

Table 1 SC-DSC data for tetrazoles

Abbr- viation	Substituent		Purity † (wt.%)	M. P. (°C)	TDSC 1	QDSC 1	QDSC sum (J/g)	QDSC sum (kJ/mol)	DDSC max (mW/min)
	R1	R5			TDSC 2 (°C)	QDSC 2 (J/g)			
1HT	-H	-H	99.8*	155	211	3407	3407	239	4.8
MST	-H	-CH ₃	99.9	140	252	2046	2046	172	6.6
B5T	-H	-C ₂ H ₅	95.7	63	245	1686	1686	165	3.9
Pr5T	-H	-C ₃ H ₇	97.2	59	239	1574	1574	176	3.9
P5T	-H		99.9**	216	227	1145	1145	167	2.5
2ANT	-H		99.4	140	237	1146	1146	185	2.3
5-2NPT	-H		99.8	160	215	#	3179	608	4.0
5-2A5NT	-H		95.7	149	253	#	2113	436	15.8
5-35DNT	-H		99.8	168	228	#	4002	945	2.9
5-2BPT	-H		99.6	177	214	#	1290	290	-
5-2CPT	-H		98.6	175	217	#	1790	323	-
5-4CPT	-H		100.0	256	259	#	1550	280	-
HAT	-H	-NH ₂	97.0**	185	229	2713	2713	231	3.7
5MT	-H	-SH	97.5**	-	199	2220	3144	321	125.2
BHT	-H		99.0**	-	417	924	3035	419	154.3
15MT	-CH ₃	-CH ₃	99.0	73	267	3035	3035	419	154.3
1M5ET	-CH ₃	-C ₂ H ₅	98.0*	!	345	1781	1781	175	9.9
MMT	-CH ₃	-SH	99.4	124	343	1449	1449	162	9.0
					198	2245	2891	336	8.0
					434	646			

Table 1 SC-DSC data for tetrazoles (continued)

Abbre- -viation	Substituent		Purity † (wt.%)	M. P. (°C)	TDSC 1	QDSC 1	QDSC sum (J/g)	QDSC sum (kJ/mol)	DDSC max (mW/min)
	R1	R5			TDSC 2 (°C)	QDSC 2 (J/g)			
1E5MT	-C ₂ H ₅	-CH ₃	88.0	!	345	1292	1292	145	5.3
					-	-			
15ET	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	98.0	!	341	1118	1118	141	4.5
					-	-			
1BZT	-CH ₂ - 	-H	99.2	60	222	1601	1601	256	23.8
					-	-			
1BZ5MT	-CH ₂ - 	-CH ₃	99.1	!	336	940	940	164	4.0
					-	-			
BZMT	-CH ₂ - 	-SH	99.8	144	188	1478	1894	364	7.7
					426	416			
1PZT	-C ₂ H ₄ - 	-H	99.7	68	225	1455	1455	253	20.2
					-	-			
1PZ5MT	-C ₂ H ₄ - 	-CH ₃	99.0	89	339	771	771	145	3.5
					-	-			
1PHT	- 	-H	99.8	66	181	1826	1826	267	11.2
					-	-			
1PH5MT	- 	-CH ₃	99.8	97	274	1371	1371	220	5.0
					-	-			
PMT	- 	-SH	99.5	-	156	1602	1892	337	52.0
					453	290			
2TP5MT	H ₃ C- 	-CH ₃	99.2	85	259	1357	1357	236	2.9
					-	-			
3TPT	-  CH ₃	-H	99.6	55	184	1734	1734	278	11.4
					-	-			
3TP5MT	-  CH ₃	-CH ₃	99.4	79	274	1247	1247	217	3.1
					-	-			
1TPT	-  CH ₃	-H	99.8	94	184	1676	1676	269	9.4
					-	-			
1TP5MT	-  CH ₃	-CH ₃	99.6	108	272	1369	1369	238	3.8
					-	-			
1ETT	-  C ₂ H ₅	-H	99.5	78	183	1637	1637	285	10.6
					-	-			
3HPT	-  OH	-H	99.3	173	189	1588	1588	258	9.0
					-	-			
3HP5MT	-  OH	-CH ₃	99.6	172	275	1364	1364	240	4.0
					-	-			

