

は日立163型GC, 熱分解装置は島津PYROLYZER, PYR-Aを改良して用いた。分解はキャリアガスをバイパスにしたまま, 試料を入れたPtセルを一定温度にした炉に入れ5分間放置し, キャリアガスとともにカラム内に送る方法を用いた。分解温度は後に示す3段階で測定した。検出器はTCDを用い, キャリアガスはHe, 30cc/minとした。カラムは活性炭, モレキュラーシーブ13x(それぞれ3mm×2m)およびPorapak-N(2mm×1m)を用いた。注入口温度は120℃, カラム温度は50および90℃で測定した。

総ガス量は分解管に結合した水銀だめ付きガスビューレットを改良し, N₂雰囲気下, 一定温度にした電気炉にて分解した。分解終了後室温迄冷却し, 発生量を0℃, 1気圧に換算した。試料量は15~40mgである。

IR分析は日立260-50型を用い, KBr法, 気体セルにより測定した。質量分析は島津QP-1000, GC-MS装置および高分解能質量分析は日本電子JEOL-DX300装置を用いた。

2.5 分解速度の測定

本来は基質量の減量あるいは生成物の増加を定量して追跡すべきであるが, 適当な方法を見いだせなかったためガス発生速度を追跡した。本方法は雰囲気圧力の影響を受ける可能性がある。また, 事実, 圧力が低ければHOTおよび生成物の昇華が多いことが判明した。このため昇華が無視できる圧力を求め, 400mmHgを初圧とした。比較のため大気圧下での発生ガス量を時間毎に測定した。両法とも分解管を炉内に入れ, 管内のN₂ガスの膨張が平衡になってからPtセル内の試料を挿入あるいは落下させた。別に分解終了時間に相当するブランク試験を各温度ごとに行った。得られた圧力あるいはガス量増加曲線から速度式を求め, 見掛けの活性化エネルギー(E_a)を求めた。定温分解炉は設定温度±0.1℃の精密電気炉を用いた。

3. 結果および考察

3.1 SC-DSC

図1にHOTの代表的なDSCサーモグラムを示す。(a)はAl-SC, (b)はST-SCによるものである。両者とも235℃付近に小吸熱ピークを極たのち, (a)はさらに吸熱ピークを示してから, 急激な発熱を示した。分解後, 生成物の蒸発あるいは昇華による緩慢な吸熱を経て340℃付近から平衡になった。(b)は融解ピークを示さず, (a)よりもブロードな発熱ピークを極ると平衡になった。この相違は(a)の吸熱ピークがHOTの融解であれば(b)においても吸熱ピークを生ずるはずである。融点測定器による観測では235℃付近では固相で, それ以後融解(257~8, 文献値²⁾と一致)と同時に発泡が見られた。HOTは文献に記され

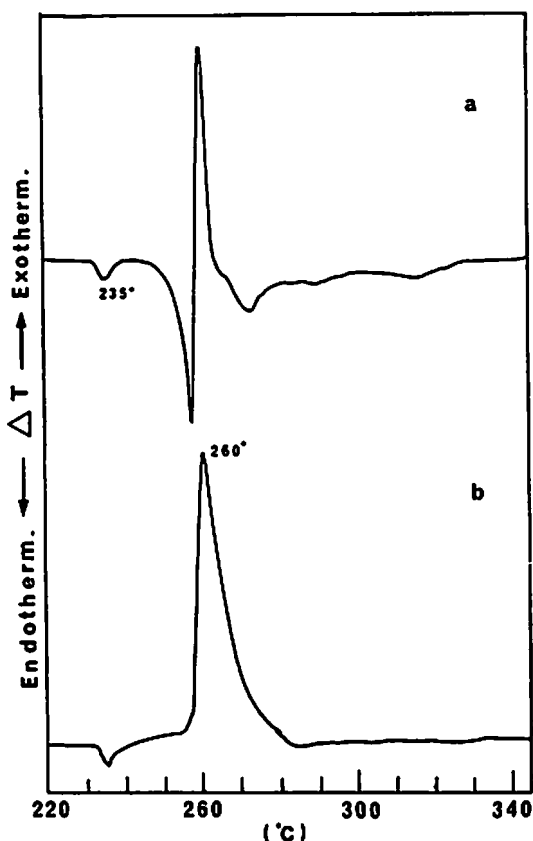


Fig. 1 Typical DSC thermograms of HOT
a: by Al-SC with the pinhole
b: by ST-SC
Heating rate: 10℃/min

