

「ニトロ」はなぜ爆発するのか

～爆発感度と威力の有機化学的要因～

Presented by Nerone0202

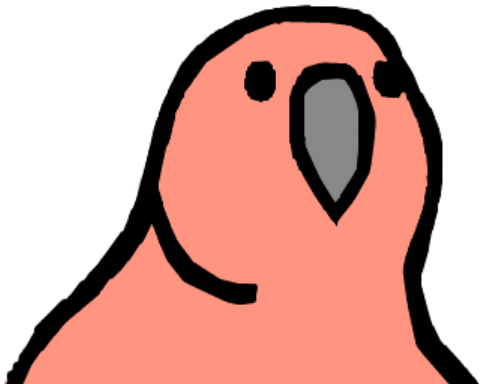
1



Illusted by くらげたべたべ (@[kurageyummmmy](https://twitter.com/kurageyummmmy))

INTRODUCTION

この場所に来てくれたみなさんは
★なんで爆弾は爆発するんだろう…？
★そもそも爆弾ってなんだ？？
と考えたことはありますか



INTRODUCTION

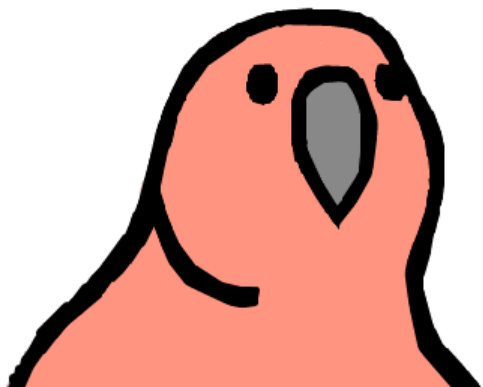


架空のNaK合金爆弾⇒東京一帯が吹き飛ぶ



液体爆弾⇒混合すると渋谷一帯が吹き飛ぶ

創作にはいっぱいでてくるけど
原理がわからないし…

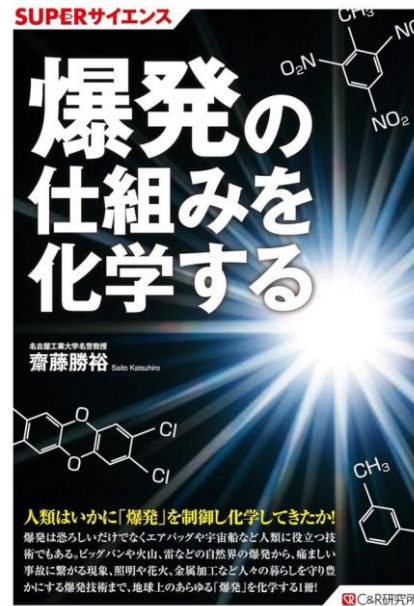


檸檬



レモン爆弾⇒気づまりな丸善が木っ端みじん

INTRODUCTION



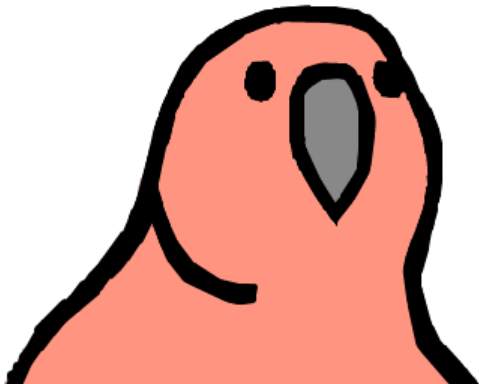
粉塵爆発や水蒸気爆発を解説



<https://www.youtube.com/watch?v=mMUES6GVKSU>

爆弾する事実や用途はでてくるけど
分子の爆発原理はかかれてない…

知ってる！TNTは爆発するんでしょ！！

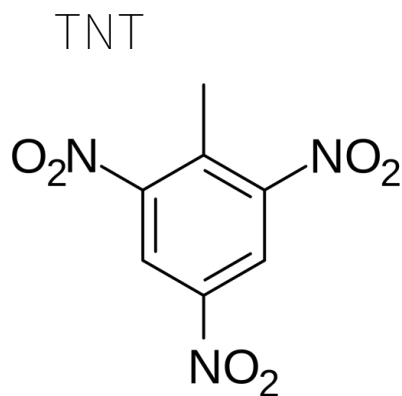
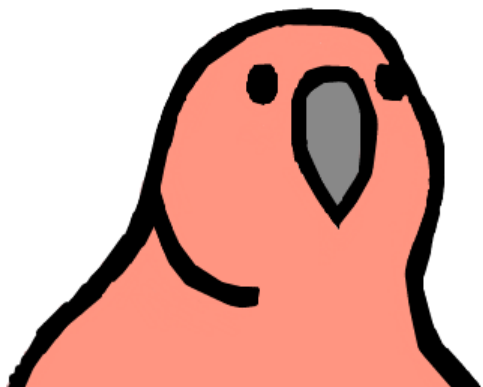


INTRODUCTION

そんな爆弾の原理を知りたくてお悩みの方は必見！

- ①爆発と燃焼の違い
- ②ニトロが爆発する理由
- ③爆弾の安定性を高める化学構造
- ④爆弾の威力を高める化学構造

が**有機化学視点**からわかってしまうかも。

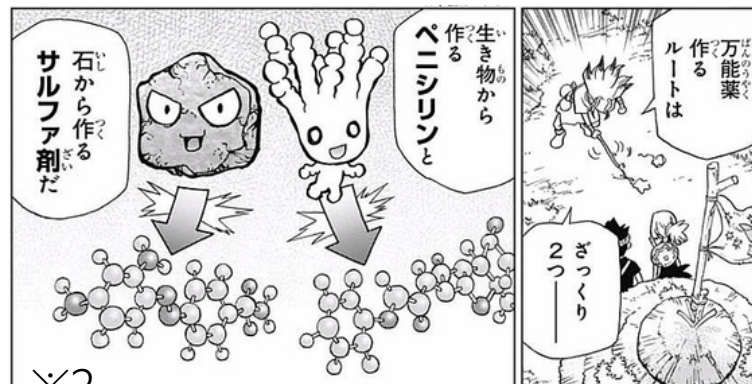


TNTの構造はどうして爆発するの？ニトロってなに？



INTRODUCTION ～有機化学のイメージ～

- ※1 名探偵コナン©青山剛昌
- ※2 Dr.STONE ©板垣理一郎
- ※3 名探偵コナン©青山剛昌



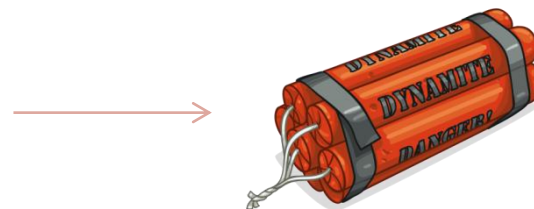
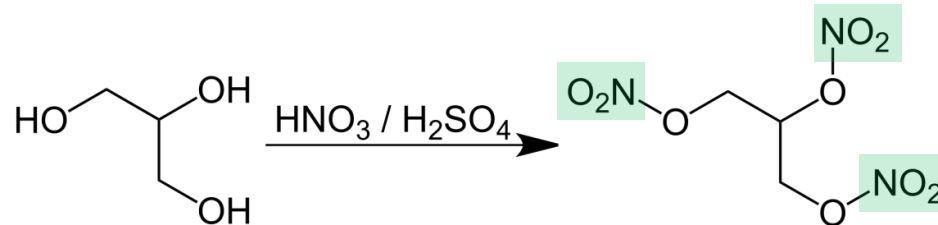
お話ししたいこと

① 燃焼と爆発の違いは？

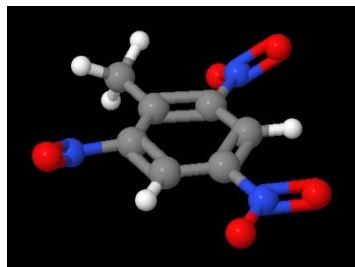
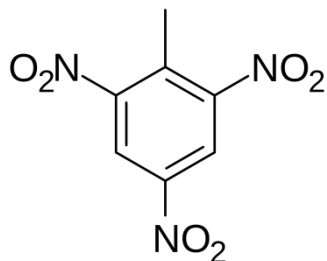


https://gigazine.net/news/20090819_nitro_expriment/

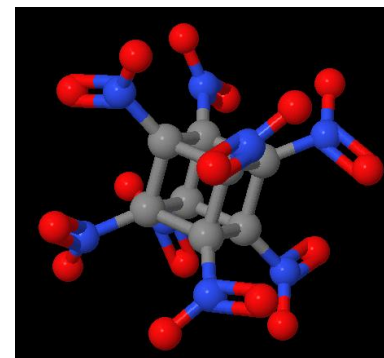
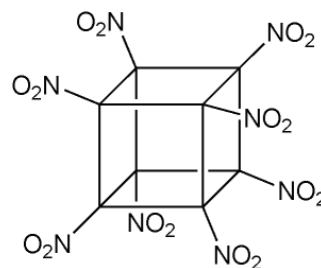
② なぜニトロ(-NO₂)があると爆発するの？



③ なぜ分子の立体構造で威力と感度が変わるの？



TNT(平面構造)



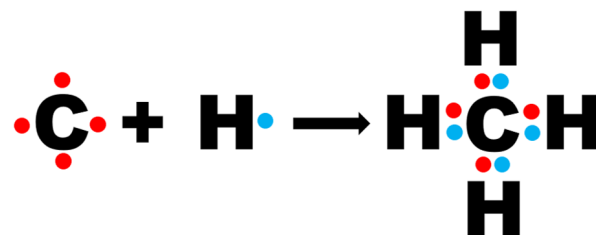
Octanitrocubane(3D構造)

結合と化学反応 ～価電子と多重結合～

族 周期	1	2	13	14	15	16	17	18
1	 H 1 価数 : 1 原子価 : 1							 He 2 価数 : 0 原子価 : 0
2	 Li 1 価数 : 1 原子価 : 1	 Be 2 価数 : 2 原子価 : 2	 B 3 価数 : 3 原子価 : 3	 C 4 価数 : 4 原子価 : 4	 N 5 価数 : 5 原子価 : 3	 O 6 価数 : 6 原子価 : 2	 F 7 価数 : 7 原子価 : 1	 Ne 8 価数 : 0 原子価 : 0
3	 Na 価数 : 1 原子価 : 1	 Mg 価数 : 2 原子価 : 2	 Al 価数 : 3 原子価 : 3	 Si 価数 : 4 原子価 : 4	 P 価数 : 5 原子価 : 3	 S 価数 : 6 原子価 : 2	 Cl 価数 : 7 原子価 : 1	 Ar 価数 : 0 原子価 : 0

結合のルール(覚えなくていいよ)

- ✓ 結合 : 価電子を2個共有すること
- ✓ 1原子中の価電子が, 2個か8個のときに安定
- ✓ 価電子が2個か8個になるように集合する=「結合」



炭素 (C)

価電子 : 4個



酸素(O)

価電子 : 6個

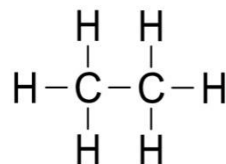
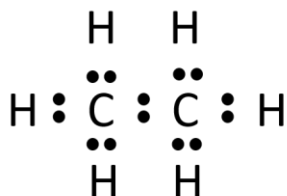


※Oのように価電子が既に対になっている部分は共有結合には関与しない

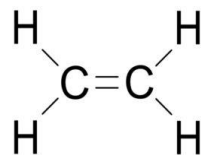
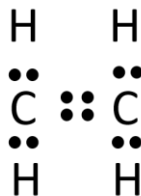
※結合に関与する価電子数を「手」と呼び、「一」で表す。

※炭素の結合の手は4本、酸素の結合の手は2本である (有機の人はこっちで覚えてる)
→2個既にペアになった電子は「非共有電子対」として結合に関与しない

エタン (C₂H₆) : 単結合



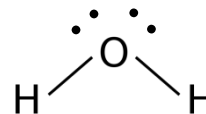
エチレン (C₂H₄) : 二重結合



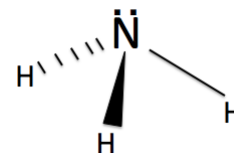
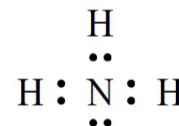
アセチレン (C₂H₂) : 三重結合



水



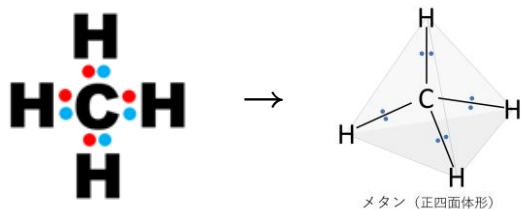
アンモニア



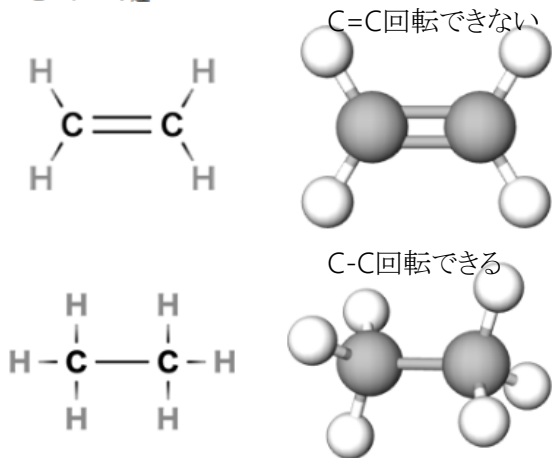
結合と化学反応 ～2重結合の立体形状～

○結合の幾何(立体)

一般に、単結合炭素は正四面体型、2重結合は平面型、3重結合は直線型になる。



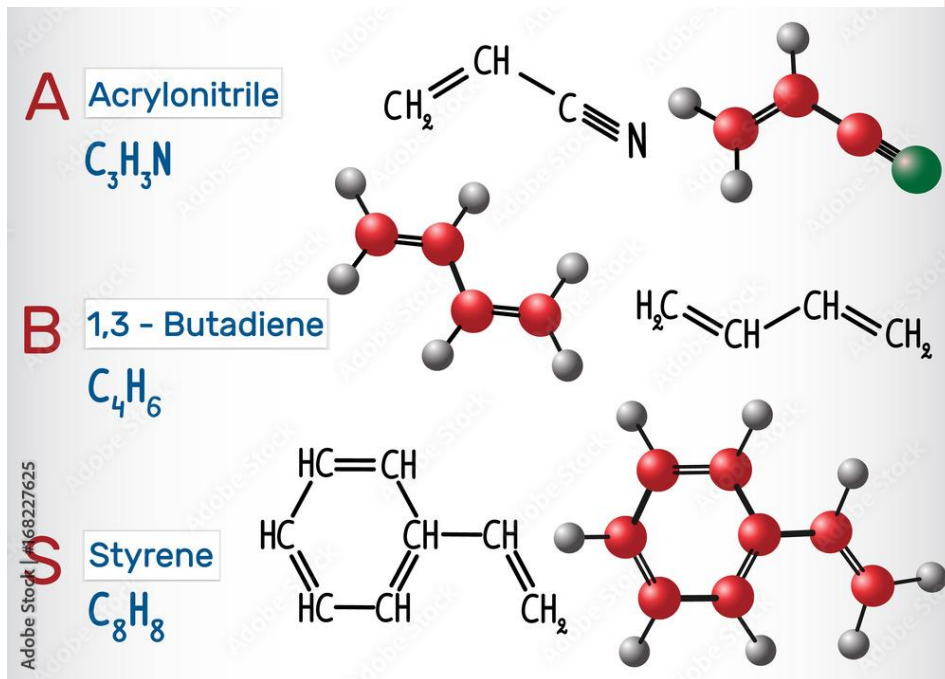
(参考) エチレンとエタンの違い



上: エチレン、下: エタン

エタンは、炭素と炭素の間に1重結合なので、炭素と炭素の結合がクルクル回ることができます。エチレンは炭素と炭素の間に2重結合なので、クルクル回りません。

★1,3-ブタジエンや、スチレンのような単結合-2重結合交互の繰り返し構造はすべての炭素原子が同一平面上にあることがわかります！！



結合と化学反応 ～まとめ～

- 炭素の結合の手は4つ！(=価電子4個)
- 酸素原子は手が2本、**非共有電子対2個**
- 結合の手を2本ずつ使うと2重結合ができる
- 単結合は非平面型。**2重結合は平面型**

炭素 (C)

価電子：4個



酸素(O)

価電子：6個



手をつなぐと結合



炭素は手が4本



同じ炭素でも結合の立体構造が大事なのね！



次に燃焼と爆発の違いを説明します。

燃焼と爆発

化学反応 = 結合を切ってエネルギーが発生すること

Copilot曰く、化学反応とは…

- 原子の並び替えが起こることで、新しい性質をもつ物質（生成物）が生まれる。
- 反応の前後で原子そのものは変化しない（核反応を除く）。 ウィキペディア
- 多くの場合、エネルギーの出入り（発熱・吸熱）が伴う。 Hitopedia

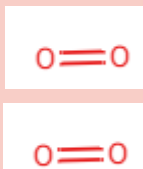
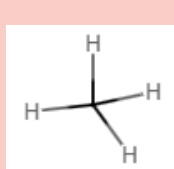
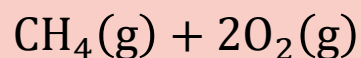
熱化学方程式

不安定(エネルギーを内包)

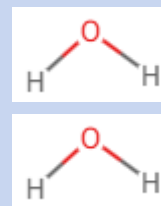
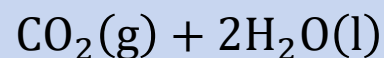
安定化

エネルギー放出

メタンの燃焼

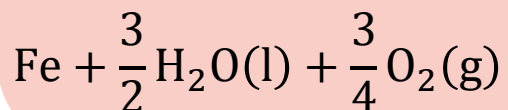


=

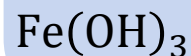


+891kJ

ホッカイロ



=



+402kJ

分子はそれぞれエネルギーを内包している。

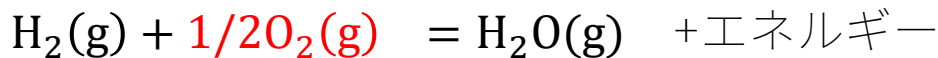
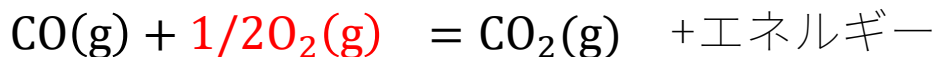
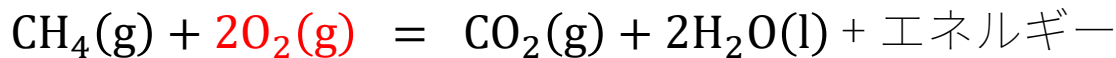
分子がほかの分子に結合が組み変わって、より安定な分子になる。