Table 1 SC-DSC data for tetrazoles (continued)

Abbre- -viation	Substituent		Purity † (wt.%)	M. P. (°C)	TDSC 1	QDSC 1	QDSC sum (J/g)	QDSC sum (kJ/mol)	DDSC max (mW/min)
	R1	R5			TDSC 2 (°C)	QDSC 2 (J/g)			
1HPT		-H	99.8	214	219	1356	1356	220	52.5
1HP5MT		-CH ₃	99.8	177	276	1097	1097	193	3.8
1HP5ET		-C ₂ H ₅	99.9	146	268	1072	1072	204	3.3
1MPT		-H	99.6	119	183	1701	2000	352	9.2
1MP5MT		-CH ₃	99.8	91	270	1181	1216	231	3.5
1EPT		-H	99.8	97	176	1496	1496	284	5.9
1EP5MT		-CH ₃	99.7	111	266	1121	1257	257	3.0
MCLT		-H	98.9	103	167	1585	2356	425	8.2
MCL5MT		-CH ₃	98.7	100	260	#	1790	348	4.0
PCLT		-H	99.8	160	175	1431	2176	393	8.8
PCL5MT		-CH ₃	96.9	88	261	#	1838	358	3.4
3NPT		-H	98.6	108	163	1690	2886	551	6.5
3NP5MT		-CH ₃	99.6	149	251	#	2616	537	4.5
1NPT		-H	99.2	-	193	1327	2711	518	69.3
1NP5ET		-C ₂ H ₅	99.7	-	245	#	2247	493	3.6
CHMT		-SH	98.9*	94	180	#	1662	306	3.6
NMT		-SH	96.7	-	148	950	950	217	102.3