ているように融解後分解するのではなく, 分解生成物が増加するにつれて液相を形成するためと考えられる。

Al-SCでは試料量を一定にしても吸熱, 発熱ピークの高さは相対的で, 再現性も乏しく, ピーク温度もばらつきが大きいようである。ST-SCではセル内が高圧になっているため生成物による昇華, 蒸発熱が抑制され, 分解熱を忠実に記録していると思われる。ピーク開始温度もほぼ一定であった。本試料のような場合分解熱量の測定はST-SCを用いるべきと考えられる。

235℃付近の小吸熱ピークは互変異性体あるいは反応によるものかを確認するため, 約20mgの試料を230℃付近まで加熱したのち急冷した。この試料を再度DSCで測定すると, 小吸熱ピークは消失し, それ以後の両者のサーモグラムはそれぞれまったく同一であった。

この試料の元素分析値は表1の計算値とよく一致した。230℃まで加熱した試料を水で再結晶し, DSCで測定すると, 小吸熱ピークが再び生じた。以上の結果

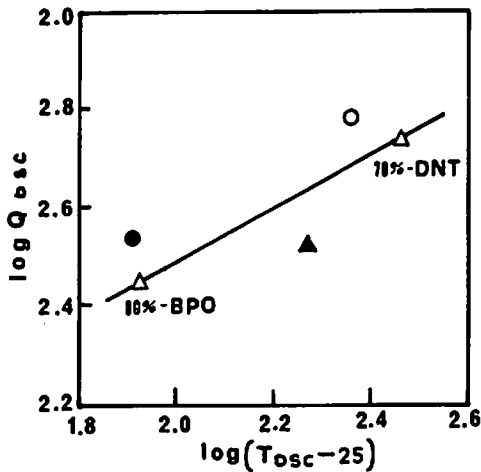


Fig. 2 Plots of $\log Q_{DSC}$ vs $\log(T_{DSC}-25)$
 ○:HOT, ●:AIBN, ▲:ADNA

から反応によるものではなく、プロトロービーによるものと推定される。分解温度からみるとHOTは発泡剤としては高温分解型に属するものである。

3.2 ST-DSC法による自己反応性評価

試料量は1.65~2.71mgの範囲で、測定はそれぞれ6回行った。ピーク開始温度 (T_{DSC})は $256 \pm 1.4^\circ\text{C}$ 、 $\log(T_{DSC}-25) = 2.36$ 、分解熱量 (Q_{DSC})は $598 \pm 41 \text{ cal/g}$ 、 $\log Q_{DSC} = 2.78$ であった。用いた装置およびST-SCによる標準試料、70%の2, 4-DNTの $\log(T_{DSC}-25)$ および $\log Q_{DSC}$ 値はそれぞれ2.46および2.74、80%のBPOのそれらはそれぞれ1.92および2.44を得た。この二点を結んだ $\log(T_{DSC}-25) = 2.36$ の $\log Q_{DSC}$ 値は2.68で、HOTの値がやや高い結果を得た。このことはHOTは伝爆性の可能性があるように思われるが、他の試験法と比較検討すべきであろう。図2は上の結果を示し、参考までによく知られているアゾビスイソブチロニトリル (AIBN)およびアゾジカルボンアミド (ADCA)の結果をいれ比較したものである。

3.3 分解生成物

3.3.1 ガス成分

PGCによる各ガス成分の定量結果を表2に掲げた。260°C分解のガス量は表2の右端の値からHOT 1 mol重量に対し、23.8~24.8%に相当する。2.3項で記した各カラムの定量可能なガス成分は3種類で、他に痕跡量の H_2O 、 NH_3 が検出された。分解総ガス量はDSCの発熱ピーク付近の温度260°Cで分解し測定した。n=24回の平均値は $0.74 \pm 0.02 \text{ mol/mol}$ (0°C, 1 atm)、 $193 \pm 5 \text{ ml/g}$ であった。この値は現在もっとも多く用いられている発泡剤ADCA (220ml/g)に近い。表2から260°Cに於ける各成分の総量と全ガス量はよく一致している。表から温度が高くなるにつれてガス量も増加し、分子内の開裂と二次的の反応が著しいことがわかる。特に微量ながら CO_2 の増加が著しく、後に述べる水の生成も大きくなることが暗示された。

