

ガス発生剤用アミノテトラジンの合成および熱的特性

日大生産工(院)

○渡辺 諒

日大生産工

吉野 悟 古川 茂樹

1. 緒言

エアバッグは内蔵しているガス発生剤に着火し、ガスが発生することでより膨らみ、その機能を果たす。ガス発生剤の主成分としては、非アジ化系物質が現在一般的に多く、基本的には含窒素有機可燃性物質と酸化性物質の組成物であり、それらが燃焼反応することにより得られる窒素、二酸化炭素、水等がガスとして放出される。一方で酸素不足の場合には一酸化炭素、酸素過多の場合にはNO_x等の有害ガスを発生させる可能性がある。また、安全面ではその経時的な劣化により、深刻な事故が引き起こされる問題がある。このように技術的な課題もまだ多く、安定性の高いガス発生剤の開発が必要である。¹⁾

そこで新規ガス発生剤として3,6-ジアミノ-1,2,4,5-テトラジン(DT; Fig. 1)に着目した。DTはグアニジンの二量体であり、複素環式化合物である。窒素原子含有率が高いため、燃焼による窒素ガスの発生量が多いことが期待される。また、共役系の環状構造を持つためより高い安定性が期待できる。

本研究ではDTの置換基効果を確認するために、3-アミノ-1,2,4,5-テトラジン(AT; Fig. 1)に着目し、ATおよびDTの合成、熱的特性の把握を目的とし、ATおよびDTの合成を行い、赤外分光法(FT-IR)を用いて構造を確認し、示差走査熱量測定(DSC)を用いて熱的特性を検討する。

2. 実験

2.1 合成

DTはCoburnらの合成方法²⁾に従って行った。合成は東京化成工業製の1,3-ジアミノグアニジン塩酸塩(DG; 純度98%)を出発物質とし、2-プロパノールと2,4-ペンタンジオンで20時間攪拌還流をした。その後、8時間加熱還流を行い、過ホウ酸ナトリウムを加え、常温2時間で攪拌後、水で洗浄してDTを得た。また、ATの合成はKronisterらの合成方法³⁾に従って行った。

ATの合成方法はScheme 1に示した。合成は東京化成工業製のグアニジン塩酸塩(Gu; 純度98%; Scheme 1)を出発物質とし、ヒドラジン水溶液を滴下して110℃で2時間加熱還流を行い、トリアミノグアニジン塩酸塩(TAG)を得た。ギ酸にTAGを混合し、100℃で16時間保持した後、3-ヒドラジニル-4H-1,2,4-トリアゾール-4-アミン(HTA)を得た。得られたHTAに亜硝酸ナトリウムを懸濁、0℃で0.5時間攪拌し、3-アジド-4H-1,2,4-トリアゾール-4-アミン(ATA; Fig. 1)を得た。ATAを18時間

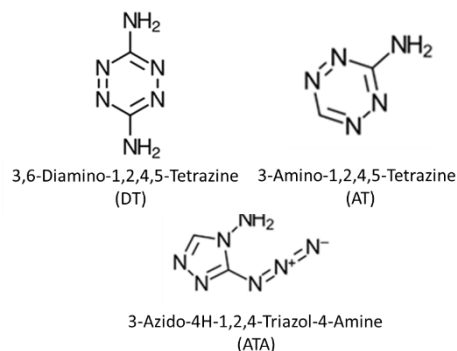
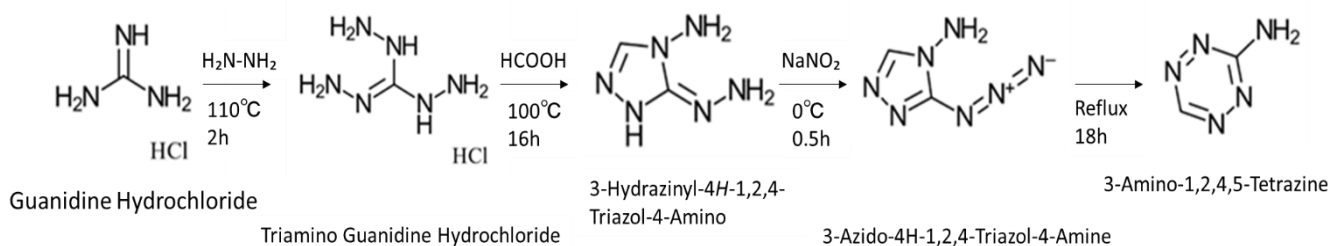


Fig. 1 Chemical Structure of Samples



Scheme 1 Synthesis of 3-Amino-1,2,4,5-Tetrazine

Synthesis and Thermal Properties of Aminotetrazine for gas generators

Ryo WATANABE, Satoru YOSHINO and Shigeki FURUKAWA

で加熱還流しATを得た。DT, ATの構造確認にFT-IRを用い, ATR法を行った。

2.2 熱的特性

熱分析はパーキエルマー製のDSC400を用い, 測定条件はSUS密閉セルで試料量約1 mg, 昇温速度5 K min⁻¹, 測定範囲30-445℃とし, 発熱開始温度(T_{DSC}), 発熱量(Q_{DSC})を得た。