†: by liquid chromatography
*: by gas chromatography
**: by acidity

! : liquid at room temperature
: unseparable double peak

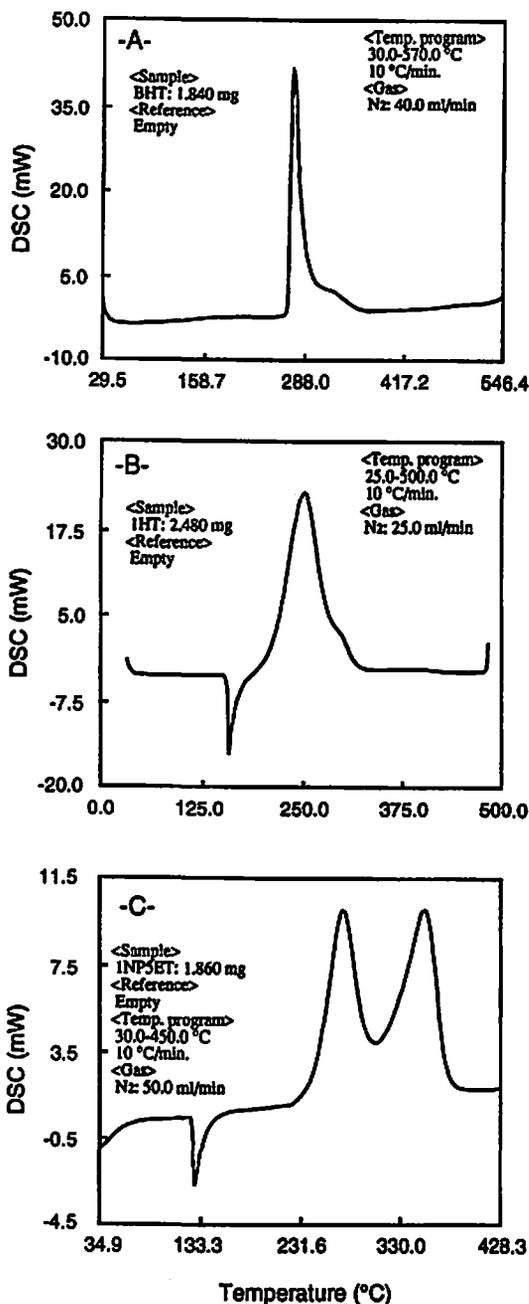


Fig. 1 Typical DSC curves for tetrazoles

果、セル中の推定残存酸素量は $0.13\mu\text{mole}$ となった。この値は、セル中のテトラゾール類が完全燃焼するのに必要な酸素量の $0.2\sim 0.6\text{mol}\%$ 程度に過ぎない。したがって、セル中の残存空気（酸素）は今回のDSC測定値には特に影響をおよぼさないものと考えた。

3. 結果と考察

テトラゾール類の典型的なDSC曲線として、融解

による吸熱ピークを示さずに分解を起こすテトラゾール類、融解による吸熱ピークを示した後分解を起こすテトラゾール類および2段階の発熱分解を起こすテトラゾール類の例をFig. 1に、また、今回測定を行なった53種のテトラゾール類の融点(°C)、分解開始温度(°C)、分解熱(kJ/mole)および最大分解加速度(mW/min.)をTable 1に示す。

3.1 融点

1位、5位ともに置換基が脂肪族系(-CH₂Ph, -C₂H₄Phを含む)であるテトラゾール類は、比較的低い融点を示す。これらのうち15ET, 1E5T, 1M5ETおよび1BZ5MTは常温で液体である。常温で液体のものについては特に凝固点の測定は行なわなかった。また、常温で固体であるテトラゾール類には、熱分解に至るまでの過程で融解による吸熱ピークを示すものと、吸熱ピークを示さず分解をおこすものが確認されたが、後者のように見かけ上融点を示さずに分解を起こすテトラゾール類としては、1NPT, 5MT, PMT, NMTおよびBHTがある。

融解による吸熱ピークを示した後分解を起こすテトラゾール類(常温で液体のものを含む)では、1位および5位の置換基の種類により220°C以下で融点の分布が見られた。5位がメチル基で置換されたテトラゾール類は、無置換のものより若干融点が高くなる傾向が見られるが、その差異は小さく例外もある。また、1位の置換基が芳香族系であるテトラゾール類は脂肪族系(-Me, -Et, -CH₂Ph, -C₂H₄Ph)であるものよりも高い融点を示す傾向が見られた。

一般に融点は、その化合物の結晶性に依存するものと考えられる。そこで、物質の結晶性と関係の深い因子である双極子モーメント(半経験的分子軌道法による計算値)と融点との関係⁶⁾も調べてみたが単純な相関は認められなかった。このことからテトラゾール類の結晶性に関しては、双極子モーメントだけでなく立体構造等の寄与もかなり大きいものと推測される。

3.2 分解開始温度(T_{DSC})

今回測定したテトラゾール類はいずれも常温から600°Cまでの測定範囲内で熱分解に起因すると思われる1段または2段階の発熱を示した。分解開始温度(T_{DSC})は、1位および5位の置換基の種類により150~350°Cの範囲で異なる傾向が見られた。

テトラゾール類のT_{DSC}(ダブルピークのものについては低温度側のピークのT_{DSC})では、融点の場合とは異なり分子構造(置換基)との間に一定の傾向が見いだされた。まず、5位が無置換であるテトラゾール類と5位にメチル基またはエチル基等脂肪族系の置換基を有するテトラゾール類を1位に同じ置換基を持つも

ので比較すると、5位が無置換のもの T_{DSC} は、それらの置換基を持つものと比較して50~100℃程度低くなっていることが確認された。この傾向は1位の置換基が異なっても同様で、5位がメチル基またはエチル基に置換されたもの T_{DSC} は全て245℃以上であるのに対して5位が無置換のもの T_{DSC} は全て225℃以下であった。これに対し、5位にSH基を有するテトラゾール類では、 T_{DSC} が全て200℃以下であった。