PGCによって検知されない生成ガスの有無を調べるため、IR分析および質量分析を行った。前者は試料を入れた分解管を減圧、 N_2 置換を数回繰り返し減圧下260°Cで分解した。この生成ガスを気体セルで測定したが、 2350 cm^{-1} 付近および 2110 、 2170 cm^{-1} 付近に吸収が見られ、 CO_2 および CO の存在を示したのみであった。後者では未分解HOTを直接導入法により分解した。分解型試料の場合、導入口 (DI)の温度および保持時間 (RT)によっては分解生成物の二次的フラグメントを生じ解析が困難である。図3はDI温度164°Cの例を示した。m/e:87, 86は同位体および分子イオンピークである。推定されるおもなフラグメントおよび転位イオンピークは69 (M-OH), 44 (HNCOH), 43 (HN₃, NCOH), 29 (NNH, COH)および28 (N_2 , CO)が考えられる。

基準ピーク44および43の元素組成を確認するため、高分解能質量分析を行った。スペクトルから44は CH_2NO 、43は HN_3 および CHNO であることが判明した。

別に熱分解装置を直結したPorapak-Nカラムを用いたQP-1000によるマスマクログラムから微量の H_2O 、 NH_3 、 CO_2 およびイソシアヌ酸が確認された。イソシアヌ酸は $\text{HNCO} \rightleftharpoons \text{HOCN}$ の互変異性体が存在する^{6),7),8)}ことが知られている。フラグメントからも

Table 2 Amount and weights of gaseous products at various temperatures

| °C | | N_2 | CO | CO_2 | Total |
|-----|---------|--------------|-------------|---------------|-------------|
| 260 | mol/mol | 0.66~0.68 | 0.045~0.050 | 0.015~0.020 | 0.72~0.75 |
| | Wt.(g) | 18.5~19.0 | 1.3~1.4 | 0.7~0.9 | 20.5~21.3 |
| 280 | mol/mol | 0.69~0.72 | 0.051~0.059 | 0.030~0.038 | 0.771~0.817 |
| | Wt.(g) | 19.3~20.2 | 1.4~1.7 | 1.3~1.7 | 22.0~23.6 |
| 300 | mol/mol | 0.80~0.91 | 0.089~0.101 | 0.054~0.070 | 0.943~1.081 |
| | Wt.(g) | 22.4~25.5 | 2.5~2.8 | 2.4~3.1 | 27.3~31.4 |

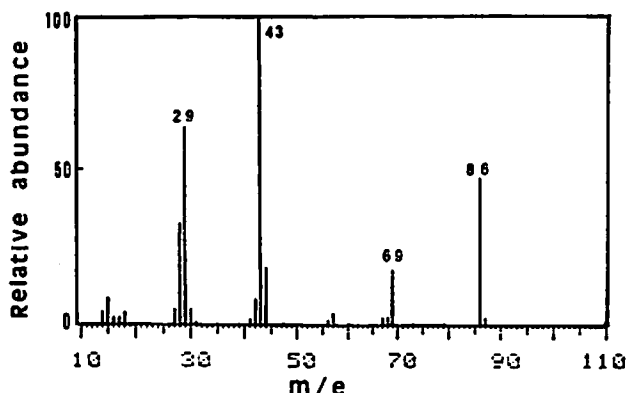


Fig. 3 Typical MS spectrum of HOT
I.S temp.:250°C,E.U:70 EV
D.I temp.:164°C,R.T:after 90 sec

29 (COH), 28 (CO), 15 (NH), 14 (N) が観察された。このものはきわめて反応性が高く、単独ではシャメリドを形成しやすい^{(9),(10),(11)}ことが知られている。

