

Research Report of the Research Institute of
Industrial Safety, RIIS-RR-86, 1986.
UDC 541.12

反応性物質の化学構造と熱安定性の関係 (第1報)
—異性体による熱分解特性の変化 (その1)*—

安藤隆之**, 森崎 繁**

Study on the Relationship between Chemical Structure and
Thermal Stability of Reactive Chemicals (1st Report)
—Isomeric Effect on Decomposition Characteristics (Part 1)—

by Takayuki ANDO** and Shigeru MORISAKI**

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 this paper, initial decomposition temperatures and decomposition energies of the three respective isomers of fourteen nitrobenzene derivatives were measured to clarify the isomeric effect on the decomposition of the isomers by thermal analysis. In the course of the studies of the decomposition mechanism for the isomers, the nitrophenylacetic acid showed a distinctive decomposition feature, and these three isomers were investigated by such methods as the pressure TG, evolved gas analysis with autoclave-MS, and the adiabatic calorimetry (ARC : Accelerating Rate Calorimeter).

The results are summarized as follows ;

- (1) Except for the tendency of o-isomers to show the lowest initial decomposition temperatures and decomposition energies, there may be no systematic variation in the decomposition characteristics for the respective three isomers of the substances investigated here.
- (2) Nitrobenzaldehyde, nitrobenzhydrazide, and nitrophenylacetic acid show two or more distinct exothermic peaks in the DSC curves, suggesting that they decompose in multistage reactions.
- (3) While ortho and para isomers of nitrophenylacetic acid show three distinct exothermic peaks, meta isomer shows a single peak in the DSC curves. But, as the gaseous species evolved at the first stage is mostly carbon dioxide for the three isomers, at least the initial step of the

* この研究の一部は、第16回安全工学シンポジウム(1986, 東京)及び工業火薬協会秋季大会(1986, 小倉)において発表された。

** 化学研究部 Chemical Safety Research Division

decompositions seems to be due to the same reaction mechanism, and the difference in DSC curves seems to result from the different reactivity of decomposition reactions following the initial step.

Keywords ; Thermal decomposition, Aromatic nitro compound, Isomer, Substitution effect
Differential Scanning Calorimetry

1. 緒言

近年、化学工業において医薬品中間体、農薬等の付加価値の高いいわゆるファインケミカルズの製造への関心が高まっており、今後一層多岐にわたって発展して行くものと思われる。このファインケミカルズインダストリーにおいては、長年の経験から条件設定が標準化されている石油化学工業とは異なり、対象となるプロセスごとに反応条件等を製造者自ら決定する必要性に迫られることが多く、また、取扱う反応性物質の危険性に関する情報が十分に把握されないまま製造に踏み切る場合も少なくない。ここ数年、ファインケミカルズの反応や蒸留工程において、しばしば発生している大きな爆発、火災の災害もこのような危険性に関する情報の不足から引き起こされたものが多いと考えられる。

当研究は、反応性物質の熱分解特性と化学構造との関係を明らかにし、熱危険性が未知の反応性物質についても、危険性の評価を可能とすることを目的とするものであり、その方針としては、

- (1) 多数の反応性物質をそれらが持っている官能基別に分類して各々の熱分解特性を測定し、熱分解に与える官能基の影響を評価する
- (2) 特定の官能基を含む反応性物質について、その官能基の結合している位置別に分類して各々の熱分解特性を測定し、熱分解に与える異性体の影響を評価する

ことが考えられる。

これまでに、熱分解特性と化学構造との関係について研究された例は非常に少ないが、(1)の方針による報告としては、発熱開始温度への影響に重点をおいて議論したもの¹⁾、分解熱への影響に重点をおいて議論したもの²⁾³⁾がある。一方、(2)の方針に関しては、ニトロアニリン³⁾、ニトロ塩化ベンゾイル¹⁾、クロロアニリン²⁾、ジニトロ安息香酸³⁾、ニトロトルエン⁴⁾、ジニトロトルエン⁴⁾、ニトロベンズアルデヒド⁵⁾について、個々の化合物で異性体によって熱分解特性が変化すること

が報告されているものの、複数の化合物に共通する傾向の検討はされていない。

本報では、(2)に関して、いくつかの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、次いで、その中で特徴的な熱分解挙動を示すニトロフェニル酢酸異性体の熱分解機構を検討した結果を報告する。

2. 一置換ニトロベンゼン異性体の熱分解特性

2.1 実験方法

反応性物質としては、Table 1 に示す 14 種類の一置換ニトロベンゼンのオルト (*o*-)、メタ (*m*-)、及びパラ (*p*-) 各異性体を対象とした。試料は、東京化成工業(株)製の特級ないしは一級試薬を用いた。

熱分解用の装置には、デュポン社製 910 型加圧 DSC 装置 (示差走査熱量計) を用いた。試料容器は、内径 5 mm、深さ 1.5 mm の蓋付アルミニウム製で、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°C/min とした。

測定は、アルゴンによる加圧下(ゲージ圧 34 kg/cm²)で行った。これは、芳香族ニトロ化合物は、加熱すると昇華又は蒸発し易いものが多いため、昇温の過程で試料の大半が失われて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、容器内をアルゴンによって所定の圧力に加圧したのち排気して、大気圧に戻す操作を 3~4 回繰り返して装置内部の残留空気を置換した。

分解熱等の熱量の値は、ヒューレットパッカード社製 HP 85 型パーソナルコンピュータによってオンラインで収集したデータを数値積分して求めた。

2.2 実験結果と考察

Table 1 は、測定した 14 種類の化合物の *o*-、*m*-および *p*-各異性体について、分解開始温度及び分解熱をまとめたものである。Fig. 1 は、各化合物の分解開始温度を 3 種の異性体について示したものであり、Fig. 2 は、

