

Research Reports of the Research Institute
of Industrial Safety, RIIS-RR-92, 1993
UDC 541.12

反応性物質の化学構造と熱安定性の関係 (第 3 報)
—ニトロフェニルヒドラジン異性体の熱分解*—

安藤隆之**, 藤本康弘**

Relationship between Chemical Structure and Thermal
Stability of Reactive Chemicals (3rd Report)
—Thermal Decomposition of Nitrophenylhydrazine Isomers*—

by Takayuki ANDO** and Yasuhiro FUJIMOTO**

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 reports, the decomposition characteristics of the three respective isomers of fourteen nitrobenzene derivatives were measured with Differential Scanning Calorimeter (DSC) to clarify the isomeric effect on the decomposition of the isomers, and decomposition products of the three isomers of nitrophenylacetic acid (NPA) were analyzed with autoclave-Mass Spectrometer (MS), DSC-GC (Gaschromatograph)-MS, and CPP (Curie Point Pyrolyser)-GC-MS to investigate the isomeric effect on the decomposition mechanism for the isomers.

In this paper, the decomposition characteristics of the two (ortho and para) isomers of nitrophenylhydrazine (NPH) were measured with DSC and ARC (Accelerating Rate Calorimeter), and the decomposition products of these two isomers were analyzed with CPP-GC-MS and DSC-LC (Liquid Chromatography).

The results are summarized as follows:

- (1) The first exothermic peak in the DSC curve for *o*-NPH is mainly due to intramolecular dehydration forming 1-Hydroxybenzotriazole (HOBT).
- (2) The second exothermic peak in the DSC curve for *o*-NPH is mainly due to the decomposition of HOBT formed in the first step of decomposition.
- (3) The exothermic peak in the DSC curve for *p*-NPH is mainly due to dissociation of hydrazino and nitro groups.

*この研究の一部は、第 20 回安全工学研究発表会 (1987) において発表した。

**化学研究部 Chemical Safety Research Division

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

1. 緒 言

最近の先端科学技術の急速な進歩に伴い、多種多様な化学物質が様々な分野で製造され、また取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る。これまで、14種類の一置換ニトロベンゼンの熱分解特性の異性体による違いを比較した結果¹⁾、及びニトロフェニル酢酸の熱分解機構が異性体によってどのように変化するかについて検討した結果²⁾を報告した。

ここでは、ニトロフェニルヒドラジン（以下、NPHと略称）の*o*、*p*-両異性体について、

- ① DSC 及び ARC による熱分解特性の測定
- ② 前報で用いた CPP-GCMS 法、及び DSC-LC (液体クロマトグラフ) 法による熱分解生成物の分析

