Research Reports of the National Institute of Industrial Safety, NIIS-RR-94 (1995)
UDC 541.65 : 541.126

ニトロベンゼン誘導体の官能基配置と発熱開始温度*

藤本康弘**

Influence of Functional Groups on Thermal Explosion of Nitrobenzene Derivatives*

by Yasuhiro FUJIMOTO**

Abstract : Evaluation of thermal hazard of unstable chemical substances is important in the chemical industries because explosions or fires occasionally occur in chemical processes in which fine-chemicals including pharmaceuticals or functional resins are produced. If the evaluation is possible by easy calculation, it may save chemical industries money and time.

Thermal hazards of chemical substances must be evaluated from the two aspects : the first is sensitivity, which shows how easily a chemical may decompose or ignite, and the second is severity, which shows how much or how fast energy is liberated when a chemical decomposes. One of the typical methods for the evaluation of thermal hazards is DSC, which gives information on the sensitivity (or exothermic onset-temperature) and the severity (or decomposition heat) at the same time with easy operation.

Prediction trial of thermal hazard data (DSC-data) from chemical structure by use of multivariate statics analysis and fuzzy reasoning was not successful perfectly in the previous work. One reason is that the mutual interaction between functional groups (for example, hydrogen bond) may decrease or increase the activation energy of the thermal decomposition.

To obtain further understanding on thermal decomposition characteristics of unstable substances, focus is put on the influence of functional groups of nitrobenzene derivatives on thermal explosion indices. In this paper, the exothermic temperatures of the derivatives by DSC are compared with

(1) information from NMR and IR,

(2) decomposition process in thermal decomposition through analysis of intermediate products.

The information from NMR or IR was not so sensitive for functinal group's positions on benzene ring.

Decomposition process was, however, quite different in ortho-and the other derivatives for some chemicals. For example, some ortho-nitroalkylbenzenes had lower exothermic onset-temperatures and decomposed via special ring formation. Thus, in some cases, decomposition process could explain the difference of exothermic onset-temperatures between ortho-and the other derivatives.

Keywords ; Nitrobenzene, DSC, NMR, IR, GC-MS, Exothermic onset-temperature, Functional group

---

*平成6年11月30日，第27回安全工学研究発表会[1]において一部発表した。

**化学安全研究部　Chemical Safety Research Division

1．緒　言

化学工場では，新規の化学物質を扱う場合などに取り扱いの不備により爆発・火災事故が発生することがある。これらの事故を防止するには，その化学物質の危険性（感度，威力）がどの程度であるかを事前に充分把握しておくことが重要である。

こうした危険性評価の方法としては，理論などに基づく評価手法と実際に試験を行う方法がある。実際に試験を行う危険性評価方法には，試料の量によりDSC（示差走査熱量計）などの実験室レベルの小規模試験，標準試験，実規模試験と何段階かの試験法があり，この中では，実規模試験が実際の取り扱い中の危険性を最も的確に判定できる。しかし，実際に実規模試験を行うには危険がともなうので実施は容易ではなく，仮に試験を委託するにしても，結果を得るまでには費用と時間を要する。こうしたことから，取り扱う化学物質全てについて実際に試験を行って危険性を評価するのは非常に難しい。これらの点は小規模試験であっても程度の差こそあれ同様に問題となる。

そこで，何らかの事前評価手法によって危険性の等級分けをして，危険性が高いと推定される化学物質を優先的に実際の危険性評価試験にまわすことが有効な手段となる。このような手法は既存化学物質の危険性のチェックのみならず，新規化学物質の開発時の危険性の事前評価にも有効と考えられ，研究開発の効率化に貢献すると考えられる。

これまでに，化学物質の発熱的分解の危険性を事前評価するための計算手法の一つとして，化学構造からその熱的な危険性を予測する手法の開発を試みてきた[2),3)]。

これらの手法においては，解析のためのファクターとして，既存のデータベースなどから容易に数値の得られるものを選んだ。例えば多変量解析による解析[2)]では，発熱量についてはある程度の相関が得られた。しかし，発熱開始温度については満足な結果は得られなかった。

また，発熱開始温度についてはファジィ推論を用いた手法も試みた[3)]。ファジィ推論は，多変量解析よりも発熱開始温度の予測には向いた手法と考えられたのだが，よい結果は得られなかった。その理由のひとつは，官能基の種類とその位置関係の組み合わせにより発熱開始温度が大きく異なることではないかと考えられる。

