

## 有機過酸化物の熱分解 (第3報)

## —過酸化エステルの熱分解—

原 泰毅\*, 上田 望\*, 中村英嗣\*, 清水 守\*\*, 陣内孝教\*\*

3種の過酸化エステルの溶剤などで希釈しない状態での分解温度, 分解速度を測定し, 速度パラメーターや半減期を比較検討した。また, 熱分解生成物の分析を行って, 分解機構を考察した。

分解速度はいずれのエステルも3/2次式に従い, 半減期は溶剤で希釈された状態よりも短く, 分解生成物の分析からは, 一結合開裂と二結合協奏開裂による分解が同時に生起しているように思われる。

## 1. 緒言

過酸化物の危険性を半定量的な方法で分類した報告にはNollerら<sup>1)</sup>のものがあるが, 分解速度の測定や分解機構などを検討したものは溶剤中の希薄溶液状態で行われたものが多い<sup>2)</sup>。過酸化物の熱安定性を知るためには, 溶剤などで希釈しない状態での分解温度や分解速度を, 測定することが重要である。

過酸化エステルのラジカル分解はBartlettらによって研究されてきたが, これらの研究を含めて<sup>3)</sup>によってまとめられている。

本研究は過酸化エステル $\text{RCOOOC}(\text{CH}_3)_3$ の中で, Rがn-アルキル基, 枝別れたアルキル基およびフェニル基の3種の過酸化エステルを選び溶剤で希釈しない状態での, 分解温度や分解速度の測定, 分解生成物の分析などを行って熱安定性を検討したものである。

## 2. 実験

## 2.1 試薬

三種の過酸化物はいずれも日本油脂製のものをもそのまま使用した。Table 1に構造式, 純度, 本文中に用いた記号などをまとめた。純度はSilbertらのクロロホルム法<sup>4)</sup>を改良した方法<sup>5)</sup>で行った。

## 2.2 熱分析

理学電機製のマイクロ示差熱天秤を用い, 試料容器はアルミニウム製の密閉型容器のフタにピンホールを開けたものを使用した。試料量5mg, 加熱速度は5K/minで測定した。

平成2年11月26日受理

\*九州工業大学工学部応用化学教室  
〒804 北九州市戸畑区仙水町1-1  
TEL 093-871-1931 内線446

\*\*日本油脂株式会社武豊工場化学薬研究所  
〒470-23 愛知県知多郡武豊町西門82  
TEL 0569-72-1403

Table 1 Purity and symbol of peroxyesters:  
 $\text{RCOOOC}(\text{CH}_3)_3$

Substituent (R-)	Purity	Symbol
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH-	98.4	PBO
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -	99.5	PBL
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	99.0	PBZ

## 2.3 分解速度の測定

内径6mmのガラス管中に試料30mgを入れ, 一定温度に保った湯浴中で所定の時間加熱し, 分解しないで残っている過酸化物を先に述べた定量法によって決定し, 分解率を算出した。

## 2.4 分解生成物の分析

内径6mmのガラス封管中で30mgの試料を, 200℃で3分間加熱した後GC-MS法により分析した。用いた装置は島津製作所製のLKB-9000で, カラムはシリコンSE-30 (3mm×2m), カラム温度は昇温法 (10℃/min)で, 30~200℃の温度範囲で測定した。

## 3. 結果および考察

## 3.1 分解温度および分解速度の比較

3種の過酸化エステルのDTA-TG曲線をFig. 1に示した。DTA曲線の分解開始温度とピーク温度を図中に書き込んだ。両方の温度ともにPBO<PBZ<PBLの順に高くなっている。

次に, 定温過程における分解曲線と速度式に対する適合性を示す直線をFig. 2~Fig. 4に示した。低温領域は反応途中までしか示していないが, 反応が完結することは確かめた。速度式は一般n次式の $n=3/2$ が $dx/dt=k(1-x)^n$ 適当で, 分解率が約90%まで良い直線性を示している。Swainら<sup>6)</sup>は, 誘発分解を含む過酸化物の分解速度式

