

エネルギー物質の計算化学による熱安定性予測

日大生産工 ○吉野 悟

1. はじめに

自動車用エアバッグシステムは衝突を検知してから瞬時にバッグを展開し人体への衝撃を緩和する安全装置である。その基剤であるエアバッグ用ガス発生剤はエネルギー物質が用いられ、必要なときに正常に作動し、燃焼で発生したガスによりバッグを展開する。ガス発生剤は、発生ガス量、ガス生成速度、発熱量だけでなく、自動車に搭載されるため15年間過酷な環境条件に曝されながらも経時変化してガス発生挙動が大きく変化してはならないなど、高度な性能が要求される。一般的にガス発生剤は分子中の窒素含有率が高い物質を還元剤とし、これと酸化剤を混合してエアバッグの設置箇所の要求性能を満たしたガス発生剤が選択、利用される。自動車の過酷な環境条件に適したガス発生剤の開発のために化学構造から性能を予測する分子設計をすることで効率的な開発および化学物質管理のための安全対策が可能となるが、エネルギー物質の分子構造と反応性および安定性の関係には解明されていないことが多い。

本研究で対象としたアゾールは5員環に窒素を含む複素環化合物であり一般に芳香属性を示し、これらの誘導体は医薬および農薬などに利用されている。アゾール類で窒素3つを含むトリアゾール(Fig. 1)は窒素含有率が高くガス発生剤として期待され、ニトロトリアゾールオン(NTO)は高エネルギー物質として知られている。窒素4つを含むテトラゾールの誘導体であるアミノテトラゾールは自動車用エアバッグのガス発生剤としても利用実績がある。これらアゾール類は高い安定性と分解時に窒素ガスの生成が期待されることから、誘導体は新規エネルギー物質として期待される。用途に応じた特性を有するエネルギー物質の分子設計のためには、分子構造から安定性およびエネルギー発生特性の予測が必要である。これまでにト

リアゾール誘導体について、エネルギー発生特性として発熱量またはガス発生量と分解機構の関係について検討してきた¹⁾。近年ではコンピュータの精度が向上していることから計算化学を用いた研究報告が盛んに行われているが、物質の基礎物性や反応機構の検討などが多く、安定性の予測に関する報告は少ない。物質の分解のトリガーが結合解離に由来し、解離した生成物が他分子と反応することにより発熱するとした場合、結合エネルギーが分解の因子となることが想定される。

本研究では、実験による熱安定性および計算化学による結合エネルギーの関係を検討することを目的とし、5種のトリアゾール誘導体について熱分析を行い、密度汎関数法により最適化構造および置換基の結合エネルギー(BE)値を算出し検討した。

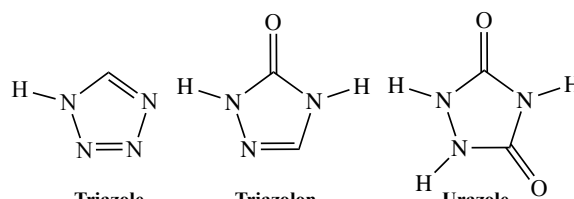


Fig. 1 Chemical structures of triazole derivatives.

2. 実験および計算方法

トリアゾールオン(TO), アミノトリアゾールオン(ATO), NTOの合成は, Hainse²⁾およびCampion³⁾の方法を参考にした。生成物は赤外分光法, 核磁気共鳴法によりそれぞれ構造を確認した。ウラゾール(UR)およびトリアゾール(TA)は東京化成工業製をそのまま用いた。熱分析は密閉セル・示差走査熱量測定(パーキンエルマー製, DSC4000; SC-DSC)を用い, 測定条件は試料量約1 mg, 窒素流量20 mL min⁻¹, 昇温速度5 K min⁻¹, 測定範囲50-440°Cとした。

Prediction of thermal stability using computational chemistry
for energetic materials

Satoru YOSHINO

計算はGaussian 09を用い、計算方法は密度汎関数法(B3LYP)とし、計算レベルは6-311++G(d,p)として各分子の最適化計算および振動解析を行った。各物質についてプロトン互変異性体をそれぞれ計算し、最安定化構造の全エネルギーを求めた。分子(AB)のBE値は結合解離したラジカル2分子の零点エネルギー($E_{A(ZPC)}$, $E_{B(ZPC)}$)の和と最適化構造の零点エネルギー($E_{AB(ZPC)}$)の差として求めた(式1)。

$$BE_{(ZPC)} = E_{AB(ZPC)} - (E_{A(ZPC)} + E_{B(ZPC)}) \quad (1)$$

3. 結果および考察

トリアゾール誘導体の発熱開始温度(T_{DSC})と密度汎関数法によって得られた全エネルギーの結果をTable 1にまとめた。熱分析により得られた T_{DSC} はTAが最も高く、カルボニル基数の増加に伴い低くなり、TOは置換基を導入することにより減少することがわかった。

