

反応性物質の化学構造と熱安定性の関係 (第2報)
—ニトロフェニル酢酸異性体の熱分解—*

安藤隆之**

Study on the Relationship between Chemical Structure and
Thermal Stability of Reactive Chemicals (2nd Report)
—Thermal Decomposition of Nitrophenylacetic Acid Isomers*—

by Takayuki ANDO**

Abstract; In manufacturing, transporting, and storage of reactive chemicals in recent years, the hazard evaluations have been extremely important. In the chemical industry, the most concerns are focused on thermal hazards such as runaway reactions and thermal decompositions, which are mostly governed by thermodynamics and reaction kinetics of these reactive chemicals in the system.

The purpose of this work is to establish the method of estimating the thermal hazards of reactive chemicals by investigating the relation between the chemical structure and the decomposition characteristics of these chemicals.

In our previous report, the decomposition characteristics of the three isomers of nitrophenylacetic acid (NPA) were measured with Differential Scanning Calorimeter (DSC) to clarify the isomeric effect on the decomposition of the isomers, and gaseous decomposition products of the isomers were analyzed with autoclave-Mass Spectrometer (MS) to investigate the isomeric effect on the decomposition mechanism for the isomers.

In this paper, the three isomers of NPA were allowed to decompose with DSC and Curie Point Pyrolyser, and the decomposition products were analysed with GC (Gas chromatograph)-MS to get more detailed information on the decomposition mechanism for the isomers.

The results are summarized as follows:

- (1) The first exothermic peaks in the DSC curves for ortho and para isomers of NPA are mainly due to decarbonation, and carbon dioxide and nitrotoluenes are formed.
- (2) The second exothermic peaks in the DSC curves for ortho and para isomers of NPA are mainly due to the decomposition of nitrotoluenes formed in the first step of decomposition.
- (3) As *m*-nitrotoluene is not found in the decomposition products of *m*-NPA, the decomposition reaction of *m*-NPA is not simple decarbonation, but seems to be spontaneous formation of carbon dioxide and *m*-nitrobenzaldehyde.

Keywords; Thermal Decomposition, Isomeric Effect, Differential Scanning Calorimetry, Curie Point Pyrolysis.

*この研究の一部は、第18回安全工学シンポジウム(1988)及び工業火薬協会秋季大会(1989)において発表した。

**化学研究部 Chemical Safety Research Division

1. 緒 言

最近の先端化学技術の急速な進歩に伴い、多種多様な化学物質がさまざまな分野で製造され、また取り扱われるようになってきている。

これらの化学物質は、その合成、精製及び利用法などの技術については各種の文献によく記載されているが、その危険性については充分把握されていないものや公表されていないものが多い。そのため、新規の化学物質を取り扱う場合や製造条件を変更するような場合に、思いがけない災害が発生する例が増えている。

当研究は、反応性物質の分解温度、分解熱等の熱分解特性とそれらの物質の化学構造との関係を把握することにより、実測が困難な物質や新しく開発される物質の熱的危険性を推定、予測することを目的とするものであり、前報¹⁾では一置換ニトロベンゼンの熱分解特性に及ぼす異性体の影響を比較した結果を報告した。

熱分解危険性の評価において、分解特性の値自体も当然必要な情報であるが、分解生成物の分析も同様に重要なものである。

それは、分解生成物が同定されることによって生成熱から分解熱を推算することが可能となるほかに、分解機構を解明して化学構造と関連付けるのに役立てることができるからである。また、その分解反応が終始単一の過程で進行しているのか、複数の反応が並行ないしは逐次的に起こっているのかについても知見を得ることができる。

化学物質を熱分解させるのには、

- (1) 示差熱分析計 (DTA)、示差走査熱量計 (DSC) などの熱分析装置
 - (2) 断熱貯蔵試験器、暴走反応測定装置 (ARC) などの断熱試験装置
 - (3) キューリーポイントパイロライザ (CPP) などの急速加熱分解装置
- を用いることができる。

これらのうち、熱分析装置は、発熱開始やピーク温度付近などの任意の時点で測定を中断してサンプリングすることが容易である。そこで、発熱曲線を見ながらある温度のところで加熱を停止して、試料を取り出した後、溶媒に溶解させて分析すれば、ある温度での生成物が分かり、その温度領域における分解機構の解明が可能となる。ただし、上記の方法

では、ガス状の生成物を同時に分析することはできない。また、最近の熱分解装置で用いる試料量は、数 mg から数十 mg 程度と微量であるため、赤外分光光度計 (IR)、紫外・可視分光光度計 (UV) 及び核磁気共鳴装置 (NMR) などで熱分解生成物を分析しようとする場合には、感度が充分でないおそれがある。

