

アルキルハイドロパーオキサイドおよび
ジアルキルパーオキサイドの熱分解

松山一夫**, 清水 守**

さらに、熱分解生成物を分析して反応機構を推定した。従来の研究が種々の溶媒を用いた希薄溶液中で行われているのに対して、本研究は得られる試料をそのまま用いて溶剤中での反応と比較した。分解速度は希釈しない試料の方が大きく、同じ半減期を与える温度も低く、より不安定である。

一方、過酸化物の分解機構を研究した報告は数多いが、溶剤を用いた希薄溶液中での反応を検討したものが多い⁶⁾。さらに、安定性の目安として用いられる半減期や速度パラメーターなども、ベンゼンなどの溶剤中で測定されたデータ⁷⁾が使用されている。本研究は過酸化物の危険性を判断するための諸データを得る

装置はいずれも銕島津製作所製でガスクロマトグラ

工業火藥

Table 1 Purity and symbol of peroxides

Sample	Formula	Purity (%)	Symbol
t-butyl hydroperoxide	$(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$	71.0	TBHP
cumene hydroperoxide	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$	83.3	CHP
di-t-butyl peroxide	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	99.4	DTBP
dicumyl peroxide	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$	99.9	DCP
t-butyl cumyl peroxide	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$	90.1	TBCP

Table 2 Gas-liquid equilibrium data of peroxides

Sample	Boiling point (°C)		ΔH_v (kJ/mol)	ΔS_v^{**} (JK/·mol)
	Observed (Torr)	Calcd. (760 Torr)*		
TBHP	35 (17.0)	134.7	38.7	95.0
DTBP	110 (757.5)	109.3	44.4	115.9
CHP	159 (99.5)	226.7	58.6	118.8
TBCP	138 (68.1)	212.2	53.6	110.0

* determined by extrapolation for the linear Clapeyron-Clausius plot to 1 atm pressure

**at normal boiling point

フはGC-4C型で、カラムはシリコンSE-30、1.5m、内部標準物質にn-ブタノールを用いた。液体クロマトグラフはLC-5A型、ODSカラムで展開液にはメタノールを用いた。

2.4 熱分解生成物の分析

内径6mmのガラス封管中で、(1)昇温法(3K/minで200℃まで)および(2)定温法(200℃で3分)で加熱した試料をGC-MS(島津製作所製 LKB-9000)を用いて分析した。生成物の定量分析は先に述べたGC-4C装置とPEG-6000カラムを用い、内部標準物質としてベンゼンを用いて行った。気体生成物の分析にはMS-5Aカラムを用いた。

3. 結果および考察

3.1 沸点および蒸発熱

4種の過酸化物について、物理化学的な基礎定数で生成熱や分解熱などの種々の計算に役立つ沸点、蒸発熱および蒸発過程のエントロピー変化を求めTable 2に示した。なお、DCPについては蒸気圧が低すぎて、この方法では測定できなかった。

ΔS_v は液相における分子間相互作用の尺度¹¹⁾となるもので、水素結合などの強い作用をおよぼさない正常な液体では Trouton の法則により88J/K·molとなることが知られている。ここに用いた過酸化物はいずれも正常な液体よりも分子間相互作用が大きいと言える。

3.2 分解温度

加圧下における過酸化物のDTA-TG曲線をFig. 1に示した。常圧ではTable 2に見られるように、

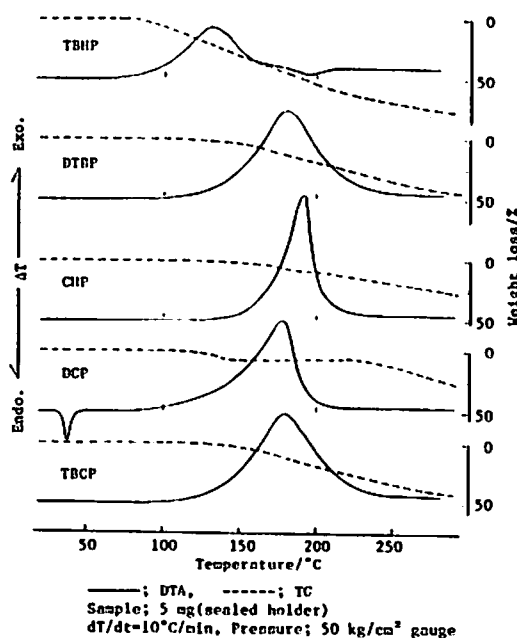


Fig. 1 DTA, TG curves of peroxides at a pressure of 50 kg/cm² gauge

DTBPなどは分解せずに蒸発するので、正確な分解温度を比較するために加圧下で測定した¹²⁾。また、この図より分解開始温度をピーク温度を読み取りTable 3にまとめた。

t-ブチル基を持つ過酸化物はハイドロパーオキサ

Table 3 Thermal decomposition temperature of peroxides by DTA curves at 50kg/cm² gauge