より安定な分子になったとき、余剰な熱量を放出する。

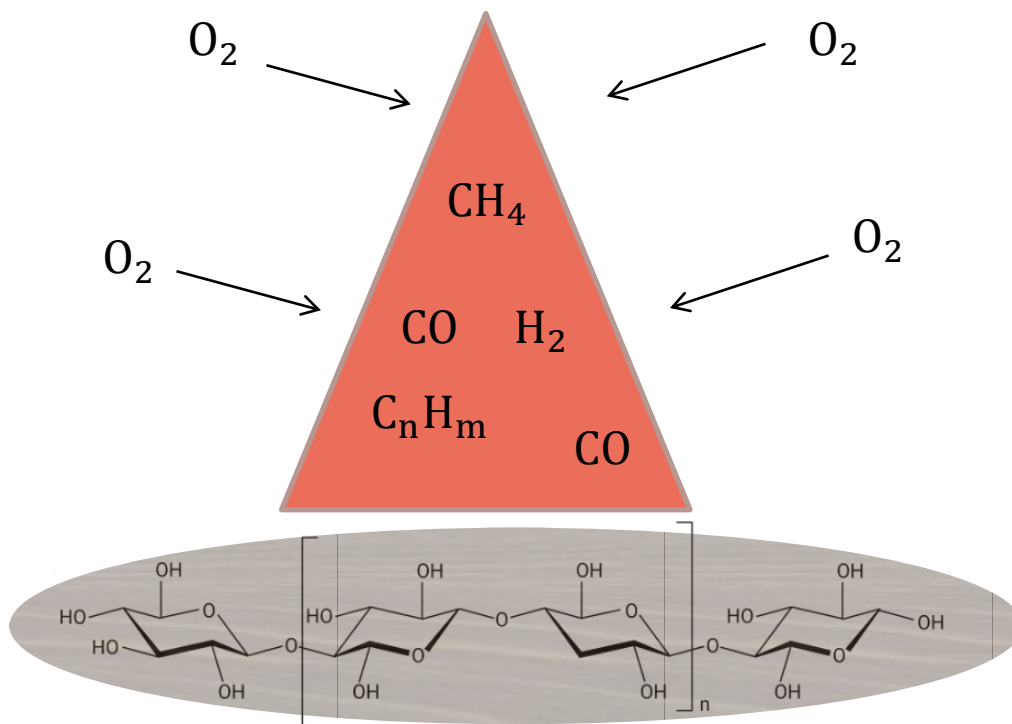
特に、分子が酸素と反応し、酸化物を生じる反応のことを「燃焼」と呼ぶ。

燃焼と爆発

日常の燃焼 = 外部酸素との接触 x 可燃性ガス x 反応熱



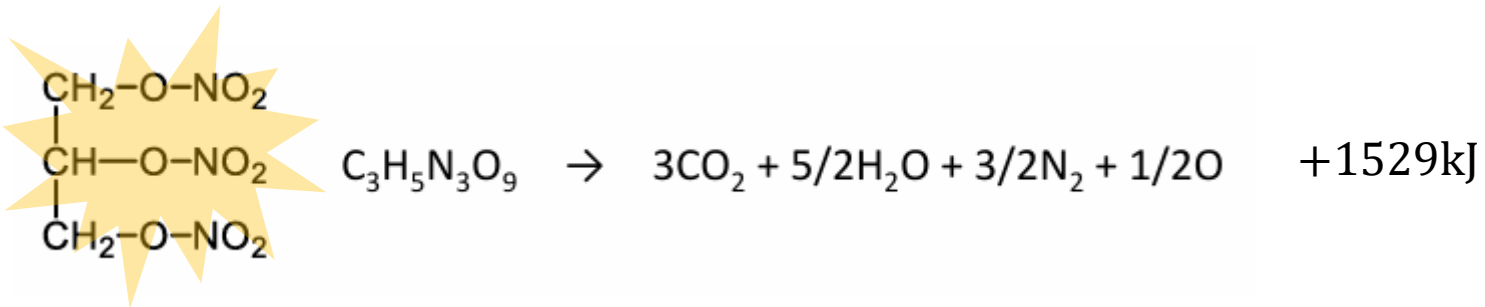
木材の燃焼



加熱でセルロースが可燃性ガスに熱分解→ガスと酸素が燃焼→反応熱で連鎖反応

明瞭な熱や光を発するほどの反応速度→炎が発生

燃焼と爆発 ～爆発とは～

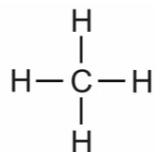


ニトログリセリンの液滴をしみこませてハンマーでたたくと爆発する

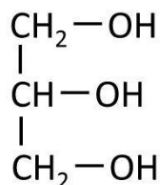


https://gigazine.net/news/20090819_nitro_expriment/

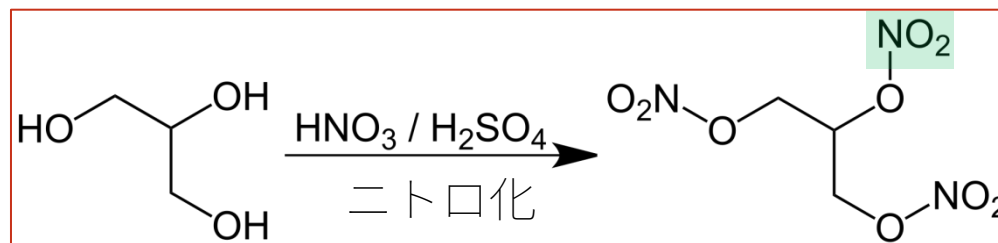
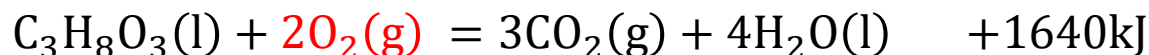
燃焼と爆発 ～爆発とは～



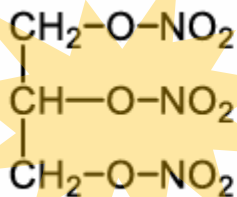
メタン



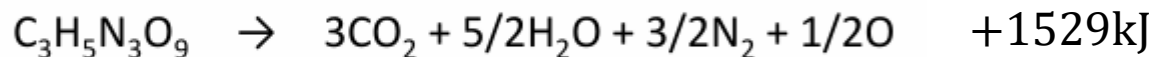
グリセリン



ニトロ基



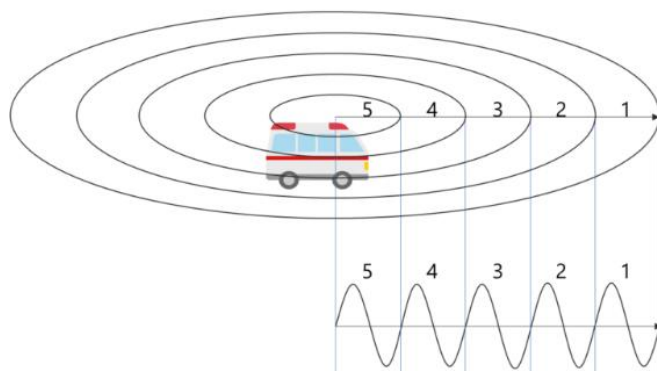
ニトログリセリン



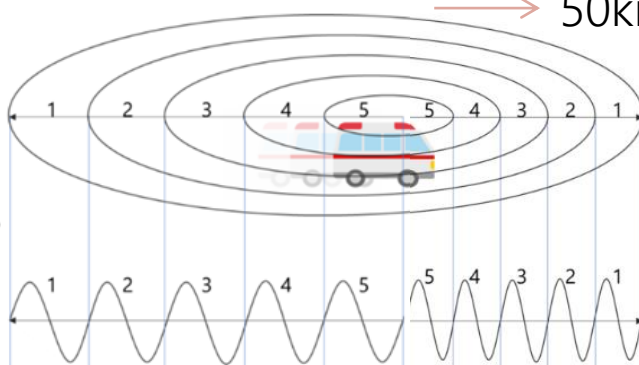
⇒分子内酸素で自己連鎖反応し、発生した熱とガスで急膨張

燃焼と爆発 ～ドップラー効果と衝撃波～

静止



→ 50km/h



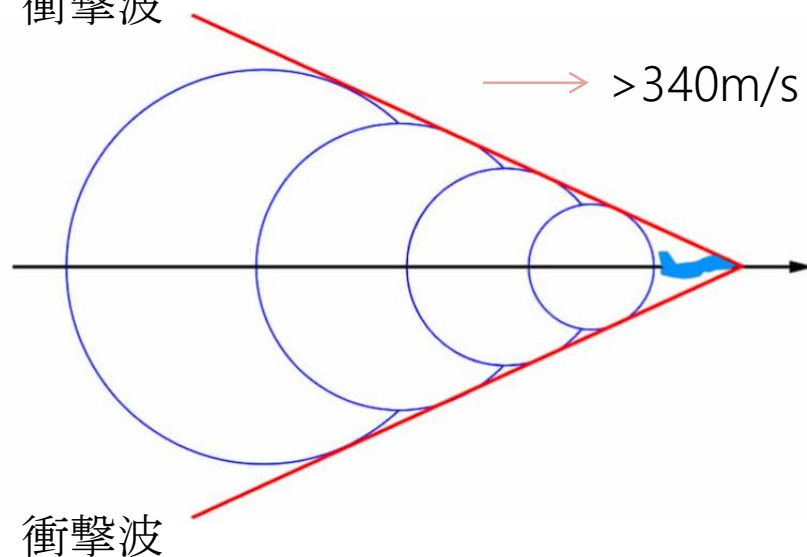
低い音に聞こえる

高い音に聞こえる

↑
波長が長くなる

↑
波長が短くなる

衝撃波



衝撃波

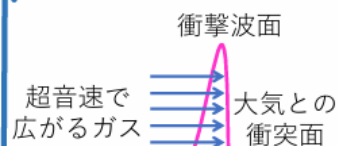
爆薬の場合



超音速の衝撃波が爆薬中を伝播
(その衝撃で連続的に反応)



圧力



衝撃波面

超音速で飛び散るガスが
衝撃波面を形成



距離

急膨張し衝撃波が発生

https://kagakunowa.com/doppler_effect/

<https://hakase-aviation.com/basic-shock-wave/>

<https://www.molecularscience.jp/lecture/OrgPhysProp08.pdf>

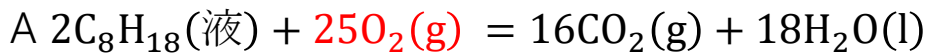
燃烧と爆発 ～まとめ～

- 化学反応とは、不安定な分子がより安定な分子に組み変わって、余剰の熱を放出すること。
- 外部からの酸素供給で化学反応が進むことを燃焼という。
- 外部からの酸素供給なしで、分子内部酸素で連鎖反応が起こる分子を火薬という。
- 特に、音速以上の反応速度で衝撃波を伴う化学反応のことを爆発という。

Q. 火炎瓶は爆弾でしょうか？



火炎瓶



火炎瓶は法律上では「火薬類」に該当せず、「火炎瓶取締法」で規制されます。

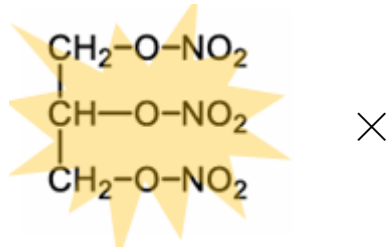
自発的な反応をするものを爆弾というのね！じゃあ起爆スイッチはどこにあるの？



⇒化学的な爆発のしやすさ(トリガー)について説明します。

爆発のトリガーはどこで決まる？ ～ニトログリセリンとダイナマイト～

1866年にノーベルが液状のニトログリセリンを珪藻土に担持して安全化に成功。

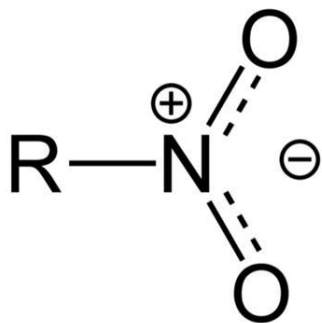


=

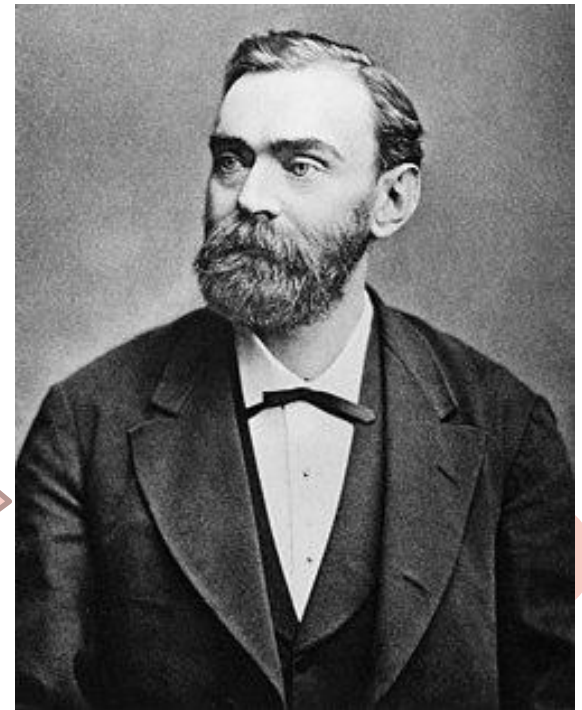


液状で感度が高い欠点を珪藻土にしみこませて物理的に改善。

⇒なぜそもそもニトログリセリンは化学的に不安定になるのか。

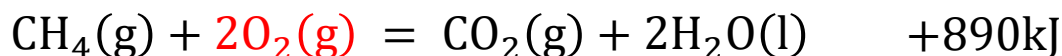


ちょっと衝撃を与えただけで爆発してしまう(;ω;)
 何か化学的なトリガーがあるに違いない

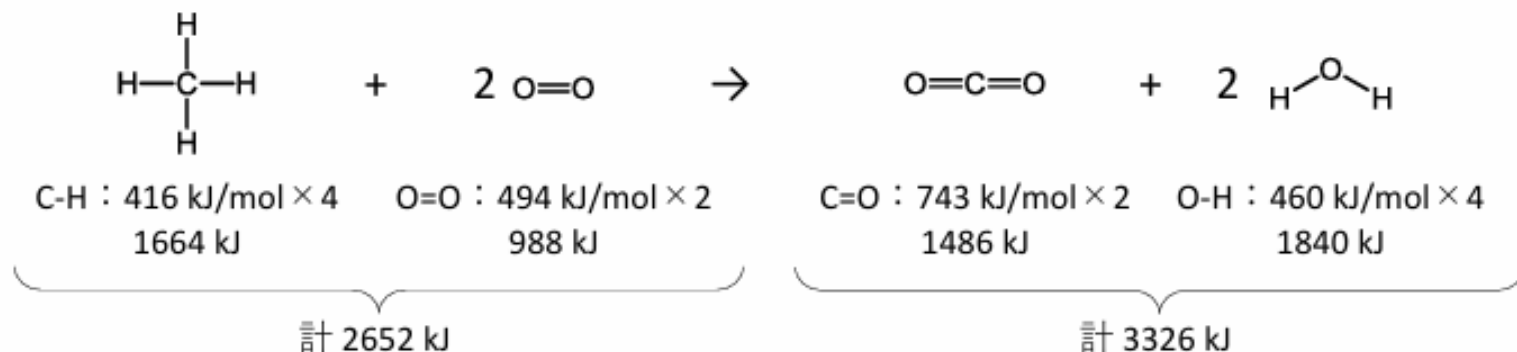


爆発のトリガーはどこで決まる？ ～結合エネルギー～

★復習…分子はそれぞれエネルギーを内包している。



言い換えると…結合はそれぞれ「結合エネルギー」を内包している。



※「C-Hは416kJを与えることでバラバラにできる」

※「C=Oは743kJを与えることでバラバラにできる」

⇒左辺の不安定(弱い)結合が切れて、右辺の強い結合に組み変わっている。

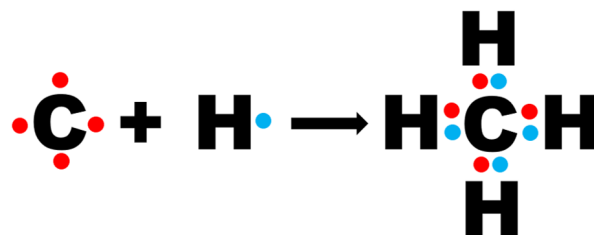
ニトログリセリンの一番弱い結合が切れると反応のキッカケになる???

