

論文内容の要旨

論文題目 A Study on Thermal Behaviors of the Nitrogen Containing Metal
Complex Energetic Materials
(含窒素金属錯体エネルギー物質の熱的挙動に関する研究)

氏 名 コウハクル ワサナ

1. 緒言

1.1 エネルギー物質と環境

エネルギー物質は熱、衝撃、摩擦などにより多大なエネルギーを容易に放出する物質であり、花火やエアバッグなどに応用されている。しかし、エネルギー物質は適切な知見と制御なしでは深刻な事故に陥る可能性がある。エネルギー物質の反応は制御不能となり、爆発、火事および排ガスによる中毒などの原因を引き起こす。爆発物の認識不足による事故を軽減するために物質の特性が安全であると考えられる。その上で事故の場合被害を最小限にすることが可能となる。そのため、一般的にエネルギー物質の事故による被害と損失は他の場合よりも大きい。また有効なエネルギー物質の重要な特性は定義されている。エネルギー物質として、熱的感度は高い熱安定性が望ましく、エネルギーと発熱量では高い反応エネルギーや高い反応応答性が優先される。物質の挙動は外部からの機械的刺激および熱的刺激の両方の存在により変化する。そのため、エネルギー物質の利用により生じるこれらの刺激に対する適切な知見を得るべきである。物質の熱挙動は熱的刺激存在下でそのエネルギー放出の特性を示唆することから、エネルギー物質の特性の評価は重要な判断基準となる。

1.2 含窒素エネルギー物質

含窒素エネルギー物質は分解時に窒素を放出する物質である。またその構造に二重結合または三重結合を持つことから分解に伴い、比較的大きなエネルギーを得られる。窒素クラスターと呼ばれる 100%窒素で構成される物質があるが、これらは分解時にクリーンなガスを発生するだけでなく、比較的大きなエネルギーを伴う。しかし、窒素クラスターは理論上でしか存在しない。テトラゾール、トリアゾールは 50%以上窒素を含むエネルギー物質であり、多量の窒素ガスを与えるが分解時のエネルギーは窒素クラスターと比べ大きくない。また、銅、ニッケル、コバルト、銀のような遷移金属とニトロ基 (NO_2^-)、アミノ基 (NH_2^-) のような置換基は普通熱感度を改善し、反応速度を増加し、反応対処の手段となりうる。有用な物質として実用的な使用する

前に、危険性評価を行う必要があり、物質の熱的挙動を調べることにより、エネルギー発生の特性を示唆することが可能となる。

1.3 研究方針と目的

金属が配位した窒素含有エネルギー物質は高い安定性と機械的感度を発揮する可能性がある。これらを示すほかの知見は見当たらなかった。本研究では窒素含有エネルギー物質としてトリアゾールとトリアゾールを用いて、その金属錯体の熱的挙動の影響に関する知見を得ることを目的とした。テトラゾール(2)およびトリアゾール(3)を含む無数の物質がある中、テトラゾール、トリアゾールそれぞれの電子構造に着眼した。さらに、置換基効果(4,5)による 1Htri 金属錯体の芳香族性について調べた。

2 実験

2.1 1Hテトラゾール金属錯体の合成と分析

1HT-Cu, 1H-Co, 1HT-Ni と 1HT-Ag それぞれ錯体を前報告に従って合成した。構造確認に元素分析および IR を用いた。前報告において合成法と FTIR や元素分析のような構造確認を行った。また 1HT、金属塩、混合物、金属錯体を密閉セル示唆走査熱量測定(SC-DSC)を行った。これらの結果を比較すると、金属錯体の場合 1HT および金属塩の吸熱ピークは見られなかった。

2.2 感度試験

感度試験は SC-DSC、静電気感度試験、摩擦感度試験、落迫感度試験を JIS 規格に基づいて行った。

結果と考察

1HT 金属錯体の SC-DSC の結果から分解温度に達する前に 1HT は融解の吸熱ピークを示した。金属錯体の場合、この吸熱ピークは見られない。熊崎はこの現象を電子状態の変化に起因することであると報告している。隣接する金属の陽イオンが 1HT 分子の電子を引き付け、わずかに負に帯電している。イオン化した 1HT 分子および金属は錯体のクーロン力で強く結合し、中性分子は純粋なアゾールの結晶中でファンデルワールス力により繋がっている。クーロン力はファンデルワールス力よりも強いことから金属錯体は 1HT 分子結晶と比較して融解することは難しい。また、1HT 金属錯体の発熱ピークは純粋な 1HT と比較してシャープになり、分解開始温度も増加した。感度試験の結果から、1HT および 1HT 金属錯体は摩擦感度および静電気感度において同じ級だった。どの試料の結果も 16-36N であり、それぞれ 6 級および 3 級であった。1HT の 50%爆点(E50)は 26.92cm となり、5 級となった。金属錯体の場合では感度試験は 50cm の高さにハンマーを設置し、6 回行った。これはこれらの金属錯体はこの感度試験で爆発しなかった。

