

トリアゾール類の熱的挙動に関する研究

環境システムコース 環境安全システム工学 16641 木内寛一

1. 緒言

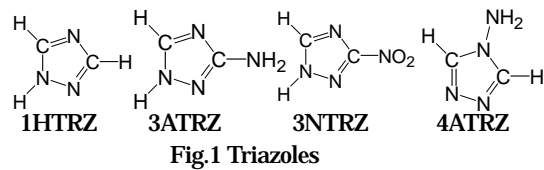
エネルギー物質は単位重量あたり多大なエネルギーを含有する物質であり、分解・爆発の際に大きなエネルギーを発生するため、爆薬・ロケット推進薬・煙火などに利用されてきた。そして今後もその用途拡大が期待されており、それに伴った新規エネルギー物質の開発に対する要望も高まってきている。新規エネルギー物質としては一般に発生ガスの毒性が低く、適切なエネルギー発生挙動を持つ物質が求められており、環境負荷を小さくするためにはエネルギー発生挙動を制御することが必要である。エネルギー発生挙動は、感度やエネルギー発生量で表すことが可能である。感度は与えられる刺激の程度によっても変化するが、なかでも最も基本的な刺激である熱的刺激を与えた際の感度は、エネルギー物質の性能を評価する一つの指標となっている。一方、エネルギー発生量は概ね反応熱から予測が可能である。反応熱は反応物質と生成物質のエンタルピー差であるから、高反応熱が期待できる物質としてエンタルピーの大きい含窒素エネルギー物質があげられる¹⁾。なかでもトリアゾール類は、窒素含有率が高く熱分解時に多量のクリーンな窒素を放出するにも関わらず、比較的安定に存在するエネルギー物質として知られている。したがって、新規エネルギー物質を設計する際に、このトリアゾール骨格を利用することを考えた。

そこで、本研究ではトリアゾール類のエネルギー発生挙動とその構造との関係を明らかにするために熱的挙動の解析を行い、新規エネルギー物質を分子設計する際の指針を得ることを目的とした。

2. 実験方針

2.1 試料

Fig.1 に示すようなトリアゾール類を用いた。基本骨格となる 1H-1,2,4-triazole(1HTRZ)の他、NH₂ 基と NO₂ 基の効果を検討するために 3-Amino-1,2,4-triazole(3ATRZ) および 3-Nitro-1,2,4-triazole(3NTRZ) を選択し、NH₂ 基の部位による比較をするために 4-Amino-1,2,4-triazole(4ATRZ) を選択した。



2.2 SC-DSC (密封セル-示差走査熱量測定)

SC-DSC はセル内の試料を加熱し、分解開始温度(T_{DSC})と発熱量(Q_{DSC})を測定する方法である。試料約 1mg を空気雰囲気下で密封し、測定条件を昇温速度 10K/min、到達温度 500 として測定した。

2.3 高速熱分解/FTIR 測定

高速熱分解/FTIR 装置は、昇温速度や最終到達温度を変化させることのできるパイロプローブを用いて、プリルセル内で試料を加熱し分解生成物の時間変化を FTIR で測定する装置である。試料量を約 2mg とし、測定条件を窒素雰囲気下、昇温速度 1000K/sec、到達温度 300~900 として測定した。これより熱分解生成物を検出し、熱分解機構を推測した。

2.4 分子軌道計算

推測した熱分解機構よりもとの化学構造、結合解離後の構造およびそれらの中間に存在する遷移状態の構造を最適化し、活性化エネルギーを算出した。これらの計算結果から推測した熱分解機構の妥当性を検討した。計算は東京大学大型計算機センターの超並列型スーパーコンピュータ SR8000/MPP により、非経験的分子軌道計算プログラム Gaussian98、計算レベル B3LYP/6-311G**を用いて行った。また、予備計算として一つの結合の伸長に伴い、他の結合長がどのように変化するかを調べる計算も行った。