復習：結合と化学反応 ～価電子と多重結合～

族 周期	1	2	13	14	15	16	17	18
1	 H 1 価数 : 1 原子価 : 1							 He 2 価数 : 0 原子価 : 0
2	 Li 1 価数 : 1 原子価 : 1	 Be 2 価数 : 2 原子価 : 2	 B 3 価数 : 3 原子価 : 3	 C 4 価数 : 4 原子価 : 4	 N 5 価数 : 5 原子価 : 3	 O 6 価数 : 6 原子価 : 2	 F 7 価数 : 7 原子価 : 1	 Ne 8 価数 : 0 原子価 : 0
3	 Na 価数 : 1 原子価 : 1	 Mg 価数 : 2 原子価 : 2	 Al 価数 : 3 原子価 : 3	 Si 価数 : 4 原子価 : 4	 P 価数 : 5 原子価 : 3	 S 価数 : 6 原子価 : 2	 Cl 価数 : 7 原子価 : 1	 Ar 価数 : 0 原子価 : 0

結合のルール(覚えなくていいよ)

- ✓ 結合：価電子を2個共有すること
- ✓ 1原子中の価電子が、2個か8個のときに安定
- ✓ 価電子が2個か8個になるように集合する=「結合」



炭素 (C)

価電子：4個



酸素(O)

価電子：6個

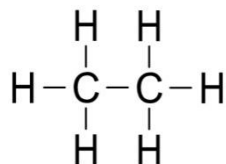
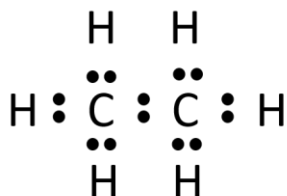


※Oのように価電子が既に対になっている部分は共有結合には関与しない

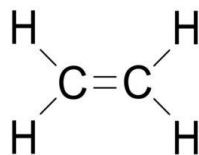
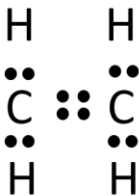
※結合に関与する価電子数を「手」と呼び、「一」で表す。

※炭素の結合の手は4本、酸素の結合の手は2本である (有機の人はこっちで覚えてる)
→2個既にペアになった電子は「非共有電子対」として結合に関与しない

エタン (C₂H₆)：単結合



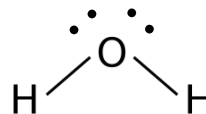
エチレン (C₂H₄)：二重結合



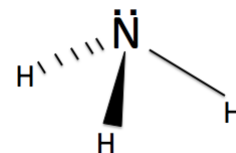
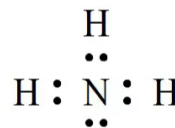
アセチレン (C₂H₂)：三重結合



水



アンモニア

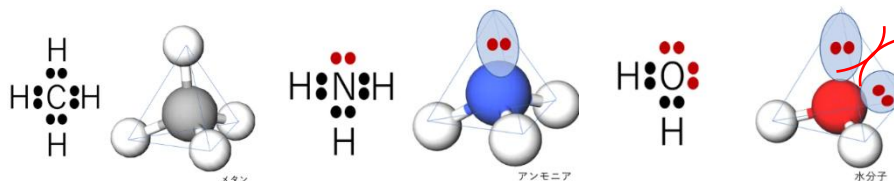


爆発のトリガーはどこで決まる？

一番弱い結合が化学反応のトリガー

族	1	2	13	14	15	16	17	18
周期								
1	H 価数 : 1 原子価 : 1							He 価数 : 0 原子価 : 0
2	Li 価数 : 1 原子価 : 1	Be 価数 : 2 原子価 : 2	B 価数 : 3 原子価 : 3	C 価数 : 4 原子価 : 4	N 価数 : 5 原子価 : 3	O 価数 : 6 原子価 : 2	F 価数 : 7 原子価 : 1	Ne 価数 : 0 原子価 : 0
3	Na 価数 : 1 原子価 : 1	Mg 価数 : 2 原子価 : 2	Al 価数 : 3 原子価 : 3	Si 価数 : 4 原子価 : 4	P 価数 : 5 原子価 : 3	S 価数 : 6 原子価 : 2	Cl 価数 : 7 原子価 : 1	Ar 価数 : 0 原子価 : 0

非共有電子対：結合に関与しない電子ペアのこと



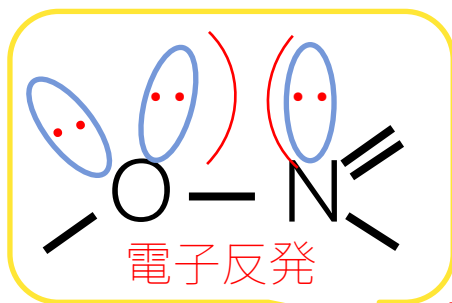
C: 0個 < N: 1個 < O: 2個

結合解離エネルギー

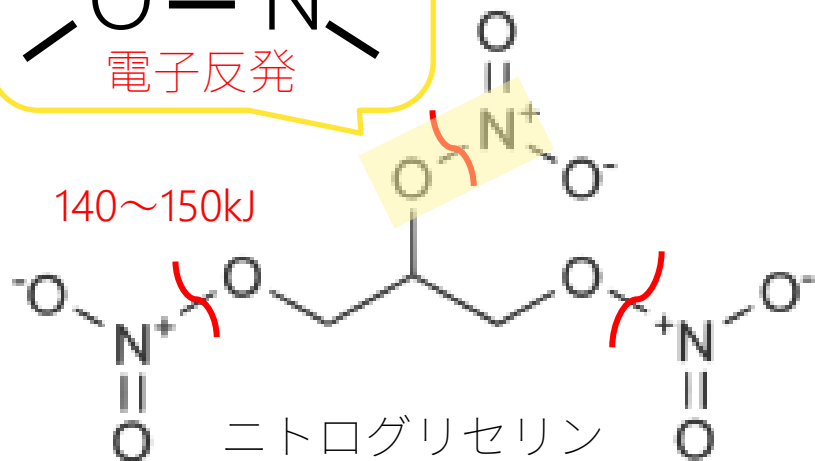
C-O-N : 140~150kJ

C-O : ~350KJ ?

C-C : ~400kJ ?



140~150kJ



感度のトリガーとなる鍵反応

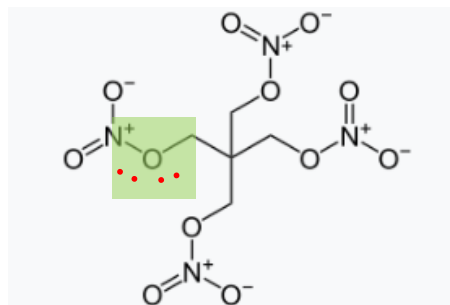


トリガーが切れて自己分解反応が開始する

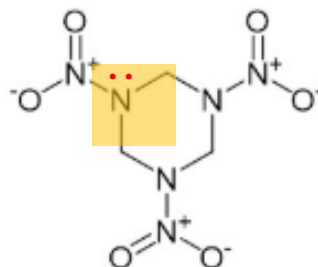
爆発のトリガーはどこで決まる？

ニトロの隣接原子でトリガー感度を制御

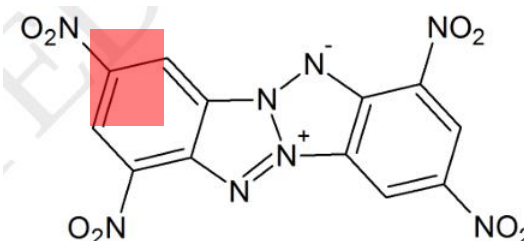
PETN



RDX(C4)

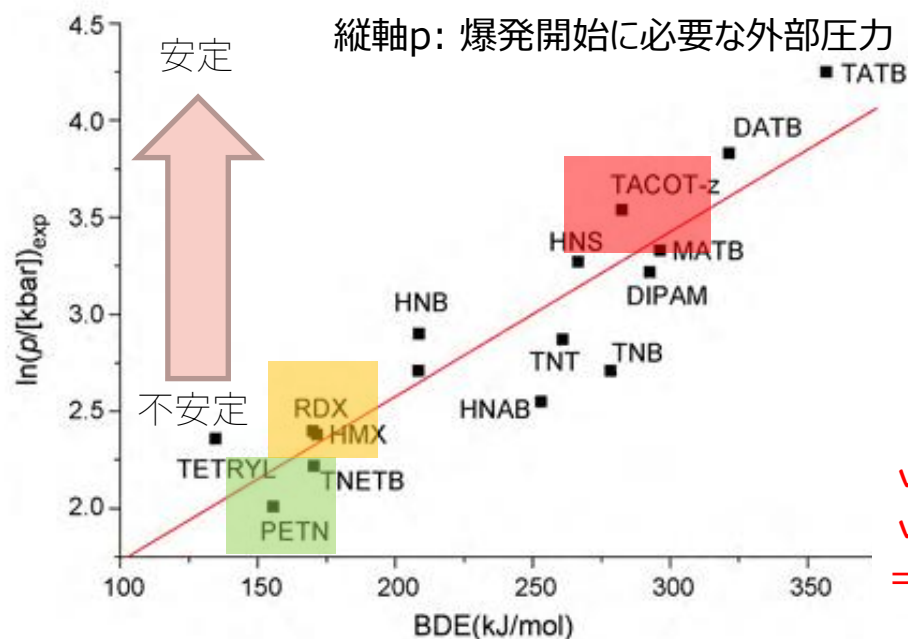


TACOT-z



横軸BDE: 結合解離エネルギー

縦軸p: 爆発開始に必要な外部圧力



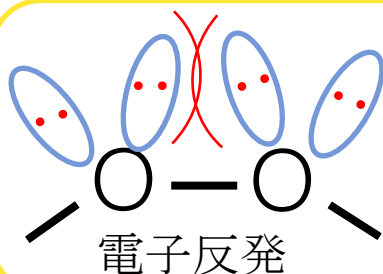
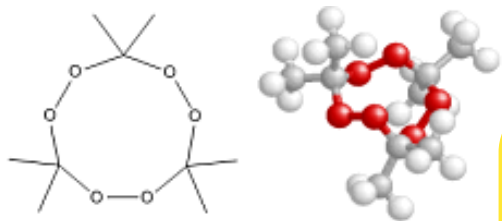
非共有電子対	2個(O)	1個(N)	0個(C)
結合解離E	150kJ	170kJ	280kJ
例	PETN	RDX	TACOT

- ✓ 結合解離Eの低さと不安定さは相関している
- ✓ NO₂隣接原子の非共有電子対で不安定になる
- ⇒ Cは非共有電子対を持たないので安定

爆発のトリガーはどこで決まる？ ～まとめ～

- ・ノーベルはニトログリセリンを珪藻土に物理的に吸着させたが、化学的には不安定のまま。
- ・分子は結合自体にエネルギーを宿している。結合解離エネルギーが低いほど切れやすく、結合解離エネルギーが最も低いところが爆発開始のトリガーになる。
- ・グリセリンにニトロ基(-NO₂)がつくと、O-NO₂結合が最も弱く爆発開始のトリガーになる
- ・また、NO₂がつくとニトロ自身が酸素供給源になり自己分解反応が進む。
- ・ニトロ基(-NO₂)に隣接する原子の非共有電子対は感度に直結し、炭素原子は最も安定。

※補足 過酸化アセトンが爆発しやすい理由



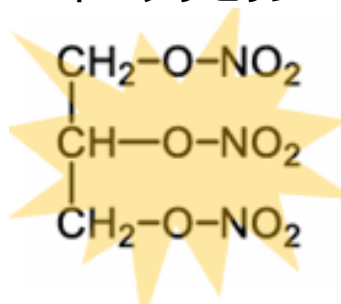
ダイナマイトより感度が改善された爆弾はないの？



歴史的には、ニトログリセリンの後にピクリン酸やTNTが固体爆弾として確立されてきました。先ほどのNO₂の隣接原子による安定機構だけでなく、固体特有の安定機構を説明します。

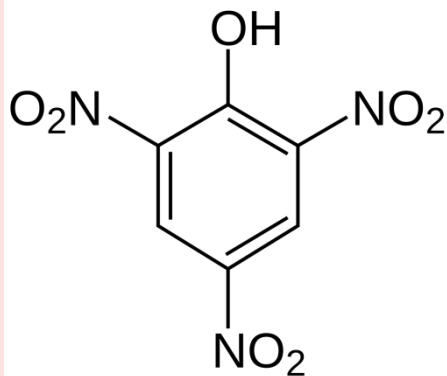
より安定な(衝撃感度の低い)爆薬

ニトログリセリン



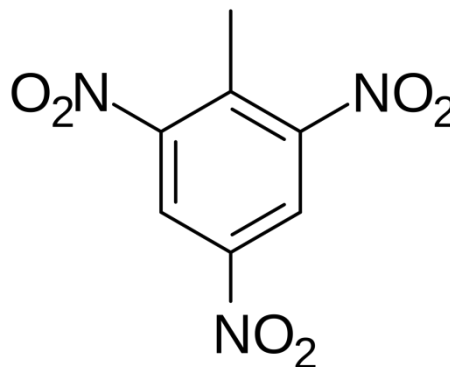
- 1866年 ノーベルがダイナマイトとして利用
- O-NO₂結合が弱い
- 液状で形状変化が大きく爆発しやすい
- 珪藻土に担持した液体が染み出してくる
- 凍らせると感度がさらに上がる
- 落墜感度10～20cm

ピクリン酸



- 1873年に爆発性が証明される。
- 黄色**固体**
- 1904年に日露戦争で使用(下瀬火薬)
- 落墜感度35～50cm
- 弱点がありTNTに置き換え

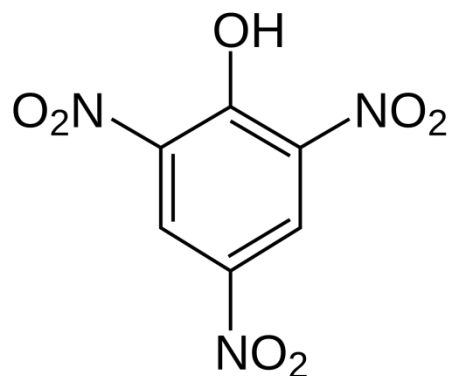
TNT



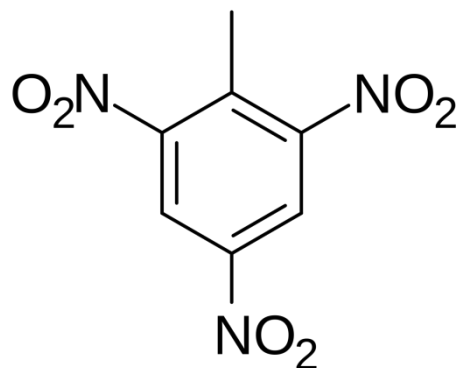
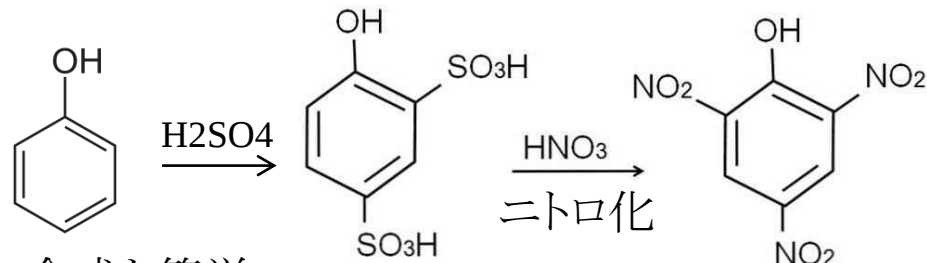
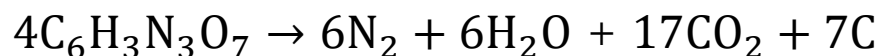
- 1891年に爆発性が証明される。(もとは染料)
- 淡黄色**固体**
- 1901年に量産化
- 落墜感度100cm以上

なぜこれらの**固体**は比較的安定？
なぜTNTはこんなに安定？

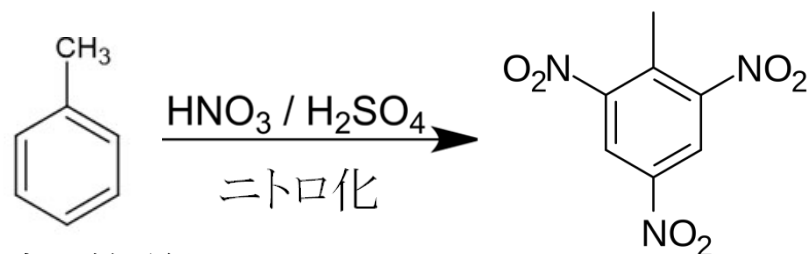
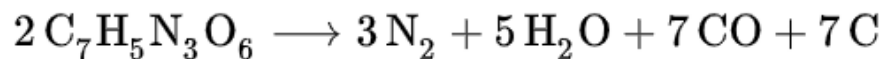
結晶状態と安定性 ～ピクリン酸とTNTの爆発反応～



ピクリン酸

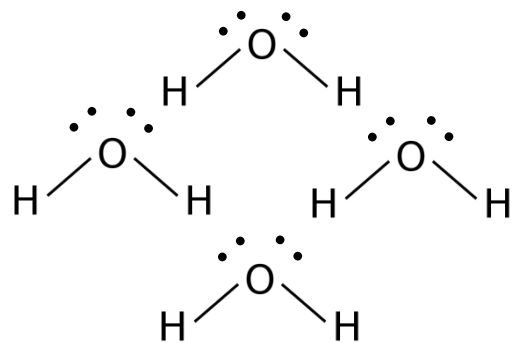


TNT(トリニトロトルエン)



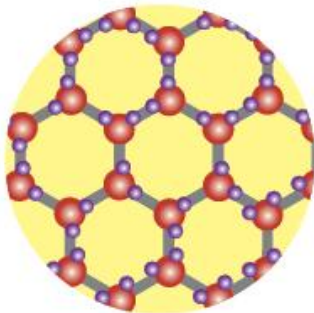
いずれも酸素なしに自己分解する固体

結晶状態と安定性 ～物質の三態～

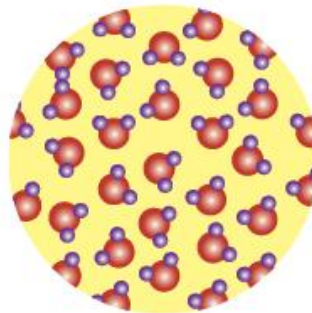


水

固体の時の水分子



液体の時の水分子



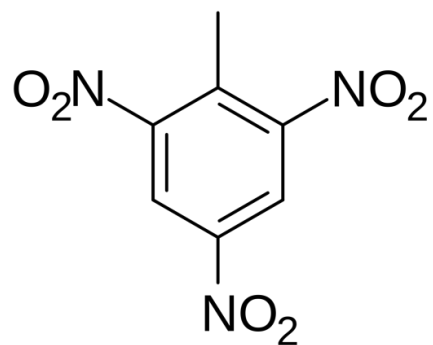
気体の時の水分子



氷（固体）

水（液体）

水蒸気（気体）



TNT(トリニトロトルエン)



常温で固体

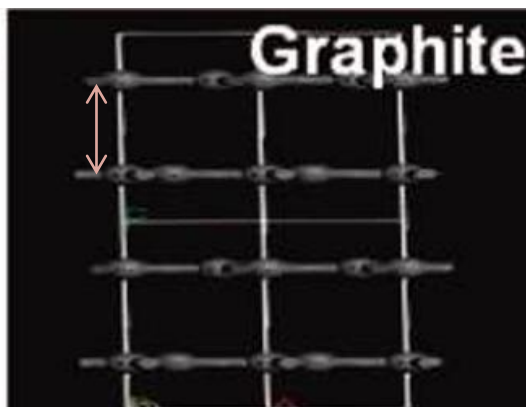
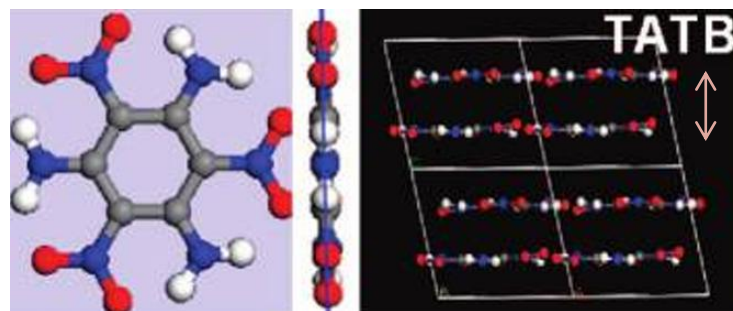
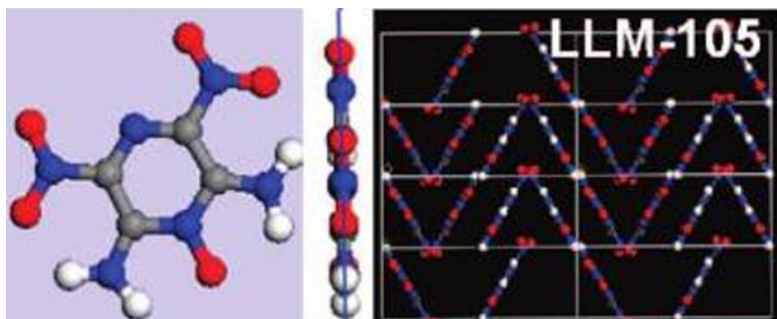
80°C



