

## 1H-1,2,4-トリアゾールの高速熱分解に関する研究

熊崎美枝子\*, 和田有司\*, 阿久津好明\*\*,  
新井 充\*\*, 田村昌三\*\*

1H-1,2,4-トリアゾールの高温における分解挙動の知見を得るため、高速熱分解FT-IRによる生成物分析を行った。その結果、到達温度が低温の場合にはシアン化水素とアンモニアが生成し、高温では主にシアン化水素とメタンが生成した。分解機構の変化は600℃から700℃付近で起こることがわかった。

分子軌道計算により、生成物を基にして反応機構を以下のように推定した。トリアゾールの分解により生成するニトリルイミンは電子状態によって反応経路が異なり、一重項状態からはシアン化水素とNHが生成する。一方、三重項状態からはメタンを生成するが、この経路はテトラゾールの分解経路と類似していた。しかし、テトラゾールの分解ではアセチレンとメタンが生成するのに対して、トリアゾールの分解ではアセチレンが生成しなかった。この理由の一つとして、反応系であるテトラゾールとトリアゾールの生成熱の違いが考えられた。

## 1. 緒 論

エネルギー物質はそのエネルギー発生挙動に特徴があり、それらを安全に広く利用するためには、目的に応じたエネルギー物質の分子設計を可能とするための研究が必要である。そのためにも、様々なエネルギー物質に関するエネルギー発生挙動についての知見を得て蓄積していくことが重要である。本研究では、エネルギー発生挙動の中でも基本的特性である熱分解機構について着目し、各エネルギー物質の特性を把握することを目指している。

本報文では1,2,4-トリアゾールに着目した。トリアゾール類は5員環に窒素原子を3個含む構造をしている。基本的なトリアゾールには2種類あり、窒素と炭素の結合の仕方によって1,2,3-トリアゾールと1,2,4-トリアゾールがある(Fig. 1)。同じく窒素を含むテトラゾール類よりも窒素原子が少ないが、比較的安定性が高く、エネルギー物質として有効利用が期待

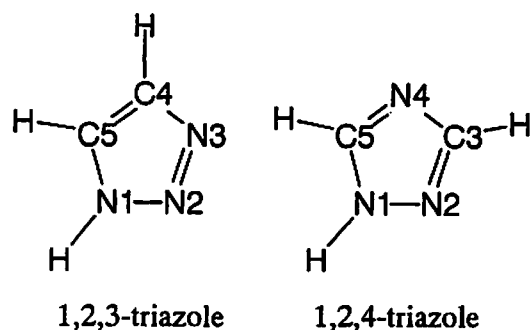


Fig. 1 Chemical structures of basic triazoles

できる化合物である。特に1,2,4-トリアゾールは、常温付近に融点をもつ1,2,3-トリアゾールよりも融点、分解開始温度が高く、市販されている置換体も多いことから熱分解機構を把握することは重要である。

1,2,4-トリアゾール類の熱分解機構については、Williamsらが数種の置換体について研究を行っている<sup>1)</sup>。彼らの報告によれば、昇温速度150-300K/s、加圧下でトリアゾール類を分解させると、シアン化水素とシアナミドが生成する。このシアナミドが250℃から530℃にかけてアンモニアの遊離を伴った重合反応を行い、メラミンポリマーが生成するとして反応経路を提案している(Fig. 2)。熱分解条件からWilliamsらの提案する反応経路は低温・低速昇温条件下における凝縮相反応といえる。

本研究では、1,2,4-トリアゾールの高温における分

2000年10月17日受付

2001年2月26日受理

\*東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻  
〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1

TEL 03-5841-7293

FAX 03-5841-7225

E-mail kumasaki@explosion.chem.t.u-tokyo.ac.jp

\*\*東京大学大学院新領域創成科学研究科環境学専攻  
〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1