一方、ARC などの断熱試験装置は、試料量が熱分解と比較して多いため、熱分解生成物の分析感度の問題は少ない。しかし、このような装置では断熱状態を実現する必要から熱容量が大きくなっているため、分解を途中で予定通りに中断させることが困難である。また、分解生成物によって試料容器内部が高圧になっている場合には、サンプリングに危険が伴う。

次に、CPP などの急速加熱分解装置は、DSC などの緩やかな昇温 (通常、10K/min 程度) と比較して、はるかに短時間 (到着温度にかかわらず 10^{-1} s オーダー) で目的温度まで昇温する。それゆえ、高温物との接触などにより急速に加熱された場合と、熱分析などでの緩慢な加熱の場合との熱分解過程の相違等について知見を得ることができる。また、CPP の場合にはガスクロマトグラフ (GC) などの分析装置に接続してオンラインで測定できるため、気体状の分解生成物も同時に分析可能である。ただし、揮発性や昇華性の非常に強い物質は分解せずに蒸発してしまうため、CPP では取扱いが困難である。

ここでは、取り扱いが簡便であって筆者らの経験も深い、DSC と GC-MS (質量分析計) を組み合わせた方法 (DSC-GCMS 法)、及び CPP と GC-MS を組み合わせた方法 (CPP-GCMS 法) により熱分解生成物の分析を行い、熱分解機構を検討した結果に付いて報告する。

対象とした反応性物質は、前報¹⁾で AC-MS (オートクレーブ MS) 法により気体状の熱分解生成物の検討を行ったニトロフェニル酢酸 (NPA) の 3 種 (*o*-, *m*-, *p*-) の異性体である。

2. 実 験

2.1 DSC-GCMS 法による測定

2.1.1 実験装置及び方法

NPA の各異性体試料は、東京化成 (株) 製の特級試薬をそのまま用いた。

DSC による試料の熱分解は、TA インストルメント社製 910 型加圧 DSC 装置を用いて行った。データ

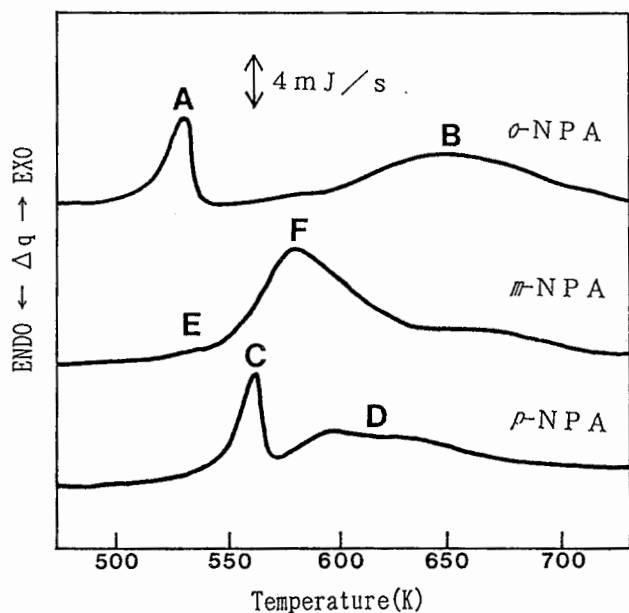


Fig. 1 Pressure DSC curves of NPA isomers
ニトロフェニル酢酸異性体の圧力 DSC 曲線

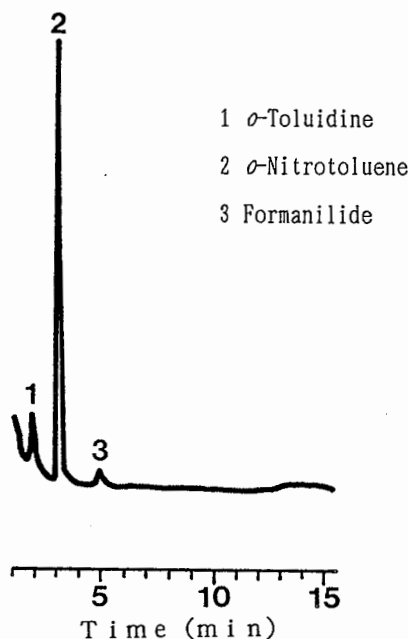


Fig. 3 TIC for the decomposition products of *o*-NPA at the point B in Fig. 1
Fig. 1 の B 点における *o*-NPA の熱分解生成物のトータルイオンクロマトグラム