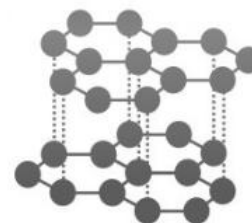
80°Cで液体

結晶状態と安定性

分子は固体になると規則正しく集積する。集積形状が分子で異なる。



黒鉛（グラファイト）



六角形の平面

が層状に積み重なる構造

光沢のある黒色でやわらかく薄くはがれる

電気伝導性を示す



用途は鉛筆の芯や電極

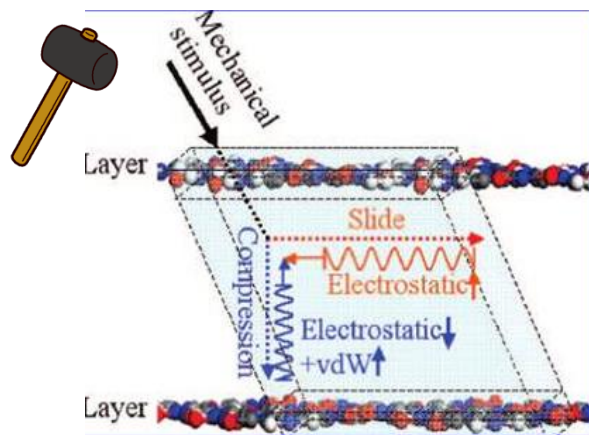
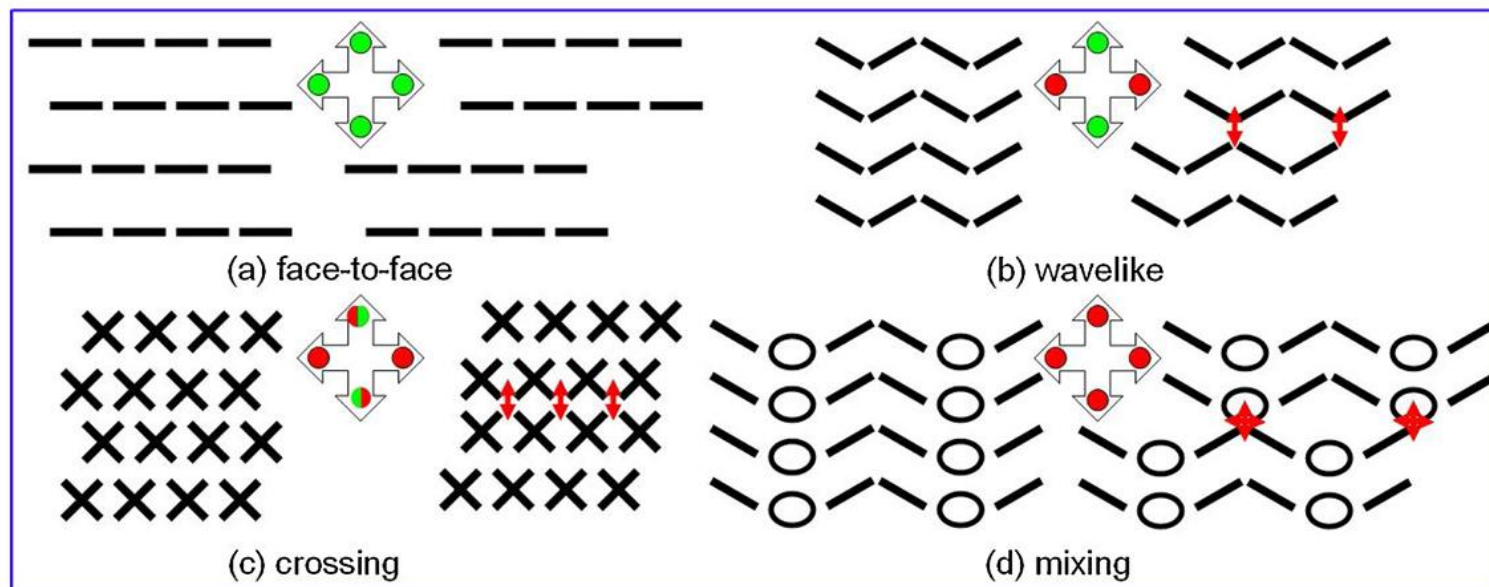
グラファイト = 鉛筆の芯

鉛筆(Graphite) = 層状に重なった炭素層が紙との摩擦力でずれて剥がれ落ちる。
⇒層になった分子は、衝撃力がかかったときにずれ方向に自由度がある！！

結晶状態と安定性

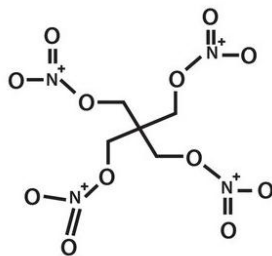
結晶集積と衝撃耐性⇒

Face-to-face構造は押し込みにも滑りにも強い。
wave構造は横滑りのときに上下干渉する。

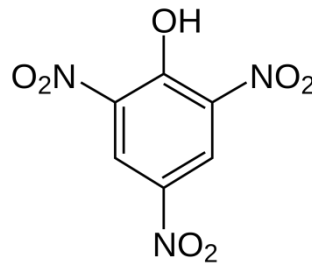


どれが一番秩序だった結晶をもつのか？

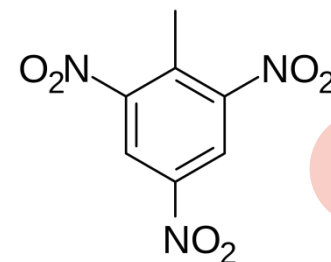
ペンスリット



ピクリン酸



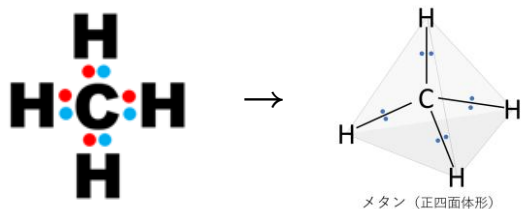
TNT



復習 結合と化学反応 ～2重結合の立体形状～

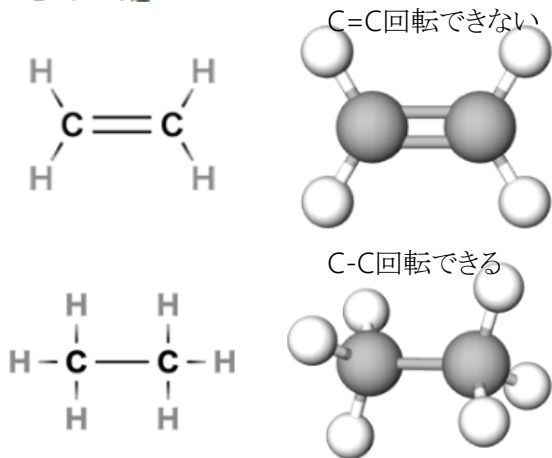
○結合の幾何(立体)

一般に、単結合炭素は正四面体型、**2重結合は平面型**、3重結合は直線型になる。



メタン (正四面体形)

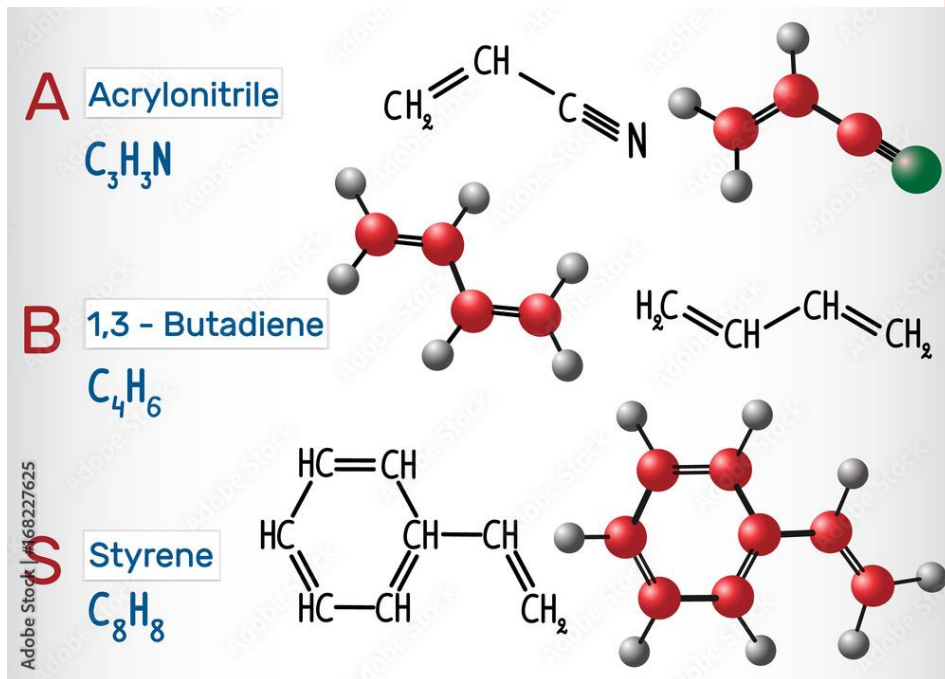
(参考) エチレンとエタンの違い



上: エチレン、下: エタン

エタンは、炭素と炭素の間に1重結合なので、炭素と炭素の結合がクルクル回ることができます。エチレンは炭素と炭素の間に2重結合なので、クルクル回りません。

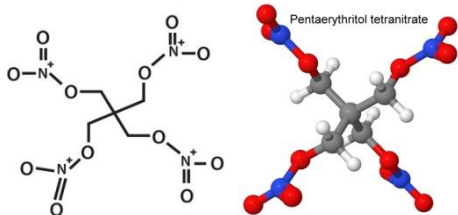
★1,3-ブタジエンや、スチレンのような**単結合-2重結合交互の繰り返し構造はすべての炭素原子が同一平面上にあることがわかります！！**



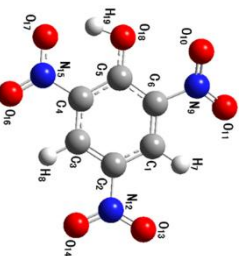
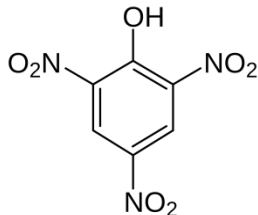
結晶状態と安定性

分子平面がスタッキングするほど衝撃耐性(H50)が大きい

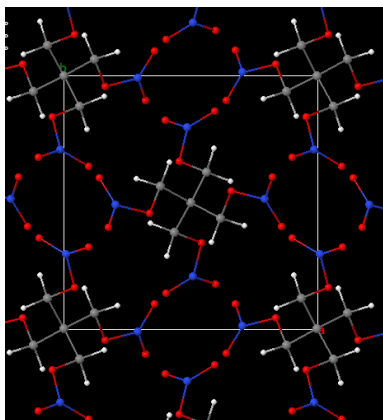
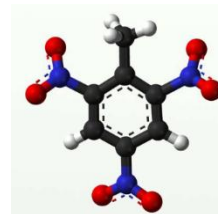
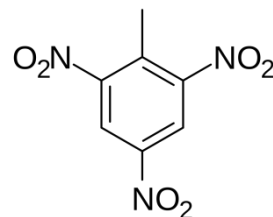
ペンスリット(PETN)



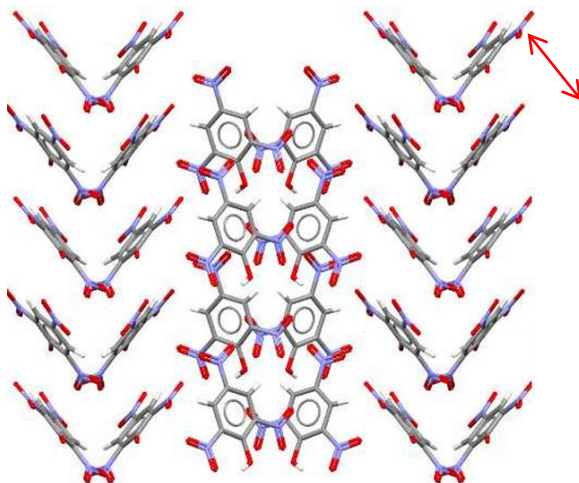
ピクリン酸(PA)



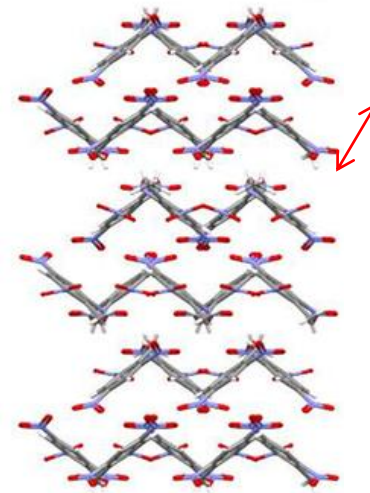
TNT



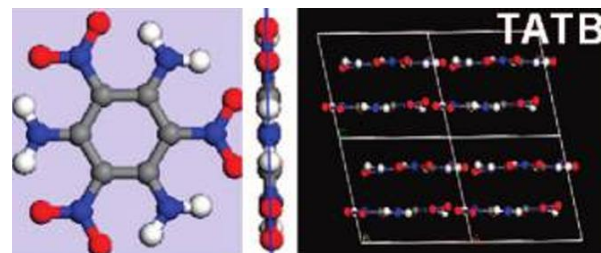
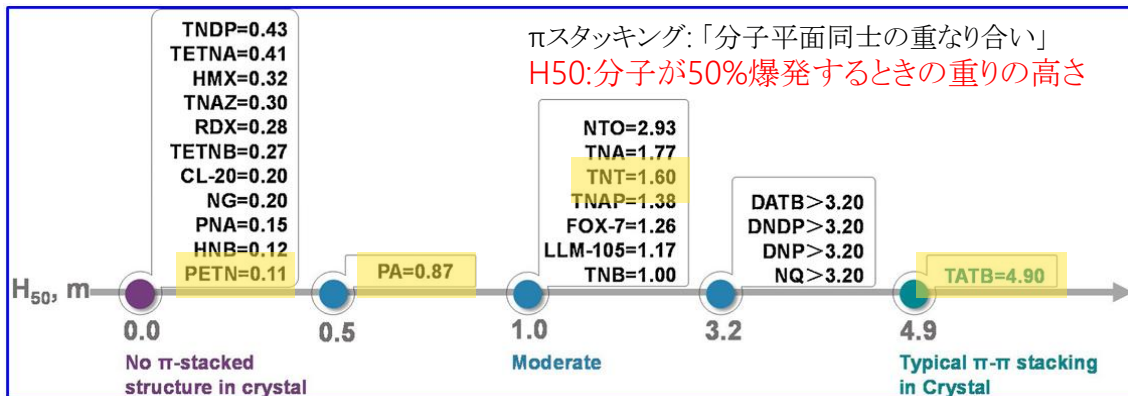
<



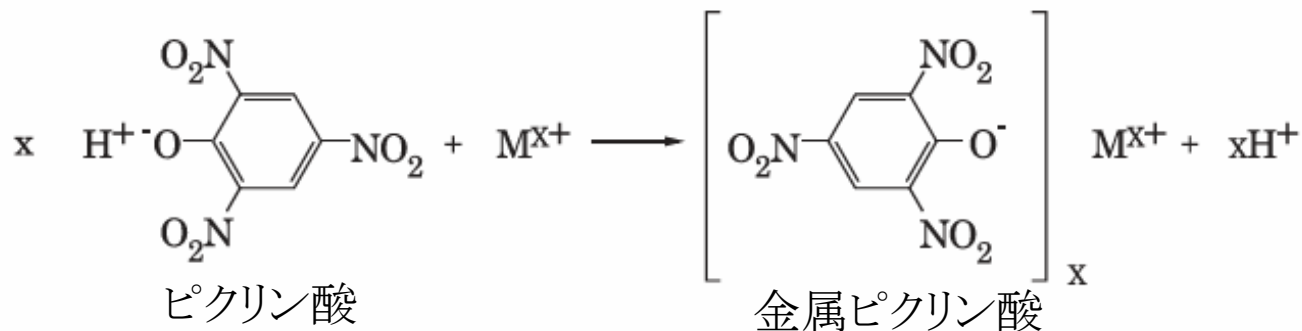
<



TNTが安定な理由！



ピクリン酸の弱点

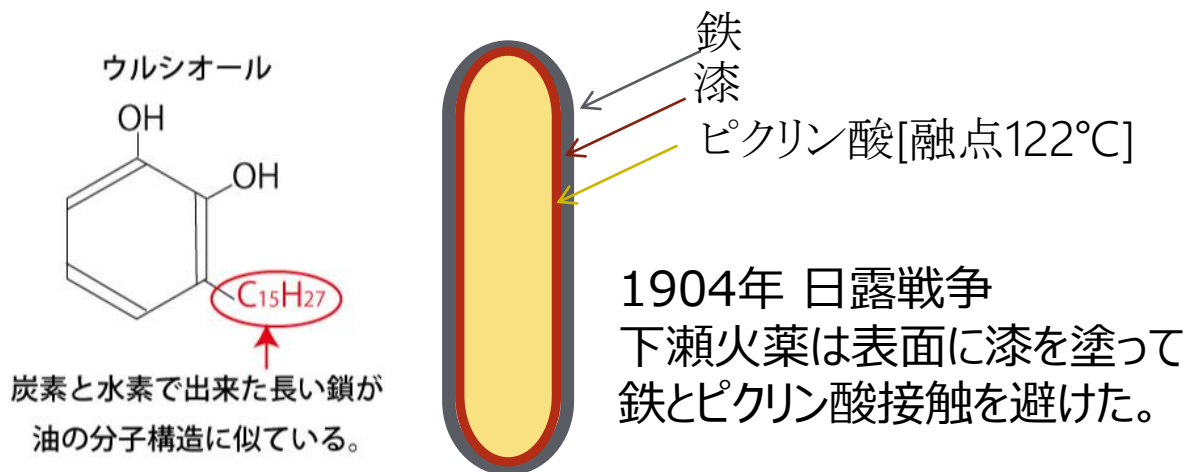
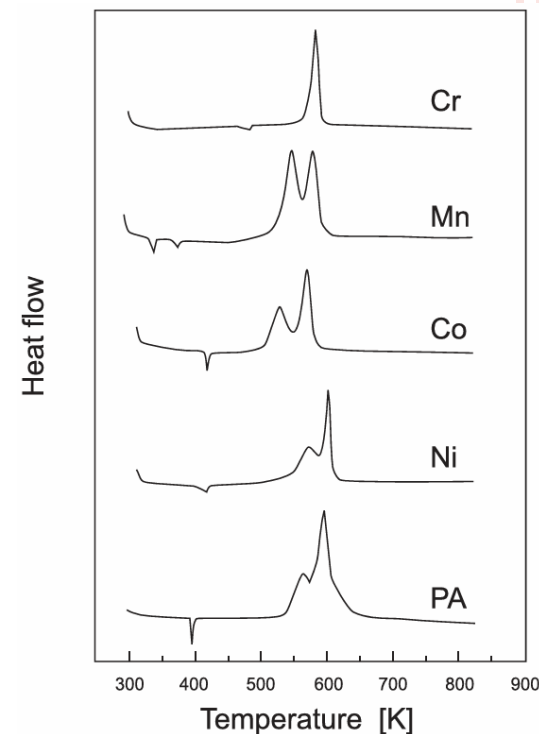