そこで本研究では，このような構造による違いの原因を究明し，また化学構造から発熱開始温度を予測するための指標を得るために，いくつかのニトロベンゼン誘導体について，分解前の相互作用の状況をNMR（核磁気共鳴），IR（赤外）といった分光計により，また分解時の相互作用の状況を示すとみられる生成物をGC-MSにより測定し，両者を比較検討した結果を報告する。

2．実　験

2.1　対象化合物の選定

この実験で対象とする化合物としては，できるだけ解析を単純化するために，二置換のベンゼン誘導体を対象とし，官能基のうちひとつはニトロ基に固定した。

基本骨格としてニトロベンゼンを選択したのは，各種誘導体の入手が容易であること，官能基のNO_2が他の官能基と相互作用（水素結合）しやすいと推測されることなどの理由による。

ニトロ基以外のもうひとつの官能基としてはTable 1に示したものを選んだ。

2.2　DSCによる発熱開始温度の測定

2.2.1　実験方法

ニトロベンゼン誘導体のDSCデータ（発熱開始温度）としては，当研究所のDSC測定結果をまとめた安全資料[4)]中のデータを用いた。その測定条件はTable 1のとおりである。

2.2.2　実験結果

実験に用いたニトロベンゼン誘導体の発熱開始温度をTable 3に示す[4)]。

オルト（*o*-）体の発熱開始温度が一番低い化合物が多いが，官能基の組み合わせによっては、オルト（*o*-），メタ（*m*-）およびパラ（*p*-）体の間で発熱開始温度がほとんど変わらない，あるいはパラ（*p*-）体の発熱開始温度がもっとも低いといった結果が得られている。

Table 1　List of functional group.
ニトロ基以外の官能基

[Alkyl group] CH_3，CH_2COOH，CH_2OH
[Carbonyl group] CHO，$COCH_3$，COOH，$COOCH_3$
[Hetero-atom group] OH，NH_2，OCH_3

Table 2 Conditions of DSC mesurements[4]
DSC測定条件

[Apparatus] Pressure DSC of heat flux type
[Heating rate] 10deg/min
[Sample weight] 1～2mg
[Sample pan] Aluminum pin-hole pan
[Atmosphere] Pressed upto 34kg/cm^{2}G by argon gas

Table 4 Conditions of NMR measurements.
NMR測定の条件

[Apparatus] Fourier transfer type NMR (270MHz)
[Temperature] 27°C
[Solvent] $CDCl_3$
[Internal lock] TMS
[Measured isotopes] ^{1}H and ^{13}C

2.3 NMRおよびIRによる構造情報と発熱開始温度との関連性

2.3.1 実験方法

ニトロベンゼン誘導体の常温での官能基間の相互作用を調べるために，NMRおよびIRを用いて構造情報の測定を行った。測定条件はTable 4および5のとおりである。

2.3.2 実験結果

NMRによる測定については，NO_2が結合しているベンゼン環の炭素のシグナルに注目することにした。NO_2とベンゼン環との結合は今回検討した各化合物に共通して存在し，また種々のこれまでの検討から，初期の分解に関与している可能性が高い。

またIRによる測定については，NMRと対応させる意味から，ニトロ基の吸収波長が適すると考え，C-N結合の伸縮振動，*symmetric*-N＝Oの伸縮振動および*asymmetric*-N＝Oの伸縮振動に注目することにした。

Table 3 Exothermic onset-temperatures of nitrobenzene derivatives[4]
供試化合物の発熱開始温度（°C）

Functional group	*o*-	*m*-	*p*-
Alkyl group			
CH_3	338	361	366
CH_2COOH	243	274	275
CH_2OH	343	343	310
Carbonyl group			
CHO	223	262	285
$COCH_3$	328	327	313
COOH	305	375	379
$COOCH_3$	377	403	399
Hetero atom group			
OH	300	353	302
NH_2	341	347	345
OCH_3	376	376	370

Tabel 5 Conditions of IR measurements.
IR測定の条件

[Apparatus]	Fourier transfer type IR
[Temperature]	25°C
[Method]	KBr Disc (for powder) Coating (for liquid)

測定結果をTable 6に示す。NMRについては，データ間にはおおきな違いは見られない。IRについても，*sym*-N＝Oの伸縮振動と*asym*-N＝Oの伸縮振動の吸収波長はともに官能基の種類および位置による違いがほとんどみられないが，C-Nの伸縮振動の吸収位置は，官能基の位置により多少の違いがあることがわかる。