Table 1 Initial decomposition temperatures and decomposition energies by pressure DSC
加圧 DSC による発熱開始温度と分解熱

No.	Substance	Isomer	Initial Temperature of decomposition (°C)	Decomposition energy (kcal/mol)
1	Nitroacetanilide	o-	323	71
		m-	324	88
		p-	303	93
2	Nitroacetophenone	o-	288	82
		m-	283	73
		p-	258	77
3	Nitroaniline	o-	298	67
		m-	315	84
		p-	308	83
4	Nitroanisole	o-	328	55
		m-	343	58
		p-	347	59
5	Nitrobenzaldehyde	o-	216	76
		m-	243	90
		p-	255	101
6	Nitrobenzamide	o-	330	62
		m-	346	75
		p-	349	77
7	Nitrobenzhydrazide	o-	185	143
		m-	199	103
		p-	224	87
8	Nitrobenzoic Acid	o-	263	65
		m-	331	69
		p-	338	68
9	Nitrobenzoic Acid Methyl Ester	o-	344	66
		m-	369	61
		p-	364	72
10	Nitrobenzyl Alcohol	o-	246	76
		m-	287	78
		p-	229	70
11	Nitrocinnamic Acid	o-	256	143
		m-	268	99
		p-	301	121
12	Nitrophenol	o-	275	30
		m-	297	68
		p-	268	56
13	Nitrophenylacetic Acid	o-	218	42
		m-	232	86
		p-	244	63
14	Nitrotoluene	o-	317	44
		m-	332	36
		p-	332	54

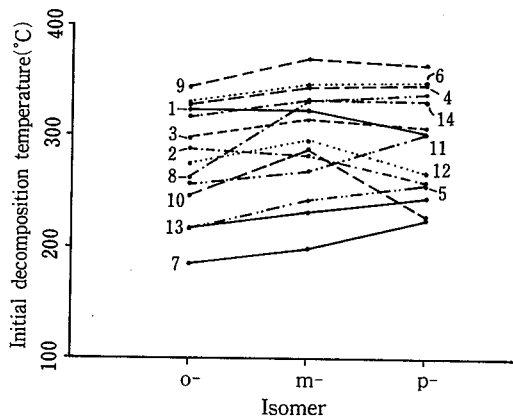


Fig. 1 Comparison of initial decomposition temperatures of isomers for the mono-substituted nitrobenzenes.

The numbers in the figure correspond to those in Table I.

一置換ニトロベンゼンの分解開始温度の異性体による変化

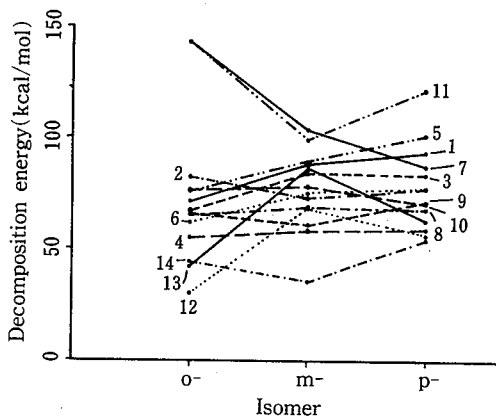


Fig. 2 Comparison of decomposition energies of isomers for the mono-substituted nitrobenzenes.

The numbers in the figure correspond to those in Table I.

一置換ニトロベンゼンの分解熱の異性体による変化

各化合物の分解熱を同様に示したものである。

各異性体による熱分解特性の変化の程度は化合物により異なっており、分解開始温度の変化の幅が最も大きいのはニトロ安息香酸で75°Cの違いがあるが、ニトロトルエンでは12°Cと小さい。また、分解熱の変化の幅が最も大きいのはニトロベンズヒドラジドで56 kcal/molの違いがあるが、ニトロアニソール及びニトロ安息香酸では4 kcal/molであり、ほとんど差が認められ