2.3 1H-テトラゾール金属錯体の量子化学計算

量子化学計算および構造最適化にガウシアン 03 プログラムを方法と基底系に B3LYP/LanL2DZ で行った。金属錯体の分子軌道にジーオープンモルを用いた。前報告から、置換基を有する 1HT の芳香族性は分解開始温度(T_{DSC})の影響を受けた。Bird's の芳香族指標(I_1)が増加すると T_{DSC} も増加した。本研究では 1HT 金属錯体を調査し、1HT 金属錯体として金属が配位した 1HT の場合、 I_1 は T_{DSC} に関係しなかった。一方、ESE を取り入れ、全体の電子の結果 T_{DSC} に関係した。ESE の結果が高いと T_{DSC} も高くなるということを明らかになった。

2.4 爆燃試験

1HT 金属錯体の燃焼性の評価を 52ml 爆燃試験により行った。試験装置は圧力トランスデューサ(PE-200kws)、熱伝対およびガス出口の安全弁付き密閉容器である。第一の着火剤として Ti/KNO₃ 粉末 100mg および、第二着火剤としてペレット状の B/KNO₃(250mg)を組み合わせた点火装置を 1HT 金属錯体の着火として用いた。酸化剤に KClO₄ を用いた。爆燃試験の全ての試料は化学量論に基づいて酸素バランスがゼロになるように調製した。1HT 金属錯体の爆燃試験の結果は、銀錯体についてはペレット状にできなかったため、

試験を行えなかった。1HT の爆燃の挙動は熱挙動と同様に金属イオンの調整によって変化した。(dp/dt)最大はほとんど増加した。とくに 1HT-Cu 錯体は 1HT の(dp/dt)の約 2 倍となった。適切な組成の触媒や置換基は実際燃焼速度を上げると考えられる。1HT 金属錯体中に適切な量の金属が含まれるとき、燃焼速度は上がる。1HT-Cu, 1HT-Co 金属錯体は 1HT-Ni に比べその両方の錯体は増加したが、1HT-Ni の爆燃速度は 1HT に比べ減少した。

2.5 まとめ

1HT 金属錯体の分析結果について次の結果をまとめた。

一つ目は 1HT 金属錯体の熱安定性は 1HT と金属の相互作用により高くなった。二つ目に、1HT 金属錯体の摩擦感度は全て 6 級であり、静電気感度試験は 3 級であった。落追感度試験ではどの錯体も爆発しなかった。JIS 規格により 8 級に分類される。三つ目に、1HT 金属錯体の I_1 は T_{DSC} には関係しなかったが ESE に関係し、1HT 金属錯体の電子全体は T_{DSC} に関係した。最後に、物質中の金属の量は十分な影響を持ち、金属の割合の関係と最大圧力速度によって燃焼速度に十分な影響を持つことが明らかになった。

3 1H-1,2,4-トリアゾール金属錯体

3.1 合成と分析

1Htri-Cu, 1HTri-Co, 1Htri-Ni, 1Htri-Ag 錯体は前報告にしたがって合成した。元素分析、IR、NMR および再結晶をおこなった。前報告に従い、錯体の構造はすでに明確にした。構造確認に FT-IR および NMR を行った。ジメチルスルホキシド(DMSO)を用いて金属錯体の再結晶を行った。1HTri、金属塩、混合物、錯体のようにそれぞれの試料において SC-DSC を行った。錯体の場合、1HTri と金属塩の吸熱ピークは消失した。1Htri 金属錯体の再結晶前と後の NMR スペクトルから 1Htri のプロトンピークが 1HTri 錯体の場合、ピークが消失した。元素分析の結果が 1%以上だったとしても、再結晶前の 1HTri 金属錯体と再結晶後では同じ結果が得られた。これらの結果から、1Htri 金属錯体を再確認した。

3.2 感度試験

1HTri 金属錯体の SC-DSC の結果から、分解温度前に、1HTri は融解を示す吸熱ピークを示した。金属錯体の場合、この吸熱ピークは確認できなかった。この現象は分子構造の電子状態の変化に起因すると考えられる。さらに、1Htri 金属錯体の発熱ピークは純粋な 1HTri と比較してシャープになり、1HTri-Ni 錯体の T_{DSC} は増加したが、1Htri-Cu の場合、感度試験の結果は減少した。1HTri および 1HTri 金属錯体は摩擦感度および落追感度において同じクラスだった。どの試料の結果も 353N であり、それぞれ 7 級、8 級であった。静電気感度は JIS に従い、銅と銀錯体は 3 級であった。また、ニッケルおよびコバルトの結果は純粋な 1Htri と同じ 4 級に分類された。

