

有機アジ化物の熱安定性に関する研究

熊崎美枝子*, 和田有司*, 阿久津好明**,
新井 充**, 田村昌三**

エネルギー発生挙動の基本的特性の一つである熱安定性に及ぼす置換基の影響について検討した。対象とするエネルギー物質として4種の置換有機アジ化物(N_3-CH_2R : Rはメチル基, メトキシ基, アセチル基およびアミド基)を選び, それらを加熱や蒸留の操作を含まない安全に配慮した方法を用いて合成した。密封セルー示差走査熱量測定(SC-DSC)を用いて熱分解開始温度(T_{DSC})評価した結果, T_{DSC} は置換基がメチル基(225°C), メトキシ基(173°C), アミド基(157°C), アセチル基(130°C)の順に低下した。

熱安定性と置換基定数を比較した結果, 電子吸引性の高い置換基が熱安定性を低下させることが示唆された。基底状態のアジド基の最も弱い結合の結合長を比較したところ, 置換基による差違は結合長には反映されていなかった。

さらに, アジ化物の基底状態および遷移状態の構造最適化を行い, 活性化エネルギーを求めたところ, 熱安定性と類似の傾向を示した。

1. 緒言

エネルギー物質はそのエネルギー発生挙動に特徴があり, それらを安全に広く利用するためには, 目的に応じたエネルギー物質の分子設計を可能とするための研究が必要である。分子設計の手法の一つとして最もよく用いられるものに, 分子に置換基を付加する方法がある。これをより効果的に利用するには, 付加した置換基がエネルギー発生挙動に与える効果を事前に把握しておくことが望ましい。しかし, 置換基によるエネルギー物質エネルギー発生挙動による変化を系統的に調査した研究はあまりない。

これまで行われている研究例としては, Mullayがニトラミン, 硝酸エステル, ニトロ化合物について置換基に適用した電気陰性度が衝撃感度と相関があると報告している¹⁾。また Owensらは芳香族ニトロ化合物の分子中に電気供与性の原子や置換基が存在した場合, 打撃感度が低くなると指摘した²⁾。

基本的なエネルギー発生挙動の一つである熱安定性については, Hemmingらがニトラミン化合物の置換基によって変化した結合次数と熱安定性の間により相関がみられるとしている³⁾。近年では大野らが1-フェニルテトラゾール誘導体およびアルキル置換テトラゾールについて, 置換基の熱安定性に対する効果を検討している^{4), 5)}。

しかしエネルギー物質の中でもアジ化物はその不安定性のため, 系統的に置換基効果を検討するのに適当な試料が入手しにくく, これまで十分な実験的知見が得られていない。そこで本研究では対象とするエネルギー物質として, 単純な構造を有する4種の置換有機アジ化物 N_3-CH_2-R (アジドエタン: $R=CH_3$, アジドメチルメチルエーテル: $R=OCH_3$, アジドアセトアミド: $R=CONH_2$, アジドアセトン: $R=COCH_3$) (Fig. 1)を選び, 加熱・減圧蒸留操作を含まない安全かつ簡便な方法で合成を試みるとともに, 分子構造中の置換基が, 有機アジ化物の熱安定性に及ぼす影響について検討した。また, 置換基の変化が分子構造や結合解離エネルギーに与える影響について検討するために, 分子軌道計算を行った。

2. 実験および計算

2. 1 有機アジ化物の合成

これらの有機アジ化物はいずれも, 既往の研究によ

1999年9月10日受付

2000年11月21日受理

*東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻
〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1

TEL 03-5841-7293

FAX 03-5841-7225

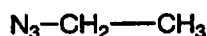
E-mail kumasaki@explosion.chem.t.u-tokyo.ac.jp

**東京大学大学院新領域創成科学研究科環境学専攻
〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1

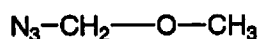
TEL 03-5841-7291

FAX 03-5841-7224

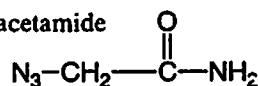
Azidoethane



Azidomethylmethylether



Azidoacetamide



Azidoacetone

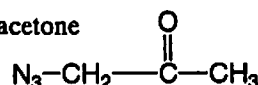


Fig. 1 Chemical structures of substituted organic azide compounds.