✓ OHのHが強酸性として働く。

✓ 塩酸と同じで金属を腐食する。 $6\text{HCl} + 2\text{Fe} \rightarrow 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2$

✓ 重金属ピクリン酸はより高い反応性(不安定)をもつことがある。

金属ピクリン酸塩の熱分解チャート



ピクリン酸は威力が高いものの、時代とともにTNTに置き換わった

結晶構造と安定性 ～まとめ～

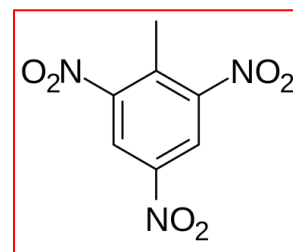
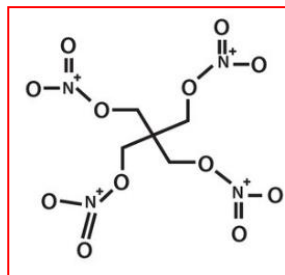
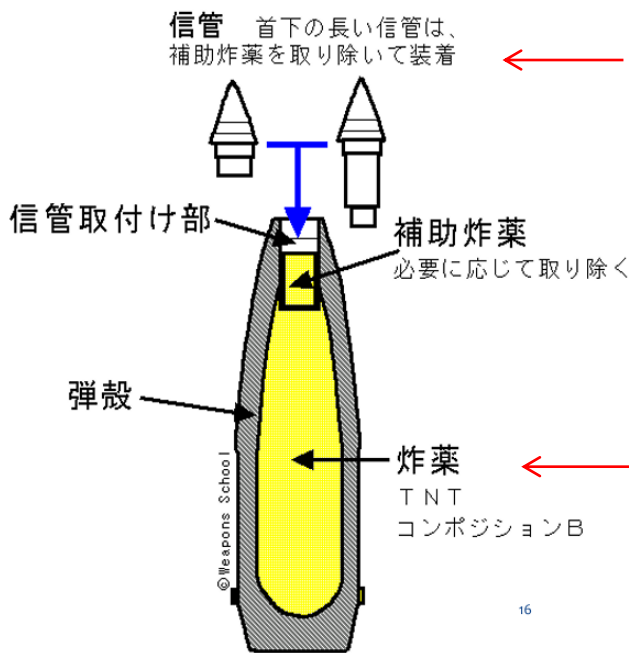
- ・ピクリン酸やTNTはベンゼン環に由来する2D平面構造をもつ。
- ・分子の結晶配向がface-to-faceであればあるほど、耐衝撃性が増加する。
- ・ピクリン酸とTNTはC-NO₂結合で安定。さらにTNTは結晶集積による衝撃安定性をもつ
- ・ピクリン酸は強酸性で鉄を犯すため、酸性基をもたないTNTに置き換えられた。
- ・日露戦争では、鉄表面に漆を塗ることで当時の高威力であるピクリン酸を扱うことができた。



ベンゼン C₆H₆

補足：感度が低い爆薬は信管(起爆用)に用いられる

M107 砲弾断面略図



ニトロの隣接元素だけでなく
結晶構造でも感度が制御できるのね。
肝心の威力はどうなの？

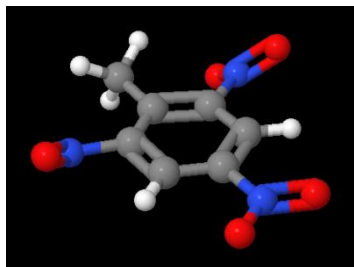
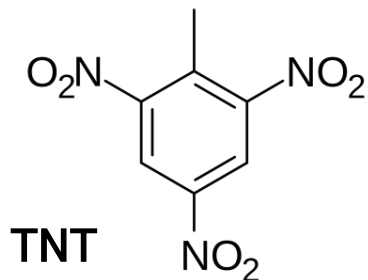


<https://www.jikitansakyoukai-o.com/pdf/2022/0621/004.pdf>

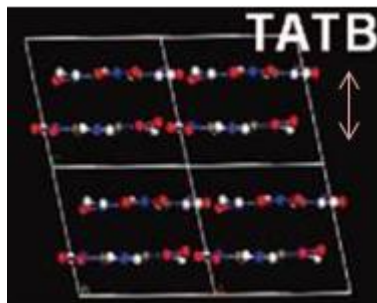
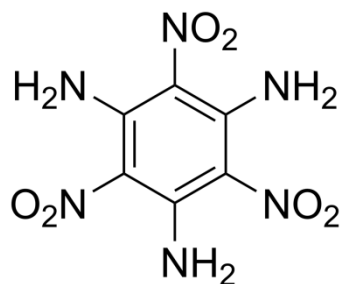
最後に威力を上げる要因を説明します。

最強の爆薬を作る

「最強」 = 爆発威力は高いが、感度が安定しているもの

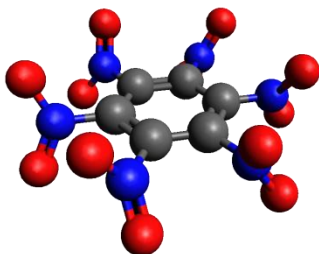
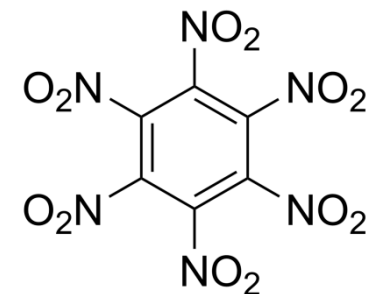
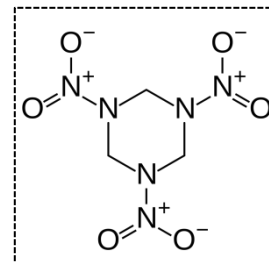


- 比較的安定
- 爆熱が弱い(爆発熱の強さを表すRE係数=1.0)

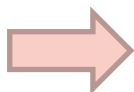


- 結晶中で平面集積し極めて安定
- 爆熱はRDX(RE=1.6)に劣る

RDX



- 高密度で爆熱が強い (RE=1.8)
- 光で爆発する
(ベンゼン環の光吸収特性+混みあったニトロ)
- 実用されていない

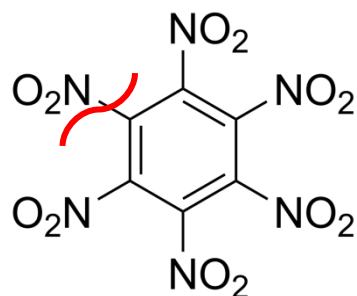


HNBより威力が高く安定な分子デザインは？

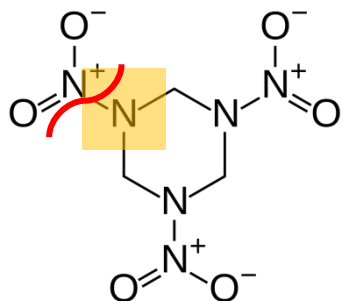
最強の爆薬を作る

※オクタ=「8個の」

HNB RE=1.8

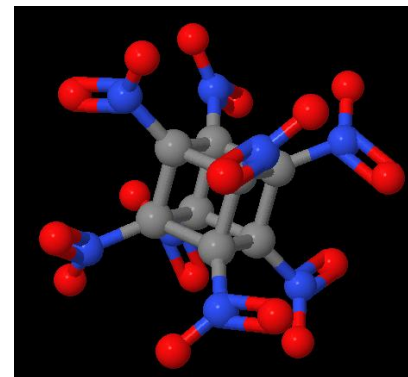
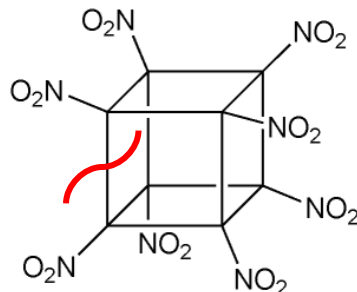


RDX RE=1.6



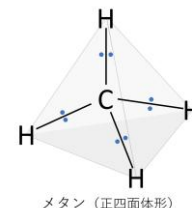
VS.

オクタニトロキューバン RE=2.3



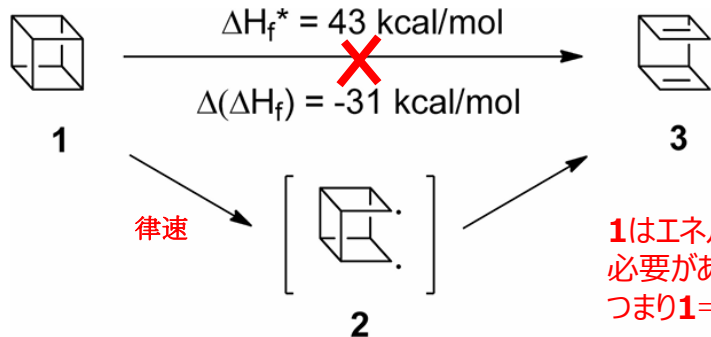
- ・キューバンは3Dかご型で閉じている
⇒単結合がXYZ軸全方向に動けない
⇒**対称性が高く安定**
- ・キューバンは結合角が90度に歪んでいる
⇒**歪みを解放したい RE=2.3**
- ・C : NO2比が1 : 1 (高密度)
⇒**速やかな自己分解反応**

通常は109度



不安定(高エネルギー)

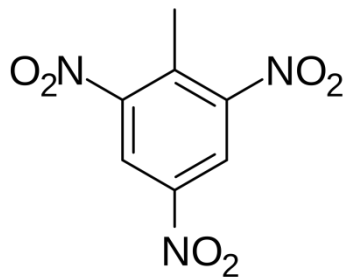
安定(低エネルギー)



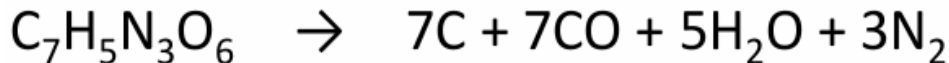
キューバン骨格は高エネルギーと安定性が両立するデザイン

1はエネルギー的に安定の開環構造**3**になりたいが、段階的に結合を2本切る必要があるため迂回経路**2**を通る。しかし、**2**自体はまだ環が開かず歪んだまま。つまり**1⇒2**への**変化**は安定化の寄与がなく律速。よって**1⇒2⇒3**は非自発的。

最強の爆薬を作る ～3Dかご型分子～

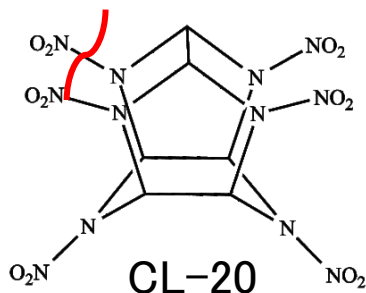


TNT

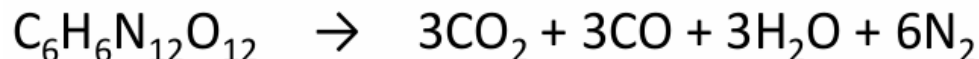


- 一般的な結合角をもつ(C-C 109度、C=C 120度)
- ⇒低い爆発熱 RE係数 = 1.0 (基準物質)
- C-NO₂結合なので安定
- 結晶がベンゼン環の平面構造でスタッキングして安定
- 低密度1.65g/cm³

威力×
安定性◎

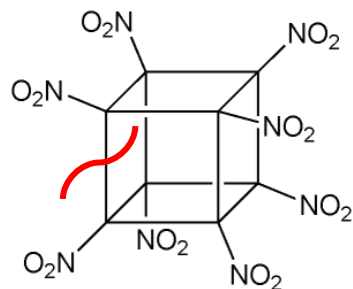


CL-20



- 結合がC-C106度に歪んでいるので不安定な構造
- ⇒高い爆発熱：RE係数 = 1.9
- N-NO₂結合なので不安定だが威力は高い
- 構造に対称性がなく非スタッキングで不安定
- 3Dかご型分子 密度2.044g/cm³

威力◎
安定性×



オクタニトロキューバン



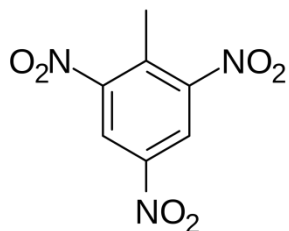
- C-C結合が90度に歪んでいるのでとても不安定な構造
- ⇒高い爆発熱：RE係数 = 2.3
- C-NO₂結合なので安定
- 立方体構造が高い対称性のため安定
- 3Dかご型分子 密度1.979g/cm³

威力○
安定性○

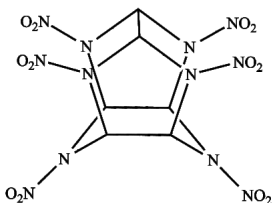
歪みエネルギー計695kJ/mol

結合を歪ませる⇒分子の内包エネルギーがup
3Dかご型にする⇒分子の密度がup

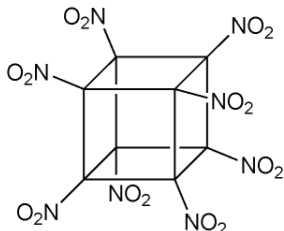
最強の爆薬を作る ～密度と爆速～



1.65g/cm³



2.044g/cm³



1.979g/cm³

Kamlet-Jacobsの式より、
爆圧 $D \propto \sqrt{N}, \sqrt[4]{H_d}, \rho_0$
爆速 $P \propto N, \sqrt{H_d}, \rho_0^2$

⇒爆速や爆圧は放出するガス粒子数N、反応熱 ΔH_d よりも密度 ρ_0 の寄与が大きい

Kamlet-Jacobs [1.1] equations:

$$D = A \cdot [N \cdot M^{0.5} \cdot (-\Delta H_d^{0.5})^{0.5}]^{0.5} \cdot (1 + B \cdot \rho_0)$$

$$P_{CJ} = K \cdot \rho_0^2 \cdot [N \cdot M^{0.5} \cdot (-\Delta H_d^{0.5})^{0.5}]$$

where

D = detonation velocity (mm/ μ s);

A = 1.01;

B = 1.3;

K = 15.85;

N = mol gas per g explosive;

M = mean molecular weight of the gas (g);

ΔH_d^0 = heat of detonation (cal/g);

ρ_0 = density of the explosive (g/cm³);

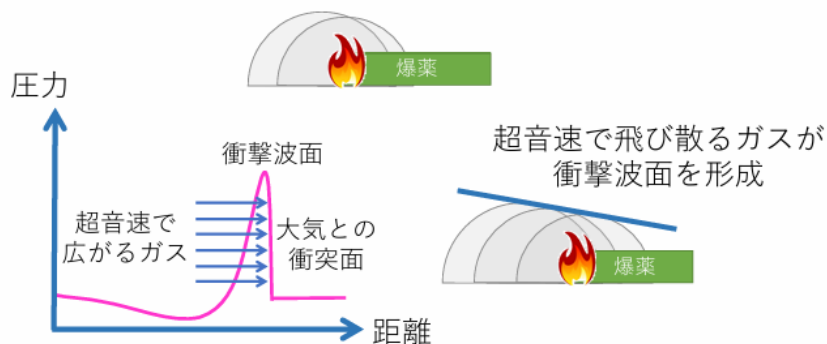
P_{CJ} = detonation pressure (kbar).

爆薬の場合



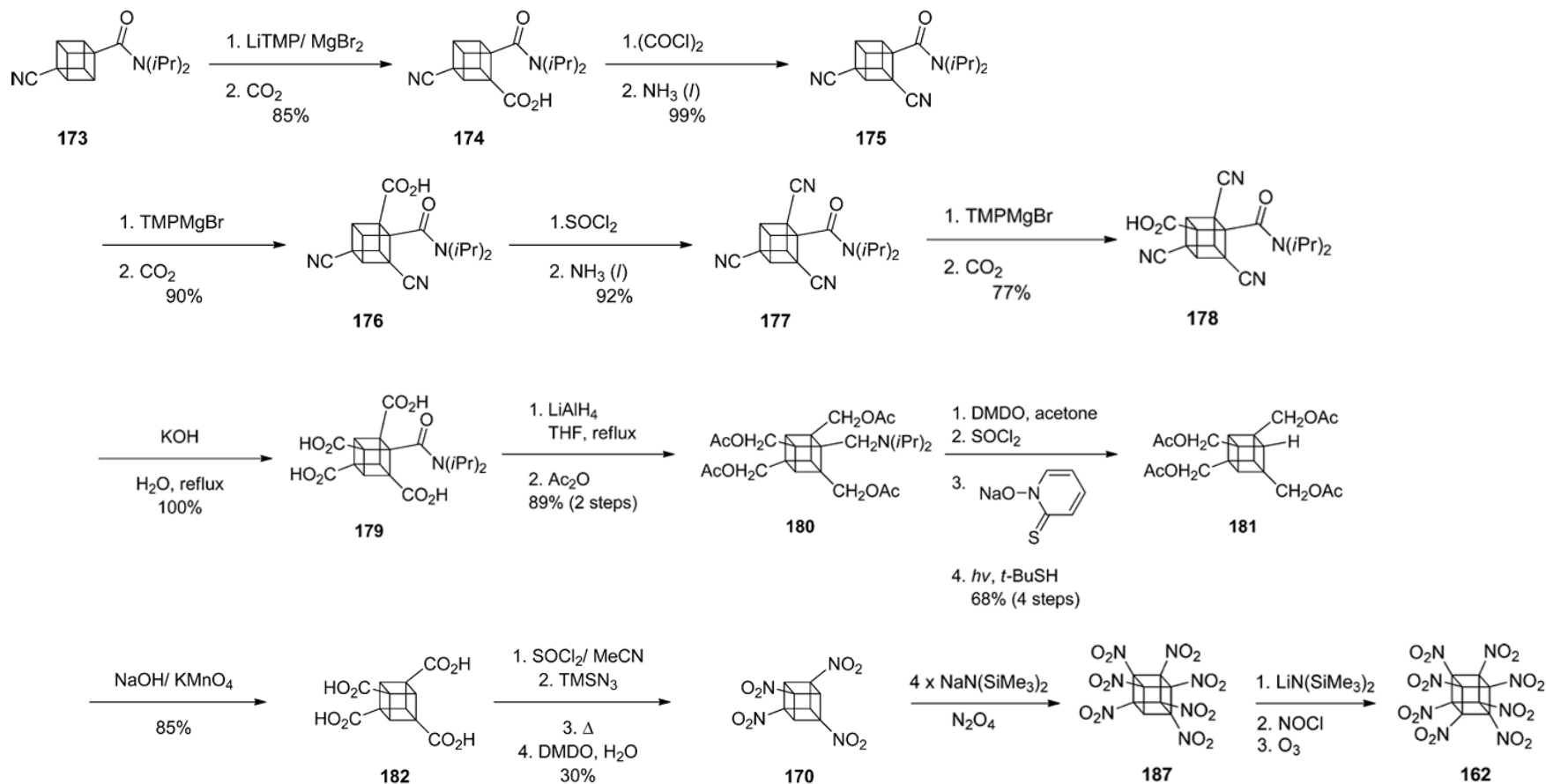
超音速の衝撃波が爆薬中を伝播
(その衝撃で連続的に反応)

