

テトラゾールの高速熱分解

呉 建洲*, 陳 肇明*, 伊藤 葵*, 新井 充*

田村昌三*, 安藤隆之**, 森崎 繁**

テトラゾールのエネルギー発生機構に関する知見を得るために、6種のテトラゾールを選び、170℃～764℃の温度範囲で高速熱分解を行った。それらの結果から高速熱分解機構について検討し、次のような結論を得た。

- (1) テトラゾールの熱分解は置換基のテトラゾール環からの脱離ではなく、テトラゾール環の開裂が主として起こっている。
- (2) テトラゾールの熱分解はN¹-N⁴結合の開裂から始まる。
- (3) N¹-N⁴結合が開裂した後、通常のテトラゾールではN¹-C⁵結合が開裂する。1位がフェニル基の場合はN¹-C⁵結合とN¹-N²結合の開裂が競争的に起こる。

テトラゾールの密閉セルでの熱分解反応の結果は提案した高速熱分解反応機構を支持した。

1. 緒 言

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、分解時には瞬時に大量の窒素ガスを発生するという利点を有している。しかし、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。

テトラゾールはFig. 1に示すように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いる¹⁾。このため、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。このようなエネルギー物質のガス発生剤への利用に当たっては、化学構造とエネルギー発生挙動との関係を明らかにし、目的にあったエネルギー物質の分子

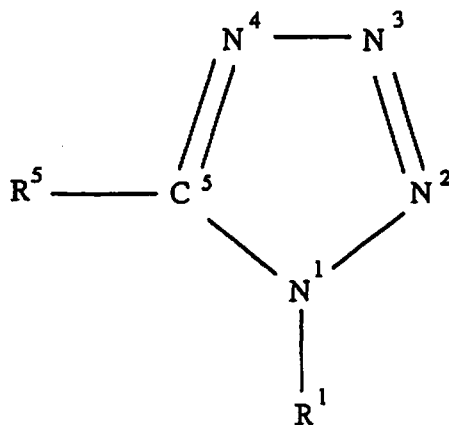


Fig. 1 Chemical structure of tetrazole

設計を可能とするような研究が必要である。しかしながら、テトラゾールの熱分解等、エネルギー発生挙動に関する報告^{2,3,4)}は限られており、テトラゾールの熱分解機構に関する系統的な研究はなされていない。ここでは、テトラゾールのエネルギー発生機構に関する基礎的知見およびガス発生剤への応用時の生成物に関する基礎的知見を得るために、キューリーポイントバイロライザーによるテトラゾールの高速熱分解実験を行って、生成物を分析し、テトラゾールの熱分解機構について検討した。キューリーポイントバイロライザーは広範囲の温度で、高速熱分解を行うのに有用と考えられる。これは鉄、コバルト、ニッケルあるいはそれ

1994年 9月13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 内7292
FAX 03-5800-6871