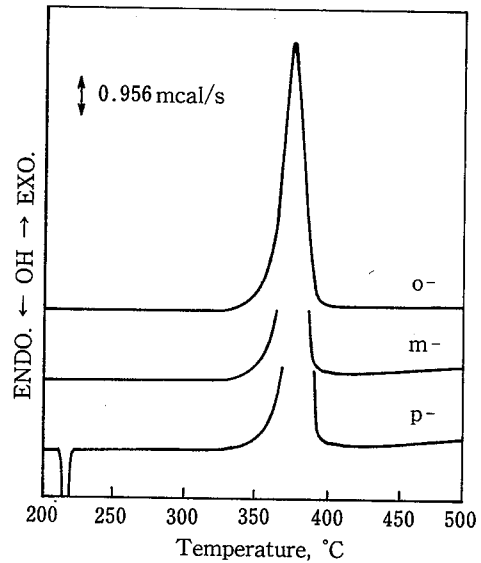


Fig. 3 Pressure DSC curves of nitroacetanilide isomers.
ニトロアセトアニリド異性体の加圧 DSC 曲線

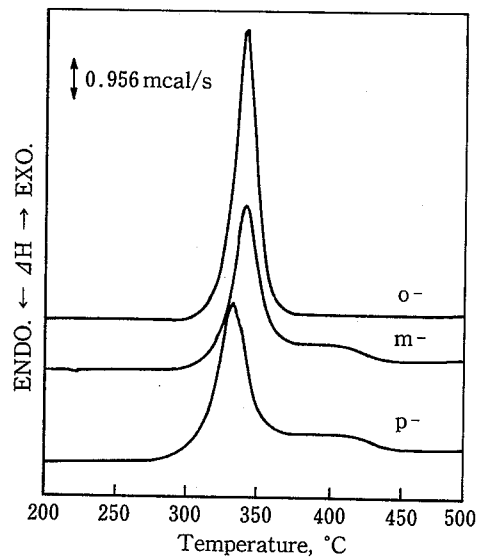


Fig. 4 Pressure DSC curves of nitroacetophenone isomers.
ニトロアセトフェノン異性体の加圧 DSC 曲線

ない。

各化合物を個別にみると、ニトロ安息香酸では、*o*-異性体のみが他の *m*-及び *p*-異性体と比較して極端に低い分解開始温度を示している。その理由としては、*o*-異性体ではニトロ基とカルボキシル基が近接して存在しているため、両者の立体的な効果 (オルト効果) によって他の異性体と異なった挙動を示しているものと考えられる。

ニトロフェノールでは、*o*-異性体の分解熱が、他の異性体と比較して半分程度の値となっている。これは、*o*-異性体では水酸基とニトロ基間の水素結合の形成が分子内で起こっているため、分子間で会合体を形成する他の異性体とは分解の過程が異なっていることによるものと推定される。

分解熱の異性体による変化の幅がいずれも大きな値を示すニトロベンズヒドラジドとニトロフェニル酢酸は、後述するように複数の段階を経て熱分解することから、ニトロ基のみでなく他方の置換基自体の開裂も関与しているものと考えられる。ニトロ柱皮酸についても反応性の高い二重結合を他方の置換基に含んでおり、その反応性がニトロ基との相対的な位置関係によ

って変化するため異性体による分解熱の変化の幅が大きくなっているものと考えられる。

次に、3種の異性体相互を比較すると、分解開始温度については、すべての化合物に共通した傾向は認められないものの、14種類中の10種類の化合物で*o*-異性体が最も低い値となっている。これは、先に述べたオルト効果により*o*-異性体が他の異性体と比較して不安定化され、熱分解を起こしやすくなるものが多いためであると考えられる。

一方、分解熱については、最も小さな値を示すのが*o*-異性体である化合物が8種類、*m*-異性体である化合物が4種類、*p*-異性体である化合物が2種類となっており、*o*-異性体の分解熱が他の異性体より小さな値

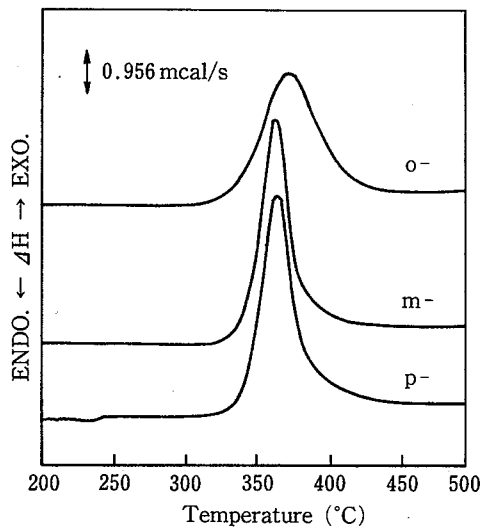


Fig. 5 Pressure DSC curves of nitroaniline isomers.
ニトロアニリン異性体の加圧 DSC 曲線

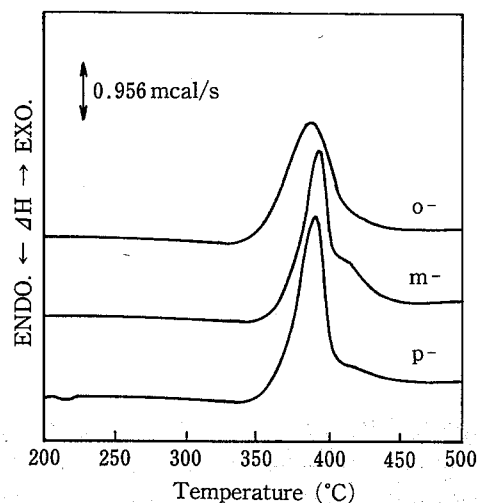


Fig. 6 Pressure DSC curves of nitroanisole isomers.
ニトロアニソール異性体の加圧 DSC 曲線

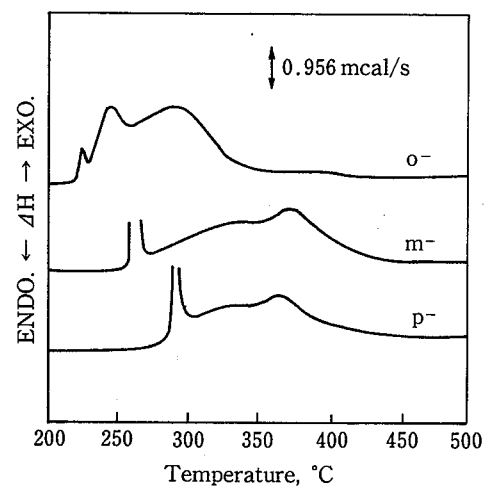


Fig. 7 Pressure DSC curves of nitrobenzaldehyde isomers.
ニトロベンズアルデヒド異性体の加圧 DSC 曲線