密度が高いほど
お隣さんが近い



**キューバンは感度が安定で高威力！
いっぱいつくて大金持ち！！！！**

最強の爆薬を作る ～オクタニトロキュバンの合成～



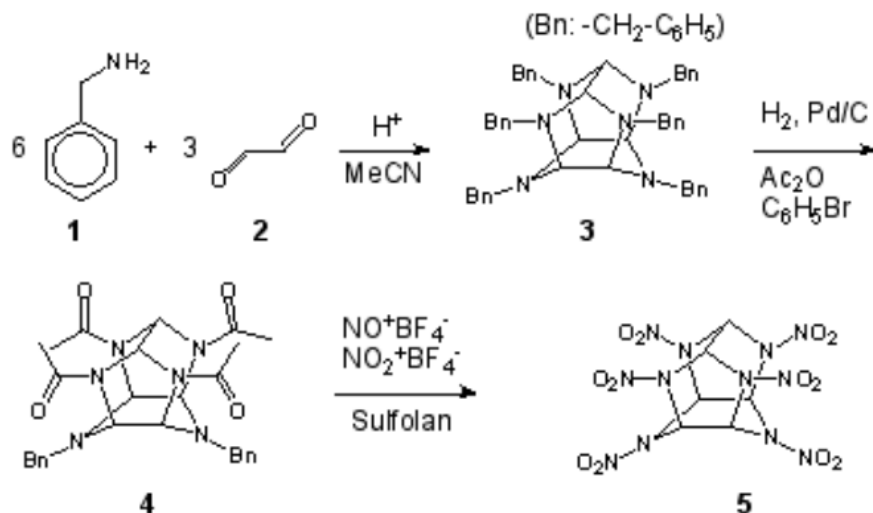
合成できない

オクタニトロキュバン1mgは金より高いと言われる
※CL-20は€1000/kg(190000円)

最強の爆薬を作る ～まとめ～

- ・CL-20やオクタニトロキュバンは3Dのかご型構造をもつ。
- ・分子の結合角を歪ませることで爆発の威力があがるが、歪むことで不安定になりがち。
- ・しかしオクタニトロキュバンは分子対称性が高く、歪んでる分子にしては極めて安定。
- ・かご型構造によって結合が通常より歪み、反応熱(=不安定性)と密度が増加する。
- ・密度が大きくなるほど、爆圧と爆速が増加するので、かご型分子は威力が高い。
- ・オクタニトロキュバンは高威力高安定のメリットがあるが合成に課題が残されている。

※補足 CL-20の合成(3step) €1000/kg(190000円)



爆発は芸術だ！！



⇒このような新規分子自体を作成するアプローチの他に、2種の分子を混ぜ共結晶をつくることで、分子平面による安定化を狙う戦略もあります。

まとめ

- 分子が内部酸素源によって自己分解反応しながら、音速で熱圧を発生させることを爆発という。
- 内部酸素源には、ニトロ基(-NO₂)が用いられる。過酸化物の場合は-O-O-
- 外部からの衝撃や熱によって、一番弱い結合が切れることが爆発トリガーになる。
- C-NO₂に対し、N-NO₂やO-NO₂結合は隣接する非共有電子対が反発し高感度トリガーになる。
⇒ニトロは比較的簡単に導入できる。そして自身がトリガーになるだけでなく、酸素供給源にもなる！！
- 固体の爆薬は、平面2D分子がFace-to-Face配向をする場合に耐衝撃性が向上する。
⇒TNTが安定なのは、ベンゼン環によって分子平面が積み重なり耐衝撃性が増すため。
- かご型3D分子は結合を歪ませ、かつ密度を上げることができるので高威力爆弾になりうる。
⇒オクタニトロキュバンは3D構造で高威力だけでなく、特異的な対称性により極めて安定する。

Thank You for Listening

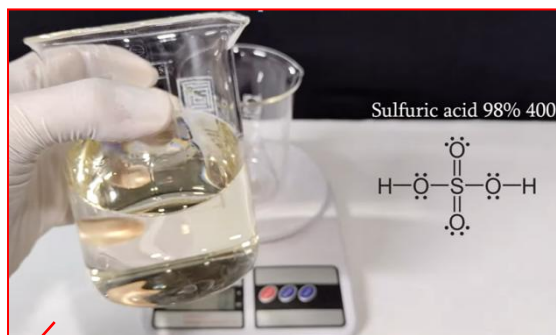
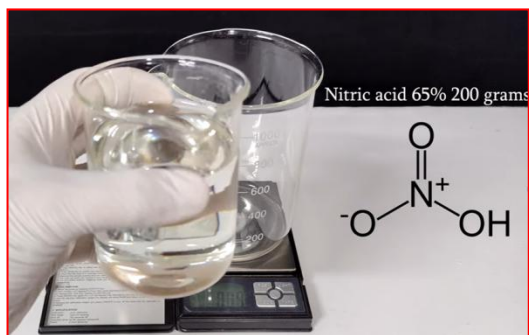


ぷろりんちゃんありがとう

APPEENDIX

ニトロ化

セルロース(コットン)からニトロセルロースの合成



①氷浴中で硝酸に硫酸を滴下する。

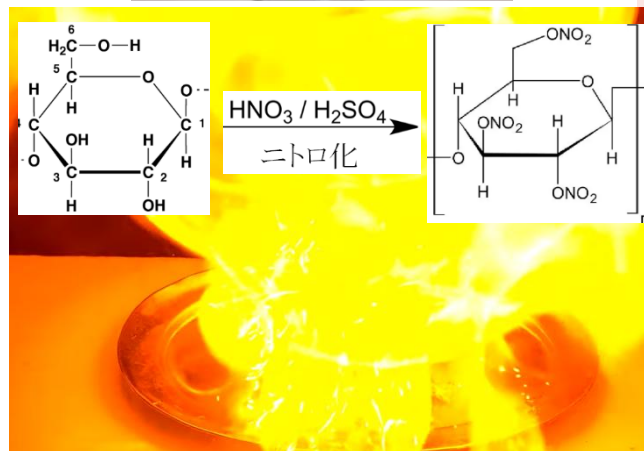
②低温維持しつつコットンを入れる。

③低温で攪拌



④過剰な酸を中和。水洗

⑤乾燥して完成



電気陰性度と感度の関係

電気陰性度と周期表

1	H 2.2																	He	
2	Li 0.98	Be 1.57																	Ne
3	Na 0.93	Mg 1.31																	Ar
4	K 0.82	Ca 1	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.9	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3	
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.2	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.6	
6	Cs 0.79	Ba 0.89	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2	Tl 1.62	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2	At 2.2	Rn 2.2	
7	Fr 0.7	Ra 0.9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og	
タノイド	*	La 1.1	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27			
チノイド	**	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr			

C:2.55

N:3.04

O:3.44

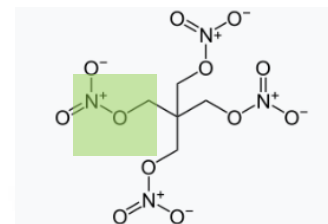
電気陰性度：電子ひきつけ度

→周期表の右上にいくほど高い。

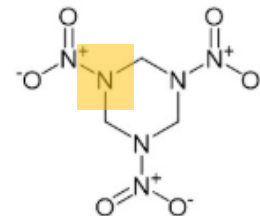
数値差があるほど結合電子を綱引きして分極する

★(C,N,O)-NO₂は分極している

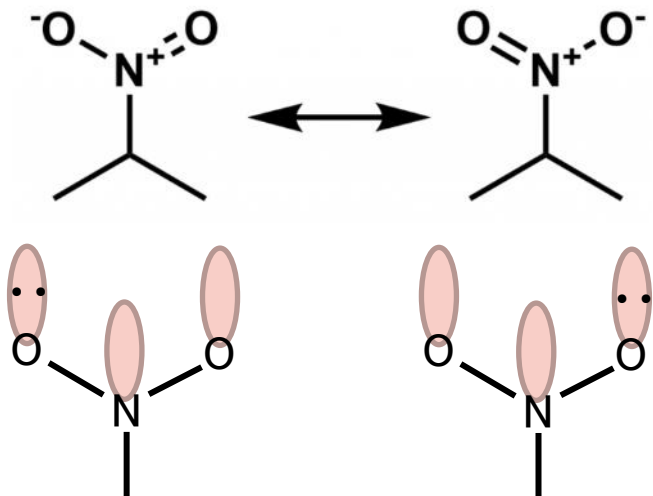
PETN



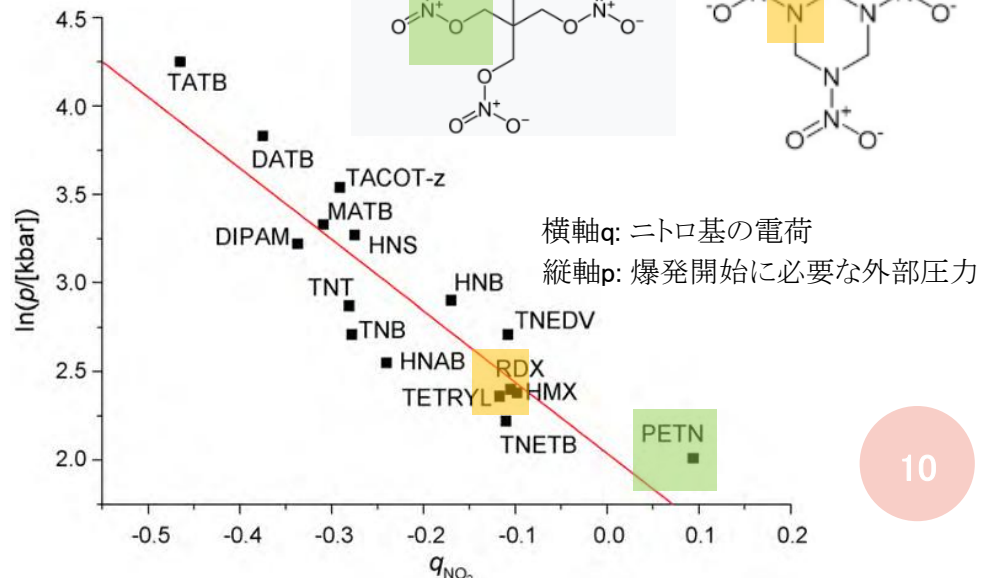
RDX(C4)



ニトロ基の共鳴構造

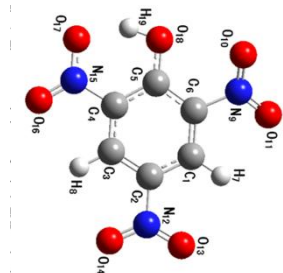
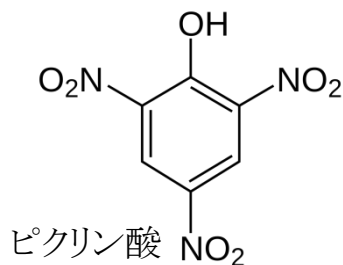


陰性度が高いO-NO₂は非共有電子対がN上に乗る？⇒反発大⇒結合弱

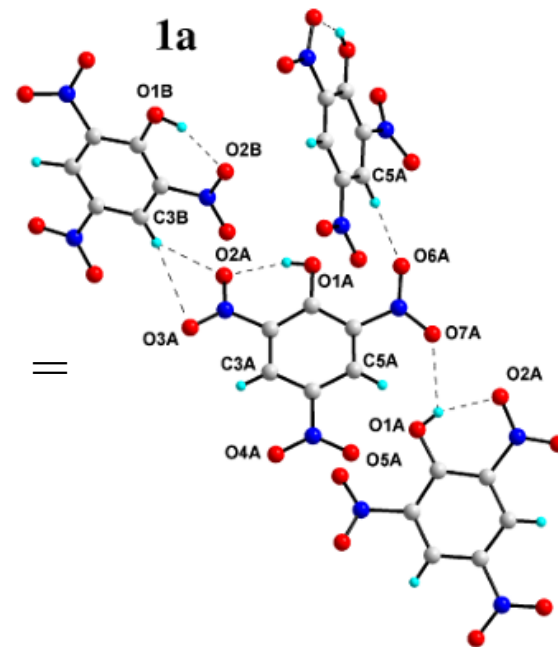
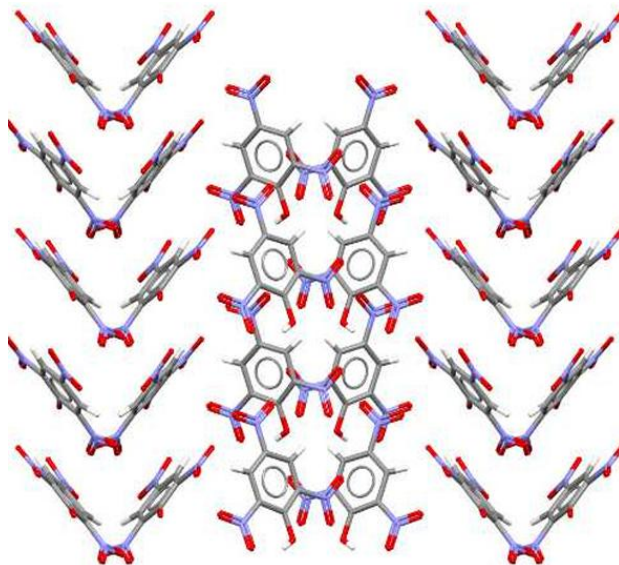


結晶状態と安定性

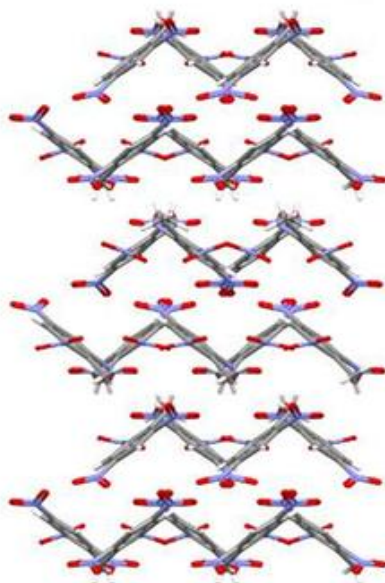
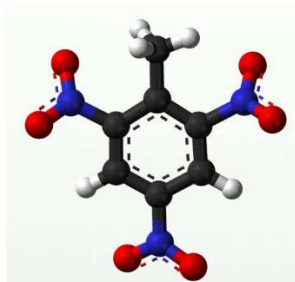
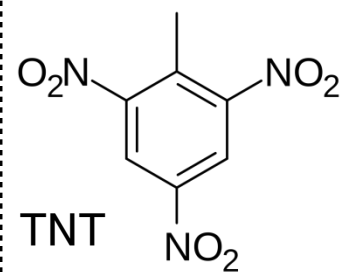
結晶は分子全体のエネルギーが最小(引力最大)になるように配向する



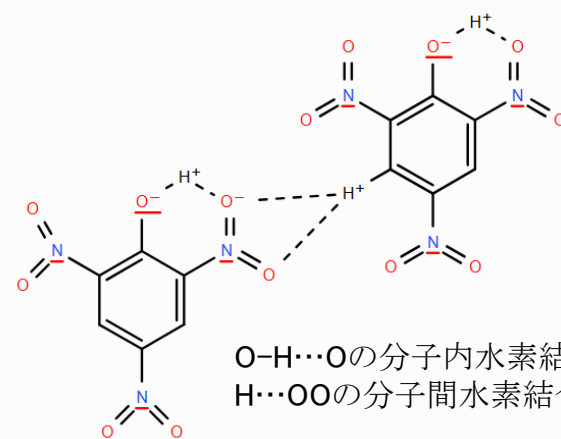
=



=



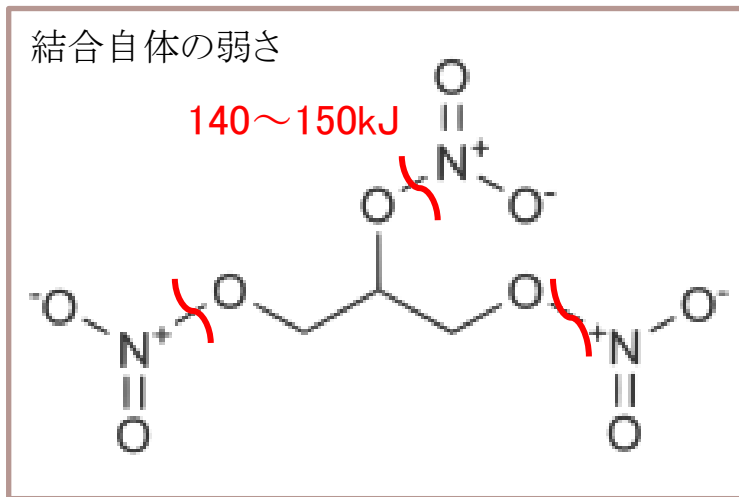
電気陰性度(電子引き付け度)
H: 2.2, C: 2.55, O: 3.44, N: 3.04



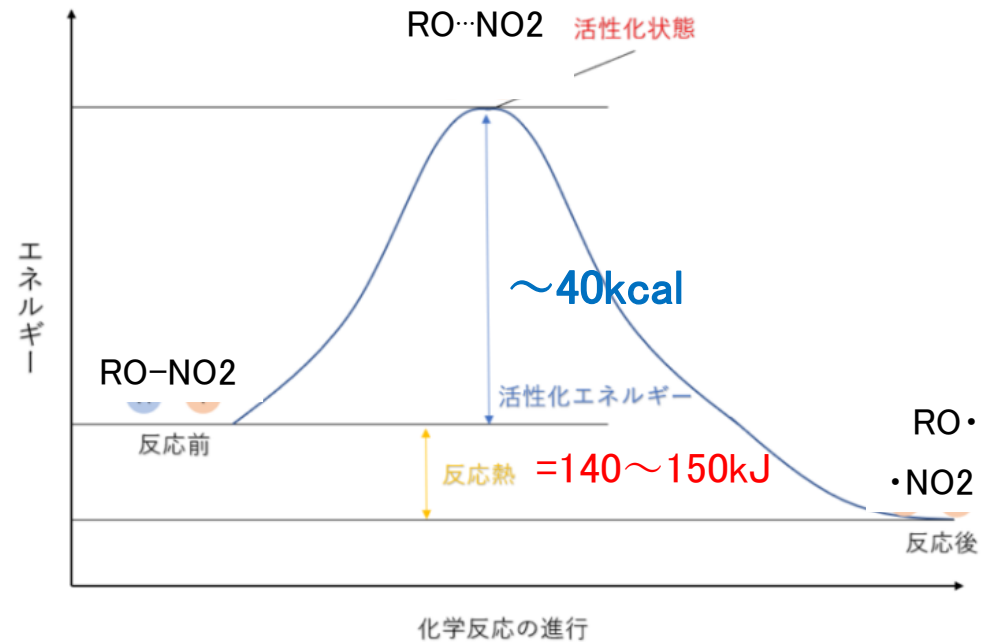
⇒ピクリン酸は電氣的引力で特異形状になる

活性化エネルギー

- ✓ 不安定なものから安定なものに変化する過程で、エネルギーの山を超える必要がある
- ✓ 山を越えるためのエネルギーを活性化エネルギーと呼ぶ。
- ✓ 外部からの熱で活性化エネルギーを超えることで初めて反応が起こる。