3.3.2 固体生成物

固体残留物は分解管底部に薄茶色の融解固化したものが大部分で、管壁には蒸着状に付着した微量の白色粉末および炉外上部に綿状の白色針状結晶が生成した。管底の残留物を水〜アセトン混合溶媒で処理し、水で再結晶して白色結晶を得た。KBr法によるIRスペクトルは3270および1710 cm^{-1} 付近にそれぞれ νNH 、 νCO に相当する主吸収を示した。標準試料との比較から全領域においてウラゾールの吸収にすべて一致した。針状結晶は N_2 雰囲気中で常圧および減圧下、225°C付近で分解し回収した。分解管を炉に入れると数分後に炉外部管壁上部が曇りはじめ、そこに針状結晶が析出する。回収した結晶は常圧下では原試料量の3~7%、減圧下では8~12%であった。このIRスペクトルは3400 cm^{-1} 付近にアミドの νNH 、2160および1217 cm^{-1} 付近にそれぞれ N_3 の $\text{asy}:\nu\text{N}$ 、 $\text{syn}:\nu\text{N}$ 、1235 cm^{-1} 付近に νCN による吸収を示した。Liebersら⁽¹²⁾はアジド類のIRスペクトルを詳細に研究しているが、このスペクトルおよび元素分析の結果は表1の計算値ともよく一致した。この結果からカイバモイルアジド(以下CMAと略)であることが判明した。CMAの融点は92~94°C⁽¹³⁾、95~97°C⁽¹⁴⁾、および97°C⁽¹⁵⁾と種々報告されており、昇華性が高い結晶である。図4にA1およびST-SCによるCMAのDSCサーモグラムを掲げた。A1-SCでは室温付近から一部昇華しながら、融解とみられる吸熱ピークを97°C付近に示し、以後昇華および分解生成物によるとみられるサーモグラムを示した。これと対称的にST-SCでは融解とともに174°C付近を

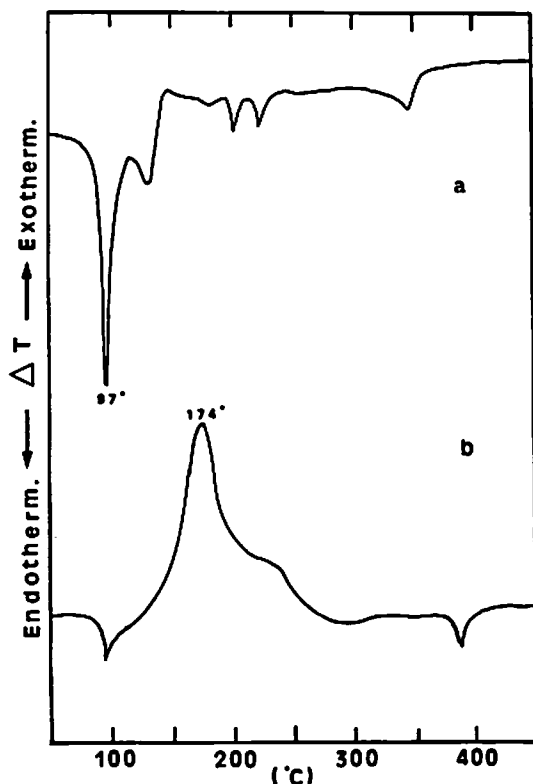


Fig. 4 DSC thermograms of CMA
a : by AI-SC with the pinhole
b : by ST-SC
Heating rate : 10°C/min

ピークとする幅広い発熱分解を示した。図5ではCMAのMSスペクトルである。aはIS導入直後、bは36秒後のものである。aでは $m/e:87,86$ に同位体および分子イオンピークを示し、70 ($\text{M}-\text{NH}_2$)、44 (H_2

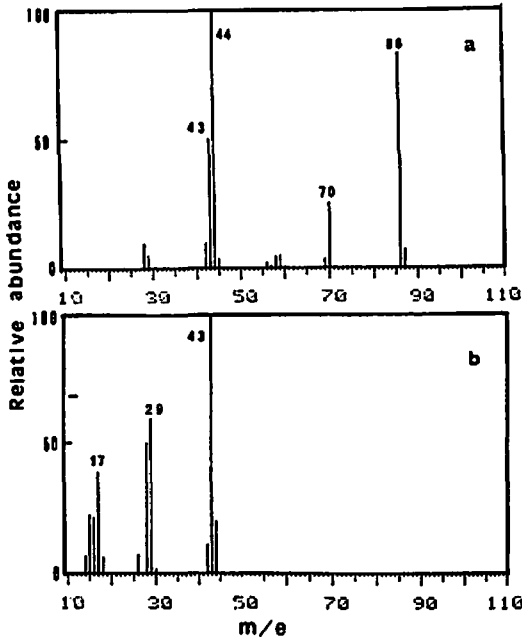


Fig. 5 Typical MS spectra of CMA
I.S temp.:250°C,E.U:70 EV
a:by D.I temp.:40°C,R.T:immediately
b:by D.I temp.:43°C,R.T:after 36 sec