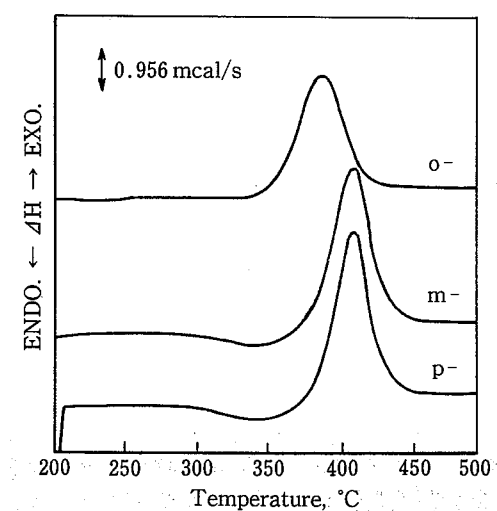


Fig. 8 Pressure DSC curves of nitrobenzamide isomers.
ニトロベンズアミド異性体の加圧 DSC 曲線

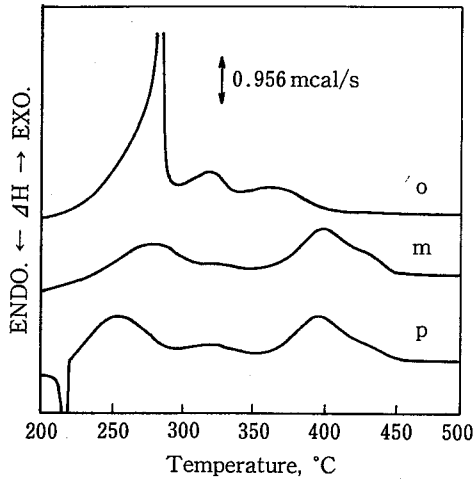


Fig.9 Pressure DSC curves of nitrobenzhydrazide isomers.

ニトロベンズヒドラジド異性体の加圧 DSC 曲線

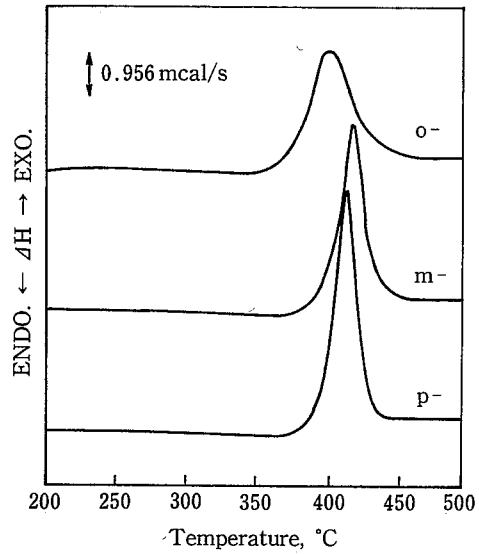


Fig.11 Pressure DSC curves of nitrobenzoic acid methyl ester isomers.

ニトロ安息香酸メチルエステル異性体の加圧 DSC 曲線

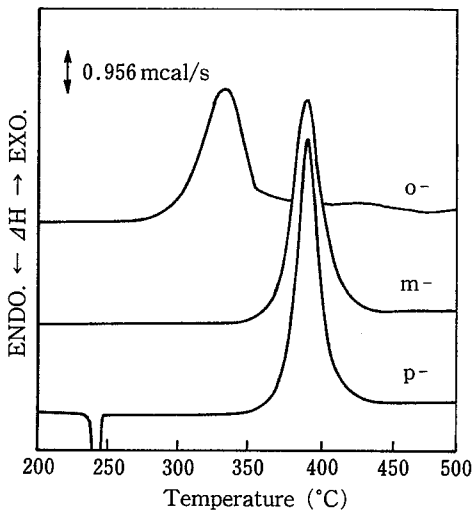


Fig.10 Pressure DSC curves of nitrobenzoic acid isomers.

ニトロ安息香酸異性体の加圧 DSC 曲線

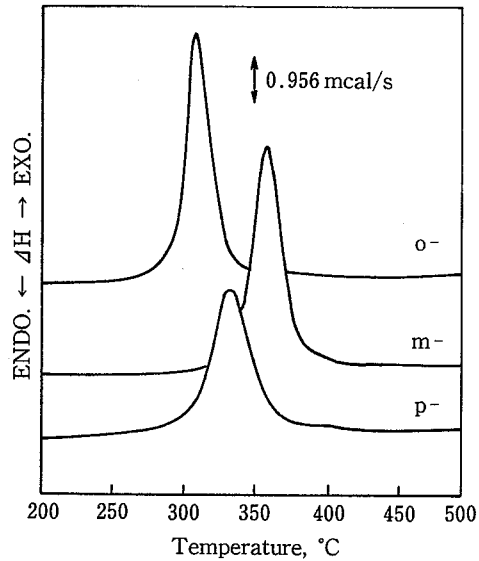


Fig.12 Pressure DSC curves of nitrobenzyl alcohol isomers.

ニトロベンジルアルコール異性体の加圧 DSC 曲線

となる化合物が多いようにも思われるが、特に卓越した傾向は認められない。

Fig.3 から Fig.16 は、測定した 14 種類の化合物の 3 種類の各異性体の加圧 DSC 曲線を示したものである。

各化合物について異性体による分解開始温度及び分解熱の違いは認められるものの、多くの場合ピークは単一であり、異性体によるパターン相違は認められない。

しかし、以下に示すように化合物によっては異性体により形の異なる複数のピークを示すものがある。

Fig.7 のニトロベンズアルデヒド (NBA) は、いずれの異性体も 3 段のピークを示しているが、m-および

p-異性体は最低温測に鋭いピークを持ち o-異性体とは異なっている。

Fig.9 のニトロベンズヒドラジド (NBH) も、同様に各異性体が 3 段のピークを示すが、o-異性体のみが最低温測に大きなピークを持つ。

Fig.15 のニトロフェニル酢酸 (NPA) は、o-および p-異性体が、低温測と高温測に分離された発熱ピークを示すのに対し、m-異性体では明確でない。

以上のように、上記3種の化合物では、各異性体によって異なった複数の段階を経て熱分解が起こると考えられるが、NBA及びNBHでは、*o*-異性体のみが他の*m*-及び*p*-異性体と異なった熱分解曲線のパターンを示すのに対し、NPAは*m*-異性体のみが他の異性体と異なっている。

o-異性体が、先に述べたオルト効果あるいは分子内会合等のニトロ基と他方の置換基が隣接して存在しているために生ずる効果によって、他の*m*-及び*p*-異性体と異なった挙動を示すことは予期されることである

