液中における加水分解の速度式

Davis らの研究によると、ニトロ尿素を水溶液に加水分解させるとニトラミンとイソシアン酸を生ずる<sup>3)</sup>。Richmond らの研究によるとニトラミンがホルマリンと反応してジメチロールニトラミンを生じる<sup>4)</sup>。著者の研究ではニトロ尿素をホルマリン中で加水分解すると反応経路は次のようであることを示した<sup>1)</sup>。



速度式を導き出すために、実験の結果を利用して反応式を簡約にすることができる。すでに<sup>13</sup>C NMR でジメチロールニトラミンの加水分解を研究した文献がある<sup>5)</sup>。その結果はホルマリン：ジメチロールニトラミン=6.4：1(モル)で、反応温度が80℃のとき、その速度定数は $k=3.75 \times 10^{-4} (\text{min}^{-1})$ になり、半減期は $t_{1/2}=18.5$ (時間)になる。そして、 $\text{CH}_2\text{O}$ が $\text{O}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ に対して増加すれば、あるいは温度が下がれば、 $k$ は減じる。しかし、0℃におけるニトラミンとホルマリンとの反応は速くて約30分間で終わるので、反応(3)の逆反応は無視することができる。即ち、 $k_2 \gg k_{-2}$ である。さらに簡単にするために、A, B, C, Dのそれぞれ各反応物の濃度を $a, b, c, d$ とすれば、反応(1), (2), (3)は次のように示すことができる。



1990年1月12日受理

\*南京華東工学院

中国南京市孝陵衛200号

したがって、次の速度式を得る。

$$\frac{da}{dt} = k_0 a \quad (7)$$

$$\frac{db}{dt} = k_0 a - k_1 b - k_2 b c^2 \quad (8)$$

$$\frac{dc}{dt} = -k_2 b c^2 \quad (9)$$

$$\frac{dd}{dt} = k_2 b c^2 \quad (10)$$

以上の速度式を解くために、ホルマリンの用量を理論量の10倍と仮定する。また  $k'_2 = k_2 c^2$  と表現すれば

$$\frac{da}{dt} = -k_0 a \quad (11)$$

$$\frac{db}{dt} = k_0 a - (k_1 + k'_2) b \quad (12)$$

$$\frac{dd}{dt} = k'_2 b \quad (13)$$

となる。積分し、初期条件を入れれば

$$a = a_0 e^{-k_0 t} \quad (14)$$

$$b = \frac{k_0 a_0}{k_1 + k'_2 - k_0} \left[ a_0 e^{-k_0 t} - e^{-(k_1 + k'_2)t} \right] \quad (15)$$

$$d = \frac{k'_2 k_0 a_0}{k_1 + k'_2 - k_0} \left[ \frac{e^{-(k_1 + k'_2)t}}{k_1 + k'_2} - \frac{e^{-k_0 t}}{k_0} + \frac{1}{k_0} - \frac{1}{k_1 + k'_2} \right] \quad (16)$$

となる。ここで、 $a_0$  はニトロ尿素の初期濃度で、 $t$  は反応時間である。

3. ジメチロールニトラミンの転換比率について  
仮定によって、反応(3)は不可逆性だから、 $t \rightarrow \infty$  のときに、(16)式は

$$D_{Max} = \lim_{t \rightarrow \infty} d = \frac{k'_2}{k_1 + k'_2} a_0 \quad (17)$$

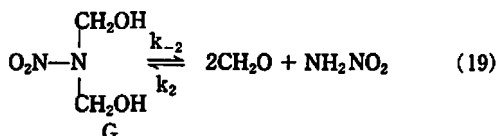
となる。 $D_{Max}$  はジメチロールニトラミンの最大濃度を表す。上式を变形すれば

$$M = \frac{D_{Max}}{a_0} = \frac{k'_2}{k_1 + k'_2} \quad (18)$$

となる。 $M$  はニトロ尿素をホルマリンに加水分解

させて、ジメチロールニトラミンを生ずる最大転換比率を表す。(18)式によれば  $M$  は  $k_1$  と  $k'_2$  の値で決定される。反応(2)の活性化エネルギーの実験値は  $E_1 = 78.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  となることが知られている。反応(3)の正反応の活性化エネルギーの実験値はこれまで求められていない。次に Van't Hoff の方法<sup>9)</sup> により反応(3)の正反応の活性化エネルギー  $E_2$  を推定してみる。