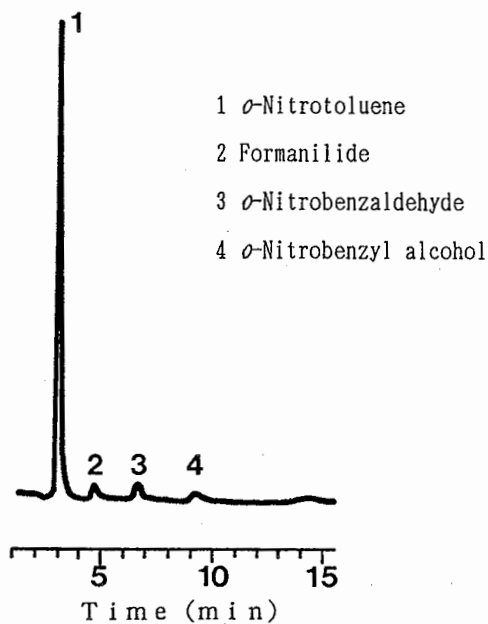


Fig. 2 TIC for the decomposition products of *o*-NPA at the point A in Fig. 1
Fig. 1 の A 点における *o*-NPA の熱分解生成物のトータルイオンクロマトグラム

の処理は、ヒューレットパッカード社製 HP9000 シリーズモデル 300 ワークステーションによりオンラインで行った。試料容器は、内径 5 mm, 深さ 1.5 mm の蓋付アルミニウム製容器の蓋にピンホールを

開けたものを使用した。試料量は 2 ~ 3 mg とし、昇温速度は、10 K/min とした。測定は、アルゴンによる加圧下 (3.5 MPa) で行った。これは、NPA などの芳香族ニトロ化合物は、加熱すると昇華または蒸発しやすいため、昇温の過程で試料の大半が失われてしまい見かけ上発熱が観測されないことが多いからである。なお、加圧雰囲気を作る前に、容器室内をアルゴンによって所定の圧力まで加圧した後排気して大気圧に戻す操作を 3 ~ 4 回繰り返して内部の残留空気を置換した。これは、雰囲気中に酸素が残留していると、その影響によって本来の熱分解以外に酸化分解が生じてしまう恐れがある²⁾からである。

GC-MS による分析は、(株) 島津製作所製 QP-1000A 型装置により行った。GC 測定のカラム充填剤には、Silicone OV-17 (2% on Chromosorb W 80-100 mesh, カラム長 1m) を用いた。

Fig. 1 は、NPA の 3 種の異性体の加圧 DSC 曲線¹⁾を示したものである。*o*-NPA 及び *p*-NPA では発熱ピークが 2 段階であるのに対し、*m*-NPA は 1 段階のみの発熱ピークを示す。

熱分解生成物の分析は、各発熱ピークの頂点である A ~ D 及び F 点と、*m*-NPA の発熱ピークの立ち

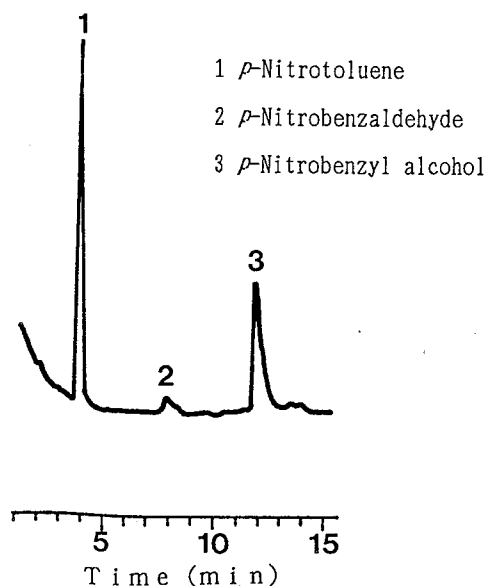


Fig. 4 TIC for the decomposition products of *p*-NPA at the point C in Fig. 1
Fig. 1 の C 点における *p*-NPA の熱分解生成物のトータルイオンクロマトグラム

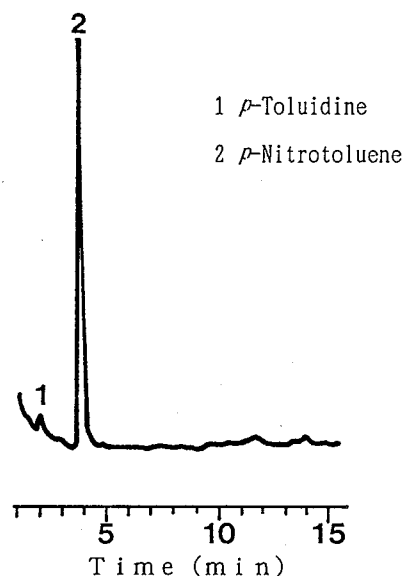


Fig. 5 TIC for the decomposition products of *p*-NPA at the point D in Fig. 1
Fig. 1 の D 点における *p*-NPA の熱分解生成物のトータルイオンクロマトグラム