が、上記のNPAのように*m*-異性体のみが他の異性体と異なっているのは、興味ある現象と考えられた。そこで、NPAの熱分解について、その機構の検討を試みることにした。

3. ニトロフェニル酢酸異性体の熱分解機構

3.1 実験方法

実験は、加圧TG(熱重量測定)による重量減少率の測定、及び加圧分解炉-MS(質量分析計)による熱分解生成ガスの分析を行なった。さらに、暴走反応測定装置(ARC)による断熱条件下での熱分解生成ガス圧力と自己発熱速度の測定を行なった。

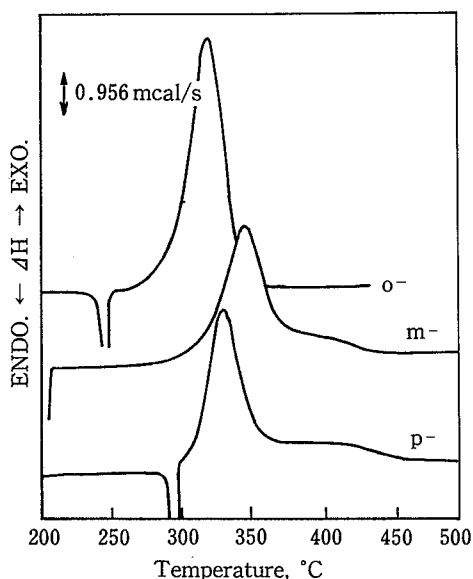


Fig. 13 Pressure DSC curves of nitrocinnamic acid isomers.
ニトロ桂皮酸異性体の加圧DSC曲線

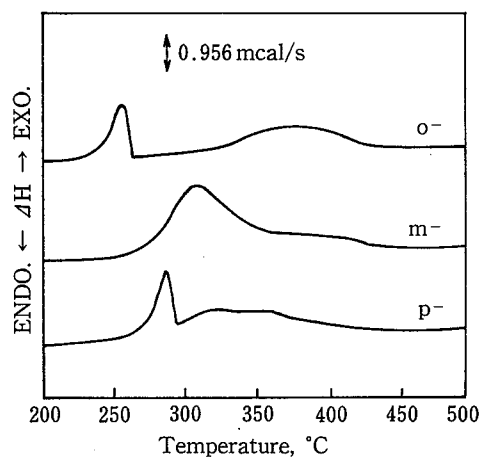


Fig. 15 Pressure DSC curves of nitrophenylacetic acid isomers.
ニトロフェニル酢酸異性体の加圧DSC曲線