文献によると<sup>5)</sup>、次の反応は<sup>13</sup>CNMR で研究が行なわれている。



その速度式は  $-\frac{dG}{dt} = kG$  となり、速度定数は80℃に  $k = 3.75 \times 10^{-4} (\text{min}^{-1})$ 、90℃に  $k = 1.12 \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$  となり、活性化エネルギーは  $E_{2-} = 116.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  となった。Van't Hoff の公式によって、反応熱、正逆反応の活性化エネルギーをそれぞれ  $Q$ 、 $E_{2+}$ 、 $E_{2-}$  とすれば

$$E_{2+} - E_{2-} = Q \quad (20)$$

となる。反応(19)の各化合物の標準生成エンタルピー ( $-\Delta H_f^\circ$ ) は

$$\begin{aligned} \text{NH}_2\text{NO}_2 (\text{推定値})^\dagger : \Delta H_f^\circ &= 74.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \text{O}_2\text{NN}(\text{CH}_2\text{OH})_2 (\text{推定値})^\dagger : \Delta H_f^\circ &= 355.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \text{CH}_2\text{O}^\circ : \Delta H_f^\circ &= 115.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

となる。したがって

$$Q = 74.0 + 115.9 \times 2 - 355.3 = -49.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$Q$  で(20)式を代入し

$$E_{2+} = 116.6 - 49.5 = 67.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

となる。反応(3)と(19)を比べれば、 $E_{2+}$  は反応(3)の活性化エネルギーに該当する。(18)式を变形すれば

$$M = \frac{1}{1 + (k_1/k'_2)} \quad (21)$$

となる。 $k = A e^{-E/RT}$  を上式に代入し

$$M = \frac{1}{1 + \left( \frac{A_1}{A_2} \right) e^{(E_2 - E_1)/RT}} \quad (22)$$

となる。ただし、 $A_1$ 、 $A_2$  は頻度因子である。上式を变形すれば

$$\left( 1 - \frac{1}{M} \right) A_2 + \left( e^{(E_2 - E_1)/RT} \right) A_1 = 0 \quad (23)$$

加水分解の温度が $T_1 \rightarrow T_2$ のときに、対応する転換比率は $M_1 \rightarrow M_2$ となり、頻度因子 $A_1, A_2$ は小さい温度変化の場合は、ほとんど等しいと考えられるので、

$$\left\{ \left(1 - \frac{1}{M_1}\right) A_2 + e^{(E_2 - E_1)/RT_1} A_1 = 0 \right. \quad (24)$$

$$\left. \left(1 - \frac{1}{M_2}\right) A_2 + e^{(E_2 - E_1)/RT_2} A_1 = 0 \right\} \quad (25)$$

となる。方程式(24), (25)を解くと

$$\begin{vmatrix} \left(1 - \frac{1}{M_1}\right) & e^{(E_2 - E_1)/RT_1} \\ \left(1 - \frac{1}{M_2}\right) & e^{(E_2 - E_1)/RT_2} \end{vmatrix} = 0 \quad (26)$$

即ち

$$\ln \frac{(1 - 1/M_1)}{(1 - 1/M_2)} = \frac{E_2 - E_1}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (27)$$

となる。 $E_1, E_2$ を(27)式に代入し

$$\ln \frac{(1 - 1/M_1)}{(1 - 1/M_2)} = 1.381 \times 10^3 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (28)$$

となる。この式によって、

$\ln \frac{(1 - 1/M_1)}{(1 - 1/M_2)}$ を $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ に対してプロットすると

結果は Fig. 1 のように直線である。

実験の結果<sup>9)</sup>を

$$\ln \frac{(1 - 1/M_1)}{(1 - 1/M_2)} \text{ 対 } \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

の図上にプロットすると、座標の原点を通る直線状に並ぶ (Fig. 1, Experimental valueに示す)

実験値から、最小二乗法で

$$b = \frac{\ln \left( \frac{1 - 1/M_1}{1 - 1/M_2} \right)}{(1/T_1 - 1/T_2)} = 1.602 \times 10^4$$

を求めることができる。(27)式と比べれば

$$b = \frac{E_2 - E_1}{R}$$

となる。したがって

$$\begin{aligned} E_2 - E_1 &= 1.602 \times 8.314 \times 10^4 \\ &= 1.331 \times 10^5 \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 13.31 \quad \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