3.3 量子化学計算

前報告にしたがって、1HTri の芳香族性の T_{DSC} は置換基の影響を受けた。Bird's の芳香族の指標(I_1)が増加すると T_{DSC} も増加した。このように、本研究では 1HT 金属錯体を調査し、1Htri 金属錯体の場合、 I_1 は T_{DSC} にお互い関係するということが分かった。もし I_1 が高ければ T_{DSC} も上昇する。

3.4 爆燃試験

1Htri 金属錯体の結果から銀錯体の爆燃試験は試料をペレット状にできなかったため行えなかった。1HTri の爆燃の挙動は金属イオンの 1Htri の調整によって変化した。(dp/dt)最大が減少した、特に 1Htri-Ni 錯体のとき、1Htri の約 2 倍を示した。錯体中の金属の割合と燃焼速度は相関があった。1Htri 金属錯体の燃焼速度が減少したら、触媒と置換基の間の割合に一致することで減少すると考えられる。錯体中における金属の割合の並べ方は 1Htri-Co、1Htri-Cu、1Htri-Ni とそれぞれ燃焼速度の資質はこの配列と一致する。

3.5 まとめ

一つ目に、1Htriの熱安定性は1Htri金属錯体の相互作用により向上する。二つ目に1Htri金属錯体、I₁はESEよりもT_bscに関係する。三つ目に1Htri金属錯体は摩擦感度試験では7級、落迫感度試験では8級に分類された。また、静電気感度試験では、JISに従い、銅と銀の錯体の両方が、3級に分類された純粋なアゾールから違っていた。最後に、物質中の金属の割合は金属の割合の関係と最大圧力速度の値によって検証され、燃焼速度に大きく影響することが明らかになった。

4 置換基を有する1H-テトラゾール金属錯体

本研究では1HT金属錯体の芳香族に注目した。1HTが金属を配位しても、芳香族は錯体のTDSCに影響しなかった。このように1H金属錯体の置換基の役目もまた実験した。ガウシアン03の計算によれば、置換気を持つ1HT金属錯体の芳香族性は1HT金属錯体の場合と同様の結果を示した。1HTの芳香族は金属が配位しても失われる。

5 置換基を有する1H-1,2,4 トリアゾール金属錯体

本研究では1Htriの芳香族性に注目し、金属が配位しても芳香族性はまだ錯体のT_bscに影響する。このよう1HTri金属錯体の置換基の役目を調べた。

5.1 合成と分析

[(1Htri-NO₂)Cu]および[(1Htri-NH₂)Cu]を前報告にしたがって合成した。元素分析およびIRスペクトラを文献値と比較した。

5.2 感度試験

1Htri, [(1Htri-NO₂)Cu], [(1Htri-NH₂)Cu]のSC-DSCの結果から分解温度前に、1HTriは融解を示す吸熱ピークを示した。金属錯体の場合、この吸熱ピークは確認できなかった。この現象は分子構造の電子状態の変化に起因すると考えられる。さらに感度試験の結果から置換気を持つ1HTri金属錯体の結果はどれも摩擦感度と落対感度試験は同じ級だった。どの試料の結果も353Nで、それぞれ7級と8級だった。静電気感度はJISに従い、(1Htri-NO₂)Cuは3級に分類された。しかし、ニッケルおよびコバルト錯体は1Htriと同様に4級となった

5.3 量子化学計算

置換基を持つ1Htri金属錯体のI₁とT_bscの関係は1Htri金属錯体と同様の結果を示した。さらに、1Htri金属錯体と置換気を持つ1Htri金属錯体の両方とも、I₁はT_bscに影響した。

5.4 まとめ

置換基効果を調べるため、1Htri-Cu錯体の場合を調べた。はじめに、熱分析より、1Htriは置換基および銅の配位により熱安定性と純粋なトリアゾールの熱反応性の向上が期待できる。二つ目に置換基を持つ1Htri金属化合物のI₁はESEよりもT_bscに関係があることが分かった。

6 総括

本研究の目的は遷移金属を持ったテトラゾールおよびトリアゾールなどを分析することにより、窒素含有エネルギー物質の錯体の熱的挙動について知見を得て、解明することである。

1HTおよび1Htriの熱安定性および衝撃感度試験を行い、金属錯体として金属が配位することにより向上することがわかった。1HTおよび1Htri金属錯体の熱安定性の場合、T_bscは最小でも36~39°C増加し、衝撃感度は純粋な1HTおよび1Htriよりも鈍感になった。さらに、1Htri金属錯体は錯体の芳香属性に依存する。1HTおよび1Htriは金属や置換基を導入することによって芳香族性を失った。1HTの場合は1HTの芳香族のパターンが1Htriと比べて完全ではないことから1Htriよりも芳香族性を失うことがわかった。

本研究の結果として、高い安定性と反応性に着眼し、エネルギー物質を有用な特性に改良する手段を提案した。そして金属が配位した窒素含有エネルギー物質の熱的挙動の影響について知見を得てその手法を構築した。