**労働省産業安全研究所
〒204 東京都清瀬市梅園1-4-6
TEL 0424-91-4512
FAX 0424-91-7846

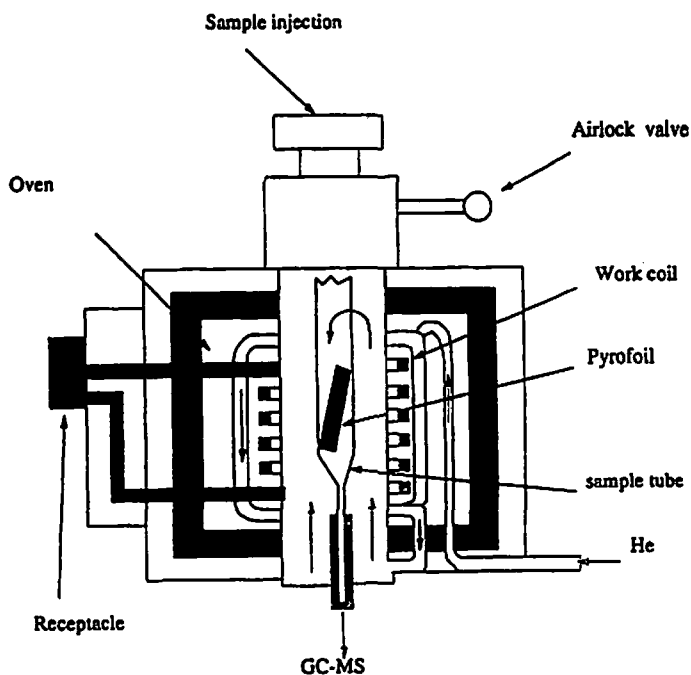


Fig. 2 Curie point pyrolyzer

らの合金など強磁性体（パイロヒール）を誘導加熱するとその強磁性が消失して常磁性体となり一定温度に保たれる性質を利用したもので、160～1040℃のキュリーポイントに0.2～0.8秒で到達する急激な温度上昇が得られる。このような高速熱分解実験では分解反応の初期段階の挙動が観測できるものと考えられるが、この結果より推察されたテトラゾールの熱分解機構を検証するため、密閉セルを用いたテトラゾールの熱分解実験も行い、熱分解反応の生成物を再確認した。

2. 実験

2.1 試料

実験に用いたテトラゾールのうちIH-テトラゾール（IHT）は、和光純薬（株）製特級試薬、5-アミノ-1H-テトラゾール（HAT）は、東京化成（株）製特級試薬、その他は東洋化成工業（株）より供与された試薬をそれぞれそのまま用いた。

2.2 高速熱分解実験

今回の高速熱分解にはキュリーポイントパイロライザー（日本分析工業（株）製、JHP-3型¹³⁾）を用い、生成物分析にはガスクロマトグラフ質量分析装置（島津製作所（株）GCMS-QP1000A型）を使用した。キュリーポイントパイロライザーの概略図をFig. 2に示す。高速熱分解は、170℃～764℃で行った。その他の実験条件をTable 1に示す。

高速熱分解（キュリーポイントパイロライザー）に

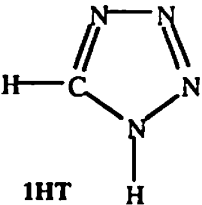
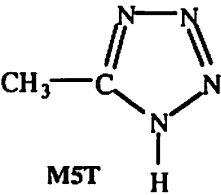
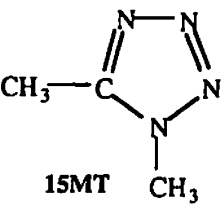
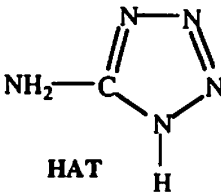
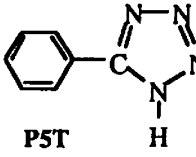
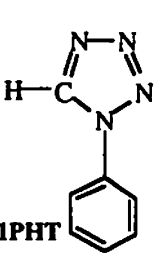
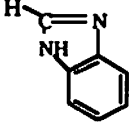
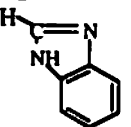
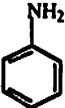
Table 1 Operating conditions for Pyrolysis-GC-MS

Sample:	ca. 0.5mg
Column:	φ2.6mm × 1.1mm, Glass
Packing:	2%OV-17 or PQ
Carrier gas:	He (28ml/min.)
Column Temp.:	50～200℃ (5℃/min.)
Injection block temp.:	220
Separator temp.:	250
Ion source temp.:	250
Ion source power.:	70eV
Heating time:	5 sec
Analytical time of GC:	50min

用いたパイロヒールは、それぞれ170℃、255℃、315℃、434℃、445℃、500℃、650℃、764℃にキュリー点を持つもの8種類である。試料はパイロヒール上に置いて、ヒールを折り畳んで試料室に導入した。分解生成ガスはキャリアガス（He）によって、直接GC-MSへ導入した。ガスクロマトグラフのカラムはPorapak Q（以後PQと略記）とOV17を使用した。無機ガス（シアン化水素、アジ化水素など）および分子量の低い有機化合物などの分析にはPQを、芳香族系有機物の分析にはOV17をカラム充填剤として用いた。