3. 結果および考察

3.1 SC-DSC 結果

Table1 に SC-DSC の結果を示す。T_{dsc} については置換体は無置換のトリアゾールである 1HTRZ より低くなった。これは置換基の導入によりアゾール環の芳香族性を失い、熱に対し不安定な構造になったためと考えられる。同時に、Q_{dsc} についてはアゾール 1mol あたりで 1HTRZ よりも大きい値となった。

Table1 Result of SC-DSC

| | T _{dsc} () | Q _{dsc} (J/g) | Q _{dsc} (kJ/azole1mol) |
|-------|----------------------|------------------------|---------------------------------|
| 1HTRZ | 342 | 1506 | 104 |
| 3ATRZ | 286 | 1316 | 110 |
| 3NTRZ | 285 | 1023 | 117 |
| 4ATRZ | 265 | 1876 | 158 |

3.2 高速熱分解/FTIR 測定結果

3.2.1 3ATRZ

Fig.2 に、昇温速度 1000K/sec、到達温度 300 ~ 900 の場合の高速熱分解/FTIR 測定の分析結果を示した。低温においては NH₃ のみが生成し、高温になるに従い HCN の生成が増大し NH₃ が減少するという結果が得られた。このことから、熱分解機構としては、低温の機構と高温の機構で異なることが推測される。これについては、予測される機構について分子軌道計算による検討を試みている。また、各到達温度で黄色い残渣が得られた。これは NH₂CN が重合することによって形成される網目状のポリマーである可能性がある²⁾。(Fig.3)

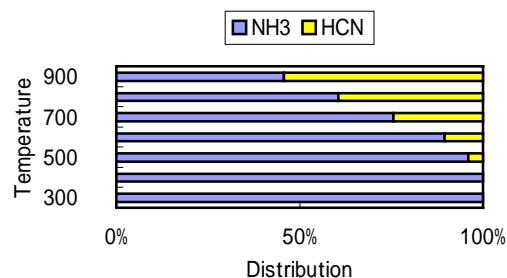


Fig.2 Product Gas Distribution of 3ATRZ

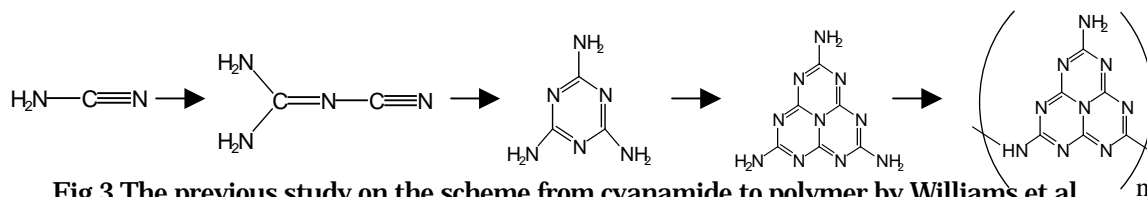


Fig.3 The previous study on the scheme from cyanamide to polymer by Williams et al

3.2.2 3NTRZ

昇温速度 1000K/sec、到達温度 500 の経時変化を Fig.4 に示す。検出された生成ガスは HCN、CO₂、NO、N₂O、H₂O であった。各到達温度でほぼ HCN と CO₂ の比は 5 : 3 であった。NO₂ 基の O が、C や N や H を攻撃することにより、CO₂、NO、N₂O、H₂O が生成するものと思われる。

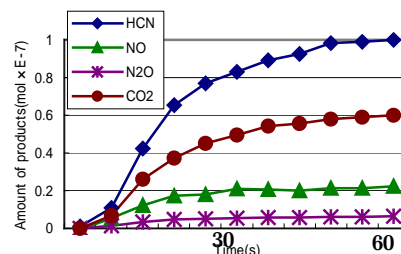


Fig.4 The change of amount of products with time

3.2.3 4ATRZ

検出された生成ガスは HCN、NH₃ であった。比としては 500 での 1.2 : 1 から高温になるにつれて HCN の割合が増え 900 では 2.1 : 1 であった。残渣は若干黄色い物質であった。IR 測定したところ、3ATRZ の熱分解と同様に NH₂CN 由来のポリマーと思われるピークを確認した。よって、トリアゾール骨格の 4 位にある NH₂ 基が 3 位の水素と入れ替わっている可能性があるとして推測される²⁾。