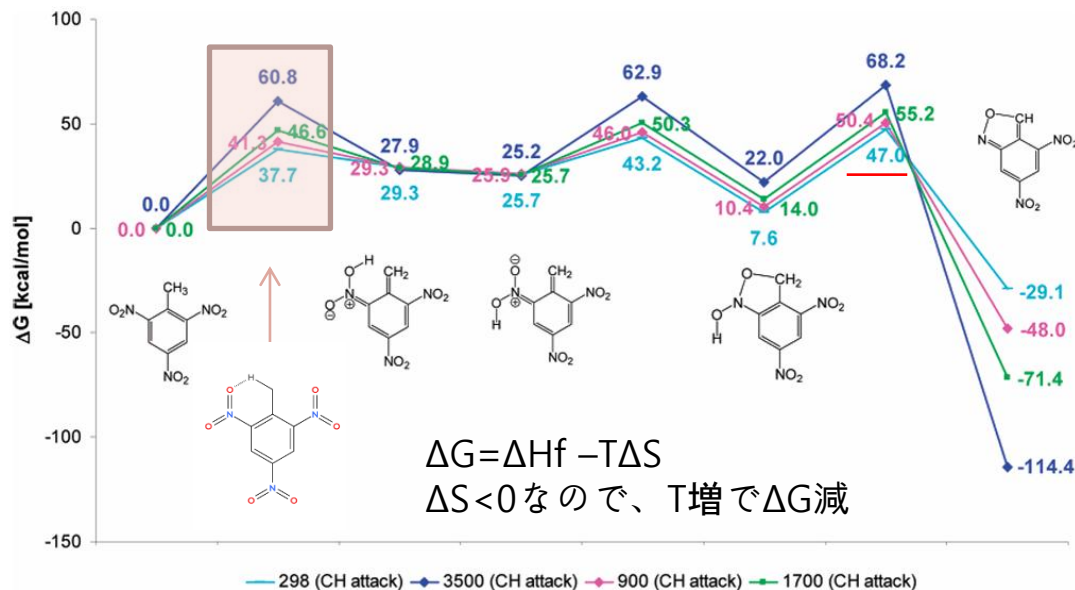


= RO-NO₂

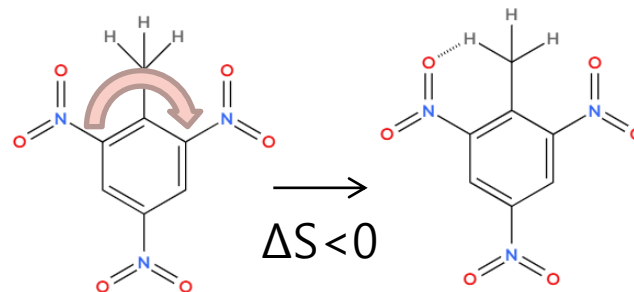


結合自体の不安定さだけでなく、不安定結合の活性化Eを議論する必要がある
⇒ニトログリセリンが爆発初期に必要な外部からのエネルギーは40kcal/mol

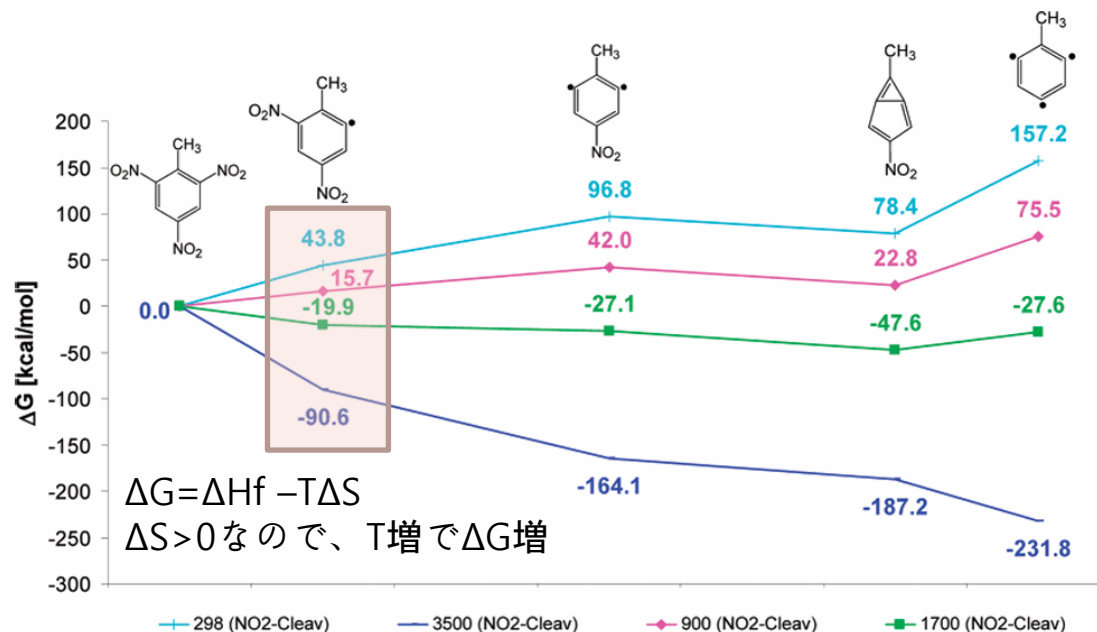
TNT分解の鍵反応と活性化エネルギー



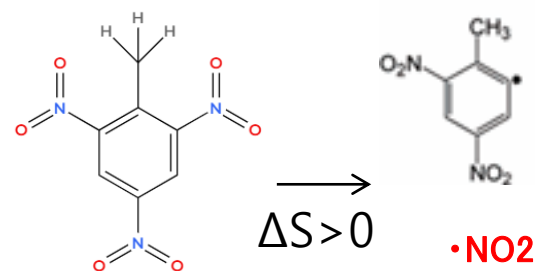
低温のとき(～1200K)



活性化状態は回転できない構造
 エントロピー(乱雑さ)が減る
 温度Tが増えるほど活性化E増加

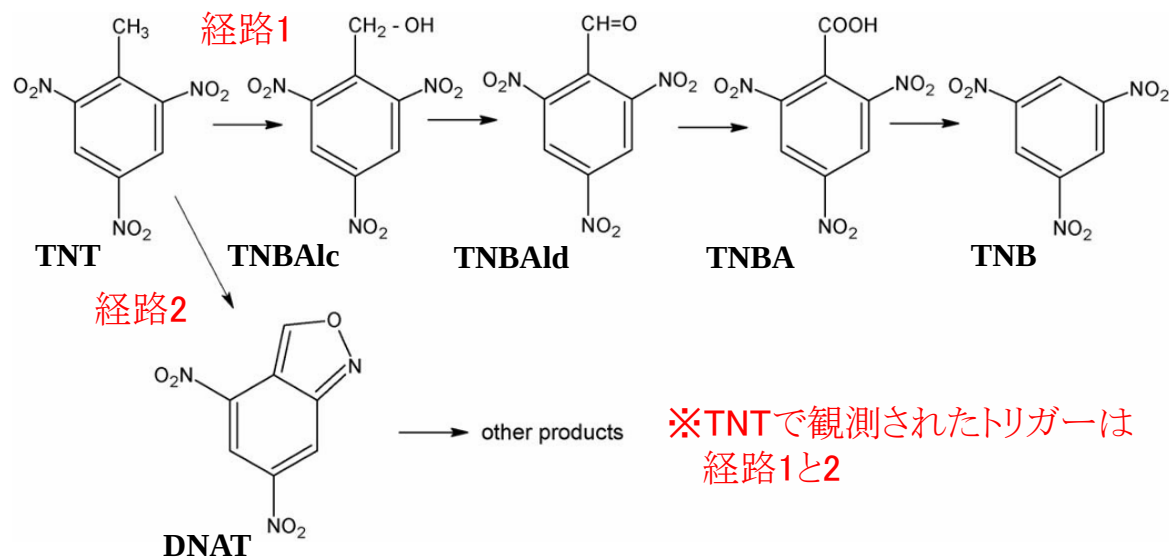


高温のとき(1200K～)



活性化状態は•NO₂分子が増加
 エントロピー(乱雑さ)が増える
 温度Tが増えるほど活性化E低下

衝撃反応と熱反応は同じか？ ZEMANの爆発痕跡の観測実験



熱伝搬のイメージ

- ・○=原子、バネ=結合
- ・熱量が大きいほど振動が大きくなる
- ・ばねを切るほどの振動=結合解離

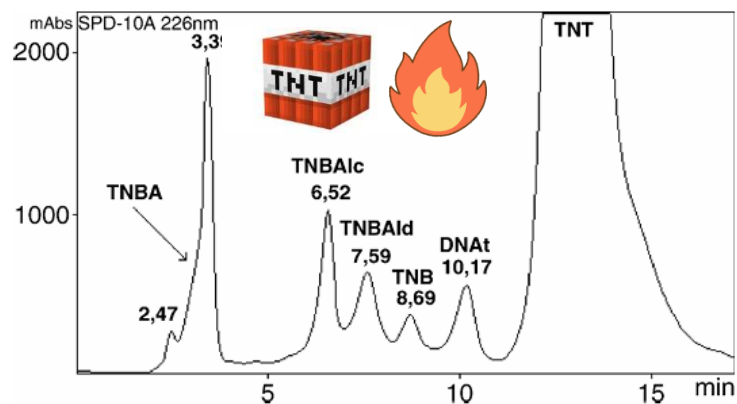
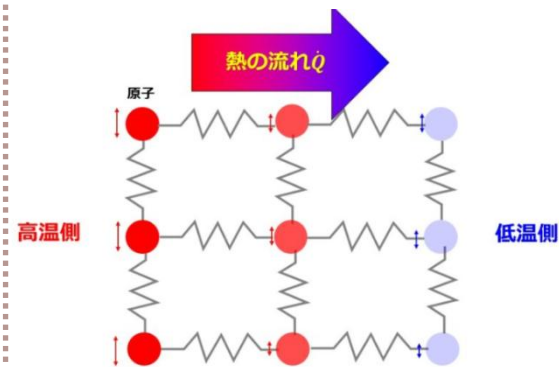


Fig. 1. LC-UV chromatogram of thermally exposed TNT at 316 °C.

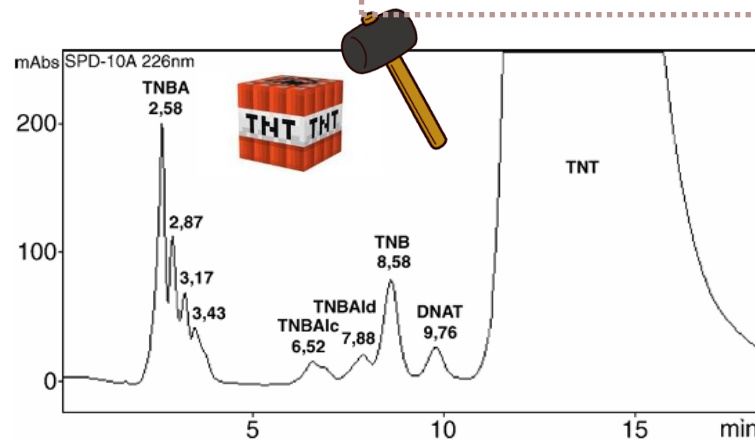
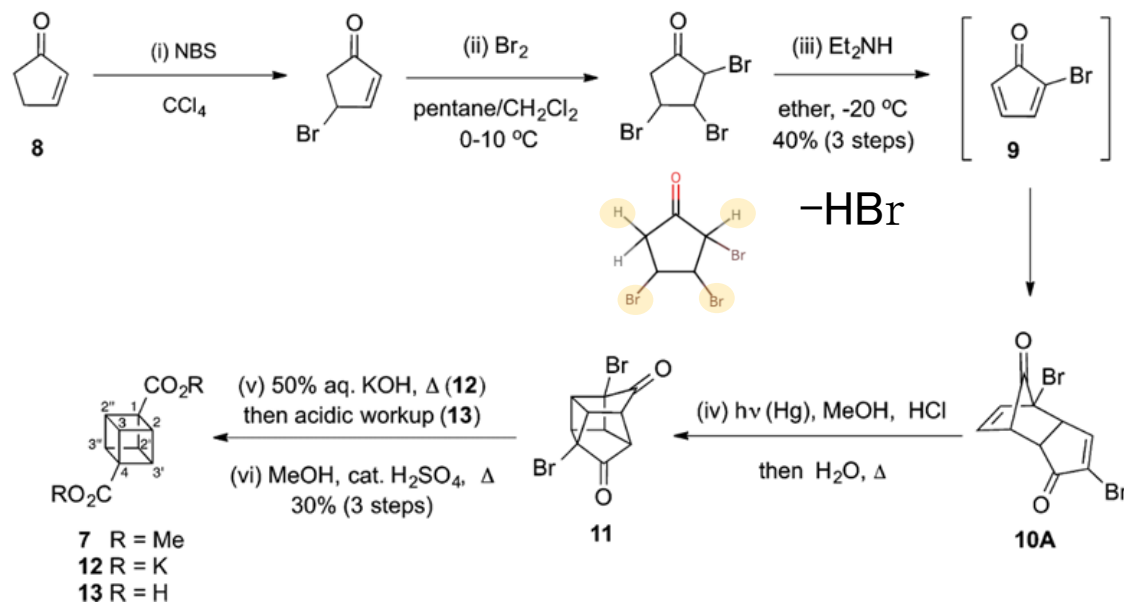


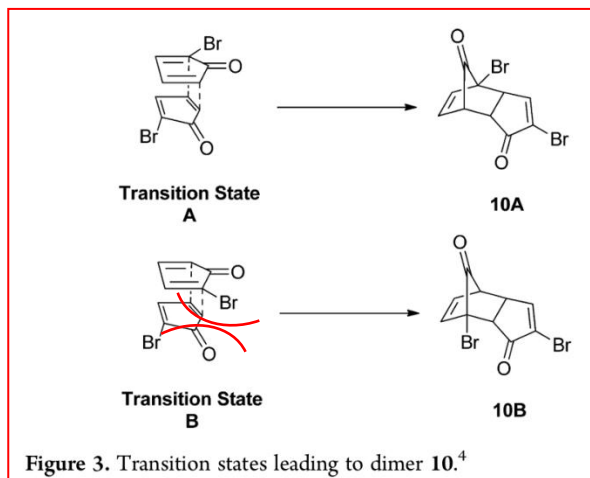
Fig. 2. LC-UV chromatogram of shock-exposed TNT at the limit of its initiation ability.