計算結果より求めたBE値をFig. 2に示した。5位の置換基の異なるTO誘導体は、TOおよびATOの4位の水素のBE値が最も小さく、NTOは5位のニトロ基が最小値を示した。これらから、NTOの分解トリガーはニトロ基の解離であり、TOおよびATOは4位の水素の解離であると考えられ、トリアゾール誘導体は置換基により分解機構が異なることが示唆された。

また、アゾールは分子のBE値より低いエネルギーで互変異性を経由することが考えられるため、TA、TO、URの互変異性体への活性化エネルギーを算出し、最も活性化エネルギーの小さい互変異性体のBE値を求めた(Fig. 3)。この活性化エネルギーと互変異性体のBE値の和は互変異性前の最小のBE値とほぼ同値となったことから、互変異性体を経由し分解することと経由せずに分解するエネルギーは同値であることが確認された。

T_{DSC} の逆数とBE値の関係をFig.3に示した。対象の5種のトリアゾール誘導体において、発熱開始温度とBE値には相関関係が認められた。これらの結果から、結合エネルギーが熱安定性予測のためのひとつの因子となる可能性が示された。

【参考文献】

- 1) S. Yoshino, et al., *J. Therm. Anal. & Cal.*, 100, 1, 247-251 (2010)
- 2) D. R. Hainse, et al., *J. Org. Chem.*, 47, 3, 474-482 (1982)
- 3) L. Le. Campion, et al., *Prop. Explos. Pyrotech.*, Vol.22, p.233-237, (1997)

Table 1 The onset temperatures and total energies by for triazole derivatives.

Sample	$T_{DSC} / ^\circ C$	Total energy / hartree
TO	313	-317.524
NTO	232	-522.071
ATO	286	-372.888
TA	341	-242.261
UR	247	-392.785

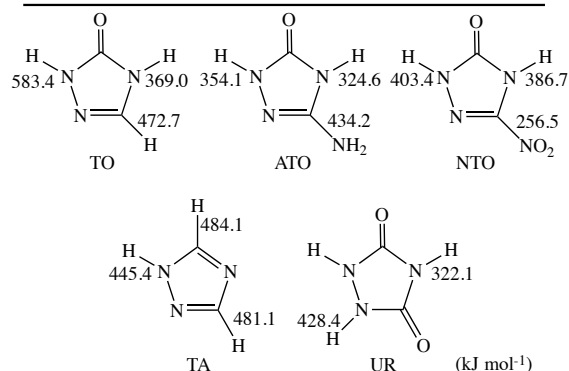


Fig. 2 Bond energies of triazole derivatives.

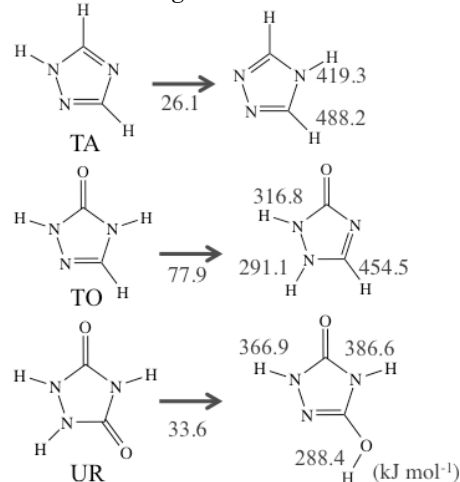


Fig. 3 Activation energies and bond energies of triazole derivatives.

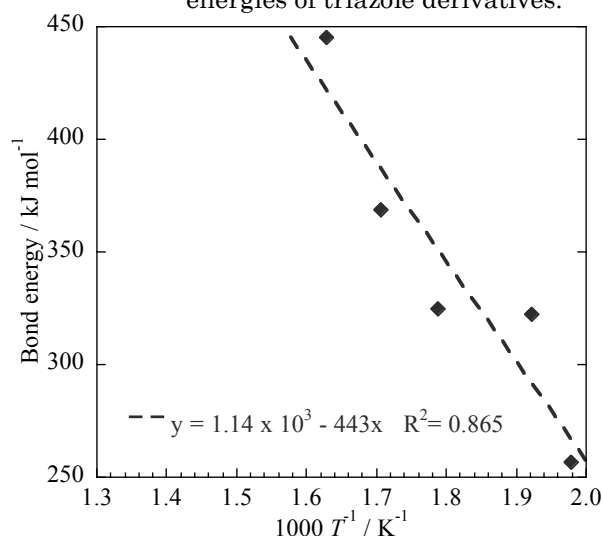


Fig. 4 Relationship between bond energy and onset temp.