2.3.3 考察

まず，^{13}C-NMRで測定されたNO_2の付け根の炭素原子のケミカルシフトについて，官能基による違いを発熱開始温度との関係で示せばFig. 1のようになる。

この図から，少なくとも今回測定した化合物においては，ニトロ基の結合した炭素原子のケミカルシフトは発熱開始温度とは相関がないことがわかる。

次にIRで測定されるNO_2周辺の特徴的な赤外線吸収についてみると，それらの吸収波長の官能基による違いはほとんどなく，発熱開始温度の指標にはなりえないことがわかる。

このように，NMRおよびIRの結果から，ある共通の結合に着目して，発熱開始温度との関連性をみる試みはうまくいかない。この理由としては，初期に熱分解が生じる位置がそれぞれの化合物について必ずしも同

Table 6　Results of NMR and IR measurements.
NMRおよびIRによる測定結果

Functional group	NMR ^{13}C-NO_2 (ppm)	C-N (cm^{-1})	IR N=O *sym*- (cm^{-1})	*asym*- (cm^{-1})
Benzene	128.3	—	—	—
Nitrobenzene	147.9	852	1524	1348
o-CH_3	149.2	860	1524	1348
o-CH_2OH	150	860	1524	1364
o-$COOCH_3$	148.1	860	—	1356
o-$COCH_3$	145.6	856	1524	1348
o-CHO	147.3	860	1524	—
o-NH_2	144.6	856	1524	1348
o-OH	155.1	868	1524	1364
o-OCH_3	152.9	860	1532	1356
m-CH_3	148.2	884	1528	1352
m-CH_2OH	149.2	884	1524	1356
m-$COOCH_3$	148.2	880	1524	1364
m-$COCH_3$	147.1	872	1524	1364
m-CHO	149.7	916	1524	1364
m-NH_2	140.1	870	1524	1364
m-OH	147.2	876	1524	1364
m-OCH_3	146.9	880	1524	1356
p-CH_3	145.9	860	1524	1364
p-CH_2OH	148.8	860	1524	1364
p-$COOCH_3$	150.4	860	1524	1364
p-$COCH_3$	148.3	860	1524	1364
p-CHO	149.9	860	1524	1364
p-NH_2	142.1	860	1524	1364
p-OH	153.6	860	1524	1364
p-OCH_3	148.2	860	1524	1364

じではないということが推測される。

すなわち，あるものはNO_2とベンゼン環との間の結合が切れることから熱分解がはじまるが，例えば官能基中により切れやすい結合（例えば，C-COOH）があるものの場合には，C-NO_2の解裂の前にC-CO_2-HからCO_2が脱離する反応が起きる。後者のような化合物では，官能基位置の違いによる発熱開始温度の変化はC-NO_2周辺の電子環境でなく，C-CO_2-H周辺の電子環境の変化と相関があると考えるのが妥当である。

したがって，熱分解初期の分解位置を官能基のパターン別に（たとえばカルボニルならCO_2がまず脱離するなどを）明らかにできれば，それを基にした比較が可能であろうと考え，熱分解パターンと発熱開始温度との関連性について次に検討した。

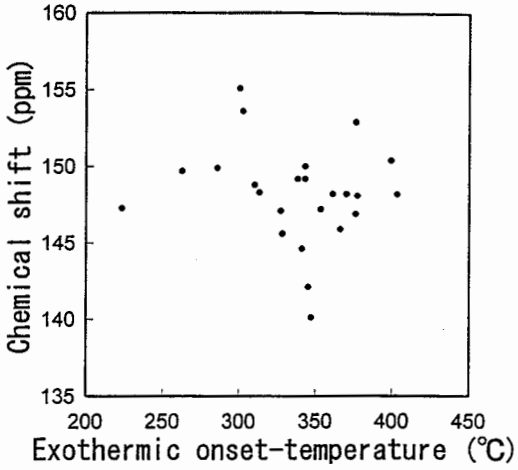


Fig. 1　Correlation of chemical shifts of C-NO_2 and exothermic onset-temperature
発熱開始温度とニトロ基の結合した炭素原子のケミカルシフト

Table 7　Conditions of GC-MS measurement
GC-MS測定条件

[Pyrolyzer]	
Furnace temp.	: 350°C, 450°C, 550°C, 800°C
[GC]	
Carrier gas	: Helium
Column	: Frontier Labo　PY-1
Column temp.	: 70°C　220°C
Heating rate	: 20deg/min
[MS]	
Ion mode	: EI+