上がりである E 点の各々におけるものを対象とした。

GC-MS 測定は、各温度で昇温を中止し、室温まで放冷した後に容器内の試料をエタノールに溶解させたものについて行った。

2.1.2 実験結果

Fig. 2 ~ 6 は、Fig. 1 の A ~ F の各点における分解生成物の TIC (トータルイオンクロマトグラム) を示したものである。

Fig. 2 に示したとおり、*o*-異性体の第一段階の発熱ピーク (A 点) では *o*-ニトロトルエンが主生成物となっている。その他、*o*-ニトロベンズアルデヒド、*o*-ニトロベンジルアルコールも同時に生成している。また、ホルムアニリドも生成している。その後、昇温を続けて第二段階の発熱ピーク (B 点) に至ると、Fig. 3 に示したように *o*-ニトロトルエンが残存しているほかに少量ながら *o*-トルイジンの生成が認められるようになる。

なお、上記の各熱分解生成物の同定は、各成分のマススペクトルと、約 4 万種の化学物質の標準スペクトルとを GC-MS 装置の自動検索機能によって比較、対照することによって行った。その一例を、ホルムアニリド及び *o*-トルイジンについて Fig. 7, 8 に示す。

同様に、Fig. 4 に示したとおり、*p*-異性体の第一段

階の発熱ピーク (C 点) では *p*-ニトロトルエンが主生成物となっており、*p*-ニトロベンズアルデヒド、*p*-ニトロベンジルアルコールも生成している。その後、昇温を続けて第二段階の発熱ピーク (D 点) に至ると、Fig. 5 に示したように *p*-トルイジンの生成が認められるようになる。

一方、*m*-NPA では、Fig. 6 に示したとおり、発熱の立ち上がり (E 点) では *m*-ニトロベンズアルデヒドの生成が認められるものの、発熱ピークの頂点 (F 点) ではエタノールに可溶性生成物は検出されていない。

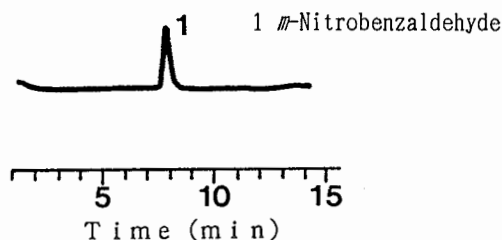
2.2 CPP-GCMS 法による測定

2.2.1 実験装置及び方法

強磁性体は、高周波によって誘導加熱されると急速に発熱するが、その金属の組成で一義的に定まる磁性転移点 (キューリーポイント) で常磁性化し、高周波を吸収しなくなって温度が一定 (T_f) に保たれる性質をもっている。CPP は、この現象を利用し、強磁性体のホイルで包んだ試料を急速に加熱して熱分解させるものであり、プラスチック、ゴム等の高分子化合物を熱分解させて GC, GC-MS 等で定性・定量分析や構造解析を行うのに主として用いられてきた。

ここで用いた CPP は、日本分析工業 (株) 製の

(a) at the point E in Fig. 1



(b) at the point F in Fig. 1

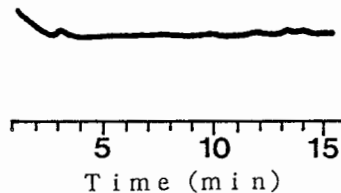
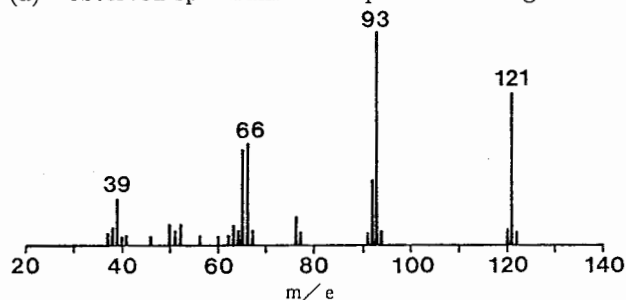


Fig. 6 TIC for the decomposition products of *p*-NPA at the points E and F in Fig. 1
Fig. 1 の E, F 点における *m*-NPA の熱分解生成物のトータルイオンクロマトグラム

(a) observed spectrum of compound 2 in Fig. 2



(b) registered spectrum of formanilide

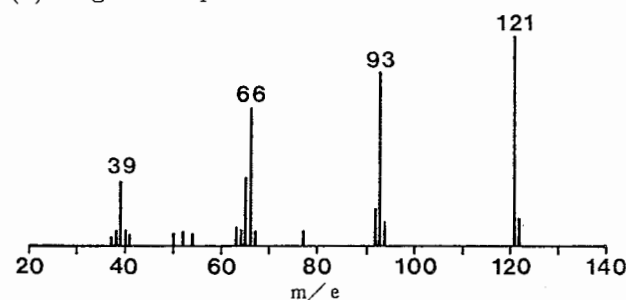
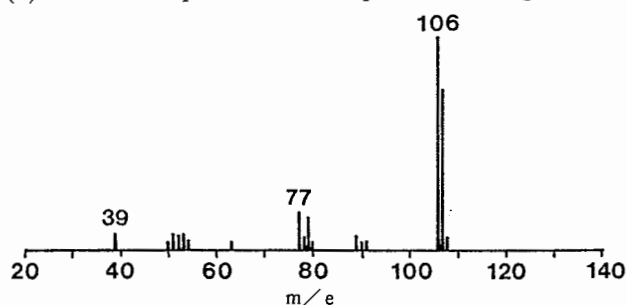