り提案されている合成法を参考に行った^{6)~9)}。その際安全上の配慮から、加熱操作や減圧蒸留操作を用いなくて合成を行った。得られたアジドアセトアミドは常温で固体、その他の化合物は液体であった。合成のための試薬は、市販の試薬特級品、または1級品を用いた。

合成によって得られた化合物は、島津製作所(株)製のフーリエ変換赤外分光光度計 FT-IR8100, ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP5000 を用いて同定するとともに、純度は、日本電子(株)製のプロトン核磁気共鳴分光計 JNM-EX270 FT-NMR を用い、不純物のピークの有無により確認した。測定に用いた溶媒は1 vol%のテトラメチルシランを含むシグマアルドリッチジャパン(株)の重水素化クロロホルムを用いた。

2. 1. 1 アジドエタンの合成

アジドエタンの合成は Nielsen らの方法により行った⁶⁾。また、アジド基導入試剤として用いたテトラメチルグアニジウムアジドは Papa の方法によって合成した⁷⁾。

50mlの水に溶解させた3.3gのアジ化ナトリウムを氷冷しながら20分かけて塩酸4mlを滴下して、アジ化水素を生成させ、ジエチルエーテルに溶解させた。100mlの三方コック付きナスフラスコ中で5.8gのテトラメチルグアニジンを加えたジエチルエーテル溶液30mlを氷冷下で攪拌した。これにアジ化水素のジエチルエーテル溶液を3時間かけて加え、その後一昼夜攪拌を続けた。生成したテトラメチルグアニジウムアジドはデカンテーションによって溶媒を除いた後、スルホラン30mlに溶解させ、5時間かけて減圧下で揮発性溶媒および酸素を除去した。得られた脱気テトラ

メチルグアニジウムアジド/スルホラン溶液にヨードエタン2.6gを加えて、30分攪拌した後、減圧下で揮発させて液体窒素トラップに捕集すると、無色液体のアジドエタンが得られた。

収量は0.70g、収率は59.2%であった。¹NMR (TMS, CDC3)の測定結果は δ (ppm) : 3.29(2H, m), 2.20(3H, t)であった。また質量分析計の測定では MS (m/z) : 28(100), 27(84.1), 15(76.0), 42(53.0), 26(23.8), 71(18.41:M⁺)にピークが得られた。

2. 1. 2 アジドメチルメチルエーテルの合成

アジドメチルメチルエーテルの合成は、これまで減圧蒸留による方法が提案されていた⁸⁾。そこで、本研究では Nielsen らによるアジドエタンの合成方法をアジドメチルメチルエーテルに適用して合成した。当初ヨードメチルメチルエーテルを原料に用いて合成を試みたが、目的物質は得られなかった。そこで、クロロメチルメチルエーテルを用いたところ、アジドメチルメチルエーテルが得られた。用いたクロロメチルメチルエーテルは1.0gであった。

収量は0.5g、収率は50.7%であった。¹NMR (TMS, CDC3)の測定結果は δ (ppm) : 4.70(2H, s) 3.55(3H, s)であった。また質量分析計の測定では MS (m/z) : 28(100), 14(75.5), 45(48.6), 30(28.9), 31(8.1), 87(2.7:M⁺)にピークが得られた。

2. 1. 3 アジドアセトアミドの合成

アジドアセトアミドの合成方法は、Foster らがアジド酢酸とアンモニア水の混合による方法を提案している⁹⁾。しかし、その方法は温浴中での加熱操作が含まれており、また、合成の際に混入する水の除去が困難である。そこで、本研究ではクロロアセトアミドを用いた以下の新規合成法を用いた。

100mlビーカー中で、50mlの水にクロロアセトアミド4.7gとアジ化ナトリウム3.3gを溶解させ、室温で攪拌しながら水を蒸発乾固させた。アセトン100mlを加え濾過した後、濾液を室温で静置してアセトンを揮発させて除くと、アジドアセトアミドの無色柱状結晶が得られた。

収量は4.5g、収率は89.5%であった。¹NMR (TMS, CDC3)の測定結果は δ (ppm) : 3.99(2H, s)であった。また質量分析計の測定では MS (m/z) : 28(100), 44(87.4), 14(28.5), 100(9.1:M⁺)にピークが得られた。

