

論文の内容の要旨

論文題目 含窒素エネルギー物質の熱的挙動に関する研究

氏名 熊崎美枝子

1 序

エネルギー物質とは単位重量あたり多量のエネルギーを含む物質であり、外部から熱・打撃・摩擦・静電気などのエネルギーを与えることによってエネルギーを放出する性質を有している。この特徴から、用途開発とともに、新規高エネルギー物質の開発に対する要望はますます高まっている。

利用分野にもよるが、新規高エネルギー物質の開発目標として高爆発性（高反応熱高反応性）、高安定性があげられる。高反応熱を達成するには反応系と生成系のエンタルピー差が大きいことが必要であるため、分解による生成物が安定でなくてはならない。このような条件を見たすエネルギー物質として、含窒素エネルギー物質のアジ化物、テトラゾール、トリアゾールがある（図1）。

これらは高い窒素含有率を示し、分子構造上分解によって容易に窒素ガスを放出する。生成する窒素分子が非常に安定であることから大きな生成熱を発生するため、今後新規エネルギー物質の基本構造として多用されるものと思われる。

その際、目的に応じた分子を設計するためには、これらの構造の持つ特性について、基本的な知見が必要となる。

そこで、本研究ではエネルギー発生挙動の中でも熱的挙動に着目して、高窒素含有化合物であるアジ化物、テトラゾール、トリアゾールについて基本的な知

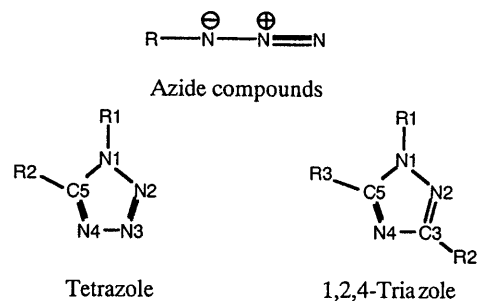


図1 含窒素エネルギー物質

見を得ることを目的とした。また、これらの特質を生かした高エネルギー物質の設計指針を得ることをめざした。

2 有機アジ化物

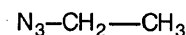
有機アジ化物には鋭敏なものが多く、利用において安定性が重要な課題であることから、安定性を操作できるような分子設計の指針が期待される。分子設計で最も一般的な手法は置換基を分子内に付与することであるが、安定性における置換基効果についての知見はまだない。そこで、簡単な骨格を持ち、一般的な置換基を有する低分子

量数のモデル化合物を合成し、熱安定性に対する置換基効果の評価を試みた。

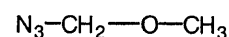
既往の研究で提案された合成方法は、加熱・蒸留操作が必要なものである。本研究ではアジ化物の潜在的危険性に配慮して溶媒などを選択することによって加熱・蒸留操作を伴わない合成方法を提案した。また、得られたアジドアセトアミドについて単結晶X線構造解析を行った。アジド基周りの構造は折れ曲がっており、結合長、結合角のパラメータは、既往の研究と同様の値を示した。

置換基効果を評価する熱安定性の指標としては、密封セルー示差走査熱量測定 (SC-DSC) による熱分解開始温度 (T_{DSC}) を用いた。置換基に着目するとメチル基、メトキシ基、アミド基、アセチル基の順に置換有機アジ化物の熱安定性を低下させる効果が大きくなることがわかった。 T_{DSC} と置換基定数との比較から、電子吸引性の大きい置換基はアジド基を不安定化させる傾向にあるといえる。さらに各アジ化物について構造解析の結果を用いて活性化エネルギーを計算し、各置換基について比較したところ、熱安定性の低下に伴って活性化エネルギーが低下する傾向がみられた。以上のことより、アジ化物については、置換基によって熱安定性が変化すること、特に電子吸引性基によって活性化エネルギーが低下し、不安定化することが明らかになった。

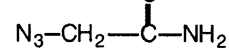
Azidoethane



Azidomethylmethylether



Azidoacetamide



Azidoacetone

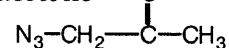


図2 低分子量モデルアジ化物

	σ_i	σ_m	σ_p	Ea/kJmol ⁻¹	$T_{DSC}/^{\circ}C$
-CH ₃	-0.05	-0.06	-0.14	106.02	225
-OCH ₃	0.26	0.10	-0.12	102.96	173
-CONH ₂	No data	0.28	0.31	82.06	157
-COCH ₃	0.28	0.36	0.47	51.98	130

3 テトラゾール類

テトラゾール類は高窒素含有率にも関わらず、比較的安定な化合物である。熱分解機構について知見を得るために、最も基本的な 1H-テトラゾール（以下 1HT）について加熱条件による分解機構の変化を系統的に検討した。昇温速度と到達温度を変化させて分解生成物を測定したところ、低温領域では HCN と HN_3 が得られた。また高温領域では HCN, NH_3 , C_2H_2 , CH_4 が得られた。