TEL 03-5841-7291

FAX 03-5841-7224

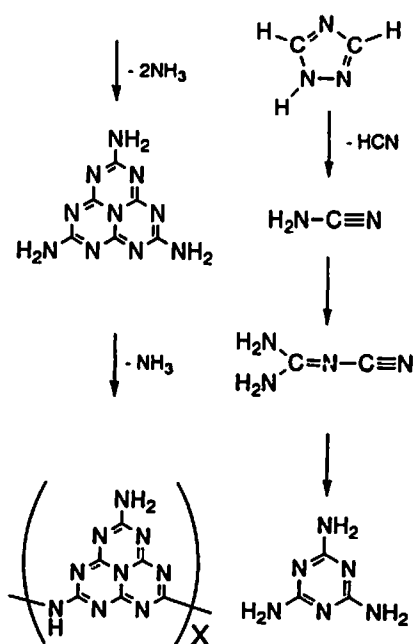


Fig. 2 The reaction path of cyanamides generated from triazoles<sup>1)</sup>

解挙動の知見を得るため、高速熱分解/FT-IRによる熱分解生成ガスの測定を行い、熱分解生成ガスから考えられる熱分解経路を、分子軌道計算を用いて推定した。

## 2. 実験および計算方法

### 2.1 実験

試料は石津製薬(株)製の1,2,4-トリアゾールを使用した。熱分解方法は高速熱分解/FT-IR装置を用いて行った。熱分解はCDS Analytical Inc.製のPyroprobe 2000を用い、同じくCDS Analytical Inc.製のプリルセル中で行った<sup>2)</sup>。

1H-1,2,4-トリアゾールは融点が120℃であり、昇温速度10K/minにおける密封セル示差走査熱量測定(SC-DSC)によれば、分解開始温度 $T_{DSC}$ は342℃である。これらの値を参考に、昇温速度は1000K/s、到達温度は500℃(低温)と1000℃(高温)に決定した。また、到達温度における保持時間は0.7分とした。プリルセル内は窒素で置換を行い、窒素雰囲気中で熱分解実験を行った。

生成ガスの同定はNicolet Co. Ltd.のFT-IR測定装置MAGNA-IR 850を用いた。測定条件は分解能4.0  $\text{cm}^{-1}$ 、積算回数4回、測定間隔0.6秒とした。

生成ガス量はIRスペクトルの吸光度から決定した。すなわちメタン、アンモニアおよびシアン化水素の生成量は、標準ガスから作成した検量線より得られた係数を吸光度にかけてモル量に変換した。生成した

と思われる窒素分子は赤外不活性であるため検出できなかった。

### 2.2 分子軌道計算

非経験的分子軌道計算は東京大学情報基盤センター内の超並列型スーパーコンピューターSR 2201を用いた。用いたプログラムパッケージはGaussian 94である。構造最適化や反応中間体、遷移状態を探索する際の計算レベルはHF/6-31G\*を用いた。反応中間体および遷移状態については振動解析を行い、虚数の振動モード数を確認した。最終的な構造・エネルギーの決定はHF/6-31G\*レベルの結果を初期構造として用いB3LYP/6-311G\*\*レベルで計算を行った。

生成熱の計算は半経験的分子軌道法MOPAC 93 ver. 2.0を用いた。計算は東京大学情報基盤センター内の汎用大型計算機MP 5800上で行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 生成ガスの変化

到達温度が低いとき、生成物はシアン化水素とアンモニアであった。到達温度が高いとき、生成物はシアン化水素とメタンであった。到達温度を1000℃(高温時)および500℃(低温時)としたときの生成ガスの時間変化をFig. 3に示す。生成物の違いから到達温度が高いときと低いときとで熱分解機構が変化していることが予想される。低温時の分解機構と高温時の分解機構の境界を探るため、到達温度を変化させて測定したところ、600℃から700℃付近に境界があることがわかった(Fig. 4)。