3. 結果と考察

3.1 テトラジン誘導体の合成

合成したDTの収率は14%だった。DTの構造確認のためにDGおよびDTのIRスペクトルをFig. 2に示した。DTは1483cm⁻¹にDGのIRスペクトルにはない複素環化合物由来(C=N結合)の伸縮振動を示した。また, ¹H-NMRの測定結果および熱分析の結果をふまえてDTが合成されたと考えられる。

合成したATの収率は12%だった。ATの構造確認のためにGuおよびATのIRスペクトルをFig. 3に示した。ATは2142cm⁻¹にGuのIRスペクトルにはないアジ化物由来(N⁻=N⁺=N⁻結合)の伸縮振動を示した。これから中間生成物のATAが生成物中に残っていることが示唆された。今回は合成により得られたATの中間生成物であるATAの熱的特性を検討した。

3.2 テトラジン誘導体の熱的特性

各物質単体のDSC曲線をFig. 4に示した。DTは吸熱を示さず, 334℃に発熱を開始し, 急激な発熱が確認された。DTのQ_{DSC}は2940 J g⁻¹であり, 現在一般的に使われている硝酸グアニジン(GN)のQ_{DSC}(2210 J g⁻¹)と比べて高い値を示した。一方でATAは吸熱を75℃で示した。その後, 128℃でT_{DSC}を示し, DTよりなだらかな発熱を確認した。また, ATAのQ_{DSC}は1989 J g⁻¹とGNと同程度の値を示した。

DTのT_{DSC}は334℃と高い値を示し, 一方で, ATAのT_{DSC}は128℃と低い値を示した。これより, 熱的安定性はDTの方が高いことが示唆された。また, ATAは窒素含有率がDTより高く, 窒素ガス発生量の増加に期待される。Q_{DSC}はDTより低い値を示したが現状のガス発生剤GNと同等の値を示した。

4. まとめ

本研究ではDTの合成を行い, 分光分析により構造確認し, 合成されていることを確認した。熱分析が吸熱を示さず, 高い安定性と大きい発熱量であることがわかった。一方でATは中間生成物のATAまで合成されていることを確認された。ATAはDTに比べて熱的安定性が低い

ことがDSCより示唆された。また, 発熱量はGNと同程度であった。

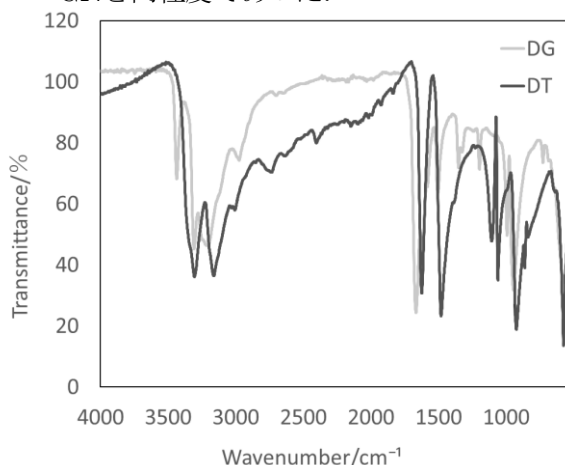


Fig. 2 IR spectra of DG and DT

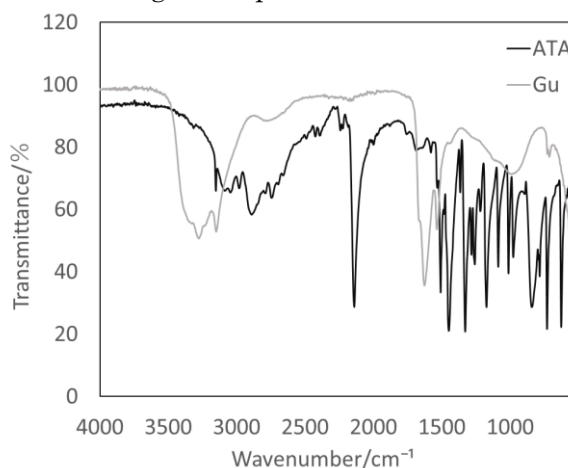


Fig. 3 IR spectra of Gu and AT

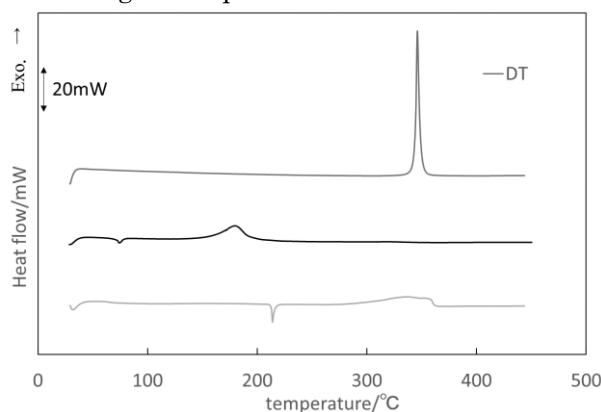


Fig. 4 DSC curves of Samples

参考文献

- 1) 新井 充, 日本燃焼学会誌, 50, 152, 107-110 (2008)
- 2) M.D. Coburn, G.A. Buntain, B.W. Harris, M.A. Hiskey, K.Y. Lee and D.G. Ott, Heterocyclic Chem, 28, 2049 (1991)
- 3) K. Stefan, S. Dennis, D. Christoph, M. Hannes, Synlett, 29(10), 1297-1032(2018)