2.3 密閉セルによる熱分解実験

Table 2 The results of pyrolyses of tetrazoles

Sample	Td*(°C)	Column	Main products of decomposition
 1HT	170 255 315 435	PQ PQ PQ PQ	not detected N_2 HN_3 HCN N_2 HN_3 HCN N_2 HN_3 HCN CH_3CN C_2H_2
 M5T	170 255 315	PQ PQ PQ	not detected N_2 HN_3 CH_3CN N_2 HN_3 CH_3CN
 15MT	255 445 500	PQ PQ PQ	not detected N_2 CH_3CN N_2 CH_3CN CH_4 HCN
 HAT	358 434	PQ PQ	HN_3 N_2 HN_3 N_2 NH_3 HCN
 P5T	315 315 764	PQ OV17 PQ	N_2 HN_3 C_6H_5CN N_2 HN_3 C_6H_6 HCN
 1PHT	315 315 434 650	OV17 PQ PQ OV17	$C_6H_5NH_2$  N_2 HCN N_2 HCN C_6H_6  

テトラゾールの密閉セル中での熱分解の実験はセラム社製の内容積5cm³のセルに100mgのサンプルを入れて、セル中の雰囲気ガスを窒素で置換した後、セルを密閉する。そのセルを700℃の電気炉に入れて一定時間経過後、セルを液体窒素で急冷して、気相生成物は株式会社津製作所製のFTIR-8100にて、また固体あるいは液体生成物はアセトンに溶解して、株式会社津製作所製のGC-6A型ガスクロマトグラフを用いて分析した。

3. 結果と考察

3.1 高速熱分解生成物

キュリーポイントパイロライザーは、温度の立ち上がりが急速加熱能力に優れた高速熱分解装置であり、従来のフィラメント方式のものに比べてより実際の爆発的熱分解に近い状態を再現できるものと考えられている。また、この装置にGC-MSを直結することにより、二次反応の可能性を減少させかつ迅速な生成物分析が可能となる。このことから、キュリーポイントパイロライザー・GC-MSによるエネルギー物質の高速熱分解生成物分析では、爆発的熱分解の初期過程の情報が得られるものと考えられる。

ここでは置換基の異なる6種テトラゾールについて各種の温度で高速熱分解と分解生成物の分析を行った。各種テトラゾールの各温度における高速熱分解の主な生成物をTable2に示す。Table2より、低温の熱分解では、1HTでは、窒素、アジ化水素、シアニ化水素、M5Tでは窒素、アセトニトリル、アジ化水素、15MTでは窒素、アセトニトリル、HATではアジ化水素、窒素、P5Tではアジ化水素、窒素、ベンゾニトリル、1PHTでは窒素、シアニ化水素、アニリンが主生成物として得られた。R¹が水素であるテトラゾール(1HT, M5T, HAT, P5T)の熱分解では、アジ化水素の生成が常に確認された。また、R¹が水素であるテトラゾール(1HT, 1PHT)の熱分解ではシアニ化水素の生成が常に確認された。さらに、R¹がメチル基であるテトラゾール(M5T, 15MT)の熱分解ではアセトニトリルの生成が確認された。

3.2 高速熱分解の機構

テトラゾールの低温での熱分解における生成物には置換基R¹、R²とテトラゾール環の一部を含む化学種が検出されたのに対し、置換基の脱離によると考えられる化学種およびテトラゾール環を含む化学種が検出されないことから、テトラゾールの熱分解は置換基のテトラゾール環の脱離ではなく、テトラゾール環の開裂が主として起こっていることが判った。この結果はSC-DSCの結果より推察されているが、高速熱分解生成物からも再確認された¹⁾。