Sample	initial temp. (°C)	peak temp. (°C)
TBHP	78	131
DTBP	108	184
CHP	124	190
DCP	82	177
TBCP	98	179

イドの分解点が低く、クミル基をもつものは逆にヒドロパーオキサイドが安定である。両方ともアルキル基の場合はジクミル、ブチル・クミル、ジブチルの順に安定である。また、大気圧から50kg/cm²までの種々の圧力でDTA測定を行ったが、この程度の圧力変化では分解温度に大きな相違はみられなかった¹²⁾。

発熱分解後の重量減少は、安定な分解生成物の蒸発が主であり、クミル基を持つ生成物はブチル基を持つ生成物に比べて高沸点成分が多く、TGの減量が小さく高温まで続いている。なお、分解生成物については後述する。

3.3 熱分解速度

およそ120~160°Cの温度範囲で測定した分解曲線の中から、各過酸化化合物について150°Cの例をFig. 2に示した。Fig. 3には一次速度式に対する適合性を示す直線を示した。これより、分解率がおよそ10~90%の範囲で一次式に従うことがわかった。これは150°C以外の温度でも同様であったので、種々の温度における

直線の傾きから速度定数を求めて、そのArrheniusプロットをFig. 4に示した。さらに、この図より活性化エネルギーと頻度因子を求めてTable 4にまとめた。表中には文献値として、溶剤で希釈した試料の活性化エネルギー⁸⁾を併記したが、これらはCHPの場合を除いて希釈しない場合の分解の活性化エネルギーより大きい値となっている。

このようにして求めた速度パラメータを用いて、種々の半減期を与える温度を計算して、Table 5に示した。10時間半減期を与える温度に大きな相違がないのは偶然の結果であろう。1分半減期の温度は分解開始温度の低いTBHPのそれが一番高いが、これは分解が開始してもその速度が小さく(Fig. 4)、また、その温度依存性(活性化エネルギー)が小さいので高温における速度定数が小さくなった結果である。また、活性化エネルギーと同様に、溶剤で希釈した試料⁸⁾とを比較すると、希釈しない試料の方が温度が低く、分解速度が大きいことを示している。

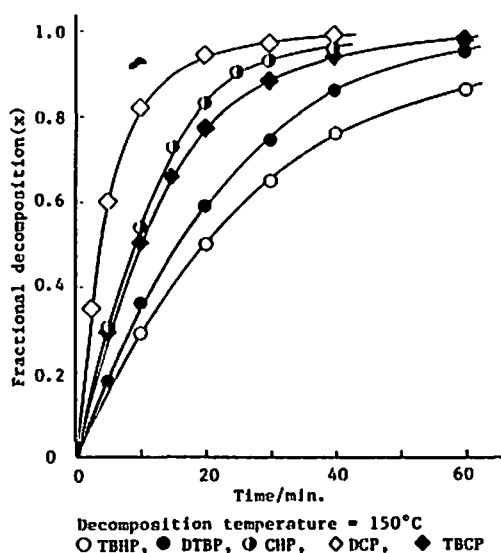


Fig. 2 Isothermal decomposition curves of peroxides at a temperature of 150°C

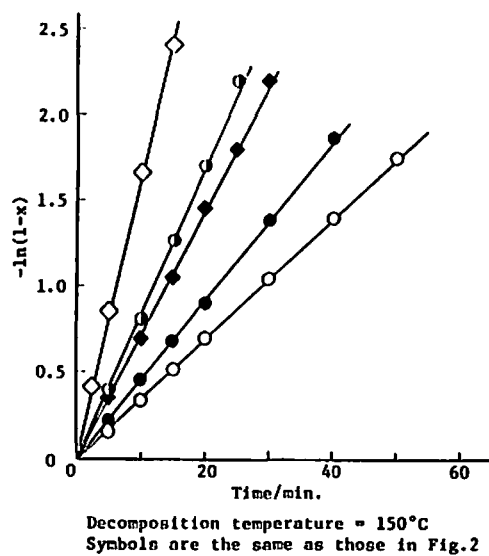


Fig. 3 First order plots for the decomposition of peroxides

Table 4 Kinetic data for thermal decomposition of peroxides

Sample	Ea(kJ/mol)		ln A (A: min ⁻¹)
	observed	literature ⁸⁾	
TBHP	105.8	131.4	26.7
DTBP	148.1	150.1	39.0
CHP	131.5	125.5	34.9
DCP	162.0	169.9	44.2
TBCP	134.5	159.8	35.6

