

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 熊崎美枝子

本論文は、「含窒素エネルギー物質の熱的挙動に関する研究」と題し、熱分解によって毒性の無い窒素分子を放出し、大きい熱量を発生する含窒素エネルギー物質である有機アジ化物、テトラゾールおよびトリアゾールに着目し、それらの熱的挙動を明らかにすることにより、その化学構造面から新規エネルギー物質を設計する際の指針を提案することを目的として行った研究の成果をまとめたもので6章からなる。

第1章は序論であり、含窒素エネルギー物質の有用性について述べるとともに、本論文の対象とした有機アジ化物、テトラゾールおよびトリアゾールをはじめとするエネルギー物質のエネルギー発生挙動とその制御に関する既往の研究を紹介し、本論文の目的と研究方針について述べている。

第2章は熱安定性の低い有機アジ化物の熱安定性の向上のために置換基効果が有効であるとし、4種類の代表的な置換基を有する低分子アジ化物をモデル化合物として選定し、それらを安全性に配慮した新しい方法を用いて合成している。また、アジドアセトアミドについて単結晶構造解析を行い、その構造パラメータを明らかにしている。アジドアセトアミドは、これまで構造解析されたアジ化物の中で最も低分子量の化合物であり、この成果によって低分子量のアジ化物の構造パラメータが既往の研究により解明されている有機共役系アジ化物と同様の構造パラメータを有していることを示した。

次いで、4種類のアジ化物の熱分解機構に関する検討から熱分解開始反応の引き金となる解離結合を明らかにしている。また、4種類のアジ化物の熱安定性に及ぼす置換基効果について検討し、電子吸引性の置換基が熱安定性を低下させることを実験的に明らかにした。さらに、熱安定性と熱分解機構の検討において、結合解離の活性化エネルギーと熱安定性の間に相関があることから、有機アジ化物の熱安定性は置換基効果によって制御できる可能性があることを示している。

第3章は高速熱分解装置と FT-IR を組み合わせた方法を用いて昇温速度と到達温度を変化させることにより、1H-テトラゾールの熱分解を系統的に検討し、熱分解機構の解明を試みている。その結果、テトラゾールの熱分解機構は熱分解温度によって変化することを実験的に示すとともに、分子軌道計算を行い、低温領域と高温領域における熱分解反応経路について検討し、高温領域での反応が低温領域で起こる反応と比較して大きなエネルギーが必要であることを示した。また、生成物の熱力学的な検討から、高温では低い生成エンタルピー化合物が生成するため発熱量が大きくなり、加速度的に反応が進行することを明らかにしている。

第4章はテトラゾールよりも熱安定性は高いが、発熱量および反応性の低い 1H-1,2,4-トリアゾールに着目し、高速熱分解装置と FT-IR を組み合わせた装置を用いて昇温速度と到達温度を変化させることにより、1H-1,2,4-トリアゾールの熱分解について系統的な検討を行い、熱分解機構を明らかにすることを試みている。その結果、1H-1,2,4-トリアゾールの熱分解は 1H-テトラゾールの場合と類似の機構で進行することを明らかにしたが、その際得られる熱分解生成物が異なる理由の一つは、1H-1,2,4-トリアゾールと 1H-テトラゾールの標準生成エンタルピーの差に起因している。また、1H-テトラゾールの場合と同様、高温反応では低い生成エンタルピー化合物が生成することを明らかにしている。

第5章は 1H-テトラゾールおよび 1H-1,2,4-トリアゾールの熱分解機構に関する検討結果から、高温での反応によって大きい発熱量を得ることができるという知見を基に、反応温度を増大させる金属の添加効果に着目し、1H-テトラゾールおよび 1H-1,2,4-トリアゾールを配位子とした金属錯体を合成することに成功している。次いで、それらの密封セル-DSC 測定および爆燃性試験を行った結果、金属錯体は、その安定性をほとんど低下することなく、反応性を顕著に向上することを示しており、錯体化がテトラゾールやトリアゾールの高性能化の達成に有効であることを見いだしている。

第6章は総括であり、本論文の成果をまとめている。

以上要するに、本論文はエネルギー物質の熱的挙動を明らかにすることにより、それらの高性能化の手法を提案しており、エネルギー物質化学ならびに化学システム工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。