Williamsらによれば、3-アミノ-1,2,4-トリアゾールおよび4-アミノトリアゾールは熱分解によりシアナミド $\text{H}_2\text{NCN}$ を生成し、重合に伴ってアンモニアを放出する<sup>1)</sup>。1H-1,2,4-トリアゾールもアミノ体と同様の骨格を有しており、また熱分解によって解離が確認されているニトリルイミン $\text{HNNCH}$ <sup>3)</sup>がシアナミド $\text{H}_2\text{NCN}$ に変化する<sup>4)</sup>ことから、同様の重合反応が起こる可能性がある。しかし、本実験の結果によれば到達温度1000℃ではメタンが生成するが、Williamsらの提案する反応経路ではメタンの生成は説明できない。到達温度500℃での生成物はアンモニアとシアン化水素であるが、熱分解がWilliamsらの反応経路に従うとした場合、試料量の50%近くがポリマーに変化するはずであるが、本研究においてはそのような多量の残さは生じなかった。このことから、高温・低温に関わらずWilliamsらの提案する反応経路とは異なる反応が起きていると予想される。本実験

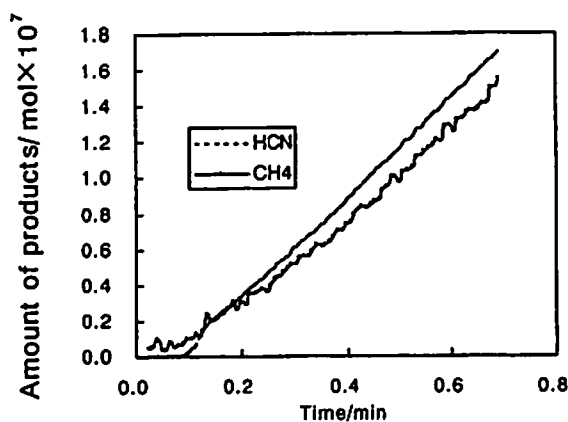
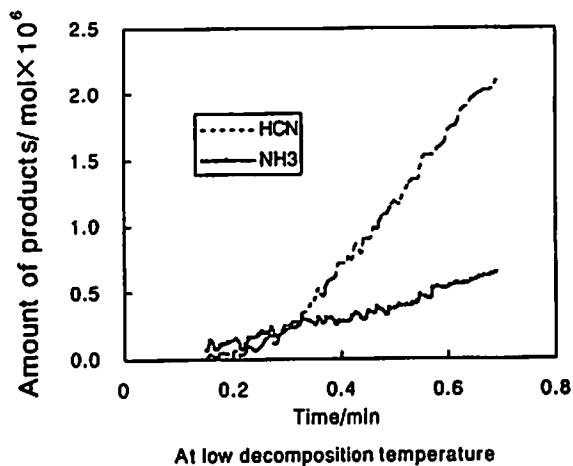