400°C以上の高温領域では、構造上 1HT から直接生成しない CH_4 と C_2H_2 が生成した。1HT の光分解との関連から、窒素の脱離に引き続いてカルベンが生成していると考えられる。

一方低温領域、高温領域ともに HCN が検出されることから、同様の結合解離が起こっていると考えられる。しかし高温領域では NH_3 が低温領域で生成する HN_3 の代わりに検出される。このことから、高温領域では 1HT から直接生成する HN_3 から N_2 が解離している機構が考えられる。分子軌道計算により低温領域では HN_3 が生成し、高温領域では HN_3 が励起状態を経て N_2 が解離することが示された。

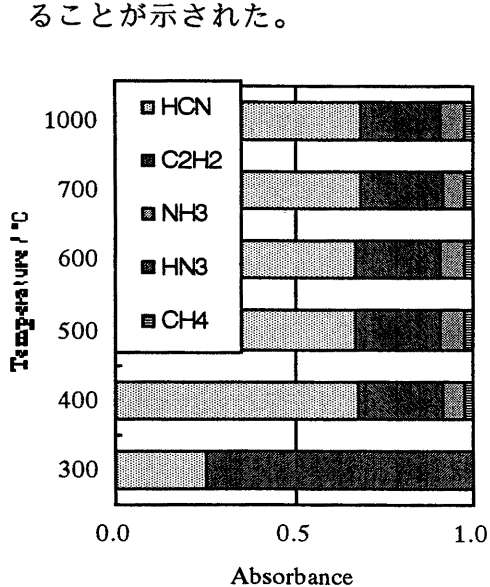


図3 分解温度による生成物分布

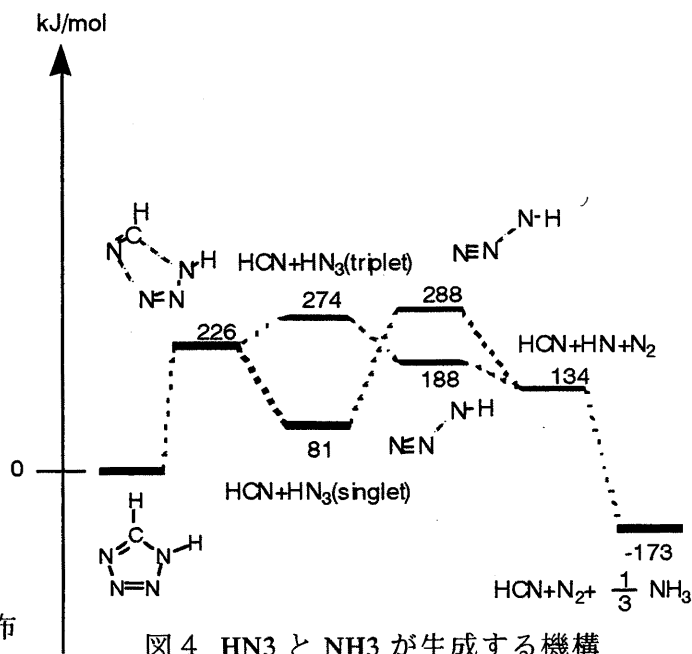


図4 HN_3 と NH_3 が生成する機構

4 トリアゾール

トリアゾール類はテトラゾール類よりも窒素含有率が僅かに低い、テトラゾール類よりも安定な化合物である。トリアゾール類の熱分解機構について知見を得るために、最も基本的な 1H-1,2,4-トリアゾール（以下 1HTRI）の加熱条件による分解機構の変化を系統的に検討した。その結果、昇温速度 1000K/s,

到達温度が 600℃ の以下のとき生成物は HCN、NH₃ が得られ、到達温度が 700℃ 以上の時生成物は HCN と CH₄ が得られた。

到達温度によらず、1HTRI の熱分解は HCN が特徴的な生成物である。分子軌道計算を用いて、熱分解の引き金となる最弱結合を決定した。さらに最弱結合の解離によって生成するニトリルイミン HNNCH の基底状態からは、結合解離して HCN と励起状態 NH を生成しやすいことがわかった。一方励起状態の HNNCH からは、分子内の水素移動が起こり窒素解離とカルベン生成が起こると考えられた。よって、低温での熱分解では HNNCH の基底状態、高温での熱分解では HNNCH の励起状態を経由すると考えられる。また、この機構から考えられる生成物の両論比は、実際に熱分解によって得られる生成物比と一致した。