2. 1. 4 アジドアセトンの合成

アジドアセトンの合成は Foster らの方法を参考に

行った⁹⁾。しかし、単離に当たっては蒸留は行わず、分液操作によって得られたアジドアセトンのエーテル溶液を室温で静置する手法を用いた。

100mlのビーカー中に、クロロアセトン1.0gとアジ化ナトリウム1.3g、氷酢酸1滴を50mlの水に溶解させ、一昼夜攪拌した。溶液にジエチルエーテルを加えて、有機層を分離した後、全体積が0.3ml程度になるまで溶媒のジエチルエーテルを揮発させるとアジドアセトンの無色液体が得られた。

収量は0.38g、収率は33.0%であった。¹NMR (TMS, CDC3)の測定結果は δ (ppm) : 3.99(2H, s), 2.20(3H, s)であった。また質量分析計の測定結果はMS(m/z) : 28(100), 43(88.7), 15(95.8), 99 (7.1:M⁺)にピークが得られた。

2. 2 熱安定性の評価

熱安定性の指標としては、密封セル示差走査熱量測定(SC-DSC)による熱分解開始温度(T_{DSC})を用いた。 T_{DSC} の測定はMettler社(株)製の示差走査熱量測定装置DSC20を用いた。また、密封セルは日本化薬(株)製のステンレス製密封セルを用いた。測定試料は約1mgの試料を用い、昇温速度10K/minで測定を行った。

2. 3 分子軌道計算

一般的なエネルギー物質の分解反応では、生成する物質がラジカルであるため反応が進行するに従ってエネルギーが増大し、やがて一定になる。そのため反応の進行しやすさの指標には、反応系のエネルギーと結合長が十分に大きくなった状態の生成系のエネルギーとの差、または生成ラジカルと反応系とのエネルギーの差を用いる¹⁰⁾。しかしアジ化物の分解は、生成する物質が窒素分子とナイトレンであるため結合解離におけるエネルギーに極大値があり(Fig. 2)、反応の進行しやすさを比較するのに活性化エネルギーを用いることができる。アジ化物の分解反応の活性化エネルギーを求めるため、本研究では窒素が脱離するときに解離するN-N結合長を反応座標として増大させ、各点で反応座標以外の自由度について最適化を行った。得られたエネルギープロフィールでの極大点を遷移状態近傍であると仮定し、得られた構造を初期構造として用いて遷移状態構造最適化を行い、さらに振動解析を行って遷移状態を決定した¹¹⁾。遷移状態と分解反応の初期構造との生成熱の差を活性化エネルギーとした。活性化エネルギーを求める分子軌道計算は東京大学大型計算機センターのHITACHI MP 5800/320により、半経験的分子軌道法プログラムパッケージMOPAC93