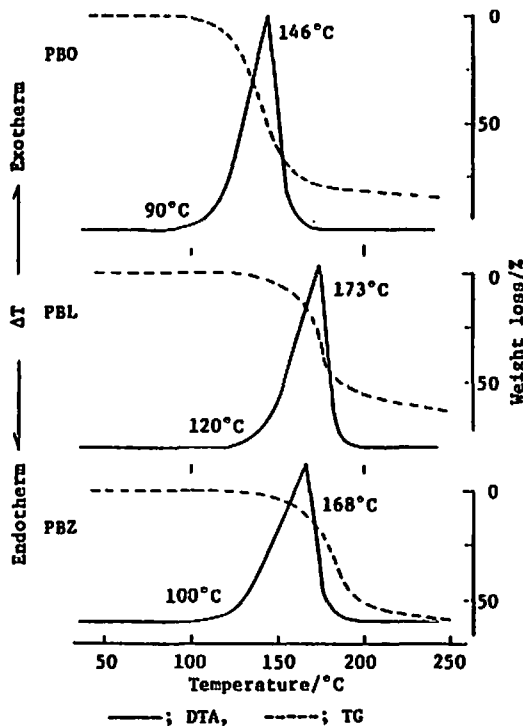


Fig. 1 DTA and TG curves of peroxyesters

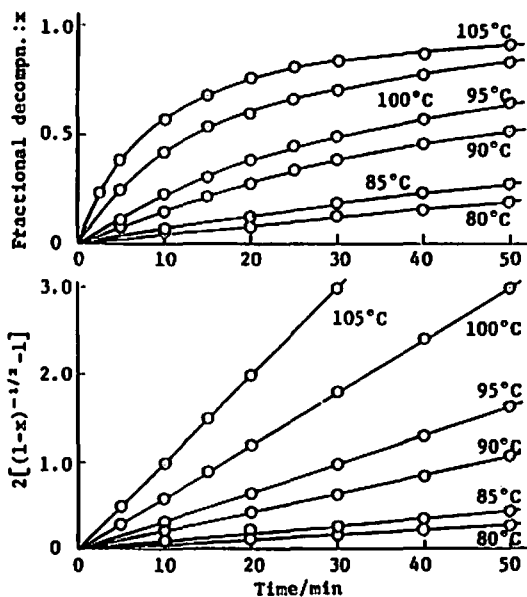


Fig. 2 Isothermal decomposition curves and linear plots for a 3/2-order reaction for PBO

が(1)式となることを示し、

$$-dP/dt = k_1 P + k_2 P^2$$

P: 過酸化物濃度,  $k_1, k_2$ : 速度定数

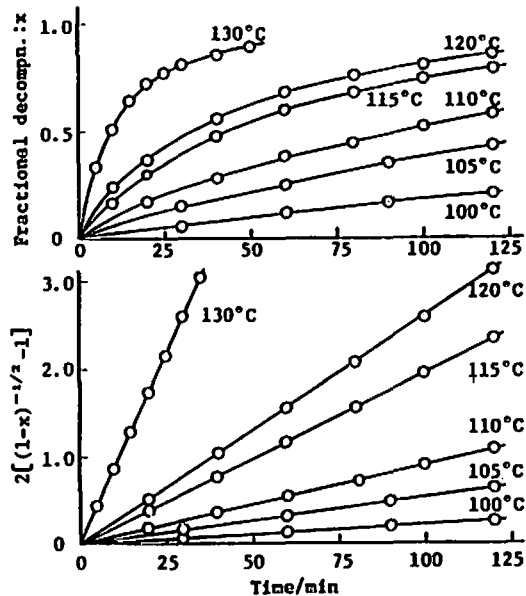


Fig. 3 Isothermal decomposition curves and linear plots for a 3/2-order reaction for PBL

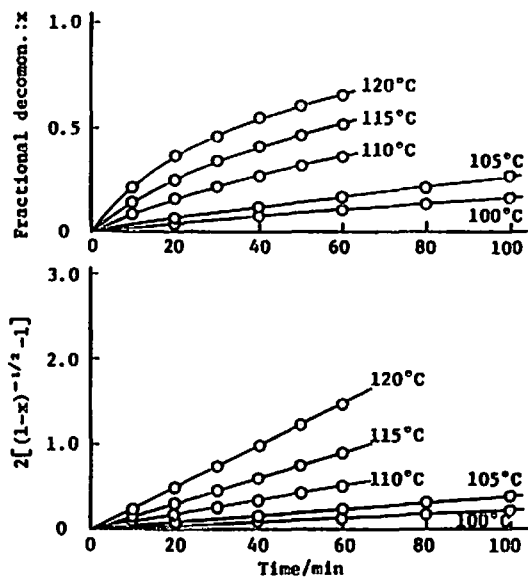
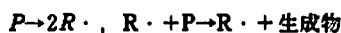