2.4　GC-MSによる熱分解パターンと発熱開始温度との関連性

2.4.1　実験方法

ニトロベンゼン誘導体の熱分解時の分解パターンを調べるために，GC-MS(ガスクロマトグラフィー質量分析計）にパイロライザー（熱分解装置）を接続して，350°C～800°Cの範囲で熱分解を行わせてその生成物を分析した。測定条件はTable 7のとおりである。

2.4.2　実験結果

実験結果の一例として，*o*-ニトロフェニル酢酸の350°Cにおける熱分解の生成物のGC-MSの測定結果をFig. 2に示す。この図から，カルボン酸は完全に二酸化炭素として脱離しており，ほとんどがニトロトルエンに分解し，またわずかながら環化した生成物ができていることがわかる。生成物の同定は，GC-MS装置に内蔵されている検索ソフトを用いて行った。生成物の構造や生成量の変化をたどることで，分解初期の反応

経路を大まかながらつかむことができた。たとえば，官能基としてCH_3あるいはCH_2COOHを持つ化合物では，どちらもオルト体が比較的低い温度（～350°C）でニトロ基と環化反応を起こすが，メタおよびパラ体はこの温度では変化せず，より高温でニトロ基の脱離を起こすことがわかった。

脱離しやすいCOOHを官能基として持つ化合物では，オルト，メタおよびパラ体の間で分解過程に違いが見られず，いずれも比較的低い温度（～400°C）でCO_2が脱離する。これに対して，CHOあるいは$COCH_3$を持つ化合物では，メタおよびパラ体はNO_2の脱離が優先するのに対して，オルト体では比較的低い温度でのニトロ基との反応が確認できた。

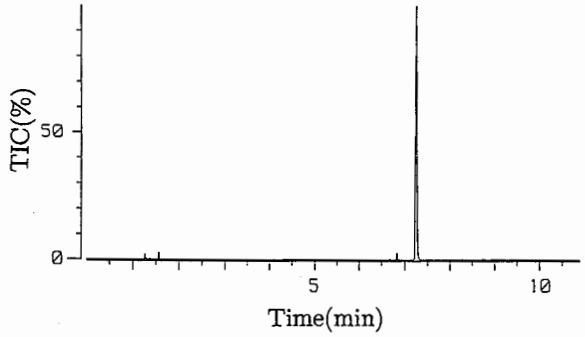


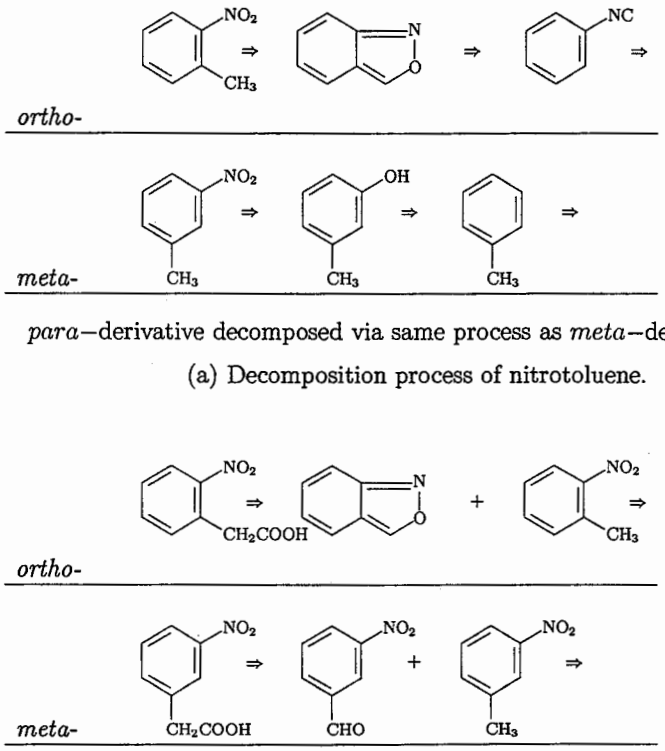
Fig. 2 TIC chart (GC-MS) of products from thermal decomposition (350°C) of nitrophenylacetic acid.
ニトロフェニル酢酸の熱分解生成物

さらに，官能基としてNH_2を持つ化合物については，オルト体に特徴的な環化した化合物の生成が確認できた。Fig. 3，4および5にそれぞれの化合物の推定される分解過程のスキームを示す。