Fig. 3 Time-concentration curves of decomposition of 1H-1, 2, 4-triazole

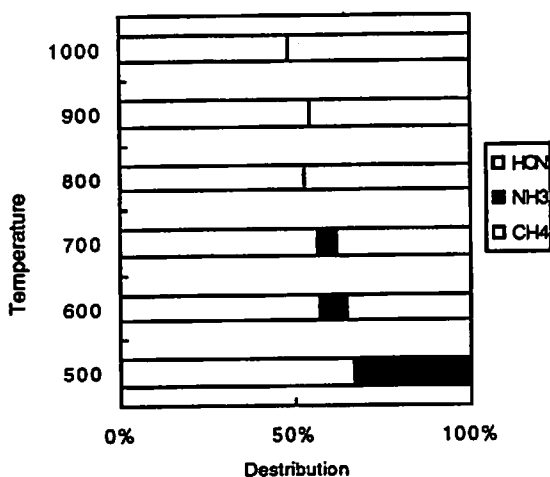


Fig. 4 Product gas distribution of 1H-1, 2, 4-triazole decomposition

の条件下でポリマーの生成が起きなかったのは、加圧条件ではなかったため、シアナミドが生成していたとしても重合することなく分解反応が進行したためと推定される。

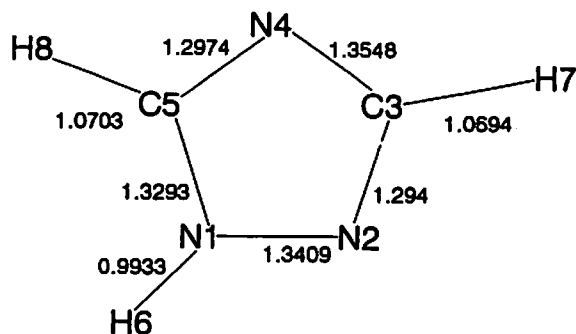


Fig. 5 Bond lengths and angles of 1, 2, 4-triazole

### 3. 2 熱分解初期過程

到達温度の高低によらず、1, 2, 4-トリアゾールの熱分解はシアン化水素が特徴的な生成物である。シアン化水素が生成するために切断される結合は2個あるはずであるが、1, 2, 4-トリアゾールの構造から考えられるのは(N1-N2結合+C3-N4結合)、(N2-C3結合+N4-C5結合)、(C3-N4結合+N1-C5結合)である。分子軌道計算から求められる1, 2, 4-トリアゾールの結合長から考えると、N2-C3およびN4-C5結合の結合長は1.30~1.29 Å程度であり他の結合よりも短い(Fig. 5)。この結合は、トリアゾール環を化学構造式で記述したときの二重結合に当たり、これらが解離するには他の結合が解離するよりも高いエネルギーが必要である。さらに、N2-C3およびN4-C5結合で結合解離が起こると仮定した場合、一方の結合が解離するに伴って他方の結合が短くなり結合が強まるという結果が得られた。したがって、解離する結合はN1-N2結合、C3-N4結合、N1-C5結合と予想される。

これらの結合が解離すると仮定して分子軌道計算を行ったところ、(C3-N4結合+N1-C5結合)解離による遷移状態のみが得られ、(C3-N4結合+N1-N2結合)解離では一方の結合が伸びるのに伴って他方の結合長が縮むという結果が得られた。したがって、1, 2, 4-トリアゾールにおける熱分解初期過程は(C3-N4結合+N1-C5結合)結合解離に始まると考えられる。その際生成する化合物はニトリルイミンHNNCHである。(C3-N4結合+N1-N2結合)解離が起こらないのは、生成する分子NCHNHが不安定であるためであろう。分子軌道計算によれば、分子NCHNHはNCHNHは一重項状態ではこの構造が保持できない。さらに三重項状態ではエンタルピーがニトリルイミンに対して206 kJ/mol高くなっている。

ニトリルイミンはすでに質量分析計による測定で存在が確認されている<sup>3)</sup>。電子状態として一重項状態(不対電子を含む)と三重項状態(ピラジカル)が考えられ