一方、1位の置換基については、それが脂肪族系(-Me, -Et, -CH₂Ph, -C₂H₅Ph)であるテトラゾール類の方が芳香族系であるものより高い T_{DSC} を示すことが確認された。この傾向は、5位がメチル基で置換されたテトラゾール類で特に顕著であり、1位の置換基が脂肪族系のもの T_{DSC} が全て350℃程度であるのに対して、1位の置換基が芳香族系であるもの T_{DSC} は、270℃程度と、約80℃低くなっている。以上の傾向は、今回測定を行なった試料では例外なく見られた。

一般に複素環化合物は芳香族性を示すことが知られている。テトラゾール類の場合も環を構成する原子の結合距離が平均化されている⁷⁾ことから、その芳香族性が示唆される。メチル基、エチル基等脂肪族系の置換基は誘起的電子供与性を持つため1位および5位への付加により環部分の π 電子密度を向上させ、環を構成する結合をより強くするために分解開始温度を上昇させ、SH基ではその誘起的電子吸引力により分解開始温度を低下させるのではないかと考えられる。これに対して、芳香族系の置換基は顕著な誘起的な効果をほとんど示さないことが知られており、分解開始温度に与える寄与は共鳴的な電子的効果によるものと考えられる。

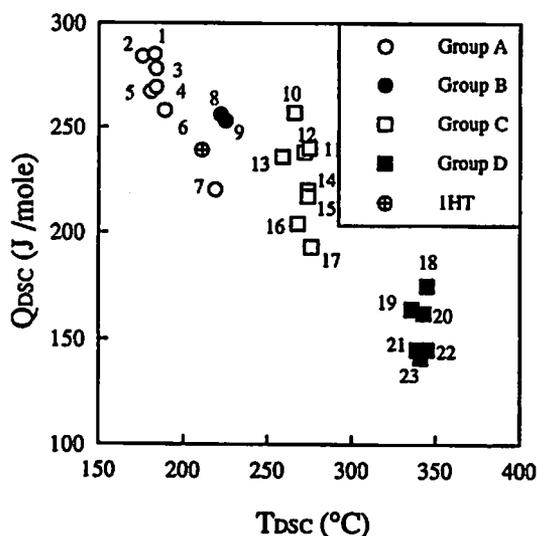
3.3 分解熱 (Q_{DSC})

3.2でも述べたように今回測定を行なったテトラゾール類のなかには発熱ピークが二つ観測されるものが認められた。これらのテトラゾール類の分解熱 (Q_{DSC})は、二つのピークが分離可能であるものについてはそれぞれの発熱量とその合計を、またピークの重なりが大きく分離できないものについてはその合計のみを示した。

2つの発熱ピークを持つテトラゾール類としては、ニトロフェニル基を持つテトラゾール類 (1NPT, 1NPT 5 ET, 3NPT, 3NP 5 MT, 5-2 NPT, 5-2 A 5 NT, 5-35DNT), ハロゲン化フェニル基を持つテトラゾール類 (MCLT, MCL 5 MT, PCLT, PCL 5 MT, 5-2 CPT, 5-4 CPT, 5-2 BPT), メトキシ基およびエトキシ基を持つテトラゾール類 (1MPT, 1MP 5 MT, 1EP 5 MT), SH基を持つテトラゾール類 (5 MT, CHMT, MMT, BZMT, PMT)がある。分離

可能であった発熱ピークについてそれぞれの発熱量を測定した結果、1番目のピークから得られた発熱量は225~300kJ/moleとなった。この値はシングルピークのテトラゾール類の発熱量とほぼ同程度である。また、ニトロフェニル基を1位に持つ1NPT, 3NPT, メトキシフェニル基を持つ1MPTの2番目の発熱ピークの T_{DSC} が、それぞれの置換基に対応するニトロベンゼンおよびアニソール単体でのDSC分解開始温度とほぼ一致することが確認された。しかしながら、発熱量に関しては、必ずしも良い一致を示さず、またクロロフェニル基を1位に持つテトラゾール類の2番目の発熱ピークでは、クロロベンゼンのDSC結果とは対応関係を見出すことはできなかった。このことから2つの発熱ピークを持つテトラゾール類では、始めにテトラゾール環部分の分解がおり、その後、置換基部分の発熱分解あるいはテトラゾール環の分解生成物と置換基部分との発熱的反応が起こるものと考えられる。