を行い、その熱分解機構を検討した結果について報告する。

2. 実 験

2.1 熱分解特性の測定

NPH の各異性体試料は、東京化成（株）製の試薬をそのまま用いた。なお、*m*-異性体は、市販の試薬として購入できなかったため、以下の検討の対象とはしなかった。

2.1.1 DSC による測定

用いた DSC 装置及び測定方法は、前報に示したものと同様である。

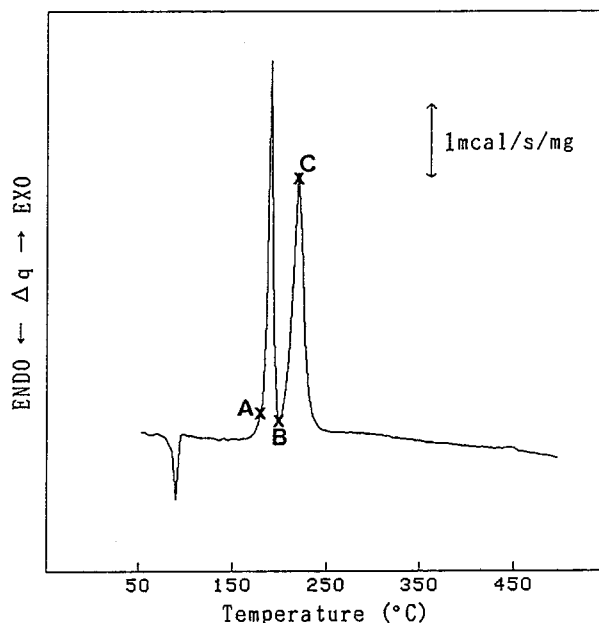


Fig. 1 PDSC curve of *o*-nitrophenylhydrazine
o-NPH の加圧 DSC 曲線

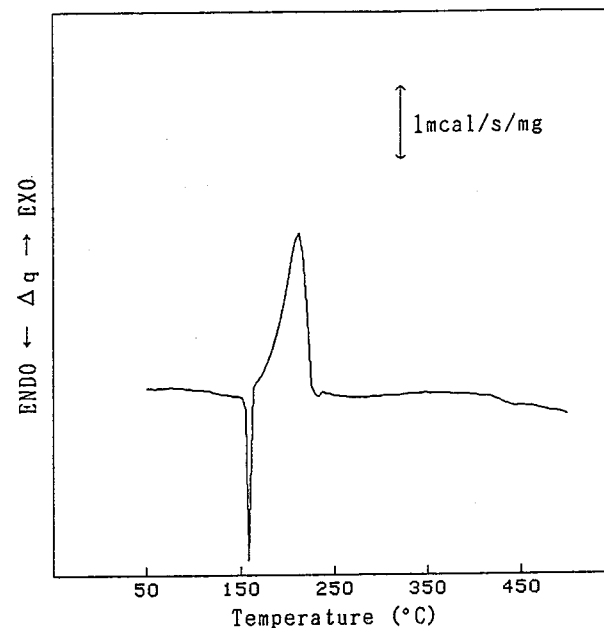


Fig. 2 PDSC curve of *p*-nitrophenylhydrazine
p-NPH の加圧 DSC 曲線

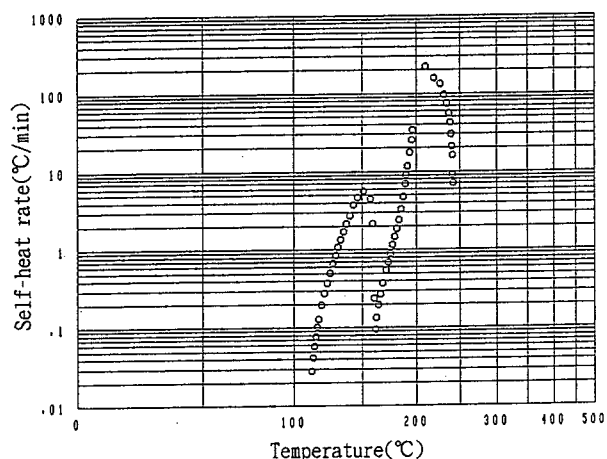


Fig. 3 Self-heat rate for the decomposition of *o*-nitrophenylhydrazine with ARC
o-NPH の ARC による熱分解時の自己発熱速度

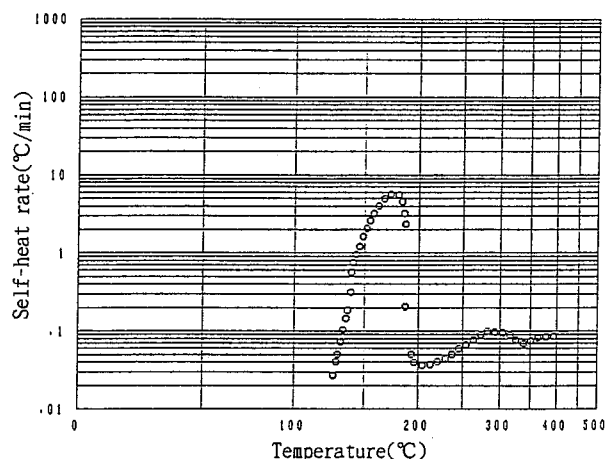


Fig. 4 Self-heat rate for the decomposition of *p*-nitrophenylhydrazine with ARC
p-NPH の ARC による熱分解時の自己発熱速度