Fig. 7 Comparison of mass spectrum of compound 2 in Fig. 2 with the registered spectrum of formanilide
Fig. 2 の化合物 2 のマススペクトルとホルムアニリドの標準スペクトル

(a) observed spectrum of compound 1 in Fig. 3



(b) registered spectrum of *o*-toluidine

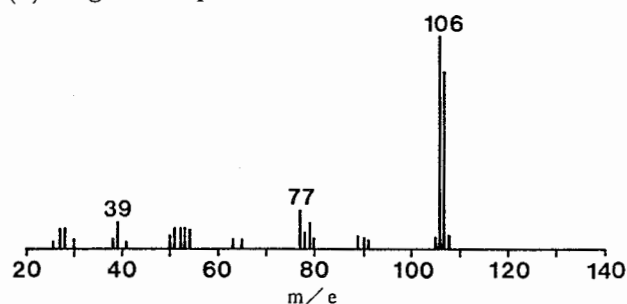


Fig. 8 Comparison of mass spectrum of compound 1 in Fig. 3 with the registered spectrum of *o*-toluidine
Fig. 3 の化合物 1 のマススペクトルと *o*-トルイジンの標準スペクトル

JHP-3 型装置である。パイロホイルの投入は、同社製のバイオプローブ BP-3 型により行った。これは、用いた試料が芳香族ニトロ化合物であり、通常の試料導入方法では誘導加熱を行う前に保温炉内で試料が蒸発してしまうためである。バイオプローブでは、小磁石によって保温炉外にパイロホイルを保持しておき、誘導加熱時に磁力を絶って保温炉内にホイルを投入することによりこれを避けることができる。

GC-MS 測定は、DSC-GCMS 法の場合と同じ装置で行った。

2.2.2 実験結果

Fig. 9 は、*o*-NPA を 588K のホイルで熱分解させたときの TIC を示したものである。主生成物は、二酸化炭素及び *o*-ニトロトルエンであり、そのほかにホルムアニリド、*o*-ニトロベンズアルデヒド及び *o*-ニトロベンジルアルコールの生成が認められる。

また、Fig. 10 は、733K のホイルを用いたときの TIC であり、*o*-ニトロベンズアルデヒドと *o*-ニトロベンジルアルコールが観測されなくなっている。なお、Fig. 9 及び Fig. 10 のいずれにおいても、*o*-NPA

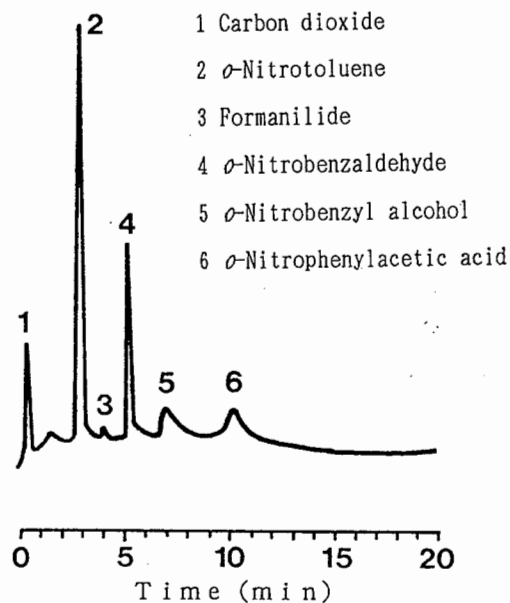


Fig. 9 TIC for the decomposition products of *o*-NPA pyrolyzed with CPP ($T_f=588K$)
CPP (ホイル温度 588K) による *o*-NPA の熱分解生成物のトータルイオンクロマトグラム

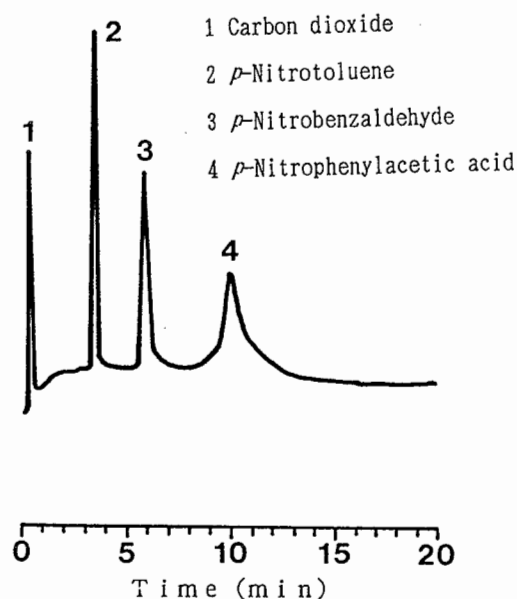


Fig. 11 TIC for the decomposition products of *p*-NPA pyrolyzed with CPP ($T_f=588K$)
CPP (ホイル温度 588K) による *p*-NPA の熱分解生成物のトータルイオンクロマトグラム