BHTを除くテトラゾール類のモル当りの分解熱では、分解開始温度と同様に分子構造(置換基)との間に一定の傾向が見出された。1位に同じ置換基(無置換を含む)を持つテトラゾール類を比較すると、5位に置換を持つテトラゾール類ではそのモル当りの分解熱は、5位が無置換のものよりも例外無く小さい値となった。また、5位に同じ置換基(無置換を含む)を持つテトラゾール類を比較すると、1位に芳香族系の置換基を持つテトラゾール類ではそのモル当りの分解熱は、1位が無置換のものより大きな値となるのに対し、1位に脂肪族系の置換基を持つものでは、1位が無置換のものより小さい値となるものが多いものの、大きな値をもつものもいくつかみられた。DSCにおけるような比較的穏やかな分解反応においては、置換基であるメチル基、エチル基あるいはフェニル基等が完全に分解することは考えにくく、またこれらのDSC曲線がダブルピークを示していないことから、分解熱に寄与するような置換基部分の分解はほとんど起こっておらず、テトラゾール環の開裂が支配的な反応であると考えられる。したがって、分解熱を低下させる要因としては、3.2で述べた、誘起的電子供与性置換基によるテトラゾール環の安定化効果が考えらる。 T_{DSC} の測定結果より、この誘起的電子供与性置換基によるテトラゾール環の安定化効果は、5位の置換基のほうが1位の置換基よりも大きいことが示唆されているが、分解熱に与える影響も同様の傾向を示している。また、二つの発熱ピークを持つテトラゾール類では1番目のピークの熱量は、テトラゾール環部分の分解に起因するものと考えられるが、この1番目のピー



Group-A	Group-B	13:2TP5MT	19:1BZ5MT
1:1ETT	8:1BZT	14:1PH5MT	20:1M5ET
2:1EPT	9:1PZT	15:3TP5MT	21:1FZ5MT
3:3TPT		16:1HP5ET	22:1E5MT
4:1TPT	Group-C	17:1HP5MT	23:15ET
5:1PHT	10:1EP5MT		
6:3HPT	11:3HPT5MT	Group-D	
7:1HPT	12:1TP5MT	18:15MT	

Fig. 2 Relationship between T_{DSC} and Q_{DSC} for tetrazoles

クの発熱量はシングルピークの分解を示すテトラゾール類と同様の傾向を示す。

また、もう一つの例外であるBHTは、テトラゾールの2量体でありこのためモル当たりの分解熱もほぼ2倍程度となっている。

3.4 最大分解加速度

一般的にはDSC最大分解加速度は分解の激しさとある程度の相関を示すことが知られている。ここでは、テトラゾール類の化学構造とDSC最大分解加速度との相関を調べて見たが、明確な関係を見出すには至らなかった。DSCによる熱分解では、昇温速度が小さく断熱条件も十分に満たされていないことから、爆発的熱分解と比較するとかなり温和な条件下での分解反応となっていることが予想される。今後、熱分解や着火によるガス発生速度の測定を行いDSC最大分解加速度と反応の激しさとの相関を確認する必要がある。

3.5 分解開始温度 (T_{DSC})と分解熱 (Q_{DSC})の関係

2段階の発熱ピークを示すテトラゾール類、1位が無置換のテトラゾール類およびBHTを除く23種類のテトラゾール類につき、分解開始温度 (T_{DSC})と分解熱 (Q_{DSC})の関係を図2に示す。Fig. 2においてグループAは、1位に芳香族系の置換基を持ち5位が無置換のテトラゾール類、グループBは、1位に脂肪族系(-