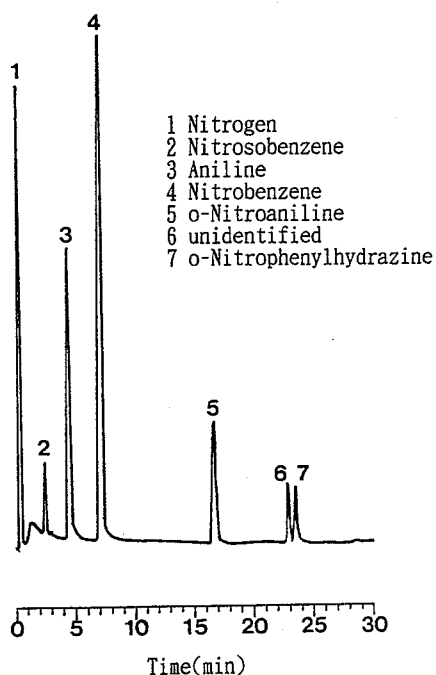


Fig. 5 TIC for the decomposition products of *o*-Nitrophenylhydrazine pyrolyzed with CPP ($T_f = 255^\circ\text{C}$)
CPP (ホイル温度 255°C) による *o*-NPH の熱分解生成物のトータルイオンクロマトグラム

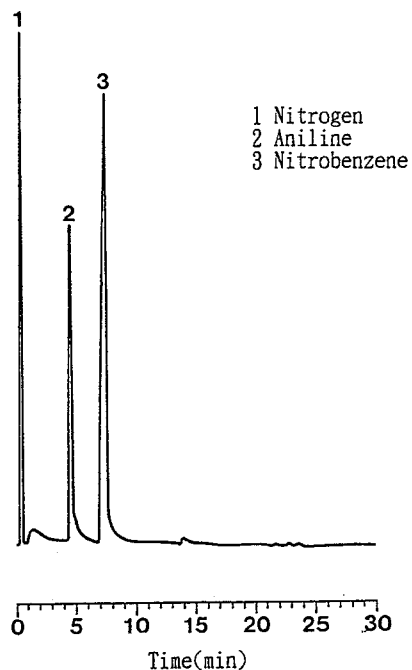


Fig. 6 TIC for the decomposition products of *p*-Nitrophenylhydrazine pyrolyzed with CPP ($T_f = 255^\circ\text{C}$)
CPP (ホイル温度 255°C) による *p*-NPH の熱分解生成物のトータルイオンクロマトグラム

Fig. 1, 2 は、それぞれ NPH の *o*-及び *p*-異性体の加圧 DSC 曲線を示したものである。

o-NPH は、 165°C から発熱を開始して 192°C でピークを持つ発熱と、 220°C でピークとなる発熱と

の明らかに 2 段階に分かれた発熱を示す。一方、*p*-NPH では、融解と同時に 159°C から発熱を開始して 212°C でピークとなる発熱の後、約 280°C から約 450°C の間にだだかなピークが認められるが、

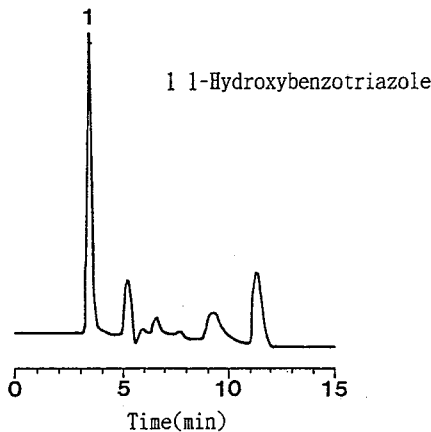


Fig. 7 LC for the decomposition products of *o*-NPH at the point A in Fig. 1
Fig. 1 の A 点における *o*-NPH の熱分解生成物の液体クロマトグラム