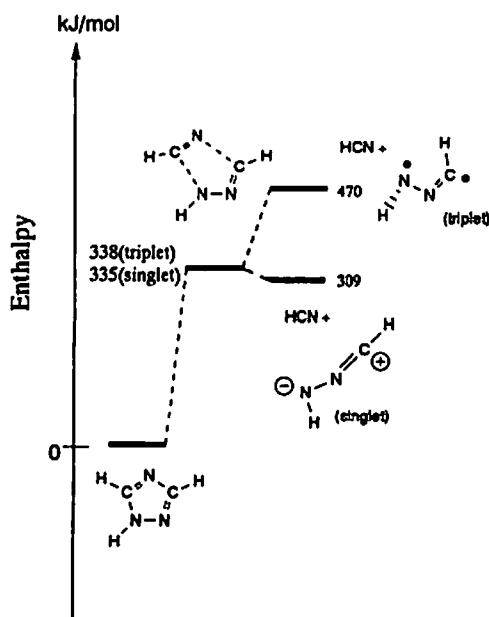


Fig. 6 The decomposition scheme of 1, 2, 4-triazole

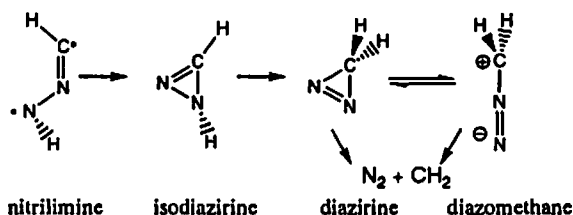


Fig. 7 Proposed reaction path to generate  $N_2$  and  $CH_2$

るが、生成する化学種がいずれの場合でも活性化エネルギーはほとんど変わらなかった (Fig. 6)。

### 3. 3 高温での熱分解機構

シアン化水素の生成に伴って生成する化合物ニトリルイミンからメタンが生成するには、ニトリルイミン中の窒素上にある水素が窒素を經由して炭素に移動する必要がある。考えられる水素移動の反応経路を (Fig. 7) に示す。ジアジリンは Schmitz らによって初めて合成された化合物であり<sup>3</sup>、振動、回転状態についての計算結果と  $0.08\text{cm}^{-1}$  という高分解能の赤外スペクトルが一致したことから、その存在が確認されている<sup>6</sup>。また、ジアジリンは光分解によって直接またはジアゾメタンを經由して窒素分子とメチレンを生成することが知られている<sup>7</sup>。イソジアジレンは不安定であるが、高温下での反応では重要な役割を果たすとされている<sup>8</sup>。

提案した反応に類似の経路は、1H-テトラゾールの熱分解においても提案されている<sup>219)</sup>。1H-テトラゾールの化学構造上、1H-テトラゾールからニトリル

イミンは直接生成しない。しかし、ニトリルイミンから生成するジアジリンやジアゾメタンが1H-テトラゾールの光分解においても生成することが示唆されており、この経路は妥当であると思われる。

この経路の活性化エネルギーを求めたところ三重項ニトリルイミンから三員環化合物となる経路は  $54\text{kJ/mol}$  となり、さらにイソジアジレン、ジアジレン、ジアゾメタンを經由して分解するときの活性化エネルギーが求められた (Fig. 8)。もっともエネルギー障壁が高い反応はイソジアジレンからジアジレンに変化する部分で、このときの活性化エネルギーは  $364\text{kJ/mol}$  である。

### 3. 4 低温での熱分解機構

低温での熱分解ではメタンの代わりにアンモニアの生成が確認された。高温状態と同様に (C3-N4 結合 + N1-C5 結合) 結合解離によって生成する一重項ニトリルイミンから環を形成する経路を仮定して計算した場合、HNNCH における N 周りの結合角が小さくなるに従って N-N 結合解離が起こり、シアン化水素と三重項 NH を生成することがわかった。このときの活性化エネルギーは  $294\text{kJ/mol}$  である (Fig. 8)。メタン生成に必要な経路の活性化エネルギーが高いことから、メタンの生成は高温でのみ起こると思われる。

### 3. 5 到達温度による熱分解機構の相違

トリアゾールが高温で起こる反応経路を通して分解するとき、メタンとシアン化水素の生成比は 1:1 となる。Fig. 4 によれば、到達温度  $1000^\circ\text{C}$  におけるメタンとシアン化水素の生成比はほぼ 1:1 となっており、高温での分解反応ではほぼニトリルイミンの環化からメタンの生成に進行していることが示唆される。一方、一重項ニトリルイミンからシアン化水素とアンモニアが生成すると考えると、アンモニア、シアン化水素の生成比はほぼ 2:1 となる。Fig. 4 によれば、到達温度  $500^\circ\text{C}$  におけるシアン化水素とアンモニアの生成量の比は 2:1 となっており、到達温度  $500^\circ\text{C}$  での分解反応ではほぼ一重項ニトリルイミンの分解によるアンモニアの生成が起きていることが推定される。

分解生成物中の炭素および窒素原子に着目すると、いずれの温度領域でも 1H-1,2,4-トリアゾール 1 分子中に炭素が 2 原子、窒素が 3 原子含まれていることを反映している。しかしながら、水素原子に着目すると 1H-1,2,4-トリアゾールが完全分解したと考えた場合よりも 2 個分多い。したがって、水素引き抜き反応が起きていることが示唆される。NH は容易に水素と反応してアンモニアを生成することから、低温での