NCO), 43 (HN₃, HNCO)と推定されるフラグメントおよび転位イオンピークを示した。bでは基準ピークは43となり, 29 (COH, NNH), 28 (CO, N₂), 18 (H₂O), 17 (OH, NH₃), と推定されるピークを示した。高分解能質量分析から44はCH₂NO, 微量のCO₂(強度比15:1)および43はHN₃, CHNO(強度比1:1.5)の組成式であった。

CMA以外の蒸着状白色結晶はIRスペクトルの結果から昇華したウラゾール, 微量のCMAおよび痕跡量のHOTの吸収を示した。しかし上述の生成物の吸収と重複しない3430および3330cm⁻¹付近にνNH, 1150⁻¹付近にνCNに相当するごく弱い吸収を示した。これは尿素の特性吸収と推定されるが, 再現性のないことおよび微量であるため分離して確認することができなかった。尿素は融点以上ではイソシアン酸とアンモニアに分解することから本実験条件下では再分解している可能性がある。

底部残留物のウラゾール中には微量の薄茶色樹脂状成分も含まれていた。薄層クロマトグラフィーによって分離を試みたが成功しなかった。前項に述べたイソシアン酸によるシャメリドは確認できなかった。

3.3.3 分解速度

図6は各温度における圧力法による分解率～時間

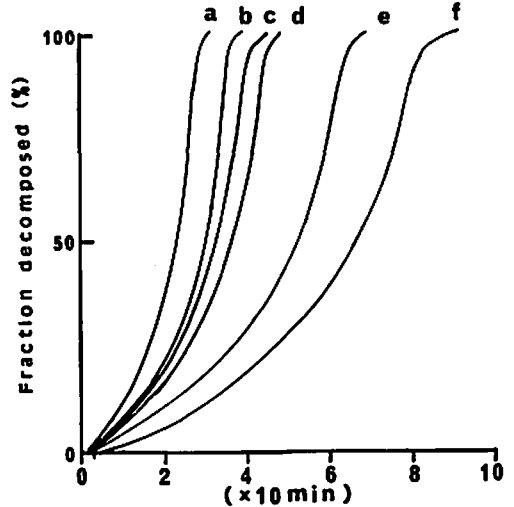


Fig. 6 The decomposition curves by the pressure method
a:225.5°C, b:223.5, c:222.2, d:220.0,
e:216.3, f:213.5

(min)の関係を示した。一定の誘導期間を経たのちS字型の曲線を示し, 両法ともこれにもっとも適合したのは自触式であった。

$$\log \{x/(1-x)\} = kt + C \quad (1)$$

ここでxは時間tにおける分解率, kは速度定数およびCは定数である。図6から(1)式の左辺とtとの関係は図7のように二段階の傾斜を示した。

第一段は各温度とも変化率5~60%付近までよく直線にのり, 第二段は95%付近まで合致した。しかし傾斜は急になり分解が促進されていることを示している。図6の曲線も後半以降に増大している。このことは第一段では分解が固相で進行し, 分解生成物が増加するに従い液相が主となり原料の分解を促進しているためと考えられる。分解終了後, 管底の残留物は融解しているのがみられる。このことを確認するため, HOT対残留物の重量混合比をそれぞれ1:2, 1:3のものをST-SC DSCで測定した。この発熱ピーク温度はそれぞれ218および210°C付近と大幅に低下し, 分解が大きく促進された。各温度の第一段, 第二段の傾斜から速度定数kを求め, これらのArrheniusプロットを図8に掲げた。図のaは第一段, bは第二段のlog kである。第二段のlog kの値はばらつきが大きい, 第一段と平行と見なして良いと思われ, 同様に自触型分解しているものとみられる。見掛けの活性化エネルギーE_aは170.2kJ/mol, 前指数項値, 7.3×10¹⁴を得た。上とはほぼ同一温度域におけるガス発生量を追跡した結果も上の値とよく一致し, それぞれ173.6kJ/molおよび4.5×10¹⁴を得た。