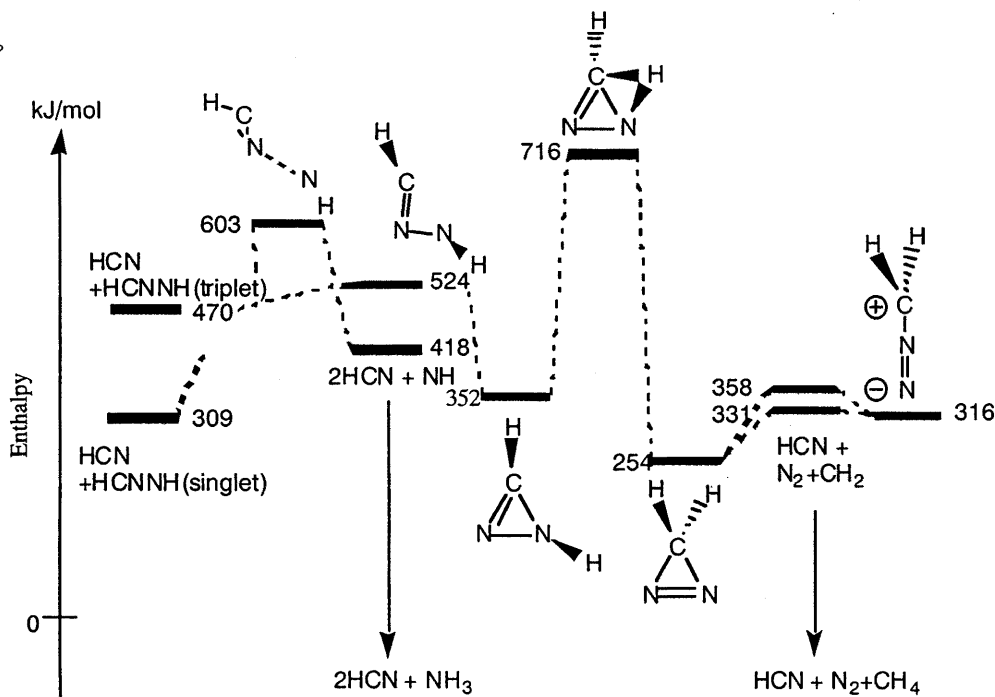


図 5 1HTRI の分解機構

5 アゾール類を用いた金属錯体

テトラゾール類、トリアゾール類は安定な化合物であるため、より高性能化するには反応性の向上が求められる。そこで、エネルギー物質の反応性向上のために金属酸化物が添加されることを利用して、これらの金属錯体を合成し、反応性向上効果を検討した。配位子として用いる化合物には 1HT と 1HTRI を、錯体を構成する中心金属には燃焼性向上効果のある銅を、陰イオンには酸化剤である硝酸イオンを用いた。合成の結果、1HT 錯体は分子式 [Cu(CHN₄)₂] (以下 1HTCu), 1HTRI 錯体は分子式 [Cu(CH₃N₃)₂](NO₃)₂ (以下 1HTRICu) が得ら

れた。

配位子単体の場合に観測された吸熱ピークは錯体状態では消失し、さらに発熱ピークが鋭くなった。配位子単体と硝酸銅 3 水和物を混合した試料について同様の測

	T _{DSC} [°C]	発熱量[kJ/g]
1HT	204	4257
1HTCu	264	2516
1HTRI	342	1506
1HTRICu	312	1987

定を行ったが、なだらかなピークが観測されるのみであった。この結果から、配位子が銅に配位することにより分解が促進されていることがわかる。また、1HTCu は熱安定性が上昇した。1HTRICu は 1HTRI と比較して熱安定性が低下したものの、依然高い熱安定性を示した。また、分解の促進による高い発熱量を示した。

反応性を定量的に評価するために当研究室で開発された 52ml 爆燃性試験装置を用い、最大発生圧力および最大圧力発生速度を用いて圧力発生挙動を評価した。1HTCu についてはエアバッグ用ガス発生剤に用いられる酸化剤である Sr(NO₃)₂ と混合したところ、発熱分解したため、比較的威力の小さい硝酸アンモニウムを酸化剤として用いた。その結果、一般的な酸化剤を用いたのと同等の威力が得られ、配位子単体と比較して反応性の向上が見られた。1HTRICu については Sr(NO₃)₂ を酸化剤として用いたが、やはり配位子単体と比較して反応性の向上が見られた。以上のことより、錯体化は反応性の向上に有効であることが明らかになった。

試料	評価指標	
	Pmax[MPa]	(dP/dt)max [MPa/s]
1HT/ NH ₄ NO ₃	5.3	46
1HTCu/ NH ₄ NO ₃	6.8	169
1HTRI/ NH ₄ NO ₃	着火せず	着火せず
1HTRI/ Sr(NO ₃) ₂	4.4	187
1HTRICu/ Sr(NO ₃) ₂	6.6	218

6 まとめ

新規高エネルギー物質の開発目標である高反応熱、高反応性、高安定性を達成するために、高い反応熱を発生する有機アジ化物、テトラゾール、トリアゾールの熱的挙動を高性能化するような指針を探索した。その結果、アジ化物については置換基効果によって安定性が変化することを見だし、分子設計によって安定性を操作できる可能性があることを示した。テトラゾール類、トリアゾール類については金属への配位が反応性の増大に有効であることを示した。