そこで、昇温速度依存性についての検討を行なった。到達温度 500 および 900、昇温速度 1000K/sec、500K/sec、100K/sec、50K/sec の結果を Table2 に示す。HCN と NH₃ の比は 500 においては 50K/sec、100K/sec、500K/sec でほぼ 1:1、1000K/sec で 1.2:1 であった。900

Table2 dependence on heating rate

| HCN : NH ₃ | 500 | 900 |
|-----------------------|-----------|-----------|
| 1000K/sec | 1.2 : 1.0 | 2.1 : 1.0 |
| 500K/sec | 1.0 : 1.0 | 2.0 : 1.0 |
| 100K/sec | 1.0 : 1.0 | 1.5 : 1.0 |
| 50K/sec | 1.0 : 1.0 | 1.4 : 1.0 |

では、1.4:1、1.5:1、2.0:1、2.1:1であった。高速になるにつれてHCNの割合が増えているのが分かる。このことから、昇温速度が高いほど、NH₂基の4位から3位への移動よりも分解のほうが速く進行するためにHCNが生成しやすくなると考えられる。

3.3 分子軌道計算結果

3.3.1 3ATRZ

3ATRZの熱分解では到達温度の高低によらず、NH₃が特徴的な生成物である。これはNH₂CNの重合により生成する可能性があり、NH₂CNが生成するためにはFig.5の3ATRZの(N1-N2結合)および(C3-N4結合)の解離が必要である。分子軌道法による計算では、これらの一方の結合を伸長させると、もう一方の結合も伸長することが確認された。そこで、これらの結合の解離を仮定した分子軌道計算を行なったところ、325 kJ/molの活性化エネルギーを持つ遷移状態が得られた。従って、熱分解初期の段階では(N1-N2結合)および(C3-N4結合)の解離が予測される。その後、低温ではNH₂CNのみが生成する機構が考えられ、高温になるに従いHCNが生成する機構に推移していくことが予測される。そして、全て高温の機構になると考えると、理論上HCNとNH₃の生成比は6:5になり式(1,2,3,4)、これは900における実験結果とほぼ一致する。