CH_2Ph 、 $-C_2H_4Ph$)の置換基を持ち5位が無置換のもの、グループCは、1位に芳香族系の置換基を持ち5位がメチル基またはエチル基のもの、グループDは、1位に脂肪族系 ($-CH_2Ph$ 、 $-C_2H_4Ph$ を含む)の置換基を持ち5位がメチル基またはエチル基のものである。これらは、グループ内では必ずしも良い相関を示してはいないが、グループ間では#7の1HPTを除きかなり良い相関を示している。これに対し、1位が無置換のテトラゾール類は、これらの相関とは一致していない。さらに多くの試料に対する測定が必要であると考えられる。Fig. 2より脂肪族系の置換基が分解開始温度を上昇させ、分解熱を低下させる作用のあることがわかる。また、グループAとグループBの差の方がグループCとグループDの差よりも小さく、グループAとグループCの差の方がグループBとグループDの差よりも小さいことから、1位置換基よりも5位置換基においてそれらの効果が著しいことがわかる。この傾向は、1位に2段階分解を示す置換基を持つテトラゾール類の1番目のピークに関しても認められた。

4. まとめ

置換基の異なる53種のテトラゾール類のDSC測定を行ない、それらの化学構造と発熱挙動との関係について検討し、以下の知見を得た。

- 1) テトラゾール類の融点は、置換基の種類によって50~220℃の範囲で異なるが、置換基の化学構造と融点の間には単純な相関関係は見られない。
- 2) BHTを除くテトラゾール類のDSC分解開始温度およびモル当りのDSC分解熱は、置換基の影響を受ける。これは、置換基によりテトラゾール環のπ電子の非局在化の程度が変わり、その結果としてテトラゾール環の安定度が変化するためであると考えられる。
- 3) 1位置換基がDSC分解開始温度およびモル当りのDSC分解熱に与える影響は5位置換基より小さい。
- 4) テトラゾール類の分解熱は、テトラゾール環の開裂反応によるものが主であると考えられる。
- 5) 反応性の置換基を持つテトラゾール類では、主たるテトラゾール環の開裂反応に引き続き、置換基部分が関与する発熱反応が起こる。
- 6) テトラゾール類のDSC最大分解加速度は、分子構造と単純な相関は示さない。

謝辞

本研究において使用したテトラゾール類は全て東洋化成工業株式会社から供与されたものである。ここに記して感謝の意を表す。

また、本研究は砲火薬工業技術奨励会の研究助成により行ったものであり、ここに謝意を表する。

文 献

- 1) F. R. Benson, *Chemical Reviews*, 40, 3, 1-61 (1947)
- 2) A. Gao, Y. Oyumi and T. B. Brill, *Combustion and flame*, 83, 345-352, (1991)
- 3) A. Gao, A. L. Rheingold and T. B. Brill, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 16, 97-104 (1991)
- 4) 脇国男, 山下忠孝, *工業火薬*, 53, 238-246 (1992)
- 5) 伊藤 葵, 吉田忠雄, 中村正隆, 植竹和也, *工業火薬*, 38, 17-23 (1977)
- 6) R. T. Morrison and R. N. Boyd, "Organic Chemistry", Allyn and Bacon, Inc. (1983)
- 7) N. Van der Putten, D. Haeijdenrijk and H. Schenk, *Cryst. Struct. Commun.* 1974, 321

Thermal decomposition behavior of tetrazoles

by Jian Zhou WU*, Haruhisa YUZAWA**, Toshio MATSUZAWA***
Mitsuru ARAI* and Masamitsu TAMURA*

In order to clarify the relationship between chemical structures and thermal properties, thermal decomposition behavior of mono- and/or di- substituted tetrazoles has been studied by using SC-DSC method. As the results, we can say that there seems to be the relationship between the chemical structures and the thermal decomposition temperatures or the heats of decomposition. We can also say that substituents at 1st. position may give less effect on the thermal decomposition temperature and the heats of decomposition than those at 5th position.