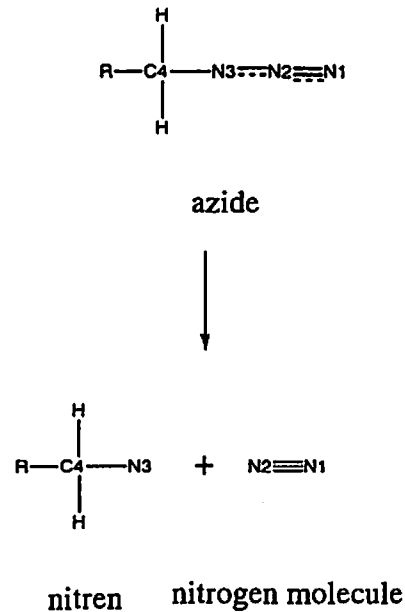


Fig. 2 Decomposition products from substituted azide compounds

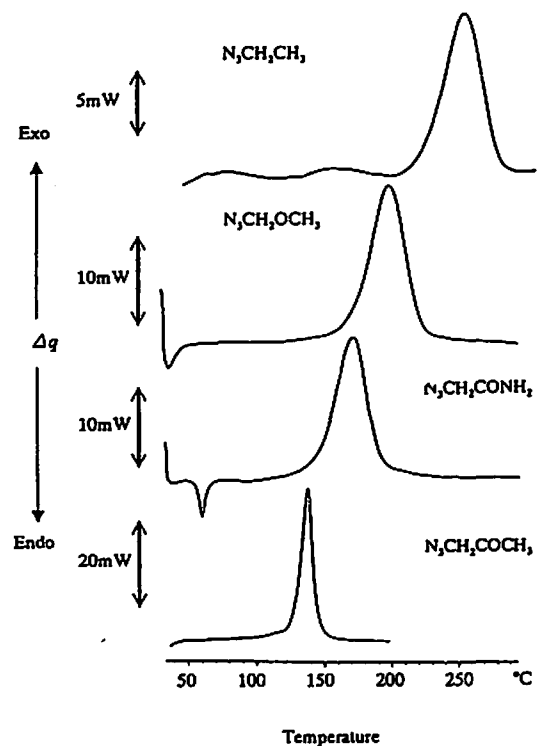


Fig. 3 DSC charts of synthesized azide compounds.
Heating rate : 10K/min
Sample weight : about 1mg
Sealed cell : stainless steel

(Revision No. 2)のPM3近似を用いた。

3. 実験結果と考察

3. 1 実験結果

合成したアジド化合物のDSCの結果をFig. 3に示

す。常温で固体のアジドアセトアミドは加熱すると55℃付近において融解に対応する吸熱ピークが見られた。

T_{DSC} はアジドエタンが225℃、アジドメチルメチルエーテルが173℃、アジドアセトアミドが157℃、アジドアセトンが130℃となり、置換基に着目するとメチル基、メトキシ基、アミド基、アセチル基の順に置換有機アジ化物の熱安定性を低下させる効果が大きくなることがわかった。

3. 2 置換基定数との比較

大野らはテトラゾール類について、熱安定性とHammettの置換基定数の間に良好な相関があることを示した^{3,4)}。これは、テトラゾール環の安定性を左右する芳香族性が、置換基効果によって変化するためであるとされている。本研究で用いたアジ化物には芳香族性はないが、置換基を変化させることによって熱安定性が変化したことから置換基効果が存在していると考えられる。そこで、既往の研究により提案された置換基定数と熱分解開始温度を比較した。これまで置換基効果を表現する値として提案されてきた値を比較した表がTable 1である。 σ_m 、 σ_p はHammettの置換基定数であり、また σ_1 はピシクロカルボン酸の解離速度定数から算出された置換基定数である^{(12), (13)}。置換基定数は正の値が大きいほど電子吸引性が大きく、負の値が大きいほど電子供与性が大きいことを示している。熱分解開始温度との比較から、電子吸引性の大きい置換基はアジド基を不安定化させる傾向にあるといえる。

Table 1 Comparing T_{DSC} with experimental substituent constants.

	σ_1	σ_m	σ_p	T_{DSC}
-CH ₃	-0.05	-0.06	-0.14	225
-OCH ₃	0.26	0.10	-0.12	173
-CONH ₂	no data	0.28	0.31	157
-COCH ₃	0.28	0.36	0.47	130

Table 2 Comparing T_{DSC} with activation energies.

Heat of formation (kJ/mol)	-CH ₃	-OCH ₃	-CONH ₂	-COCH ₃
Ground state	272.89	128.10	146.89	164.34
Transition state	378.91	231.06	228.95	216.32
Activation energy	106.02	102.96	82.06	51.98
T_{DSC} (°C)	225	173	153	130

3. 3 分子軌道計算結果

基底状態構造最適化の結果をアジドエタン、アジドアセトアミドは分子骨格が同一平面上にある構造が得られたが、アジドアセトンはわずかに平面からずれた構造が得られた。さらにアジドメチルメチルエーテルはN1-N2-N3-C4-部分の二面角が49°をなしており、分子全体に広がるような共役系は存在しないことがわかった。

Hemmingらはニトラミン化合物のN-N結合の結合次数と熱安定性の間に相関があるとしている³⁾。したがって、アジ化物においても最も弱い結合の結合強度と熱安定性の間には相関があることが期待されたが、本研究で用いた4種のアジ化物のN2-N3結合長を比較しても差は0.03Å程度であり、置換基による差異は結合長には反映されなかった。