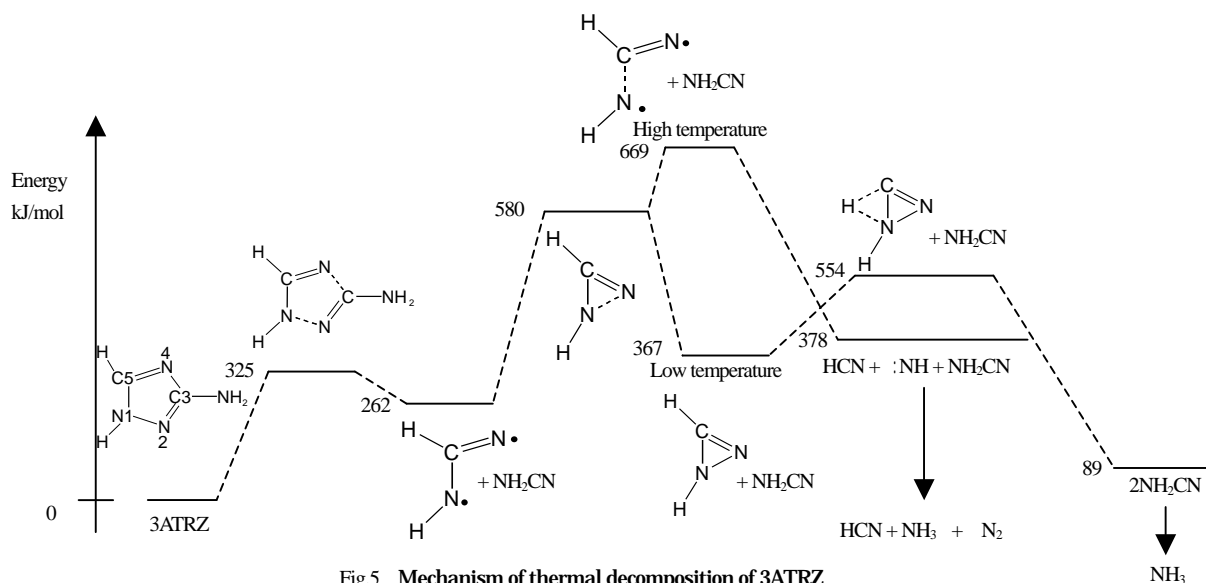
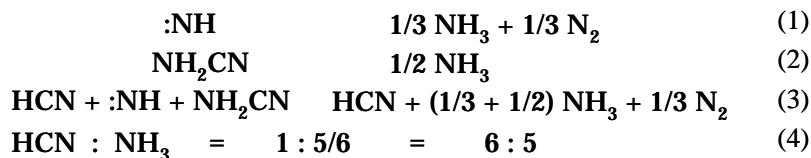


Fig.5 Mechanism of thermal decomposition of 3ATRZ

3.3.2 3NTRZ

3NTRZの最適化された構造では、N1-C5結合、C3-N4結合の結合長が1HTRZと比べ長かった。3NTRZのC3-N6結合を伸長させた時には、N1-N2結合が伸長した後C3-N4結合が伸長した。N1-C5結合を伸長させるとC3-N4結合が伸長した。C3-N4結合を伸長させるとN1-C5結合とN1-N2結合が伸長した。N1-N2結合を伸長させるとC3-N6

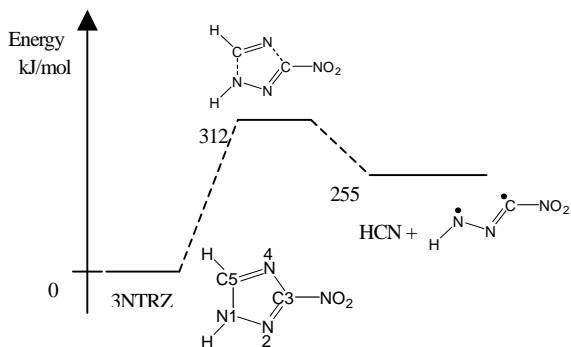


Fig.6 Thermal decomposition mechanism for 3NTRZ in first stage

結合と C3-N4 結合が伸長した。ただし、NH₃が検出されていないので、N1-N2 結合と C3-N4 結合での解離は考えられない。よって、初めに解離する結合は N1-C5 結合と C3-N4 結合であると考えられる。その後、NO₂ 基の O が C や N や H を攻撃すると思われる。(Fig.6)

3.3.3 4ATRZ

4ATRZ の最適化された構造は 4 位のアミノ基の水素が 3 位側に寄っており、左右対称でないことが分かった。また、N1-N2 結合および N4-C5 結合の結合長が 1HTRZ と比べ長くなっていた。4ATRZ の N1-N2 結合と N4-C5 結合は互いに伸長した。よって、まずこれらの結合が解離する(HCN 生成)ことが予測される。その後、C3-N4 結合が解離し(HCN 生成)、N₂H₂ が NH₃ の生成につながると考えられる。(Fig.7)

一方、4ATRZ のトリアゾール骨格の 4 位にある NH₂ 基が 3 位の水素と入れ替わった場合の構造を最適化すると、4ATRZ と比べ N1-N2 結合および N4-C5 結合が長くなった。よって、これらの結合が解離し(HCN 生成)、その後 C3-N4 結合が解離する(NH₂CN 生成)ことが予測される。