- ・熱爆破生成物と衝撃爆破生成物の種類は同じ⇒両者同じ経路1,2で反応が進んでいる
- ・熱反応と衝撃反応の初期トリガーは基本的に同一視してよい。

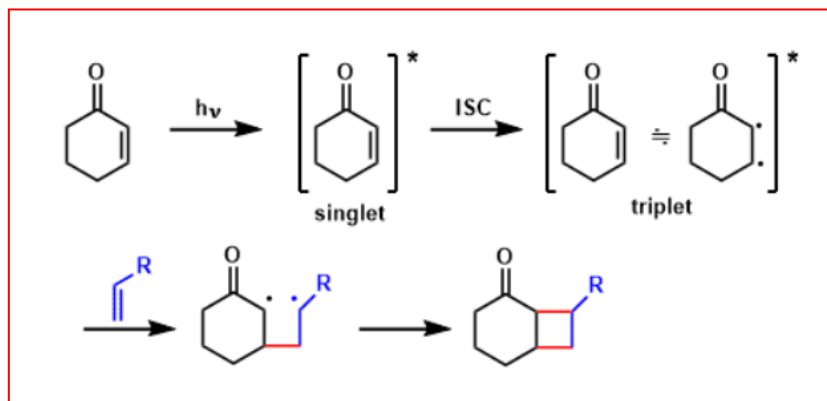
キュバンの合成



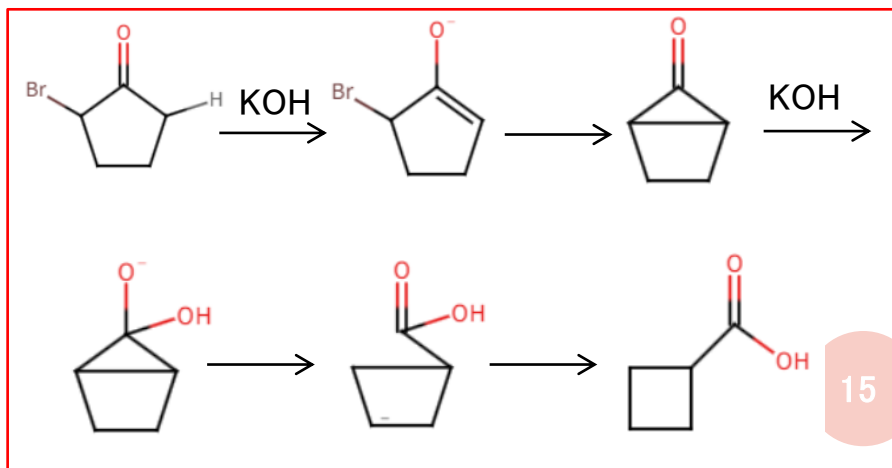
$[4\pi + 2\pi]$ 9 $\rightarrow$ 10A



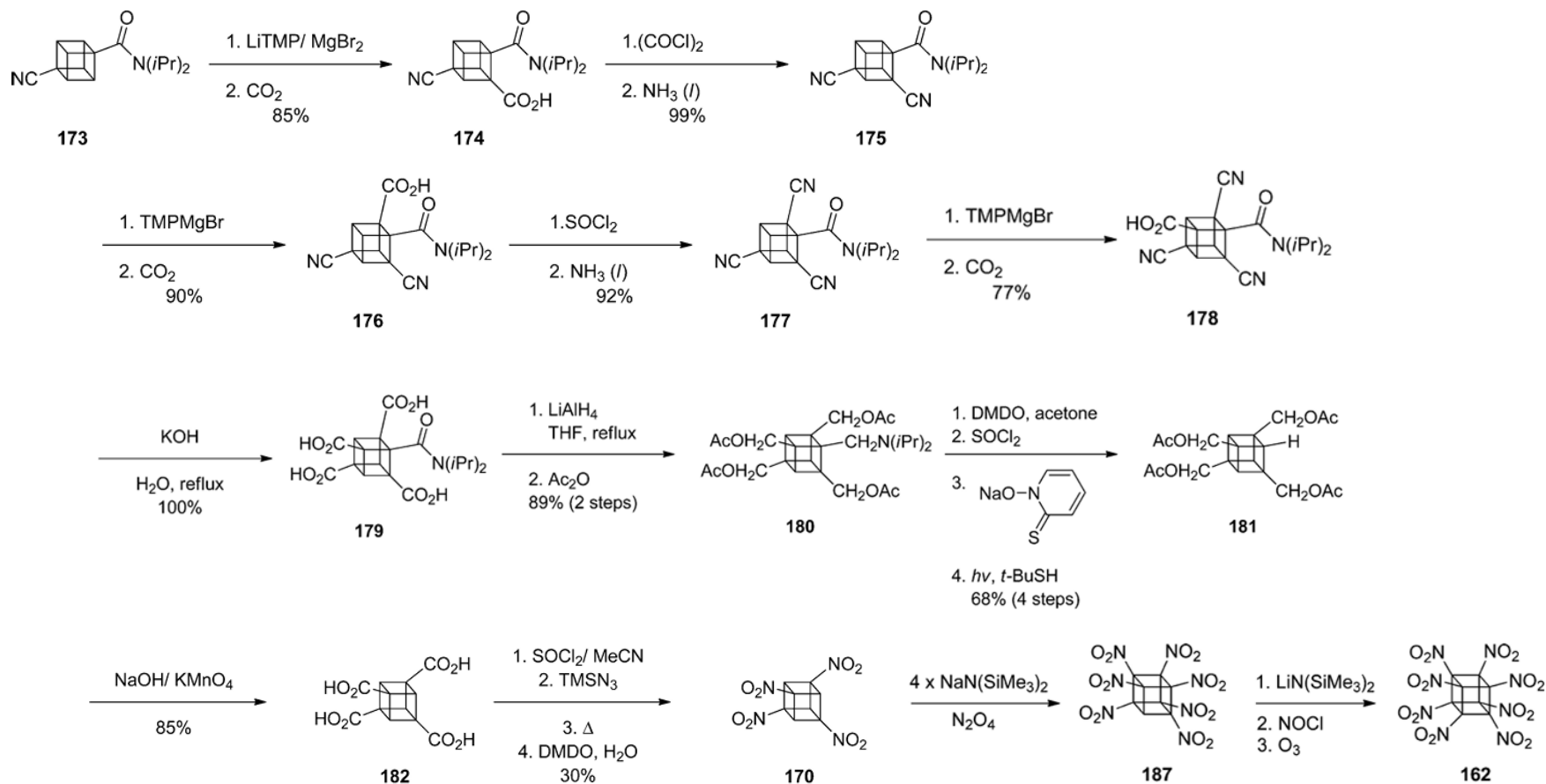
$[2\pi + 2\pi]$ 10A $\rightarrow$ 11



Favorskii転移 11 $\rightarrow$ 13



最強の爆薬を作る ～オクタニトロキュバンの合成～

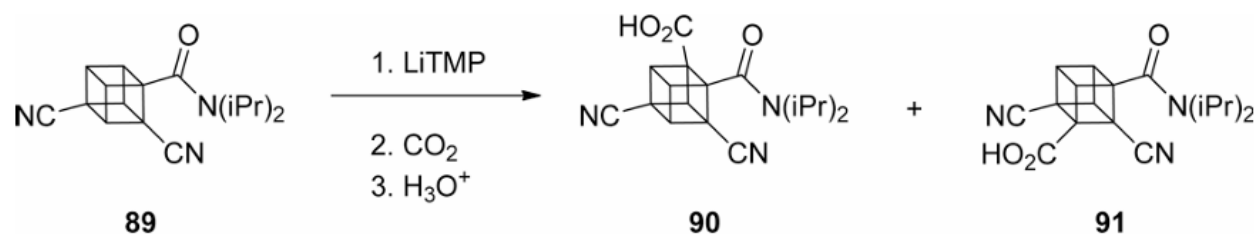


合成できない

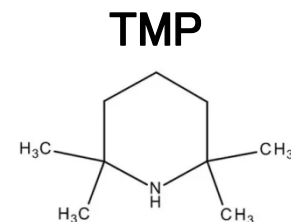
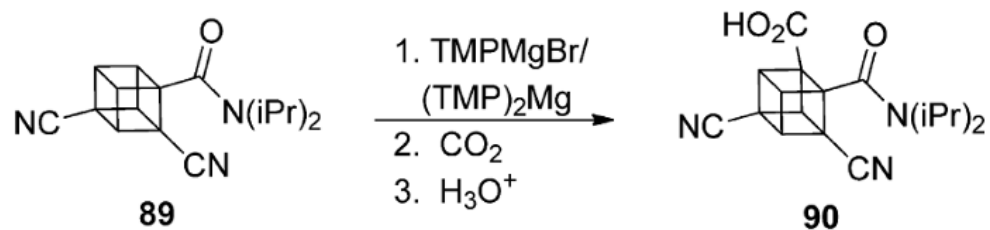
オクタニトロキュバン1mgは金より高いと言われる
※CL-20は€1000/kg(190000円)

オクタニトロキューバン合成

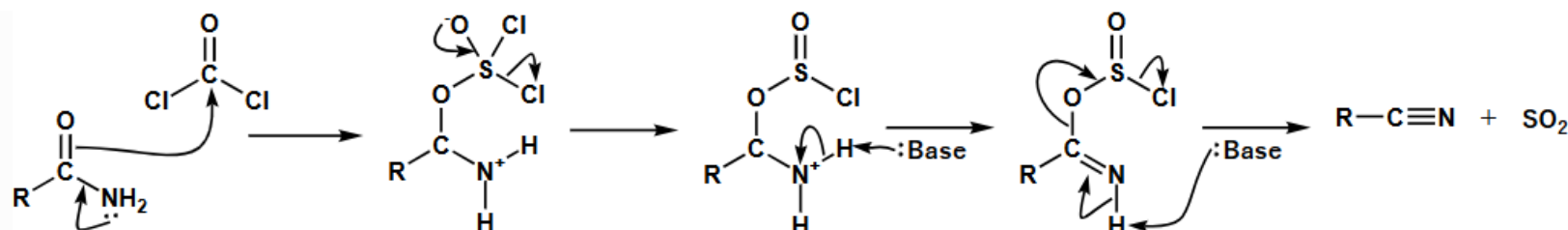
LiTMPだと2種混合物になる(強い塩基)



TMPMgBrはMgのアミド配位によって選択的プロトン引き抜きが起こる

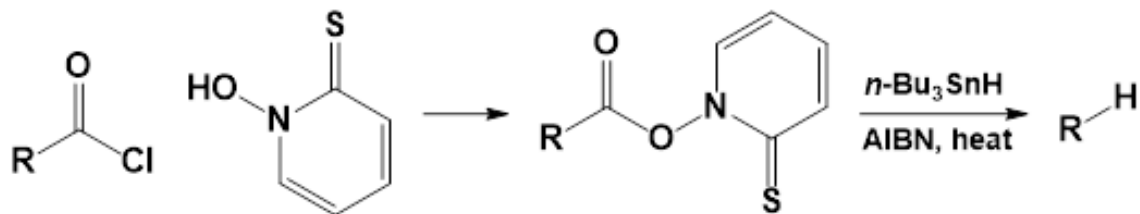


1級アミドの脱水反応 **174→175, 176→177**

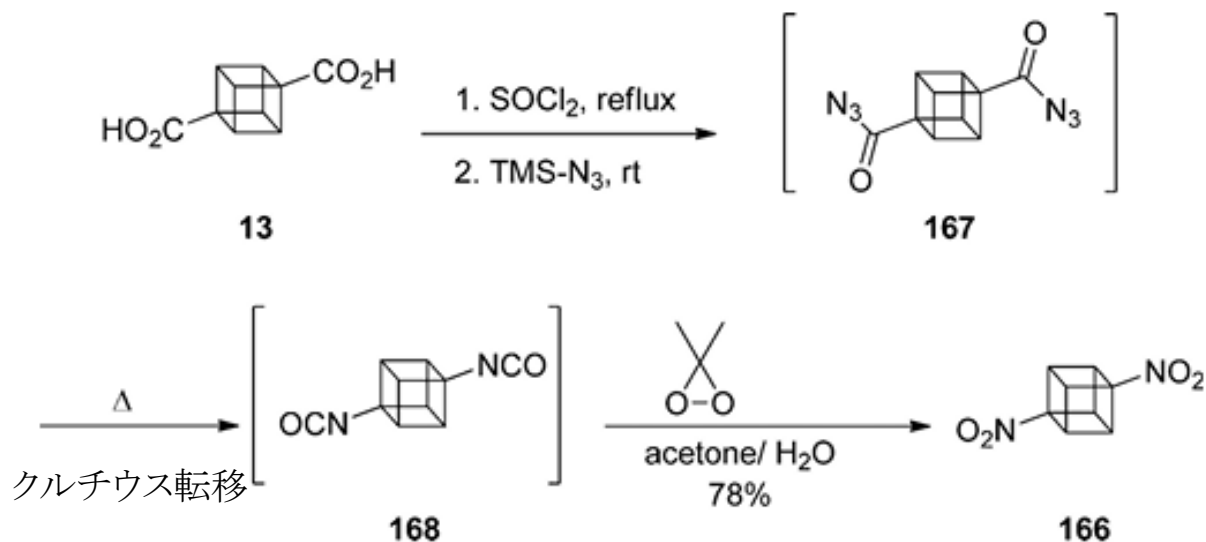


オクタニトロキューバンの合成

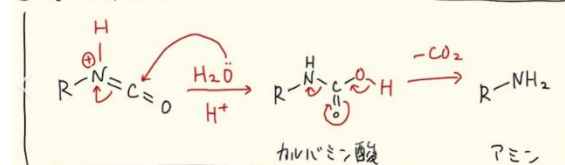
3級アミンのDMDO酸化、次いで バートン脱炭酸**180**→**181**



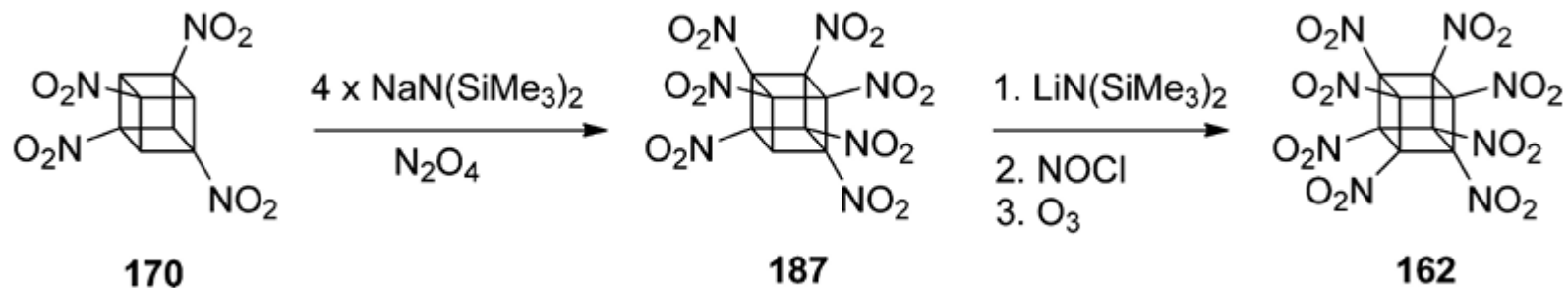
カルボン酸のニトロ化**182**→**170**



● 水との反応

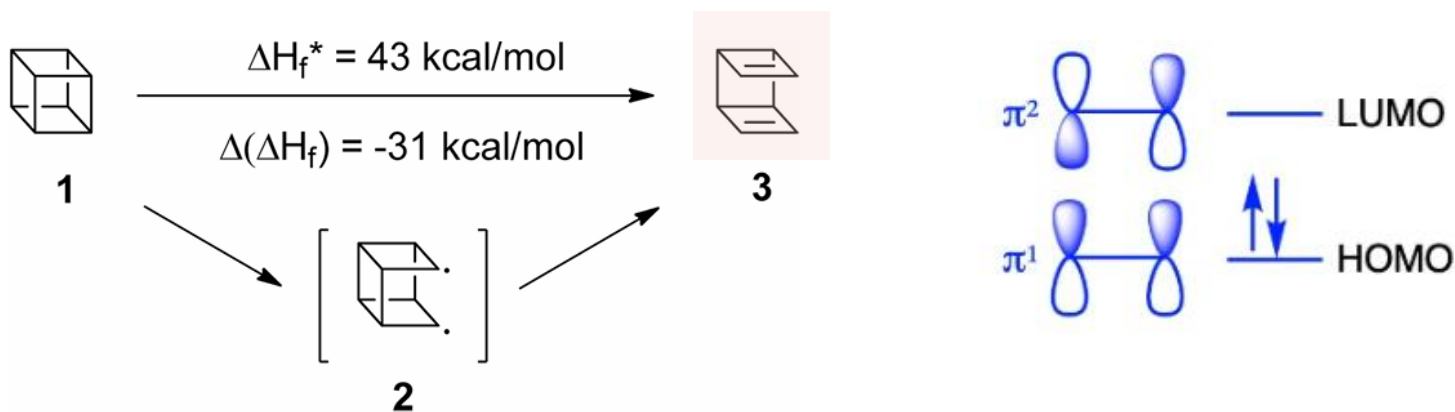
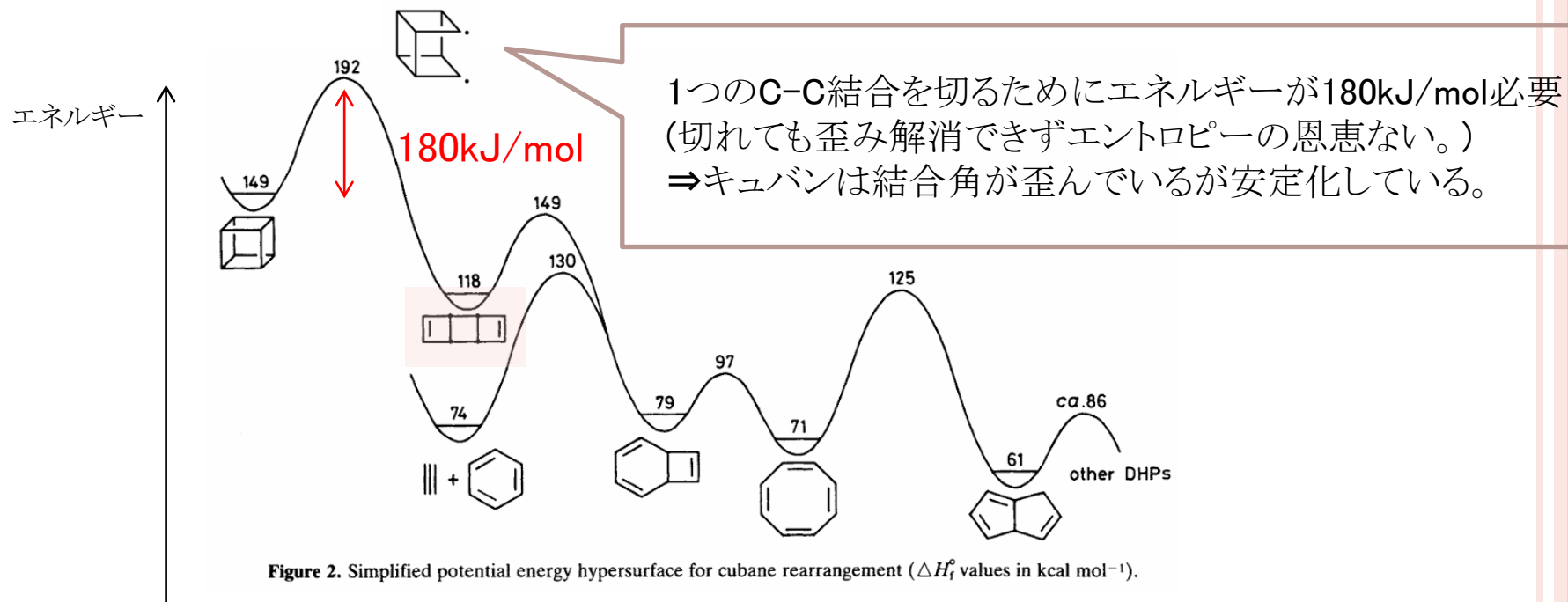


オクタニトロキューバンの合成



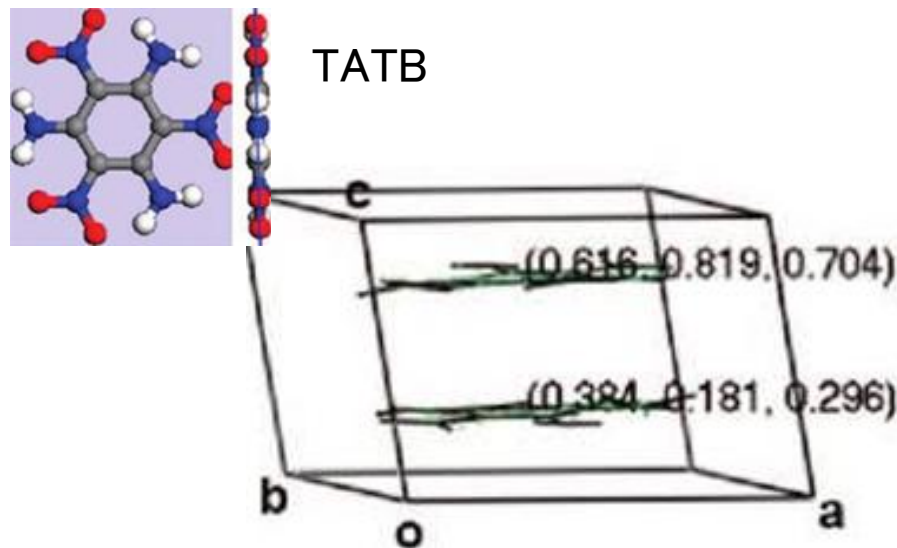
リチオ化と塩化物でニトロソ基の求核性up

キューバンの安定性と活性化エネルギー



Cubane 1 から開環体 3 に直接行くルートは Woodward-Hoffmann 則の禁制遷移にあたる
⇒ 2 を経由する必要がある、180kJ の山を越えるしかない。

結晶の押し込み方向と滑り方向のエネルギー変化



c軸方向のエネルギー

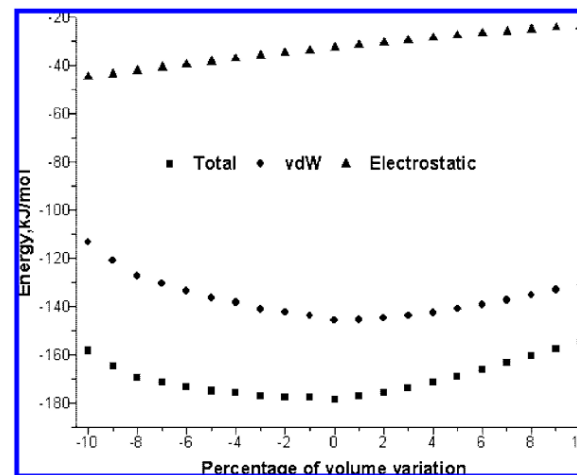


Figure 6. Dependences of electrostatic, vdW, and total energy on the rate of equal proportional compression or expansion along c axis of TATB crystal.

ab面方向のエネルギー等高線(▲は上分子重心、△は下分子重心)