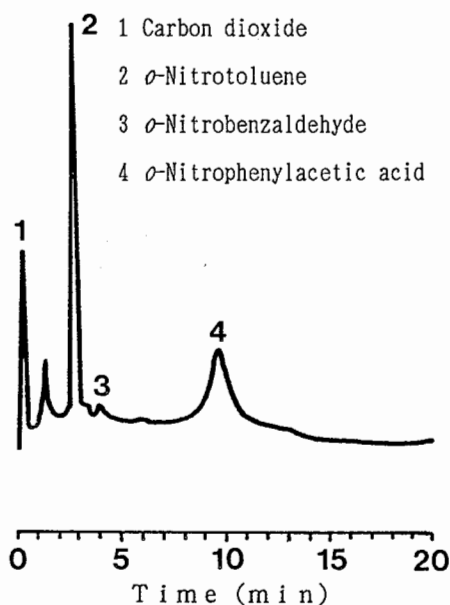


Fig. 10 TIC for the decomposition products of *o*-NPA pyrolyzed with CPP ($T_f=733K$)
CPP (ホイル温度 733K) による *o*-NPA の熱分解生成物のトータルイオンクロマトグラム

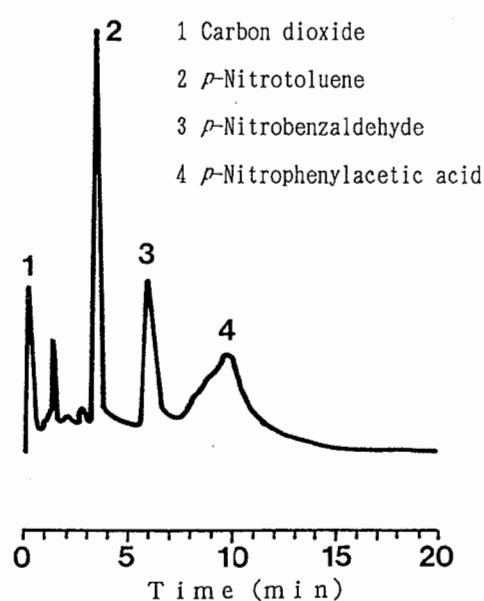


Fig. 12 TIC for the decomposition products of *p*-NPA pyrolyzed with CPP ($T_f=733K$)
CPP (ホイル温度 733K) による *p*-NPA の熱分解生成物のトータルイオンクロマトグラム

が観測されており、バイオプローブを用いても試料の一部分は誘導加熱時に分解せずにそのまま蒸発してしまっていることが分かる。これは、後述する *m*-

及び *p*-異性体についても同様である。

Fig. 11 は、*p*-NPA を 315°C のホイルで熱分解させたときの TIC であり、*o*-異性体の場合と同様に二

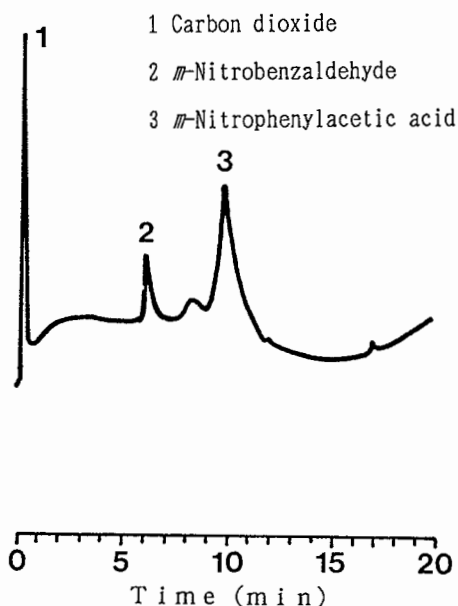


Fig. 13 TIC for the decomposition products of *m*-NPA pyrolyzed with CPP ($T_f=588\text{K}$)
CPP (ホイル温度 588K) による *m*-NPA の熱分解生成物のトータルイオンクロマトグラム