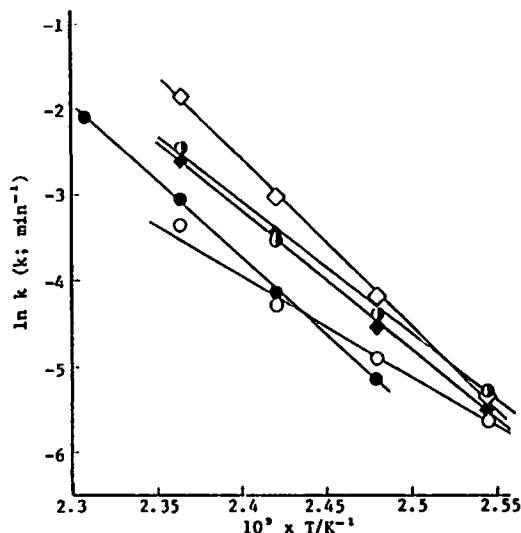
活性化エネルギーが大きくなると、それに比例して傾度因子の対数が大きくなることが経験的に知られている¹³⁾。過酸化物の熱分解反応においても、Fig. 5に示したように、この関係はよい直線となり、いずれの過酸化物も類似した反応機構で分解が進行することが推定される。

3.4 分解生成物

各過酸化物の熱分解生成物はメタン、エタン、一酸化炭素、アルコールとケトンなどであり、その他にエポキシ類も見られた。ハイドロパーオキシドからは水の生成も見られた。アルコール、ケトンは過酸化物が持つ置換基により異なり、*t*-ブタノール、クミルアルコール、アセトン、アセトフェノンが主である。ジアルキルパーオキシドからはケトンの生成量が多く、ハイドロパーオキシドからはアルコールの生成量が多い。

純度の比較的高いジアルキルパーオキシドについては、生成物の定量分析を行い、過酸化物1 molから生成するモル数をTable 6に示した。重量から計算すると、表に挙げた生成物ではほぼ70%以上となる。他は不揮発性で、溶剤(クロロホルムやエーテル)に溶けない。おそらく重合物であろう。加熱方法の相違は、加熱速度の大きな場合(方法2)が揮発性成分の割合が大きい。

酸素-酸素結合の開裂により2分子の*t*-ブトキシラ



Symbols are the same as those in Fig. 2

Fig. 4 Arrhenius plots for the decomposition of peroxides

ジカルを生じるDTBPはアセトンの、2分子のクミルラジカルを生じるDCPはアセトフェノンの生成率が大きく、そして両者のラジカルを1分子ずつ生じるDBCPはアセトンとアセトフェノンをほぼ同量生成し、しかも、その生成量は前2者のアセトン、アセトフェノンの生成量のおよそ1/2となっている。

Table 5 Temperatures to give various half life (HL)

(): literature⁸⁾ (in dilute solution)

Sample	Temperature (°C)			ln $\tau = A/T - B$	
	1 min. HL	1 hr. HL	10 hr. HL	A	B
TBHP	198(265)	136(197)	108(167)	12670	26.87
DTBP	179(186)	137(144)	116(124)	17820	39.41
CHP	176(255)	129(188)	107(158)	15800	35.19
DCP	164(171)	128(135)	109(117)	19450	44.48
TBCP	176(175)	130(138)	109(120)	16160	35.97

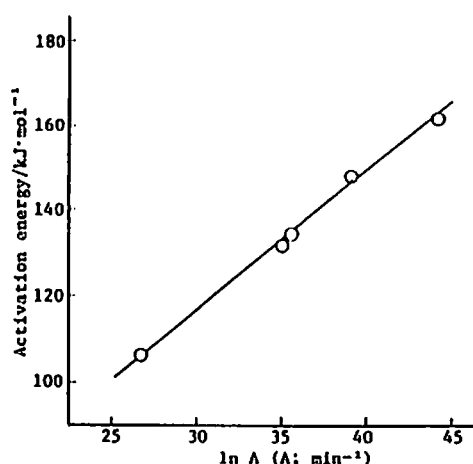
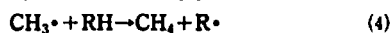
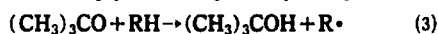
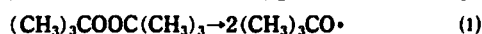