Fig. 4 Isothermal decomposition curves and linear plots for a 3/2-order reaction for PBZ

さらに、NozakiとBartlett<sup>7)</sup>は過酸化ベンゾイルを用いて次のような連鎖反応を仮定すると $n=3/2$ になることを示した。



(1) 彼らが行った実験はすべて溶剤中のものであり、溶剤で希釈しない状態では過酸化物濃度が高いから1分

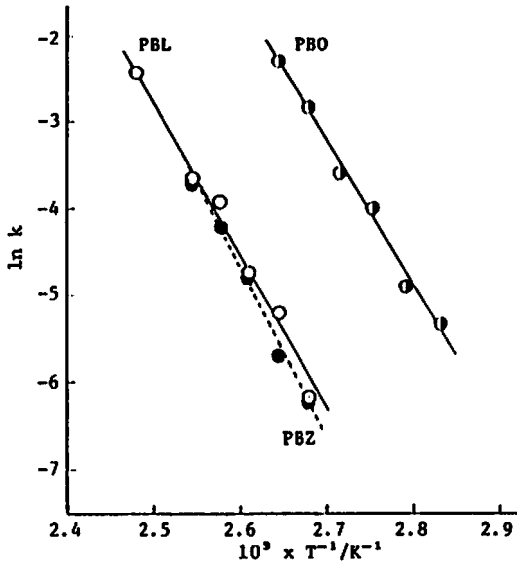
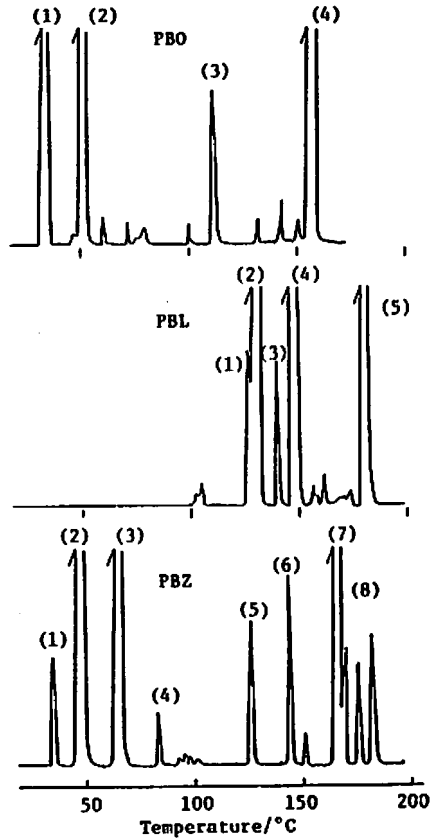


Fig. 5 Arrhenius plots for the decomposition of peroxyesters

子開裂に比べて誘発分解の速度が大きくなることが予想される。その結果第2項に対して第1項が無視できれば一般 3/2 次反応となる。

次に、速度定数を求めて、Arrhenius プロットを行ったのが Fig. 5 である。PBL と PBZ がほぼ同じ温度で分解し、速度定数も類似しているのに対して、PBO は低い温度で同じ速度と成る。しいて順番を付けると熱分解温度とは多少異なり、PBO > PBL > PBZ の順で分解速度が大きく、対応して活性化エネルギーも小さくなっている。Table 2 にこれらのデータをま



(No) and products are the same as those in Table 4

Fig. 6 Gas chromatograms of decomposition products of peroxyesters

Table 2 Kinetic data for the thermal decomposition for peroxyesters

Sample	Rate equation $dx/dt =$	Activation energy (kJ/mol)	Frequency factor $\ln A (A: \text{min}^{-1})$
PBO	$k(1-x)^{3/2}$	138	41.8
PBL	"	150	42.5
PBZ	"	158	44.8

Table 3 Temperature to give various half life(HL)

( ) : literature (in dilute solution)

Sample	Temperature (°C)			$\ln \tau = A/T - B$	
	1 min. HL	1 hr. HL	10 hr. HL	A	B
PBO	124(135)	89( 92)	72( 72.5)	16670	41.99
PBL	151(165)	113(118)	96( 96 )	18070	42.64
PBZ	150(170)	115(125)	98(104 )	19050	44.99