文 献

- 1) 大戸十三雄, 工業火薬, 51, 3, 119 (1990)
- 2) T. Moeller et al., "Inorganic Synthesis" Macgraw Hill Book Co Inc., Newyork (1957) Vol. 6 p62
- 3) ASTM "Standard Method for Assessing the Thermal Stability of Chemicals by Methods of DTA" ASTM 537~576 (1976)
- 4) 吉田忠雄, 吉沢二千六, 伊藤葵, 松永猛裕, 渡辺正俊, 田村昌三, 工業火薬 48, 311 (1987)
- 5) 吉田忠雄, 田村昌三, 「反応性化学物質と火工品の安全」p97~116 (1988)大成出版社
- 6) E. A. Werner, W. R. Feanon, J. Chem. Soc., 117, 1358 (1920)
- 7) R. N. Mesiak, Encyclopedia Chem. Tech., 20, 662, (1969)
- 8) H. E. Williams, "Cyanogen Compounds", part 1, 77, (1948) Arnold Co., London
- 9) A. Hantzsch, Ber., 38, 1013 (1905)
- 10) H. Staudinger, Ann., 474, 175 (1929)
- 11) 稲田昭七郎, 化学工業, 15, 460 (1964)
- 12) E. Lieber et al., Spectrochimica Acta, 10, 1135 (1963)
- 13) A. Hantzsch, A. Vagt, Ann., 314, 361 (1901)
- 14) R. Hofsommer, M. Pestemmer, Electrochem., 35, 383 (1949)
- 15) T. Curtius, K. Heidenreich, Ber., 27, 56 (1894)
- 16) K. Hattori, E. Lieber, J. P. Horwitz, J. Am. Chem. Soc., 78, 411 (1956)
- 17) A. I. Lesnikovich et al., Thermochemica Acta, 145, 195 (1989)
- 18) S. V. Vyazovkin et al., ibid, 165, 17 (1990)
- 19) A. I. Lesnikovich et al., ibid, 171, 207 (1990)
- 20) G. Reinhard, H. Albert, Chem. Ber., 160, 2580 (1973)
- 21) R. Kreher, G. H. Berger, Tetrahedron Letters, 369 (1965)
- 22) 脇国男, 山下忠孝, 日化誌, 1668 (1974)
- 23) T. Curtius, F. Schmidt, J. Pract. Chem., 213, 177, (1923)
- 24) A. P. Sylwester, P. B. Dervan, J. Am. Chem. Soc., 106, 4648 (1984)
- 25) T. J. Henrique, M. Maier, Chem. Ber., 122, 745 (1989)
- 26) P. A. Smith, "The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds" Vol 1, p 10 (1965) W. A. Benjamin Inc.
- 27) H. Lindermann, W. Schultheis, Ann., 464, 237 (1928)
- 28) 脇国男, 山下忠孝, 工業火薬協会, 平成元年春季研究発表会講演要旨集
- 29) 脇国男, 加藤祐之, 加藤正義, 工業火薬協会, 平成2年秋季研究発表会講演要旨集
- 30) T. L. Cottrell, "The Strengths of Chemical Bonds" p.107 (1958) Academic, New York
- 31) 岩倉義男, 日本ゴム協会誌, 45, 410 (1972)
- 32) J. H. Sanders, K. C. Prisch, "Polyurethanes Chemistry and Technology" part 1, P. 208 (1962) Interscience Publishers John Wiley & Sons

Thermal decomposition of 5-hydroxytetrazole

by Kunio WAKI* and Tadataka YAMASHITA*

The thermal decomposition of 5-hydroxytetrazole (HOT) has been studied, as a series of research about the available gas-generating chemicals.

Thermal characteristics was examined by using sealed-cell DSC. From the result of SC-DSC, HOT was shown to have a detonation propagation possibility.

Main products were N_2 and urazole including small amount of resinoid substance in condensed phase. Small amounts of CO , CO_2 , carbamoylazide, trace amounts of NH_3 and H_2O were found in gaseous and sublimate products.

The kinetics of the decomposition was evaluated by the gas pressure method over the range of 213 and 225 °C. The rate of equation obtained from the isothermal decomposition curves, was expressed by autocatalytic equation. The apparent activation energy and the pre-exponential factor were 170.2 kJ/mol and $7.3 \times 10^{14} \text{ sec}^{-1}$, respectively.

On the bases of these results, the overall scheme of HOT thermolysis has been proposed which represents some parallel processes such as N_2 release from substrate, the production of carbamoylazide caused by the prototropy and the subsequent reactions.

(*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Toyo University, Kawagoe-shi, Saitama, 350, Japan)