熱安定性について細谷らは、最も弱い結合の開裂が律速段階になるエネルギー物質について、DTAによる分解開始温度 T_{DTA} を「分解速度がある一定の値に達する温度」と近似した場合、 T_{DTA} が最も弱い結合の結合解離エネルギーと比例するとしている¹⁰⁾。アジ化物においても結合解離に要するエネルギーが熱分解開始温度と相関があることが期待される。結合解離エネルギーの代わりに活性化エネルギーを置換基に対して比較してみたところ、アジドエタンとアジドメチルメチルエーテルの差が小さいが、熱安定性の低下に伴って活性化エネルギーが低下する傾向がみられた(Table 2)。

4. 結 論

エネルギー物質として置換基有機アジ化物を選び、そのエネルギー発生挙動の基本的特性の1つである熱安定性に着目し、熱安定性に及ぼす置換基の影響について検討した。置換基として、メチル基、メトキシ基、アミド基およびアセチル基を有する4種類の置換有機アジ化物について、熱安定性の指標となる熱分解開始温度 T_{DSC} を測定した。

その結果、置換基がメチル基の時にもっとも高い熱安定性を示し、続いてメトキシ基、アミド基、アセチ

ル基の順となった。種々の置換基定数を用いて比較検討した結果、電子吸引性の強い置換基はアジド基を不安定化させる傾向にあると考えられた。分子軌道計算の結果、結合解離エネルギーの傾向は熱安定性の傾向と一致した。

文 献

- 1) J. Mullan, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **12**, 121 (1987)
- 2) F. J. Owens, K. Jayasuriya, L. Abrahmsen and P. Politzer, *Chem. Phys. Lett.*, **116**, 434 (1985)
- 3) X. Heming, F. Jianfen, and G. Xuedong, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **22**, 360 (1997)
- 4) 大野芳生, 阿久津好明, 新井充, 田村昌三, 松永猛裕, *火薬学会誌*, **60**, 110 (1999)
- 5) 大野芳生, 阿久津好明, 新井充, 田村昌三, 松永猛裕, *火薬学会誌*, **60**, 212 (1999)
- 6) C. J. Nielsen, K. Kosa, H. Priebe and C. E. Sjögren, *Spectrochimica Acta*, **44A**, 409 (1988)
- 7) A. J. Papa, *J. Org. Chem.*, **31**, 1426 (1966)
- 8) H. Boehme, D. Morf and E. Mundlus, *Chem. Ber.*, **89**, 2873 (1956)
- 9) M. O. Foster and H. E. Fierz, *J. Chem. Soc.*, **93**, 72 (1908)
- 10) 神津直, 阿久津好明, 新井充, 田村昌三, *火薬学会誌*, **56**, 177 (1995)
- 11) 平野恒夫, 田辺和俊編「分子軌道法 MOPAC ガイドブック 2 訂版」p187, (1994), 海文堂
- 12) 稲本直樹, 「化学セミナー 10 ハメット則一構造と反応性一」p38, (1983), 丸善
- 13) N. S. Isaacs, "Physical Organic Chemistry", Chapter 4, (1987), Longman Science & Technical, New York
- 14) 細谷文夫, 金子良昭, 吉沢二千六, 田村昌三, 森崎繁, 板橋国夫, 吉田忠雄, *工業火薬*, **49**, 322 (1988)

A study on the thermal stability of organic azides

Mieko KUMASAKI^{*}, Yuji WADA^{*}, Yoshiaki AKUTSU^{**},
Mitsuru ARAI^{**}, and Masamitsu TAMURA^{**}

Four organic azide compounds (N_3-CH_2R , R: CH_3 , OCH_3 , $COCH_3$ and $CONH_2$) were synthesized using a new safe method without heat and distillation procedures, and identified from their IR and 1H NMR spectra.

Then their thermal stabilities were evaluated from T_{DSC} measured with SC-DSC. As a result, the T_{DSC} values for N_3-CH_2-R (R: CH_3 , OCH_3 , $CONH_2$, and $COCH_3$) were shown to be 225 °C, 173 °C, 157 °C and 130 °C, respectively.

As compared with substituent constants, thermal stabilities were suggested to become low due to electron withdrawing group. The bond lengths of trigger linkages were not affected by substituent effects.

Ground states and transition states were optimized for four azide compounds and obtained activation energies. The activation energies increase accompanying an increase in thermal stabilities.

^{*}Department of Chemical System Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, JAPAN

^{**}Institute of Environmental Studies, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, JAPAN)