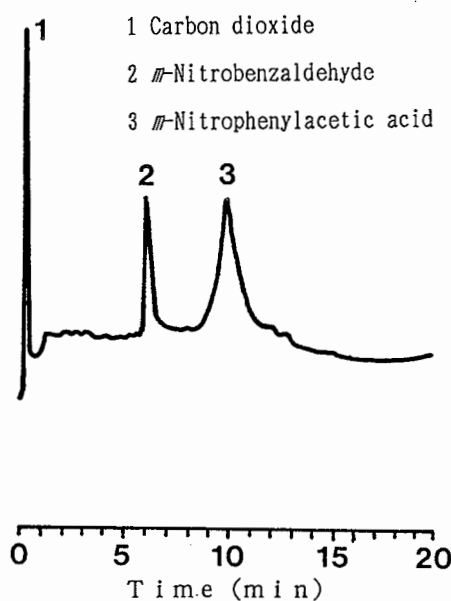


Fig. 14 TIC for the decomposition products of *m*-NPA pyrolyzed with CPP ($T_f=733\text{K}$)
CPP (ホイル温度 733K) による *m*-NPA の熱分解生成物のトータルイオンクロマトグラム

酸化炭素及び *p*-ニトロトルエンが主生成物となっており、*p*-ニトロベンズアルデヒドも生成しているが、*p*-ニトロベンジルアルコールの生成は認められていない。ホイル温度を 733K に上げると、Fig. 12 に示すように *p*-ニトロトルエンに対する *p*-ニトロベンズアルデヒドの割合が 588K の場合より小さくなる。

Fig. 13, Fig. 14 は、それぞれ *m*-NPA を 588K, 733K のホイルで分解させたものであり、*o*-, *p*-各異性体と違って生成物は二酸化炭素及び *m*-ニトロベンズアルデヒドであり、*m*-ニトロトルエンの生成は認められない。

3. 考 察

以上の DSC-GCMS 法及び CPP-GCMS 法による実験結果から、*o*-及び *p*-両異性体の DSC 曲線における第一段階の発熱は、二酸化炭素及びニトロトルエンが主生成物となっており、脱炭酸反応に起因すると考えられる。

また、*o*-異性体の第一段階の発熱では、ホルムアリニドの生成も認められている。これは、*o*-異性体ではニトロ基 ($-\text{NO}_2$) とカルボキシメチル基 ($-\text{CH}_2\text{COOH}$) とが隣接した位置に存在するため、両者間での分子内の反応が起きて生成したものである

と考えられる。

一方、*o*-及び *p*-両異性体の第一段階の発熱におけるニトロベンズアルデヒド及びニトロベンジルアルコールの生成は、脱炭酸の過程で副生した可能性と、脱炭酸により生じたニトロトルエンから生成した可能性の両者が考えられる。ニトロトルエン各異性体の熱分解生成物の分析³⁾では両者とも検出されていないことから、これらは脱炭酸時に副生したものと考えられる。

次に、*o*-及び *p*-両異性体の第二段階の発熱は、ニトロトルエン、ニトロベンズアルデヒド及びニトロベンジルアルコールの DSC 曲線での発熱ピークが出現する温度範囲¹⁾で観測されていること、及びニトロベンズアルデヒド、ニトロベンジルアルコールが分解温度の上昇によって減少していることから、これら 3 物質の熱分解に起因するものと考えられる。

また、*o*-及び *p*-両異性体の第二段階の発熱では、トリイジンの生成も認められている。これは、ニトロトルエンの熱分解生成物に含まれている³⁾ことから、ニトロトルエンの分子間酸化還元反応により生成するものであると考えられる。このことは、加圧 DSC による分解より分子間反応が起こりにくいと考えられる CPP による分解では、トリイジンの生成が認め