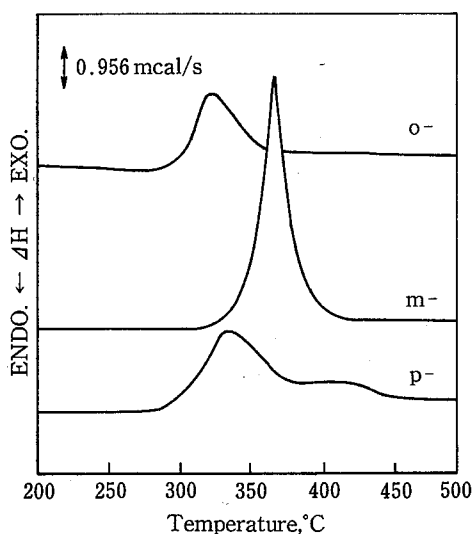


Fig. 14 Pressure DSC curves of nitrophenol isomers.
ニトロフェノール異性体の加圧DSC曲線

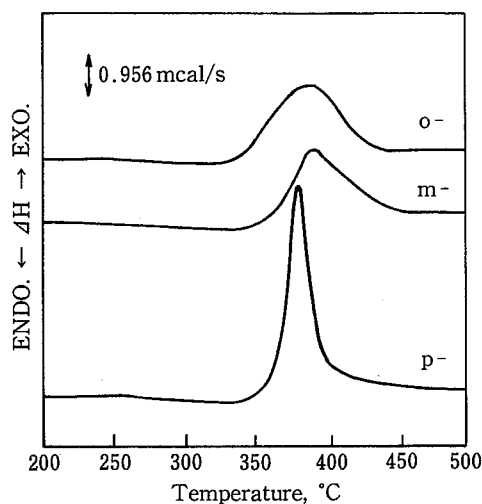


Fig. 16 Pressure DSC curves of nitrotoluene isomers.
ニトロトルエン異性体の加圧DSC曲線

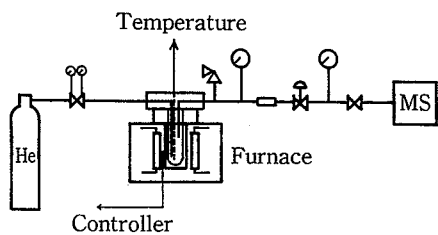


Fig.17 Schematic diagram of autoclave-MS apparatus.
加圧分解炉—MS 装置の概要

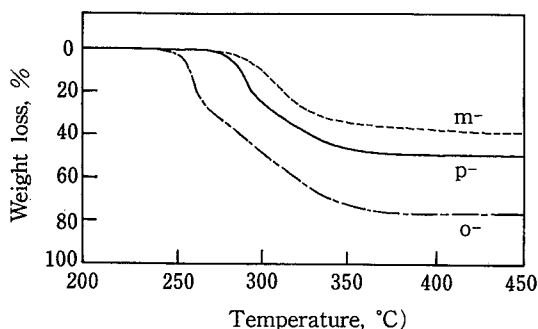


Fig.18 Pressure TG curves of nitrophenylacetic acid isomers.
ニトロフェニル酢酸異性体の加圧 TG 曲線

加圧 TG 測定には理学電機(株)製の装置を用いた。試料容器、昇温速度、加圧圧力は、加圧 DSC の場合と同じとし、加圧雰囲気には、ヘリウムを用いた。試料量は、10 mg 程度とした。

加圧分解炉は、Fig. 17 に示す装置を用いた。オートクレーブは、内径 20 mm、深さ 60 mm、内容積 18.8 ml のステンレス製容器である。熱分解生成ガスの分析は、オートクレーブの外側にとり付けた電気炉により 10°C/min の昇温速度で試料を加熱し、生成したガスを四重極型 MS に導入することにより行なった。加圧雰囲気には、ヘリウムを用いた。試料量は、500 mg 程度とした。

ARC による測定は、CSI (コロンビア・サイエンティフィック社) 製の装置を用いて行なった。試料容器は Hastelloy C の材質のものを用い、試料量は 1 g 程度とした。雰囲気ガスはアルゴンとした。ARC では、試料容器が密閉されており、試料が昇華、蒸発により失われることがないため加圧は行なわなかった。制御条件は、初期設定温度を 50°C、待ち時間を 10 分、自己発熱検出感度を 0.02°C/min とし、また、自己発熱が検出されないときの段階的な昇温速度を 5°C とした。

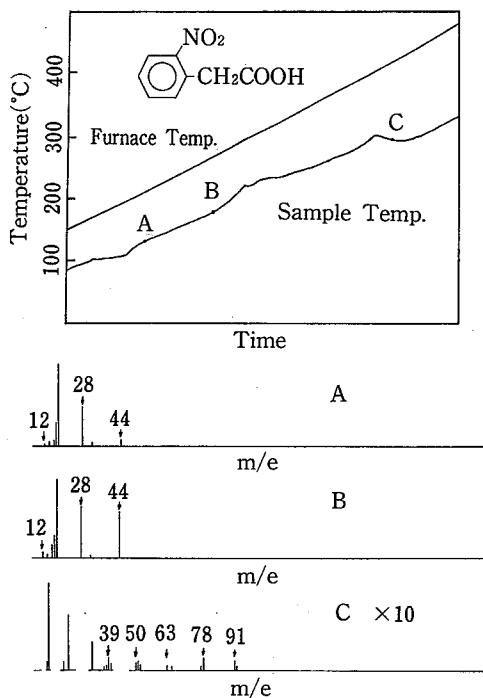


Fig.19 Temperature rise of the sample and the mass spectrum of evolved gases for the decomposition of *o*-nitrophenylacetic acid by autoclave-MS.
o-ニトロフェニル酢酸の加圧分解炉—MS による熱分解時の温度変化と分解生成ガスの質量スペクトル

3.2 実験結果と考察

Fig. 18 は、加圧 TG 測定の結果を示したものである。*o*-異性体の TG 曲線は、約 260°C を境として 2 段に分離され、加圧 DSC での発熱ピークと対応している。*p*-異性体の TG 曲線も約 300°C を境として分離され、加圧 DSC の一段目と二段目の発熱ピークに対応している。一方、*m*-異性体では TG 曲線は一段であり、これも加圧 DSC の結果と対応している。

全体としての重量減少率は、*o*-、*m*-、*p*-各異性体についてそれぞれ 76%、39%、50% である。*o*-異性体の重量減少率は、NPA から 2 つの置換基がともに脱離してベンゼン分子が残る場合の重量減少率 56.9% より大きくなっており、分解がベンゼン環の開裂にまで及んでいるように見える。しかしながら、ベンゼン環は安定であり、通常は数百度程度の温度で開裂することはない。したがって、上記の *o*-異性体における大きな重量減少は、熱分解によって芳香族化合物ではあるが揮発性の高い物質が生成し、それが昇華、蒸発してしまったためである可能性が強いと思われる。

o-及び *p*-異性体における一段目の重量減少率は一段

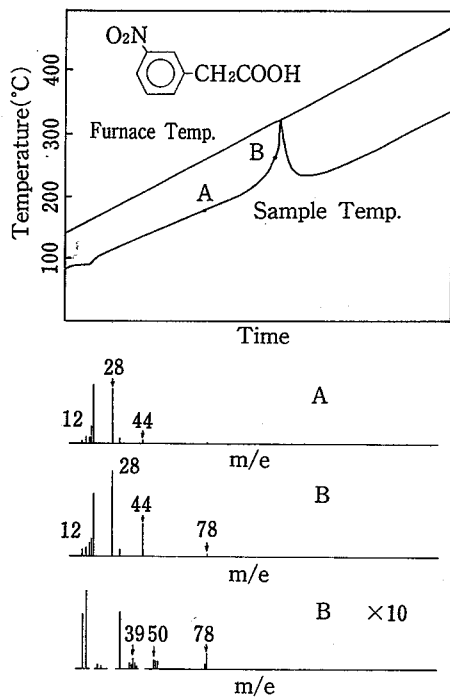


Fig.20 Temperature rise of the sample and the mass spectrum of evolved gases for the decomposition of *m*-nitrophenylacetic acid by autoclave-MS.
m-ニトロフェニル酢酸の加圧分解炉—MSによる熱分解時の温度変化と分解生成ガスの質量スペクトル