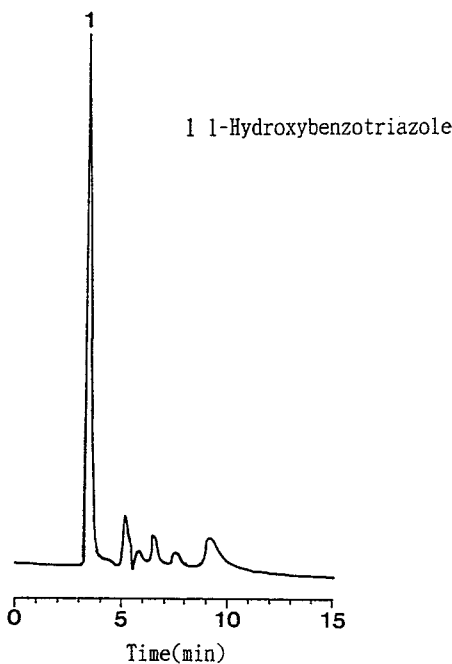


Fig. 8 LC for the decomposition products of *o*-NPH at the point B in Fig. 1
Fig. 1 の B 点における *o*-NPH の熱分解生成物の液体クロマトグラム

後者が発熱分解によるものであるか、比熱の変化等によってベースラインが変動したものであるかは明確ではない。

2.1.2 ARC による測定

用いた ARC 装置及び測定方法は、前報に示したものと同様である。

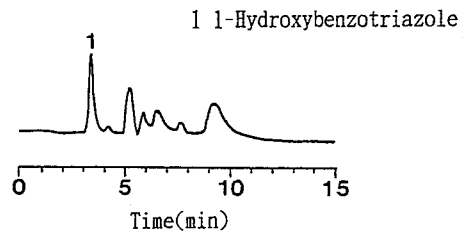


Fig. 9 LC for the decomposition products of *o*-NPH at the point C in Fig. 1
Fig. 1 の C 点における *o*-NPH の熱分解生成物の液体クロマトグラム

Fig. 3, 4 は、ARC による自己発熱速度の測定結果を *o*-及び *p*-NPH について、それぞれ示したものである。

o-NPH では、111°C で自己発熱が検知され、153°C でピークを持った後に自己発熱速度が一旦低下し、再び上昇して 209°C にもピークを持って 241°C で終了する 2 段階の発熱を示す。この結果は、先に述べた DSC と一致した傾向を示している。

一方、*p*-NPH では、126°C で自己発熱が検知され、176°C でピークを持つ発熱と、290°C 付近に小さなピークをもつ発熱が認められており、先の DSC 曲線での約 280°C から約 450°C における小ピークは、発熱によるものであることが分かる。

2.2 熱分解生成物の分析

2.2.1 CPP-GCMS 法による測定

用いた CPP 及び GC-MS 装置は、前報のものと同一であり、実験方法も前報と同様である。

Fig. 5 は、*o*-NPH を 255°C のキューリー点（強磁性体が高周波で誘導加熱されて急速に到達する温度）を有するホイルで熱分解させたときの TIC（トータルオンクロマトグラム）を示したものである。主生成物は、窒素、アニリン、ニトロベンゼンであり、その他にニトロソベンゼン、*o*-ニトロアニリンの生成が認められる。

Fig. 6 は、*p*-NPH を 255°C のキューリー点を有するホイルで熱分解させたときの TIC であり、主生成物は *o*-NPH の場合と同様に窒素、アニリン、ニトロベンゼンであるが、ニトロソベンゼン及び *p*-ニトロアニリンの生成は認められない。

