

論文審査の結果の要旨

氏名 Kowhakul Wasana

本論文は、「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)」と題し、窒素含有エネルギー物質としてテトラゾール (1HT) およびトリアゾール (1Htri) を選択し、それらの金属錯体の熱的挙動の支配要因に関する知見を得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、含窒素金属錯体エネルギー物質の熱的挙動について背景および既往の研究を紹介し、現状の問題点を提起するとともに、本論文の目的と研究方針について述べている。

第2章では、1HT 金属錯体の熱的挙動の把握と解析を行っている。1HT 金属錯体の SC-DSC 測定の結果、1HT 単体では分解開始温度より低温側に見られる融解による吸熱ピークが、金属錯体では確認されなかった。これは 1HT 単体と金属錯体の電子状態の変化に起因するものであると考えた。金属錯体は、隣接する金属の陽イオンが 1HT 分子の電子を引き付け、わずかに負に帯電させることによってイオン化されているため、1HT 分子と金属の錯体はクーロン力で強く結合したイオン性結晶となっていると考えられる。一方で、中性分子である 1HT 単体は、ファンデルワールス力による分子結晶を成していると考えられ、一般にクーロン力の方がファンデルワールス力よりも強いことから、1HT 金属錯体は 1HT 単体と比較して融解し難くなると考えた。また、1HT 金属錯体の発熱ピークが 1HT 単体と比べてシャープになり、分解開始温度が上昇することも、1HT 金属錯体と 1HT 単体の結晶性状の違いにより説明できることを示した。

1HT 単体および 1HT 金属錯体の量子化学計算および構造最適化は、ガウシアン 03 プログラムにより、密度汎関数法 (B3LYP)、基底関数 LanL2DZ を用いて行った。計算の結果、1HT 単体では、電子が非局在化しているのに対し、金属錯体では、電子の局在化が顕著になることが示された。これにより、既往の研究により明らかにされている、置換基の異なる 1HT 単体における芳香族性 (Bird による芳香族指数 (I_1)) と熱安定性 (分解開始温度 (T_{DSC})) との相関、および、今回確認された 1HT 金属錯体における芳香族性と熱安定性の無相関を説明できることを示した。

感度試験の結果では、1HT 金属錯体の感度は、摩擦感度および静電気感度においては、1HT 単体とほぼ同程度、また、打撃感度においては不爆となり、金属錯体化することで、安全性の向上が計れる可能性を示した。

第3章では、1Htri 金属錯体の熱的挙動把握と解析を行っている。1Htri の構造は 1HT の構造とよく似ているが、5員環中の窒素原子数が 4 と 3 の違いがある。1Htri 金属錯体の SC-DSC 測定の結果、第2章で示した 1HT の場合と同様、1Htri 単体では分解開始温度より低温側に見られる融解による吸熱ピークが、金属錯体では確認されなかった。しか

しながら、発熱ピークの形状は、1HT の場合と違って、金属錯体においても比較的ブロードであること、分解開始温度の上昇もそれほど顕著でないことから、金属錯体においてイオン性結晶となっている可能性は、1HT の場合ほど高くないと考えた。

量子化学計算および構造最適化を行った結果からは、1Htri では、単体のみならず金属錯体においても電子の非局在化が見られ、金属の陽イオンによるイオン化が顕著でないことが示された。また、1Htri 金属錯体においては、芳香族指数と分解開始温度に正の相関が認められ、このことも 1Htri 金属錯体ではイオン化が顕著ではなく、芳香族性を失っていないことを示している。

1Htri 金属錯体の摩擦感度および打撃感度は、1Htri 単体よりも鈍感になり、また、静電気感度は、ほぼ同等であった。このことから、1Htri においても 1HT の場合と同様に、金属錯体化することで、安全性の向上が計れる可能性を示した。

最後に、爆燃実験より 1Hti 金属錯体はエアバックガス発生剤として用いることはできないが、その物質中の金属の割合と最大圧力速度に相関があることが確認され、燃焼速度に影響を持つことが明らかになった。

第4章では、1HT 金属錯体の熱的挙動に及ぼす置換基の効果について検討を行っている。ここでは 1HT 金属錯体の芳香族指数と置換基の効果に注目した。1HT 単体では、置換基の種類により 1HT の芳香族指数が変化し、芳香族指数と分解開始温度との間に正の相関があることが知られている。しかしながら、1HT 金属錯体の場合、芳香族指数と分解開始温度に相関は確認できなかった。このことは、1HT の場合、金属錯体となることで芳香族性が失われ、芳香族指数が意味を為さなくなるものと考えられる。このことは、第2章で示した量子化学計算結果によっても支持されるものである。

第5章では 1Htri 金属錯体の熱的挙動に及ぼす置換基の効果について検討を行っている。ここでも第4章と同様に、1Htri 金属錯体の芳香族指数と置換基の効果に注目した。1Htri 単体では、置換基の種類により 1Htri の芳香族指数が変化し、芳香族指数と分解開始温度との間に正の相関があることが知られている。1Htri 金属錯体では、置換基として電子供与基である NH₂ 基および電子吸引基である NO₂ 基を選択して熱的挙動を解析した結果、芳香族指数と分解開始温度にも同様に正の相関が確認された。このことから、1Htri の場合には、金属錯体となっても芳香族性を失うことはなく、その芳香族性が分解開始温度を支配する要因となることが確認された。このことは、第3章に示した量子化学計算によっても支持されるものである。

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、窒素含有エネルギー物質金属錯体としてテトラゾールとトリアゾールの金属錯体を取りあげ、それらの熱的挙動と分子の電子状態が密接に関連することを明らかにするとともに、その熱的挙動の制御に関する知見を提供しており、エネルギー物質化学、安全工学ならびに環境システム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(環境学)の学位請求論文として合格と認められる。