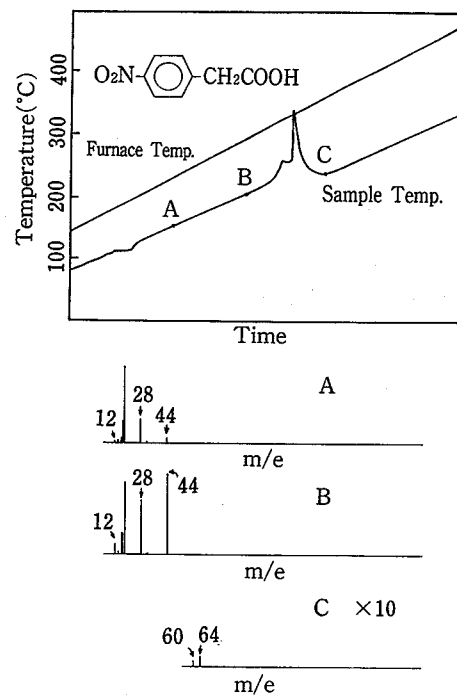


Fig.21 Temperature rise of the sample and the mass spectrum of evolved gases for the decomposition of *p*-nitrophenylacetic acid by autoclave-MS.
p-ニトロフェニル酢酸の加圧分解炉—MSによる熱分解時の温度変化と分解生成ガスの質量スペクトル

目と二段目の境が明確でないため正確な値は不明であるが、およそ24~26%となっており、NPAからCO₂が解離した場合の重量減少率24.3%,ないしはNO₂が解離した場合の重量減少率25.4%に近い値となっている。

そこで、加圧分解炉—MSによる熱分解生成ガスの分析は、分解の初期段階において、どのような化学種が解離するのかという点に重きをおいて行なうこととした。

Fig.19からFig.21は、加圧分解炉の昇温曲線と、その過程での分解生成ガスの質量スペクトルを示したものである。なお、本研究で使用した装置では、オートクレーブの外壁に取りつけた熱電対により昇温速度を制御し、試料の中心に挿入した熱電対により試料温度の測定を行なっているため、各図には、炉の温度と試料温度の両者を示してある。

Fig.19の*o*-異性体では、融解直後(A点)から質量数44のピーク強度が増大しはじめ、温度上昇に伴いさらにその強度が増している(B点)。同時にCO₂⁺のフラグメントイオンである質量数12, 16及び28のピー

ク強度も増大しており、質量数44のピークは脱炭酸反応によって生成したCO₂によるものであることを示している。

なお、NO₂が生成した場合に出現すべき質量数30及び質量数46のピークは、観測されてはいるが非常に弱い。また、大量に生成しているCO₂及びそのフラグメントイオンの同位体もこれらの質量数にピークを持ち、観測されているピークは、これらも含んだものとなっている。したがって、NO₂は、生成していないか、生成していても極めて僅かな量であると思われる。

これは、Fig.20, Fig.21の*m*-及び*p*-異性体においても同様であり、3種の異性体のいずれについても、分解の初期段階(図中A, B两点)において主として生成するのはCO₂である。

Fig.19の*o*-異性体では、さらに昇温を続け2段目の発熱ピークに至ると、質量数92のC₇H₈⁺とそのフラグメントイオン及び質量数78のC₆H₆⁺とそのフラグメントイオンが観測され、トルエン及びベンゼンの生成が認められる(C点)。また、Fig.21の*p*-異性体でも、2段目の発熱ピークに至ると、帰属は不明であるが質

量数 60 及び 64 のピークが認められる (C 点)。なお, Fig. 19 及び Fig. 21 の C 点での質量スペクトルは, ピーク高さが微少なため測定感度を A, B 両点での場合の 10 倍にして記録したものを示してある。一方, Fig. 20 の *m*-異性体では, B 点での測定感度を 10 倍にしたスペクトルに示される様に, CO₂ の生成と同時に質量数 78 の C₆H₆⁺ とそのフラグメントイオンが観測され, ベンゼンの生成が認められる。

以上から, *o*-及び *p*-異性体においては, まず CO₂ が分解生成ガスとして解離する反応が起こり, 次いでベンゼン (*o*-異性体の場合はトルエンも) が分解ガスとして観測される反応が起こるため発熱ピークが 2 段になるのに対し, *m*-異性体では, これらが同時に起こっているために発熱ピークが 1 段になっているものと思われる。

Fig. 22 は, ARC による自己発熱速度及び発生圧力に関する測定結果を, 3 種の NPA の異性体について同時に示したものである。

o-異性体は, 約 200°C と約 280°C に自己発熱速度のピークを持つ完全に分離された 2 段階の発熱を示す。圧力は, 一段目の発熱で大きく上昇する。

p-異性体は, 約 220°C でピークを持ち, 自己発熱速度が一旦低下した後, 再び上昇して約 290°C にもピークを持つ 2 段階の発熱を示す。圧力は, 一段目のピークと二段目とでその上昇速度が異なっている。