2.4.3 考察

ベンゼン環に飽和炭素原子で結合する官能基（CH_3あるいはCH_2COOH）を持つ化合物についてまず考えると，両者はともにオルト体の発熱開始温度がそのメタおよびパラ体に比べ20～30°C低く，またメタおよびパラ体の間にはほとんど違いがない。これはFig. 3で示した熱分解パターンがオルト体のみ特異な環化反応を起こしている状況とよく相関している。

この環化反応は，オルト位置の炭素原子をニトロ基の酸素原子が攻撃して生じたものと考えられ，オルト位置の炭素原子に正電荷を残して脱離しうる原子団（例えば-COOHや-H）を持っていれば容易に起こりうる反応と考えられる。この二つ以外のアルキル基が



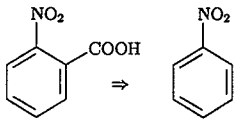
para–derivative decomposed via same process as *meta*–derivative.

(a) Decomposition process of nitrotoluene.

para–derivative decomposed via same process as *meta*–derivative.

(b) Decomposition process of nitrophenylacetic acid.

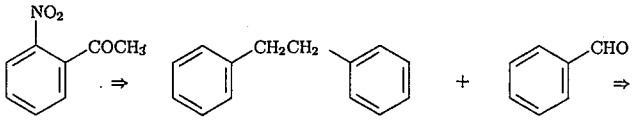
Fig. 3 Probable process of decomposition of alkylnitrobenzenes.
アルキルニトロベンゼンの推定熱分解プロセス



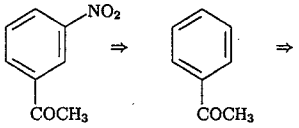
ortho-

meta— and *para*— derivative decomposed via same process as *ortho*—derivative.

(a) Decomposition process of nitrobenzoic acid.



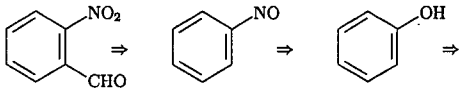
ortho-



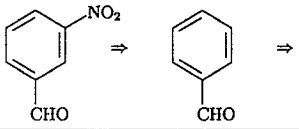
meta-

para—derivative decomposed via same process as *meta*—derivative.

(b) Decomposition process of nitroacetophenone.



ortho-



meta-

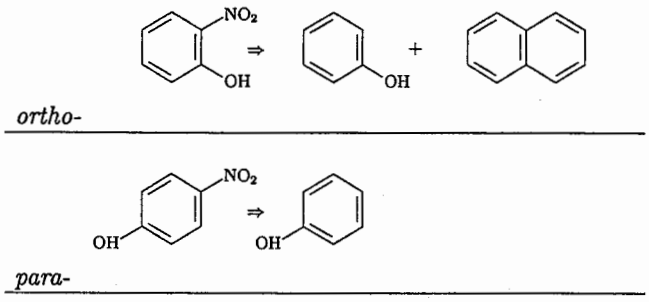
para—derivative decomposed via same process as *meta*—derivative.

(c) Decomposition of nitrobenzaldehyde.

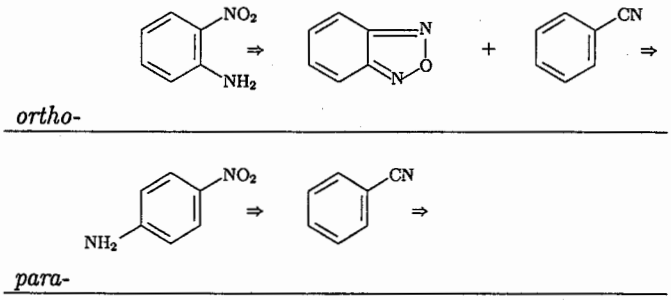
Fig. 4　Probable process of decomposition of carbonylnitrobenzenes.
カルボニルニトロベンゼンの推定熱分解プロセス

オルト位置にあるニトロベンゼン誘導体でも，オルト位置の炭素原子が正電荷を持って脱離しうる原子団を持っていさえすれば同じ環化反応が起きることが推定できる。さらに多くの場合について，アルキル基をもつ化合物の発熱開始温度と熱分解パターンを測定してこの推測が確かめられれば，熱分解危険性予測の因子としてこれを利用できると考えられる。