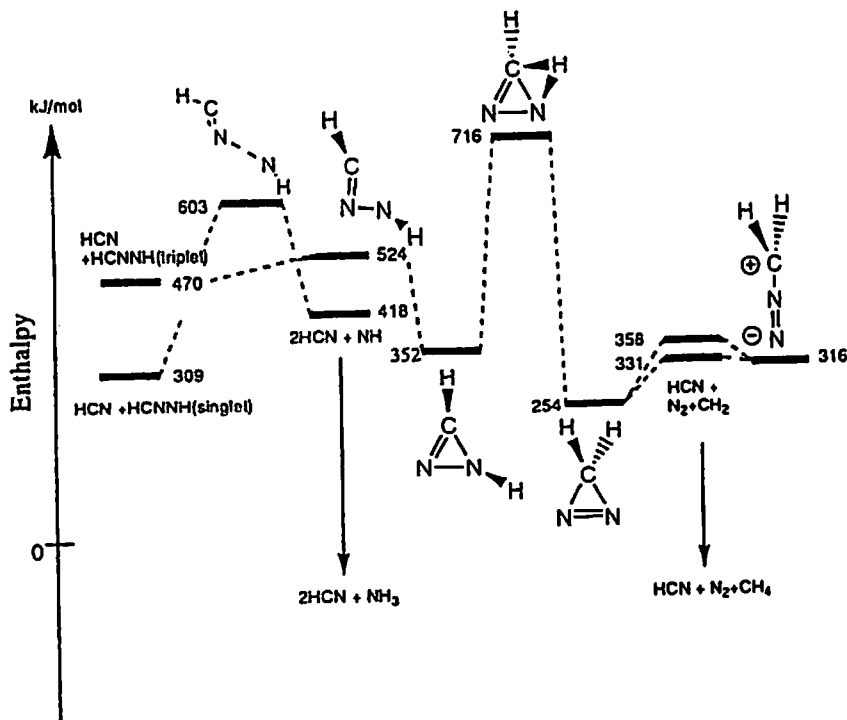


Fig. 8 Enthalpy diagrams of decomposition species (based on a triazole)

熱分解機構では、ニトリルイミンから生成したNHが水素と反応することが予想される<sup>10)</sup>。また、CH<sub>2</sub>は水素とエネルギー障壁がほとんどない反応を経てメタンを生成することから、高温での熱分解機構ではニトリルイミンの環化に引き続いて生成するCH<sub>2</sub>が水素と反応することが予想される<sup>11)</sup>。

水素が引き抜かれたトリアゾール環は炭素と窒素のみで構成されているが、分解によって炭素と窒素の化合物が発生したとすると検出されるはずである。従って、赤外線に検出されない窒素が放出されるなどして、炭素含有量の高い残さが生成した可能性がある。

### 3. 6 テトラゾールの熱分解との比較

テトラゾールの高温における分解では、ジアジリンが生成した後にメタンの他にアセチレンが生成している。トリアゾールでは同様の分解経路を経ているにもかかわらずアセチレンは生成していない。テトラゾールの高温での反応は、テトラゾール1分子から窒素2分子とメタン1分子もしくはアセチレン1/2分子という量論比で生成する。トリアゾールとアセチレンおよびメタンの標準生成エンタルピーがそれぞれ  $\Delta H_f^\circ(\text{CN}_2\text{H}_2) = 334.5 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) = 228.0 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) = -74.5 \text{ kJ/mol}$  であるため<sup>12)</sup>、生成熱の高いアセチレン1/2分子がテトラゾール1分子から生成しても発熱反応であることには変わ

りはない。

一方、トリアゾールの高温での反応では、トリアゾール1に対して窒素1, メタン1, シアン化水素1の比で生成する。シアン化水素の標準生成エンタルピーは  $\Delta H_f^\circ(\text{HCN}) = 135.0 \text{ kJ/mol}$  である。トリアゾールについては文献値が得られなかったため半経験的分子軌道計算プログラム MOPAC 93 ver. 2.0 を用いて生成熱計算を行ったところ、216.59 kJ/mol という値が得られた。この値を使って発熱量を考えると、メタンが1分子生成する場合には156 kJ/molの発熱反応であるが、アセチレンが1/2分子生成する場合には30 kJ/molの吸熱反応となる。同様の中間体を経るにも関わらずトリアゾールからアセチレンが生成しない理由の一つとして、発熱量の違いが考えられる。