とめた。また、各温度における半減期  $\tau = 2(\sqrt{2} - 1)/k$  より温度と半減期との関係を求め Table 3 にしめた。この式を用いて種々の半減期を与える温度を計算し Table 3 に併記した。

Bartlett らのクロルベンゼン中での半減期の測定では、PBZ が 60°C で  $3 \times 10^5$  min とあり<sup>3)</sup>、本実験での 60°C での値を計算すると  $2 \times 10^5$  となり、今までに測定したヒドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシドや過酸化ベンゾイルの一部と同様に、溶剤中での分解よりも希釈しない状態での半減期が短い。

また、カルボン酸の方のアルキル基は枝別れした方の PBO の分解速度が大きいのは Bartlett らの示した傾向と一致している。即ち、クロルベンゼン中ではあるが、R が  $\text{CH}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$  と変ると、60°C の半減期が 500,000、10,000、300 と短くなる。

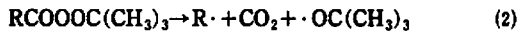
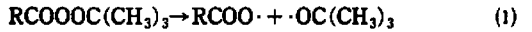
### 3.2 分解生成物

各過酸化物を加熱分解した試料のガスクロマトグラムを Fig. 6 に示し、マススペクトルから予想される化合物を Table 4 に示した。PBO からの主生成物は以下の 5 種類である。第 1 ピークが  $\text{C}_7\text{H}_{14}$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{16}$  の混合物で、おそらくこれらは n-heptane<sup>8)</sup> と trans-2-heptene<sup>9)</sup> である。第 2 ピーク以下は 3-methylheptane<sup>10)</sup>、3-tert-butoxy-heptane ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{-O-C}_7\text{H}_{15}$ )、 $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$  である。最後者はおそらく 5,6-diethyldecane であろう。

PBL からの生成物は  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$  が 2 種類、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{-O-C}_{11}\text{H}_{23}$  が主である。これらはそれぞれ 1-undecene<sup>11)</sup>、n-undecane<sup>12)</sup>、2-methylundecane<sup>13)</sup>、n-dodecane<sup>14)</sup> と、おそらく tert-butylundecylether であろう。

PBZ の第 1 ピークは、分子イオンピークは  $m/e = 72$  で、 $\text{t}$ -ブチル基をもつ過酸化物の分解で生成するエポキシ化合物と思われるが、基準ピークが 43 であるから isobutylene oxide<sup>15)</sup> ではなく、2,3-epoxybutane<sup>15)</sup> と思われる。主生成物はベンゼン、トルエン、キシレンおよび phenylacetone<sup>16)</sup> と biphenyl 誘導体である。第 6 のピークは分子量が 148 (基準ピークは 57 でアルカンに近いパターンを示す) で methyl-tert-butylbenzene と一致するが、これならば基準ピークは 133<sup>17)</sup>、<sup>18)</sup> とならねばならないので、この点で不明瞭である。

Bartlett<sup>3)</sup> によれば、 $\text{RCOOOC}(\text{CH}_3)_3$  は R の種類によって、(1) 式の一結合開裂によって分解するものと (2) 式の一結合協奏開裂を起こすものに分類される。



R が  $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5$  (PBZ) のような場合は (1) 式に従い、メチル基の水素をフェニル基で置換して行くと (2) 式に従うとし、R がラジカルとして安定なものであると分解し易いことを説明している。

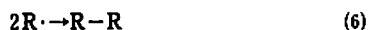
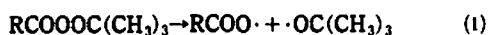
Table 4 Decomposition products for the peroxyesters

Sample	Peak No. in Fig. 6	Products
PBO	1	$\text{C}_7\text{H}_{14}$ and $\text{C}_7\text{H}_{16}$
	2	$\text{C}_8\text{H}_{18}$ (3-methylheptane)
	3	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_7\text{H}_{15}$
	4	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$
PBL	1	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}$ (1-undecene)
	2	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ (n-undecane)
	3	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ (2-methylundecane)
	4	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ (n-dodecane)
	5	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_{11}\text{H}_{23}$
PBZ	1	$\text{C}_6\text{H}_{12}$
	2	$\text{C}_6\text{H}_6$
	3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
	4	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$
	5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}_3$
	6	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}$
	7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$
	8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$