以上のうちで、アニリン、ニトロベンゼン及び *o*-ニトロアニリンは、それぞれ NPH からニトロ基 (-NO₂) とアミノ基 (-NH₂)、ヒドラジノ基

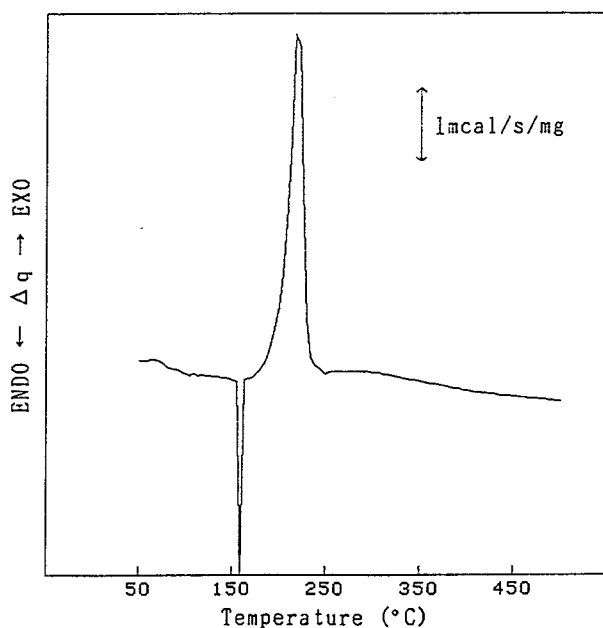


Fig. 10 PDSC curve of 1-Hydroxybenzotriazole HOBT の加圧 DSC 曲線

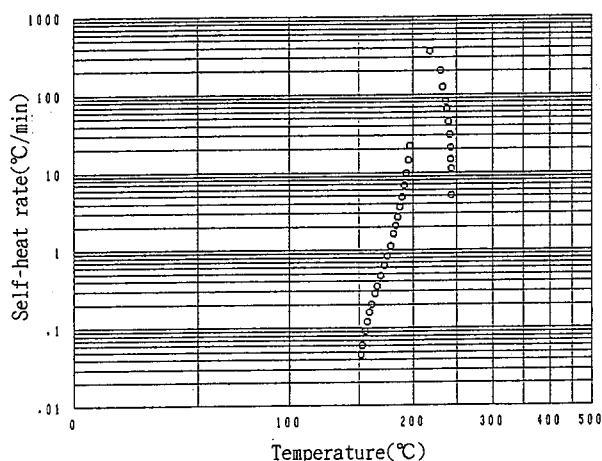


Fig. 11 Self-heat rate for the decomposition of 1-Hydroxybenzotriazole with ARC HOBT の ARC による熱分解時の自己発熱速度

(-NHNH₂), 及びアミノ基が解離して生成したものと考えられる。

一方、*o*-NPH の場合のニトロソベンゼンの生成は、単なるベンゼン環からの置換基の解離では説明できない。また、その加圧 DSC 曲線が 2 段階の発熱ピークを示していることから、*o*-NPH の熱分解は、確認された分解生成物以外の、何らかの中間生成物を経ている可能性がある。

そこで、DSC によって *o*-NPH を熱分解させ、LC (液体クロマトグラフ) によって生成物を分析する DSC-LC 法によって、この中間生成物を分析することを試みた。なお、分析法として GCMS 法ではなく LC 法を用いたのは、目的とする中間生成物が GC のカラム中に吸着されてしまったり、カラムを通過中に分解して検出されない恐れがあったからである。

2.2.2 DSC-LC 法による測定

LC による分析は、(株) 島津製作所製の LC-10A 型装置により行った。LC 測定のカラムには Shim-pack PREP-ODS(H) を用い、溶離液には、エタノール/水の 50 / 50 混合液を用いた。

熱分解生成物の分析は、Fig. 1 の A ~ C 点 (それぞれ、180°C, 200°C, 220°C) におけるものを対象とした。

LC 測定は、DSC 曲線の各温度で昇温を中止し、試料容器を室温まで放冷した後、容器内の試料をメタノールに溶解させたものについて行った。

Fig. 7 ~ 9 は、LC 測定を行った結果の液体クロマトグラムを示したものであり、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール (以下、HOBT と略称) の生成が認められる。なお、HOBT の同定は、購入試薬と LC 測定での保持時間が一致することで確認した。

HOBT の割合は、Fig. 1 の *o*-NPH の加圧 DSC 曲線での 1 段目と 2 段目の発熱ピークの境界にあたる 200°C で最大となっている。これは、1 段目の発熱では HOBT が生成するため 180°C より 200°C でその割合が高くなり、2 段目の発熱では HOBT が分解していくために 200°C より 220°C で割合が低くなることに対応している。

3. 考 察

Fig. 10 及び Fig. 11 は、HOBT の加圧 DSC 曲線及び ARC による自己発熱速度の測定結果をそれぞれ示したものである。これらの結果を Fig. 1 及び Fig. 3 と比較すると、HOBT の分解による発熱ピークは *o*-NPH の 2 段目の発熱ピークとよく対応している。

Fig. 12 は、HOBT の熱分解生成物を CPP-GCMS 法 (ホイール温度 255°C) によって分析したものであり、窒素及びニトロソベンゼンが主生成物となっている。