また、1PHTを除く全てのテトラゾールの低温での

熱分解の生成物はN¹-N⁴結合とN¹-C⁵結合の開裂による生成物あるいはその生成物がさらに分解した生成物であると考えられる。このことから、テトラゾールの熱分解はN¹-N⁴結合あるいはC⁵-N¹結合の開裂から始まるものと推察される。

一方、分子軌道計算で得られた結合距離を用いて、サンダーソン法⁴⁾で計算した結果では1HTのC⁵-N¹結合エネルギー(335kJ/mol)はN¹-N⁴結合(177kJ/mol)より約2倍大きいことが確認されている。また、1PHTの分解生成物にはベンゾイミダゾールの生成が確認された。1PHTはフェニル基がN¹に結合しており、N¹-N⁴結合を開裂した中間体がベンゼン環と閉環反応してベンゾイミダゾールを形成すると推定した。

以上のことから、テトラゾールの初期の熱分解過程としてはFig.3に示した経路が考えられる。すなわち、

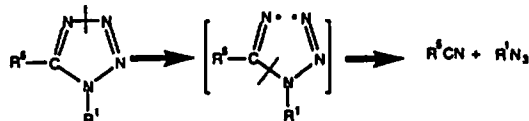


Fig. 3 Scheme of tetrazoles thermal decomposition

テトラゾール熱分解反応はまず、N¹-N⁴結合が開裂し、続いて、N¹-C⁵結合が開裂して、シアニ化物とアジ化物を生成する。例えば、1HTではシアニ化物としてシアニ化水素、アジ化物としてアジ化水素が、P5Tではシアニ化物としてベンゾニトリル、アジ化物としてアジ化水素が生成する。また、アジ化物はさらに分解し、窒素を生成する。

1PHTでは低温でアニリン、ベンゾイミダゾール、窒素、シアニ化水素を生成している。このことから、1PHTは他のテトラゾールとは異なりN¹-N⁴結合が開裂した後、中間体がベンゼン環と閉環反応してベンゾイミダゾールを形成し、その過程でN¹-N⁴結合を開裂する分解反応と、N¹-C⁵結合が開裂し、シアニ化水素とフェニルアジドを生成する分解反応が、競争的に起こるものと考えられる。なお、フェニルアジドは高速熱分解の条件でさらに分解し、アニリンを生成することが既に報告されている¹⁾。したがって、1PHTの反応機構はFig.4の示すように推察される。

テトラゾールの熱分解の主生成物は窒素である。アジ化水素を含む種々のアジ化物は加熱によって容易に分解し、窒素を放出することが知られている。このことから、テトラゾールの熱分解により発生する窒素はアジ化水素あるいは他のアジ化物を経て生成するものと考えられる。

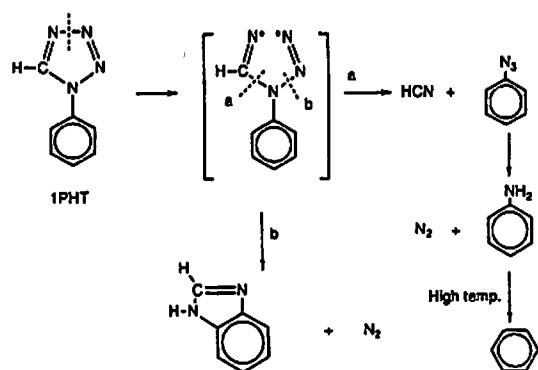


Fig. 4 Mechanism of 1PHT thermal decomposition

一方、高温での高速熱分解では生成物の種類の増加が見られる。これは、高温の熱分解によって反応性の高い化学種が生成し、もしくは、反応中間体がさらに分解し、それらが再結合することにより生成したものと考えられる。

3.3 密閉セル中での熱分解

前述の高速熱分解実験の結果より推察された反応機構がテトラゾールの通常の熱分解反応にも適用可能かどうかを確認するために、テトラゾールの密閉セル中での熱分解実験を行って、熱分解反応生成物を分析した。テトラゾールは密閉セルで爆発的熱分解反応を行うことが既に報告されている。ここでは代表的なテトラゾールとして1HTとP5Tを選択し、密閉セルでの熱分解実験を行った。