### 4. 結 論

1, 2, 4-トリアゾールの高温における熱分解機構を把握するため、高速熱分解/FT-IR装置を用いて熱分解を行い、分解生成ガスを同定した。その結果、到達温度が低温の場合シアン化水素とアンモニアが生成し、高温ではシアン化水素とメタンが生成した。分解機構の変化は600℃から700℃付近で起こった。

生成物から推察される反応機構について分子軌道計算を用いて考察した。生成するニトリルイミンは電子状態によって反応経路が異なり、一重項ニトリルイミンはシアン化水素とNHに分解し、三重項ニトリルイ

ミンは環を形成することがわかった。この三重項ニトリルイミンからメタンが生成する反応は、テトラゾールからメタン、アセチレンが生成する反応と同様にイソジアジリン、ジアジリン、ジアゾメタンを経ていると推定された。

テトラゾールの分解ではメタンとアセチレンが生成するのに対して、トリアゾールではメタンのみ生成するのは、反応系であるテトラゾールとトリアゾールの生成熱の相違によるものと考えられた。

#### 文 献

- 1) J. K. Williams, S. F. Palopoli and T. B. Brill, *Combust. Flame*, **98**, 197 (1994)
- 2) S. Kawaguchi, M. Kumasaki, Y. Wada, Y. Akutsu, M. Arai and M. Tamura, *J. Japan Explosive Soc.*, in press
- 3) N. Goldberg, A. Fiedler, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta*, **77**, 2354 (1994)
- 4) O. A. Ivashkevich, V. A. Krasitsky, A. I. Lesnilovich, V. M. Astashinsky, E. A. Kostyukevich, B. M. Khusid and V. A. Mansurov, *Combust. Flame*, **110**, 113 (1997)
- 5) E. Schmitz and R. Ohme, *Tetrahedron Lett.*, **17**, 612 (1961)
- 6) A. Gambi, M. Winnewisser and J. J. Christiansen, *J. Mol. Spectrosc.*, **98**, 413 (1983)
- 7) S. Braslavsky and J. Heicklen, *Chem. Rev.*, **77**, 473 (1977)
- 8) H. M. Frey, *Adv. Photochem.*, **4**, 225 (1966)
- 9) C. Guimon, S. Khayar, F. Gracian, M. Begtrup and G. Pfister-guillouzo, *Chem. Phys.*, **138**, 157 (1989)
- 10) H. Uyama and O. Matsumoto, *DENKI KAGAKU*, **61**, 925 (1993)
- 11) C. W. Baushlicher Jr., K. Haber, H. F. Schaefer III and C. F. Bender, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1976 (1977)
- 12) 畑一夫編, 「改訂3版化学便覧基礎編II」丸善, (1984) p305

## A study on flash pyrolysis of 1H-1,2,4-triazole

Mieko KUMASAKI\*, Yuji WADA\*, Yoshiaki AKUTSU\*\*, Mitsuru ARAI\*\*, and Masamitsu TAMURA\*\*

The decomposition behavior of 1H-1,2,4-triazole at low and high temperatures was studied by product gas analysis using flash pyrolysis. In case of low temperature decomposition, hydrogen cyanide and ammonia were detected as decomposition product gases. Hydrogen cyanide and methane were detected in high temperature decomposition. It was supposed that the decomposition mechanism was changed at 600 ~ 700 °C.

The reaction mechanism was proposed as follows based on molecular orbital calculation. That is, singlet nitrilimine decomposed to form hydrogen cyanide and NH. On the other hand, triplet nitrilimine formed methane and the reaction path to form methane was similar to the decomposition of 1H-tetrazole. However, triazole decomposition generated no acetylene while tetrazole released acetylene, and methane. The difference could be explained by in terms of heat of formation of triazole and tetrazole.

(\*Department of Chemical System Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, JAPAN

\*\*Institute of Environmental Studies, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, JAPAN)