一方、4ATRZ のトリアゾール骨格の 4 位にある NH₂ 基が 3 位の水素と入れ替わった場合の構造を最適化すると、4ATRZ と比べ N1-N2 結合および N4-C5 結合が長くなった。よって、これらの結合が解離し(HCN 生成)、その後 C3-N4 結合が解離する(NH₂CN 生成)ことが予測される。

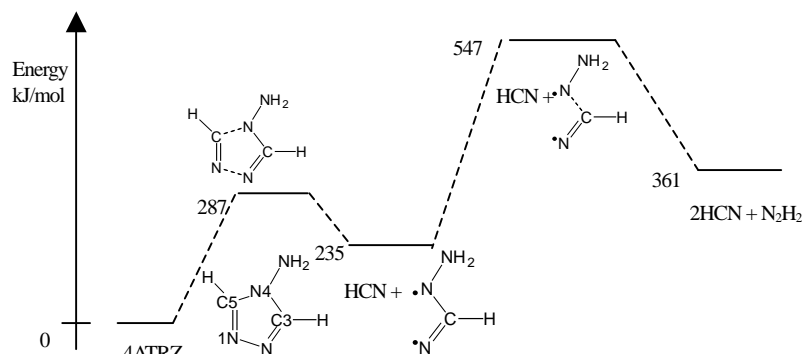


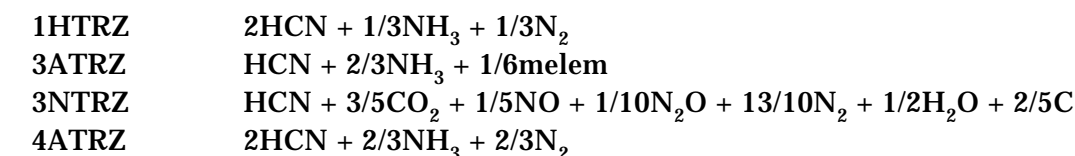
Fig.7 Mechanism of thermal decomposition of 4ATRZ

3.4 T_{DSC} および Q_{DSC} の検討

最適化構造の結合長から Bird の芳香族性指数 B を計算した。また、単体と主生成物間のエンタルピー差 H を Gaussian により算出した。結果を Table3 に示す。これより、置換基の導入によりアゾール環の芳香族性が失われ、T_{DSC} の低下を引き起こす可能性が示唆された。また、置換基の導入により不安定になり、さらに置換基自身が分解ガスの成分に加わる分、主生成物のエンタルピーが変化し発熱量が増大すると思われる。

Table3 Study of T_{DSC} and Q_{DSC}

| | T _{DSC} () | B | Q _{DSC} (kJ/mol) | H(kJ/mol) |
|-------|----------------------|------|---------------------------|-----------|
| 1HTRZ | 342 | 80.1 | 104 | -24 |
| 3ATRZ | 286 | 77.4 | 110 | -74 |
| 3NTRZ | 285 | 78.1 | 117 | -87 |
| 4ATRZ | 265 | 64.5 | 158 | -137 |



4. まとめ

新規エネルギー物質を分子設計する際の指針を得るため、トリアゾール類の熱的挙動と化学構造との関係について実験および計算の両面から検討を行なった。選択したトリアゾール類の熱分解は全てアゾール環の開裂に始まることが分かった。置換体ではアゾール環の芳香族性が失われ熱に対し不安定な構造となり熱分解開始温度 T_{DSC} が低下する可能性が示唆された。また、発熱量が増大するのは置換基導入により不安定になることと置換基自身が分解ガスの成分に加わることが原因であると思われる。

参考文献

- 1) 熊崎美枝子、東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻博士論文 (2000)
- 2) G.K.Williams et al、Thermal Decomposition of Energetic Materials 65 (1994)