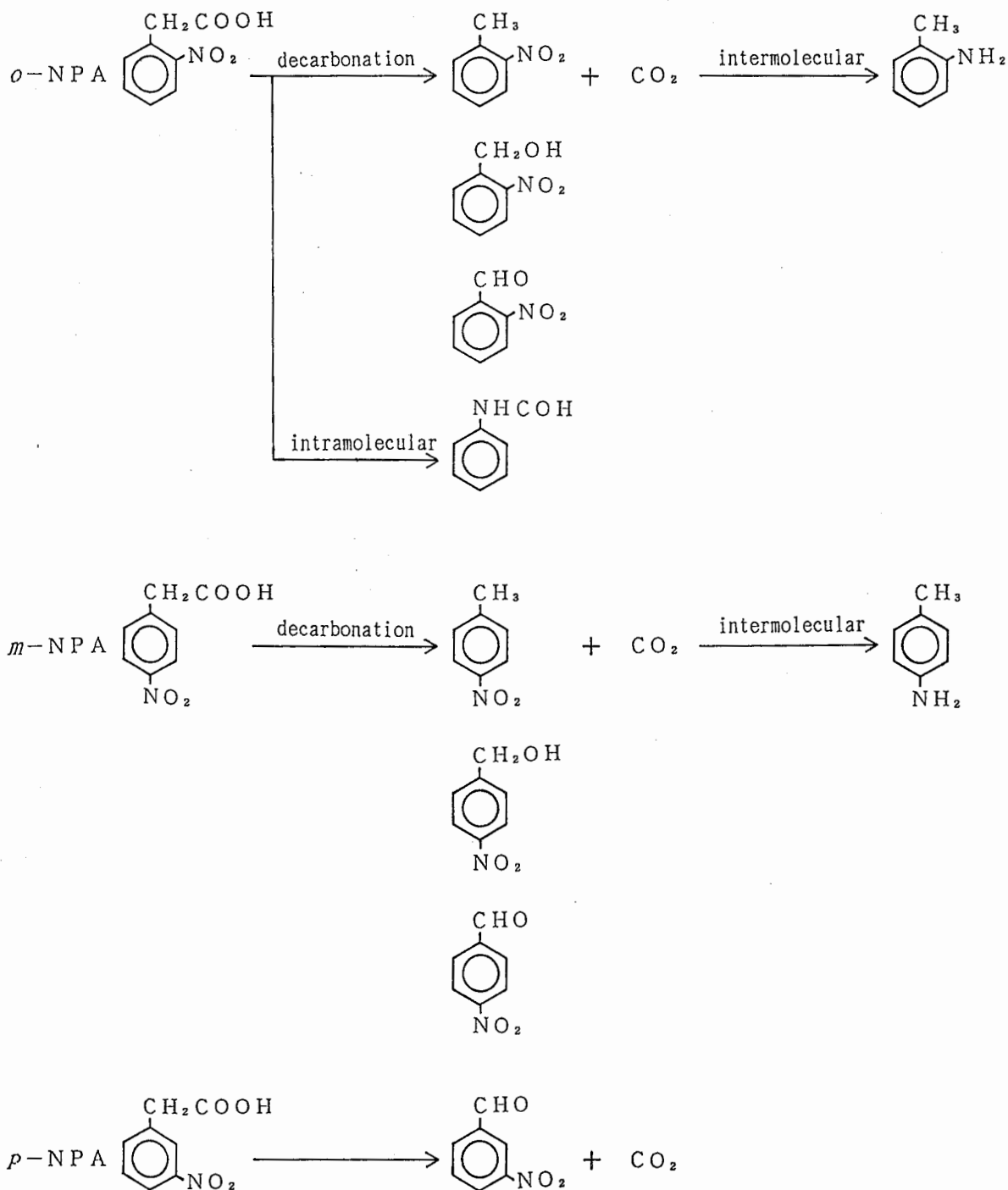


Fig. 15 Thermal decomposition products of NPA isomers
ニトロフェニル酢酸異性体の熱分解生成物

られていないことにも対応すると考えられる。

以上、*o*-及び *m*-異性体の熱分解は、類似の機構で起こっているものと考えられるが、*m*-異性体の発熱では二酸化炭素は生成するものの、*m*-ニトロトルエンの生成は認められない。したがって、*m*-異性体の

熱分解は単純な脱炭酸反応ではなく、ニトロベンズアルデヒドと二酸化炭素が同時に生成する反応が起こっていると考えられる。

Fig. 15 は、以上の検討から推定した各異性体の熱分解経路をスキームとして示したものである。

4. 結 言

ニトロフェニル酢酸の3種の異性体について、DSC-GCMS法及びCPP-GCMS法の両方で熱分解生成物の分析を行った。その結果、これらの異性体の熱分解機構は以下のように推定されることが明らかとなった。

- (1) *o*-及び*p*-両異性体のDSC曲線における第一段階の発熱は、主として脱炭酸反応に起因する。
- (2) *o*-及び*p*-両異性体の第一段階の発熱では、脱炭酸過程の副生物としてニトロベンズアルデヒド及びニトロベンジルアルコールが生成する。
- (3) *o*-異性体の第一段階の発熱では、分子内反応によりホルムアニリドも生成する。
- (4) *o*-及び*p*-両異性体の第二段階の発熱は、第一段階の発熱で生成したニトロトルエン、ニトロベンジルアルコール、及びニトロベンズアルデヒドの熱分解によるものである。
- (5) *o*-及び*p*-両異性体の第二段階の発熱では、ニト

ロトルエンの分子間酸化還元反応によってトルイジンも生成する。

- (6) *m*-異性体の発熱では、単純な脱炭酸反応ではなく、二酸化炭素の脱離とニトロベンズアルデヒドの生成が同時に起こっている。

(平成4年4月14日受理)

参 考 文 献

- 1) 安藤隆之・森崎繁, 反応性物質の化学構造と熱安定性の関係 (第1報), 産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-86 (1986), 135-145.
- 2) 安藤隆之・森崎繁, DSC測定結果に及ぼす試料容器の影響について, 第21回安全工学研究発表会講演予稿集, (1988-12), 113-116.
- 3) 原泰毅・松原宏之・長田英世, ニトロ化合物の熱反応性 (第11報), 工業火薬協会誌, 38-6 (1977), 338-343.