を求めることができる。この値は推定の値 $14.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ とよく一致している。Fig. 1 によると実験の各点と理論の直線は座標の原点を通るので、仮定した反応機構は合理的であると考えられる。

また、(27)式によって、ニトロ尿索の加水分解温度が下がれば、ジメチロールニトラミンの転換比率が上がる事が推定できる。これによってニトロ尿索の加水分解温度がDPTの収率に影響を与えることをよく説明

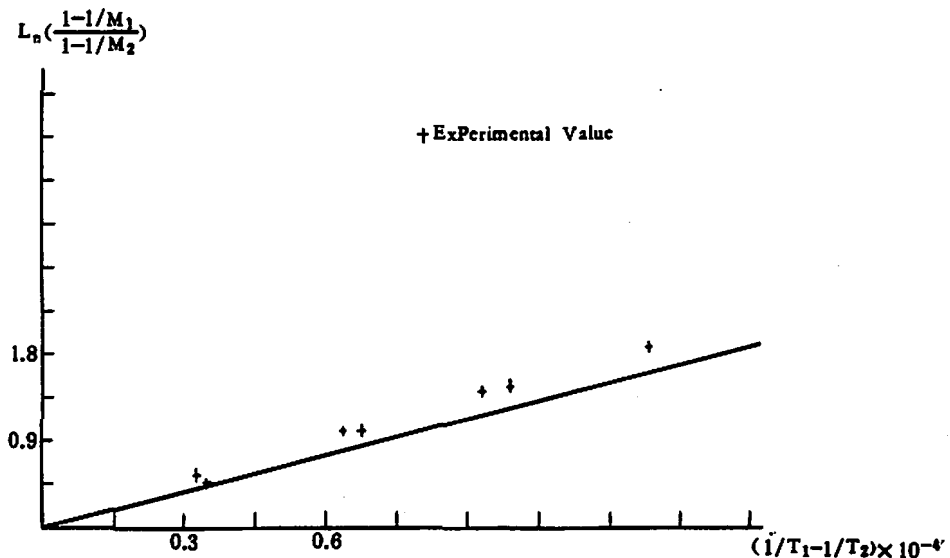


Fig. 1 The effect of temperature on the conversion ratio of N, N-dimethylnitramine

することができる。

#### 4. 結 言

ニトロ尿素とホルマリンとの反応はニトロ尿素がホルマリン溶液中で加水分解してニトラミンを生じ、さらにジメチロールニトラミンを生ずる反応経路であることが、反応速度式によって証明された。また、ホルマリンの使用量が10倍理論量である場合のジメチロールニトラミンへの転換比率式を導き出した。この式は実験の結果をよく説明している。

#### 文 献

- 1) 張 熙和, 火薬(中国) 2, 57 (1979)
- 2) U. S. Pat. 4, 338, 442 (1982)
- 3) T. L. Davis and K. C. Blanchard, J. Am. Chem. Soc., 51, 1790 (1929)
- 4) H. H. Richmond, G. S. Myers, and G. F. Wright, J. Am. Chem. Soc., 70, 3659 (1948)
- 5) 奚 美紅, 楊 緒杰, 華東工学院学報(中国) 1, 84 (1987)
- 6) Van't Hoff, "Etudes de dynamique chimique" Amsterdam (1884)
- 7) 周 友岐, "爆発化学", 国防工業出版社(中国) p 43 (1984)
- 8) 印 永嘉, "物理化学の簡明なハンドブック", 高等教育出版社(中国), p 76 (1988)
- 9) 張 熙和, "ニトロ尿素からDPTを合成する" 研究の報告 中国華東工学院 (1987. 9)

---

### Study on Conversion Ratio of N, N-dimethylolnitramine Formed by The Reaction of Nitrourea with Formaldehyde

by Xiong-Min LIU\* and Xi-He ZHANG\*

In this paper, kinetic differential equations and integral equations are deduced according to the reaction mechanism of N, N-dimethylolnitramine formed by degradation of nitrourea in the formaldehyde solution. The mathematical expression of the maximum conversion ratio of N, N-dimethylolnitramine is derived. The results can demonstrate likely the influence of degradation temperature of nitrourea on DPT yield.

(\*Chemical Engineering Department, East China Institute of Technology, 200 Xiao Ling Wei, Nanjing, China)