一方, *m*-異性体では, *p*-異性体と同様に約 210°C から発熱を開始するが, *o*-及び *p*-異性体と異なり, 自己発熱速度は約 300°C で単一のピークをもち, 圧力も一様

な上昇を示している。

上記の自己発熱速度のパターンは, 各異性体のいずれについても加圧 DSC 測定の結果と良く対応している。

また, 加圧分解炉—MS の結果と合わせて考えると, *o*-異性体においては, 初期の CO₂ が分解生成ガスとして解離する反応が, 後続の反応を引き起こすのに十分な反応熱を放出しないため完全に分離された 2 段階の発熱を示すものと思われる。これに対し, *p*-異性体では, 初期の反応によって放出された反応熱により後続の反応が誘起され, 連続した 2 段階の発熱を示すものと思われる。一方, *m*-異性体では, *o*-及び *p*-異性体では分離されている初期の反応と後続の反応が平行して起こるため, 発熱ピークが 1 段になっているものと思われる。

熱分解ガスによる発生圧力は, その上昇過程においては各異性体で異なっているが, 自己発熱速度が最大となる約 300°C 前後の温度では各異性体とも約 55 kg/cm² と同程度の値になっている。

このことは, 熱分解により気体として生成する化学種の量が各異性体で大きな差がないことを示しているものと思われ, 加圧分解炉—MS の結果と合わせて考えると, その化学種の大部分は CO₂ であると考えられる。

なお, 測定終了後, 試料温度が室温まで低下した後には試料容器を取り外して重量減少率を測定したところ, *o*-, *m*-及び *p*-異性体について各々 33, 27 及び 29% であった。これは, CO₂ 以外の揮発性の高い分解生成物で室温においても凝縮しないものの量が, *o*-異性体の場合に最も多いことを示し, 加圧 TG 測定において *o*-異性体の重量減少率が最も大きかったことと対応している。

4. 結 言

14 種類の一置換ニトロベンゼンの熱分解特性をオルト, メタ, パラ各異性体について加圧 DSC により測定するとともに, そのなかで特徴的な熱分解挙動を示したニトロフェニル酢酸の各異性体について加圧 TG, 加圧分解炉—MS による発生ガス分析, 及び断熱測定により熱分解機構の推定を行なった。

その結果は以下の通りである。

- (1) 一置換ニトロベンゼンの分解開始温度及び分解熱の異性体による変化には, オルト異性体が立体効果のために他の異性体より低い値をとる場合が多いものの, すべての化合物に共通した 3 種の異性体間の傾向は認められない。これは, 各異性体

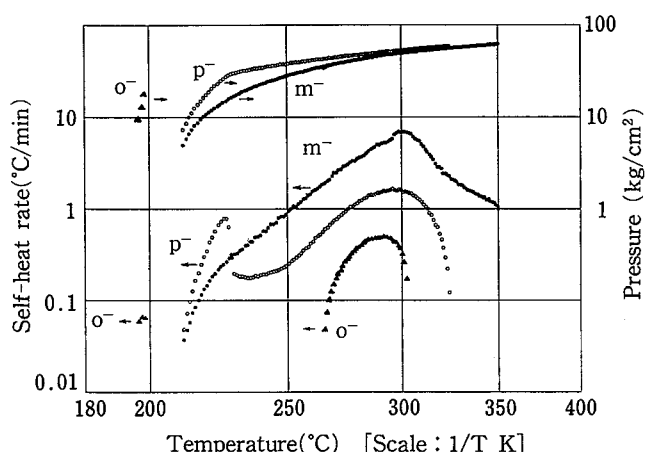


Fig. 22 Self-heat rate and pressure for the decomposition of nitrophenylacetic acid isomers by ARC.
ニトロフェニル酢酸異性体の ARC による熱分解時の自己発熱速度と発生圧力

の熱分解特性がニトロ基と他方の置換基の位置関係のみでなく、ニトロ基と他方の置換基との分子内ないしは分子間での会合、他方の置換基自体の分解等の要因によって影響されるためであると考えられる。

- (2) 測定した14種の一置換ニトロベンゼンのうち多くのものは、単独の発熱ピークを示すが、ニトロベンズアルデヒド、ニトロベンズヒドラジド、及びニトロフェニル酢酸は、異性体によりパターンの異なった複数の熱分解ピークを示し、これらの化合物では、熱分解が複数の段階を経て起こっていることが観測された。
- (3) ニトロフェニル酢酸は、*o*-及び*k*-異性体が2段階の熱分解ピークを示すのに対し、*m*-異性体では1段階のみのピークを持つ。しかしながら、熱分解生成ガスの分析からは、いずれの異性体においても熱分解の初期に解離するのは大部分がCO₂であり、異性体による熱分解ピークのパターンの相違は、後続する分解反応の反応性の相違によって生じたものと考えられる。

(昭和62年2月4日受付)

参考文献

- 1) Th. Grewer, "Chemical structure and exothermic decompositions", 2nd International Symposium on Loss Prevention, 3/105(1977)
- 2) Th. Grewer, E. Duch, "Thermochemistry of Exothermic decomposition reactions", 4th International Symposium on Loss Prevention, Vol.3, A 1(1983)
- 3) 森崎繁, "不安定物質の熱分解危険性に関する研究", 東京大学博士論文(1986)
- 4) 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) モノニトロトルエンおよびジニトロトルエン異性体の熱反応性の比較", 工業火薬協会誌, 38(6), 338(1977)
- 5) O. Klais, Th. Grewer, "Pressure increase in exothermic decomposition reactions, part II", 4th International Symposium on Loss Prevention, Vol.3, C 24(1983)