Table 5 Yield of RH and R-CH<sub>3</sub> in equation (4) and (5)

Sample	Products (mol%)	
	RH	R-CH <sub>3</sub>
PBO	20.8 (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> )	20.7 (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )
PBL	23.5 (C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> )	10.4 (C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> )
PBZ	19.2 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	13.5 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )

これらは溶剤中での反応で、本実験のような希釈しない状態ではいささか様子が異なる。すなわち、PBOにおけるC<sub>14</sub>H<sub>30</sub>の生成、PBZにおけるビフェニルの生成から(2)式におけるR<sup>·</sup>の生成が推定され、両方の反応が生じていることが考えられる。PBLの場合はC<sub>24</sub>H<sub>50</sub>が生成していても蒸気圧が小さくて、ガスクロマトグラフで検出されなかったものと思われる。確認した生成物と以上のような点から主な分解機構は次のようになる。



また、主な生成物RHおよびR-CH<sub>3</sub>定量分析を行った結果をTable 5に示した。両者で30%を越す転化率を示すことから、R<sup>·</sup>ラジカルが(2)式の協奏開裂のみによって生じるとは言えないまでも、(2)式の寄与は大きいように思われる。

#### 4. 結論

3種の過酸化エステルの熱反応性を検討して次のような結論を得た。

- 1) 分解温度はPBOが一番低く、PBLとPBZはほとんど同じであった。
- 2) 分解速度も分解温度に対応して速く、速度式はいずれも  $dx/dt = k(1-x)^{3/2}$  ( $x$ : 分解率) となった。
- 3) 半減期の温度依存性を示す式を導いて計算すると、1分~10時間の半減期を与える温度は上記の傾向と全く同じで、PBOのが一番低く、他の2者はほとんど同じ温度であった。

4) また、これらの温度は、溶剤中で測定された温度よりも低かった。

5) 分解生成物の分析からは、一結合開裂と二結合協奏開裂による分解が同時に生起しているように思われる。

#### 文 献

- 1) D. C. Noller, S. J. Marurowski, G. F. Linden, F. J. G. De Leeuw, O. L. Mageli, *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 19(1964)
- 2) 例えば W. E. Cass, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1976(1946)
- 3) 湊 宏, 有合化, **23**, 12(1965)
- 4) L. S. Silbert, D. Swern, *Anal. Chem.*, **30**, 385(1958)
- 5) 竹内靖弘, 大田一吉, 酒井昇平, 有合化, **23**, 846(1965)
- 6) C. G. Swain, W. H. Stockmayer, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5426(1950)
- 7) K. Nozaki, P. D. Bartlett, *ibid.*, **68**, 1686(1946)
- 8) E. Stenhagen, S. Abrahamson, F. W. McLafferty, *Atlas of Mass Spectral Data*, John Wiley and Sons (1969) p 261
- 9) *ibid.*, p 230
- 10) *ibid.*, p 412
- 11) *ibid.*, p 943
- 12) *ibid.*, p 971
- 13) *ibid.*, p 1141
- 14) *ibid.*, p 1139
- 15) *ibid.*, p 72
- 16) *ibid.*, p 656
- 17) *ibid.*, p 864
- 18) *ibid.*, p 867

## The Thermal Decomposition of Organic Peroxides (III)

### The Thermal Decomposition of Peroxyesters

by Yasutake HARA\*, Nozomi UEDA\*, Hidetsugu NAKAMURA\*  
Mamoru SIMIZU\*\*, Takanori JINNOUCHI\*\*,

The temperatures of decomposition and the decomposition rates for three peroxyesters in neat were measured to evaluate their stabilities to heat and the thermal decomposition reaction schemes of these peroxyesters were studied on the basis of the qualitative and quantitative results by gas chromatography, mass spectrometry and iodometry.

The rate equations for isothermal decomposition in neat are  $3/2$  order, and the half-lifetime for the pure peroxides (in neat) are shorter than those in literature for decomposition in solution.

(\*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Sensui-cho, Tobata, Kitakyushu 804 Japan

\*\*Taketoyo Plant, Nippon Oil & Fats Co., Ltd., Taketoyo-cho, Chita-gun, Aichi 470-23 Japan)

---