1HTの密閉セルでの熱分解は45秒後に爆発音を伴って開始した。1HTは爆発的な熱分解を行う前にすでに一部の熱分解が起こっていて、シアニ化水素を生成していることが確認された。爆発的な熱分解が起こった直後、生成物は全て窒素、シアニ化水素、アンモニア等気体生成物となった。1HTは0.6~20℃の昇温速度で60%の1HTがポリマーを生成することが報告されているが⁴⁾、ここではポリマーの生成は確認されなかった。この結果は高速熱分解による熱分解反応機構を支持する。すなわち、テトラゾールの熱分解はN¹-N⁴とN¹-C結合が開裂し、シアニ化水素およびアジ化水素を生成し、アジ化水素はこの条件ですらに熱分解を起こし、窒素とアンモニアを生成した。

P5Tは高速熱分解の反応機構により、N¹-N⁴とN¹-C結合が開裂し、ベンゾニトリルとアジ化水素を生成する。P5Tの密閉セルでの熱分解もこの高速熱分解の反応機構を支持している。P5Tの密閉セルでの熱分解生成物は1モル当たり0.85モルのベンゾニトリルと0.05モルのベンゼンを生成した。気相生成物の中で

アンモニアの生成が確認された。アンモニアはアジ化水素の分解から生成するものと考えられる。

4. 結論

6種のテトラゾールの各温度での高速熱分解実験を行い、テトラゾールの熱分解反応機構について検討した。また、2種類のテトラゾールについて密閉セルでの熱分解実験を行い、その反応機構の検証を行った。その結果、次の結論を得た。

1. テトラゾールの熱分解は置換基のテトラゾール環からの脱離ではなく、テトラゾール環の開裂が主として起こっている
2. テトラゾールの熱分解はN¹-N⁴結合の開裂から始まる。
3. N¹-N⁴が開裂した後、通常のテトラゾールではN¹-C結合が開裂する。1位がフェニル基の場合はN¹-C結合とN¹-N⁴結合の開裂が競争的に起こる。
4. テトラゾールの密閉セルでの熱分解反応の結果は提案した高速熱分解反応機構を支持した。

謝 辞

本研究において使用したM5T, 15MT, P5T, 1PHTは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、本研究の一部は(財)火薬工業技術奨励会の研究助成によって行ったものであり、ここに謝意を表す。

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) 呉建洲, 湯沢晴久, 衣沢俊雄, 新井充, 田村昌三, 火薬学会誌, 55, 66-73 (1994)
- 6) R. T. Sanderson, J. Am. Chem. Soc., 105, 2259 (1976)
- 7) H. Eggaard and Lars Carlsen, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 10, 83-87 (1986)
- 8) A. I. Lesnikovich, O. A. Ivashkevich, G. V. Printsev, P. N. Gaponik and S. V. Levchik, Thermochim. Acta, 171, 207-213 (1990)

Pyrolysis of tetrazoles

by Jian Zhou WU*, Jhao Ming CHEN*, Mamoru ITOH*, Mitsuru ARAI*
Masamitsu TAMURA*, Takayuki ANDOH** and Shigeru MORISAKI**

In order to obtain some information for molecular design of energetic materials, pyrolysis study using Curie point pyrolyzer at 255–764 °C has been done for tetrazoles that may be applicable to new gas-generating agents for air bag systems. Product analyses of these pyrolyses show that the thermal decomposition of tetrazoles are initiated by the bond dissociation of tetrazole ring rather than the elimination of their substituents. During the decomposition process of tetrazoles, the N'-N' bond is dissociated in preference to the N'-C' bond except 1PHT which has phenyl substituent at 1st position. In the case of 1PHT, N'-C' bond dissociation and N'-N' bond dissociation occur competitively.

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

**Research Institute of Industrial Safety, Ministry of Labor, 1-4-6 Umezono, Kiyose, Tokyo 204, Japan)