以上の結果と、第 2 章で述べた CPP-GCMS 法及び DSC-LC 法における実験結果とから考えると、*o*-NPH の熱分解における第 1 段階の発熱は、主として

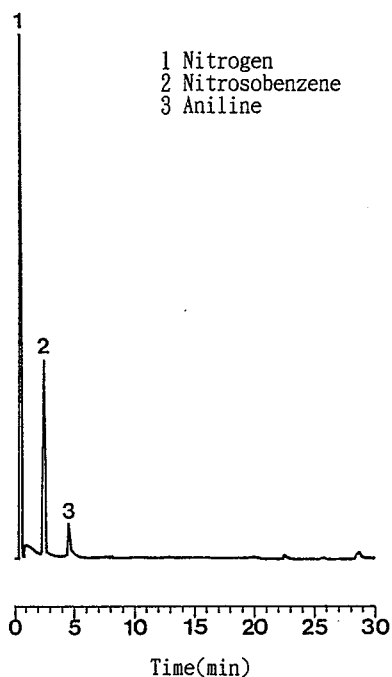


Fig. 12 TIC for the decomposition products of 1-Hydroxybenzotriazole pyrolyzed with CPP ($T_f = 255^\circ\text{C}$)
CPP (ホイル温度 255°C) による HOBT の熱分解生成物のトータルイオンクロマトグラム

分子内脱水反応による HOBT の生成によるものと推定される。

また、第 2 段階の発熱は、HOBT がニトロソベンゼンと窒素とに分解する反応によるものと考えられる。

一方、*p*-NPH の第 1 段階の発熱では、置換基の解離によるニトロベンゼン及びアニリンの生成が主として起こっているものと考えられる。

Fig. 13 は、以上の検討から推定した *o*-NPH 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

ニトロフェニルヒドラジンの *o*-及び *p*-異性体について、DSC 及び ARC で熱分解特性の測定を行い、CPP-GCMS 法及び DSC-LC 法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様に推定されることが明かとなった。

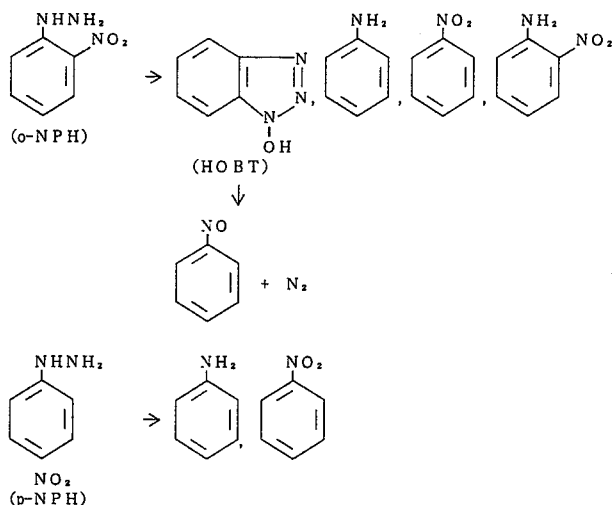


Fig. 13 Thermal decomposition products of *o*- and *p*-isomers of Nitrophenylhydrazine
o-及び *p*-NPH の熱分解生成物

- (1) *o*-異性体の DSC 曲線における第 1 段階の発熱は、主として分子内脱水反応による 1-ヒドロキシベンゾトリアゾールの生成に起因する。
- (2) *o*-異性体の第 1 段階の発熱では、置換基の解離によるアニリン、ニトロベンゼン及び *o*-ニトロアニリンも生成する。
- (3) *o*-異性体の第二段階の発熱は、第一段階の発熱で生成した 1-ヒドロキシベンゾトリアゾールの熱分解によるものである。
- (4) *p*-異性体の DSC 曲線における発熱は、主として置換基の解離によるアニリン及びニトロベンゼンの生成に起因する。

(平成 5 年 5 月 11 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), pp. 135-145.
- 2) 安藤隆之, 反応性物質の化学構造と熱安定性の関係 (第 2 報), 産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-91 (1991), pp. 79-87.