次に，ベンゼン環と不飽和炭素原子で結合する官能基を持つ化合物については，発熱開始温度は，$COCH_3$を持つ化合物では，オルト，メタおよびパラ体の間で違いが見られず，COOHおよびCHOを持つ化合物ではオルト体とメタおよびパラ体の熱分解温度にかなり大きな差があった。Fig. 4に示した熱分解生成物の測定結果によれば，COOHを持つ化合物ではオルト，メタおよびパラ体の熱分解パターンが同じであり，CHOおよび$COCH_3$を持つ化合物では，メタおよびパラ体とオルト体とで違いが見られた。つまりCHOを持つ化合物以外は熱分解パターンと発熱開始温度との間に単純な相関が見られない。このうち，COOHを持つ化合物の分解パターンについては違いが見られなかった（COOHが脱離したニトロベンゼンのみが生成物として検出された）が，これは今回の熱分解炉の最低温度が350°Cであり，COOHの脱離には温度が高すぎたためではないかと考えられる。より低い温度での分解



(a) Decomposition process of nitrophenol.



(b) Decomposition process of nitroaniline.

Fig. 5 Probable process of decomposition of nitroaniline and nitrophenol.
ニトロアニリン，ニトロフェノールの推定熱分解プロセス

生成物を測定し，そこでオルト位置と他の位置とで分解パターン(CO_2脱離するまでの中間体の構造)にオルト位置特異の分解様式が見られるかどうか確かめる必要がある。

また，炭素原子以外の原子でベンゼン環に結合する官能基を持つ化合物（ニトロフェノールとニトロアニリン)については，両者とも発熱開始温度は300°C台であるにもかかわらず，Fig. 5に示すように，熱分解生成物の分析では500°Cを越えるまで分解の形跡が見られなかった。これは，DSCの測定では活性水素が反応容器のアルミニウムと反応し，その反応熱が検出されていたためではないかと考えられる。500°C以上の高温下での分解パターンではオルト位置に特異な反応の存在が確認されているので，金メッキした容器で測定した熱分解温度と比較することが必要である。

3．結　論

化学物質の発熱的分解に起因する爆発・火災事故の発生を防止するための一助として，化学構造からその熱的な危険性を予測する手法の開発を試みている。

化学構造が似ている(分子中の官能基の種類が同じ)ものでも官能基の位置関係により発熱開始温度，発熱量といった熱分解挙動が大きく異なる場合がある。このような構造による違いの原因を究明し，また化学構造から熱分解挙動を予測するための指標を得るために，いくつかのニトロベンゼン誘導体について分解前の官能基間の相互作用の状況をNMRおよびIRスペクトルにより，また分解時の相互作用の状況をGC-MSによる生成物の測定によりそれぞれ明らかにし，それらと発熱開始温度との関係を考察した。

得られた結果は次の通りである。

1)NMRおよびIRの測定結果では，ある特定の結合に着目して発熱開始温度との関連性をみる試みは成功しなかった。この理由としては，初期の熱分解が生じる部位がそれぞれの化合物について必ずしも同じではないということが推測される。したがって，熱分解初期の分解部位を官能基のパターン別に（たとえばカルボニルならCO_2がまず脱離するなどを）明らかにすることが重要であるとわかった。

2）GC-MSによる発熱分解初期の生成物の分析からは，たとえばベンゼン環に飽和炭素原子で結合する官能基(CH_3やCH_2COOH)を持つ化合物の場合には，オルト体の発熱開始温度がメタおよびパラ体に比べ20～30°C低く，またメタ体とパラ体との間にはほとんど違いがない。このことは，これらの物質の熱分解反応において，オルト体のみ特異な環化反応

を起こしている状況とよく相関していることなどがわかった。

今後，より多くの化合物について同様の実験を行なって，データを蓄積すれば，熱分解危険性を予測するための指標となりうると考えられる。

参考文献

1) 藤本康弘，ニトロベンゼン誘導体の官能基とその熱分解挙動，第27回安全工学研究発表会講演予稿集，67(1994).

2) 藤本康弘，化学構造からの熱危険性データの予測－ベンゼン単環誘導体－，産業安全研究所研究報告，RIIS-RR-90，59～74(1990).

3) 藤本康弘，ファジィ推論によるベンゼン誘導体の発熱開始温度の予測，産業安全研究所研究報告，RIIS-RR-92，123～133(1993).

4) 森崎繁・安藤隆之，反応性物質のDSCデータ集，産業安全研究所安全資料，RIIS-SD-87，No.1(1987).

(平成5年5月30日受理)