(*Department of Chemical System Engineering, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 3-7-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

**Department of Industrial Chemistry, College of Science and Engineering, Nihon University, 1-8-14 Kandasurugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101, Japan

***Nippon Kayaku Co. Ltd., 1-2-1 Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100, Japan)

テトラゾール類の熱分解時の圧力発生挙動

呉 建洲*, 若倉正英**, 袞沢俊雄***
新井 充*, 田村昌三*

エネルギー物質の化学構造とエネルギー発生挙動との関係を明らかにするための研究の一環として、テトラゾール類およびテトラゾール金属塩類13種について熱分解時の圧力発生挙動を調べ、化学構造と圧力発生挙動との関係について検討した。その結果、テトラゾール類およびテトラゾール金属塩類の熱分解時の最大発生圧力は置換基等の種類よりも、単位重量当りのテトラゾール環の数と良い相関をもつこと、また、これらの熱分解反応には圧力依存性があり、圧力の増加に伴い反応が加速されることが明らかとなった。

1. はじめに

自動車搭載用エアバッグのインフレーターには、現在アジ化ナトリウムを主成分とするガス発生剤が主として利用されている。アジ化ナトリウムは熱分解温度が400℃以上と高いため熱安定性に優れ、また分解時には瞬時に大量のガスを発生するという利点を有しているが、毒性が高く、また重金属との接触により不安定な爆発性物質を作るなど利用するに当たっての問題点も多い。このため、アジ化ナトリウムに代わるガス発生剤が待望されている。

テトラゾール類は一つの炭素と四つの窒素から成る五員環を基本構造に持つ化合物であり、その構造上、熱分解時に多量の窒素ガスを放出することが知られており、アジ化ナトリウムに代わるガス発生剤の主剤としての適用が期待されている。しかしながら、テトラゾール類の熱分解等、エネルギー発生挙動に関する報告^{1), 2), 3)}は限られており、テトラゾール類のガス発生剤への適用性を評価するには十分ではない。

ここでは、テトラゾール類の化学構造、特に置換基の種類、と圧力発生挙動との関係を系統的に把握することを目的として、異なった置換基を持つ1H-テトラゾールおよびその金属塩類13種について熱分解時の圧力発生挙動を調べ、それらの化学構造と最大発生圧力、最大圧力発生速度との関係について考察した。

2. 実験

2.1 試料

実験に用いた13種のテトラゾールおよびテトラゾール金属塩類の略称、構造(1および5位の置換基)および純度をTable 1に示す。これらのうち1HTは、和光純薬工業特級試薬、HATは、東京化成特級試薬、その他は東洋化成工業より供与された試薬をそれぞれそのまま用いた。

2.2 圧力発生挙動測定装置

Fig. 1に、今回使用した圧力発生挙動測定装置の概略図を示す。試料セルはセタラム社製C-80熱量測定システム用セル(内容積5ml)を、圧力センサー部分は株式会社研製SOKKEN MODEL PH-22型高精度圧力計のものを、また、デジタルオシロスコープはレイフロイ・ジャパン特製のものをそれぞれ使用した。

2.3 測定方法

所定量の試料(50~200mg)をセル内に入れ、セル内空気を窒素ガスで置換し、700℃にセットした環状電気炉にセルを挿入して熱分解反応を開始させた。圧力の経時変化はデジタルオシログラフにて計測した。

3. 結果と考察

テトラゾール類およびテトラゾール金属塩類の典型的な圧力発生曲線をFig. 2に示す。この曲線において、

1993年9月22日受理

*東京大学工学部化学システム工学科

〒113 東京都文京区本郷7-3-1

TEL 03-3812-2111 ex. 7292

FAX 03-5800-6871

**神奈川県工業試験所

〒236 神奈川県横浜市金沢区昭和町3173

TEL 045-771-1301

FAX 045-774-7664

***日本化薬株式会社

〒100 東京都中央区九ノ内1-2-1

TEL 03-3212-4365

FAX 03-3285-0374