

トリアゾールおよびその誘導体の熱分解に対する分子軌道解析

○田籠 しずか、正本 博士、重松 幹二、コウハクル ワサナ

福岡大学大学院工学研究科化学システム工学専攻

(〒814-0180 福岡市城南区七隈 8-19-1)

【緒言】

本研究では、窒素含有率が高く、熱分解時に多量のクリーンな窒素を生成するエネルギー物質として知られているトリアゾールを取り上げる。熱分解に与える置換基の影響を明らかにするため、示差走査熱量測定(SC-DSC)と分子軌道法を用いた熱分解過程の解析を行った。Fig. 1 に 1H-1, 2, 4-トリアゾール(1Htri)とそのアミノ基誘導体(1Htri-NH₂)の構造を示す。

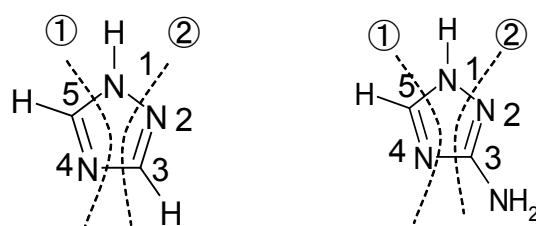


Fig. 1 1Htri と 1Htri-NH₂ の構造と解裂パターン (①CN 解裂、②NN 解裂)

【方法】

熱分析では示差走査熱量測定(SC-DSC)を行った。約 1mg のサンプルをステンレス製の密閉されたセルで 10K/min の昇温速度で、30~500°C まで加熱した。計算科学による計算は、Spartan' 08 を用いた UB3LYP/6-31+G* 基底関数による分子軌道法から解析した。

【結果】

1. SC-DSC 測定結果

分解開始温度は 1Htri は 348°C、1Htri-NH₂ は 296°C であった。置換基(-NH₂)の付加によって、分解開始温度が低下した。

2. 分子軌道法による計算結果

基底状態の構造から、分解しうる結合箇所として、単結合である N1-N2、C3-N4、C5-N1 の 3 つの結合が候補として挙げられる。このうち 2 箇所が切断されることにより、より低分子の分解生成物が生じると考えられる。そこで、C3-N4 と C5-N1 (CN 解裂)、あるいは、C3-N4 と N1-N2 (NN 解裂) の結合間距離を延伸することによってエネルギーマップを作成し、遷移状態の探索を行った。

2.1 1Htri の分解

CN 解裂による活性化エネルギーは 371kJ/mol であった。一方、NN 解裂による活性化エネルギーは 439kJ/mol であった。この結果からは、NN 解裂よりも CN 解裂が優勢的に起こることになる。

2.2 初発反応としてのプロトン転移

続いて、環解裂に先行してプロトン転移が生じることを想定して解析を行った。このとき、N1→N2 のプロトン転移が 229kJ/mol で最も低い活性化エネルギーであったが、元の 1Htri の構造に戻るだけであり、特に意味はない。次に C5→N4 のプロトン転移の活性化エネルギーは 321kJ/mol であり、プロトン転移していない 1Htri の環解裂よりも低かった。また、この中間生成物も比較的安定なエネルギー値を持ったため、初発反応として考慮に値する。C3→N2 のプロトン転移の活性化エネルギーは 357kJ/mol であり、プロトン転移していない 1Htri の環解裂よりも低かったので初発反応の候補として挙げられる。C3→N4 のプロトン転移は 389kJ/mol で、プロトン転移していない 1Htri の CN 解裂よりも活性化エネルギーが高いため初発反応とはなりえないと考えた。

2.3 プロトン転移後の環解裂

C5→N4のプロトン転移後のNN解裂の活性化エネルギーは281kJ/molであったため、1HtriはC5→N4のプロトン転移を経て、NN解裂に至るのがエネルギー的に有利であった。

一方、C5→N4のプロトン転移後のCN解裂はプロトン転移の活性化エネルギーよりも高いため、プロトン転移を経た環解裂反応は進行しないと考えられる。同様に、C3→N2やC3→N4のプロトン転移後の環解裂反応はCN解裂、NN解裂のいずれもプロトン転移の活性化エネルギーを上回るため、これらのプロトン転移を経た環解裂は進行しないと考えられる。

以上より、Fig. 2に示すように、1HtriはC5→N4のプロトン転移を経て、NN解裂に至ると考えられる。ただし、環解裂後の生成物は互変異性体であるため、環解裂の進行途中でプロトン転移する可能性も考えられる。

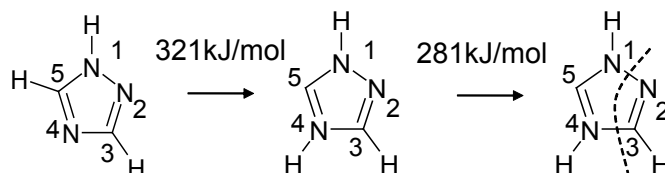


Fig. 2 1Htriの推定分解過程

2.4 3位置換基(-NH₂)の影響

1Htri-NH₂ではプロトン転移を考慮しない場合、C3-N4とC5-N1の切断による活性化エネルギーは351kJ/mol、C3-N4とN1-N2の切断による活性化エネルギーは444kJ/molであった。したがって、1Htriと同様に、NN解裂よりもCN解裂が優勢的に起こることになる。

N1→N2のプロトン転移の活性化エネルギーは216kJ/molであり、プロトン転移していない1Htri-NH₂の環解裂よりも低いため、初発反応の候補として挙げられるが、プロトン転移後の環解裂で500kJ/mol以上の活性化エネルギーを必要としたため、この分解ルートは否定された。一方、C5→N4のプロトン転移はプロトン転移していない1Htri-NH₂の環解裂よりも低いため、初発反応の候補として挙げられる。C5→N4のプロトン転移後のCN解裂の活性化エネルギーは294kJ/molであったため、1Htri-NH₂はC5→N4のプロトン転移を経て、CN解裂に至るのがエネルギー的に有利であると考えられる。

以上より、Fig. 3に示すように、1Htri-NH₂は1Htriとは異なり、C5→N4のプロトン転移を経た後は、CN解裂に至ると考えられる。

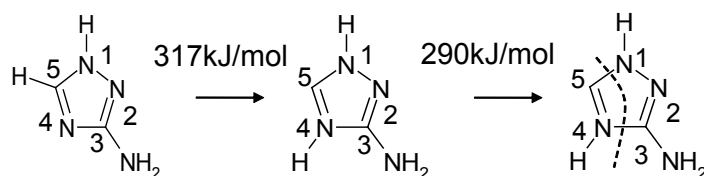


Fig. 3 1Htri-NH₂の推定分解過程

【結言】

Table 1に計算結果を示す。プロトン転移を想定しない場合も想定した場合も、1Htri-NH₂は1Htriより分解しやすいことになり、SC-DSCによる分解開始温度と傾向が一致した。

Table 1 推定される分解エネルギー (kJ/mol)

プロトン転移	1Htri	1Htri-NH ₂
なし	371(CN解裂)	351(CN解裂)
あり(C5→N4)	321(NN解裂)	317(CN解裂)

【参考文献】

- [1] 田村昌三, 新井充, 阿久津好明 「エネルギー物質と安全」 朝倉書店, 1991年, pp14
- [2] コウハクル ワサナ, 木内寛一, 新井充, 田村昌三 (東大工) トリアゾール類の熱的挙動に関する研究, 火薬学会, 2003年春季