Fig. 5 The compensation effect for the decomposition of peroxides

生成物の分析結果から分解機構を推定し、DTBPを例にとって示すとその主な反応は次のようになる。



R: 過酸化物, 遊離基, 生成物など

これらの反応の他に、遊離基による過酸化物の誘発分解¹⁰⁾によりアルコキシラジカルを生じる反応がある。

(1)は酸素-酸素開裂反応によりアルコキシラジカルを生じる反応、(2)はアルコキシラジカルのβ開裂によりケトンを生じる反応、(3)は水素引き抜き反応によりアルコールを生じ、(4)は同様にメタンを生じる反応、(5)はラジカルの再結合による停止反応でエタンの生成

Table 6 Decomposition products in mol/mol

Peroxides	DTBP		TBCP		DCP	
Molecular Wt.	146		208		270	
Methods*	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
CH ₄	0.39	0.10	0.49	0.26	0.49	0.39
C ₂ H ₆	0.14	0.26	0.01	0.15	trace	0.06
CO	0.04	0.05	0.05	0.04	0.04	0.01
CH ₃ COCH ₃	1.42	2.24	0.69	0.89	trace	trace
(CH ₃) ₃ COH	0.09	0.02	0.21	0.05	—	—
CH ₃ COC ₆ H ₅	—	—	0.70	0.89	1.33	1.73
C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ COH	—	—	trace	trace	0.18	0.09
Total Wt. (g)	100.6	142.2	149.1	171.9	193.0	228.2
(%)	68.9	97.4	71.7	82.6	71.5	84.5

* (1) by heating to 200°C at a heating rate of 3°C/min

(2) by heating at 200°C for 3min (isothermal)

に寄与している。加熱速度の大きい場合は(1)、(2)、(5)の反応が主であるが、緩慢な分解(方法1)では(3)と(4)の反応が加わるためにケトンとエタンの生成率が小さくなって、アルコールとメタンが生成する。

従来の溶剤中での研究¹⁵⁾¹⁶⁾では、メタンとアルコールの生成量が多くなっているが、本研究の結果ではアルコールの生成量は少ない。これは溶剤が水素供給源となって(3)および(4)の反応の起こる機会が多くなるためである。

4. 結 論

過酸化物の熱安定性を検討して次のような結論を得た。

1) 常圧下においてはDTBPが最も安定であり、分解することなしに蒸発する。

2) 加圧下では分解開始温度、ピーク温度、発熱ピークの大きさなどには多様性がみられ、いずれが安定か順番は付けられない。

3) 定温分解は一次速度式に従って進行し、活性化エネルギーと頻度因子とは補償効果がみられ、いずれの過酸化物も類似した分解機構で進行するものと考えられる。

4) 貯蔵安定性の尺度となる半減期はt-ブチル基をもつTBHPおよびDTBPが長く安定である。

5) 溶剤中で測定した半減期は、本研究での測定値より長く、溶剤で希釈しない方が不安定である。その相違はTBHPとCHPのヒドロパーオキシドで顕著である。

6) 溶剤中での分解が、溶剤からの水素引き抜き

反応によるアルコールの生成が特徴的であるのに対して、本研究では、ケトンの生成率が高い。

文 献

- 1) 今村寿一, 有合化, 29, 737 (1971)
- 2) 有機過酸化化物研究グループ編, “有機過酸化化物-その化学と工学的利用”, 化学工学社(1972)
- 3) D. C. Noller, S. J. Mazurowski, G. F. Linden, F. J. G. De Leeuw, O. L. Mageli, Ind. Eng. Chem., 56, 18 (1964)
- 4) 北川 宏, 津田武夫, 中嶋義弘, 小山田盛方, 安全工学, 4, 131 (1965)
- 5) 松永猛裕, 伊地知哲朗, 大内博史, 伊藤 葵, 田村昌三, 吉田忠雄, ibid. 23, 82 (1984)
- 6) 末広唯史, 有合化, 27, 701 (1969)
- 7) 北島昇吾, ibid. 22, 574 (1964)
- 8) 日本油脂錫資料, “有機過酸化化物”
- 9) 原 泰毅, 長田英世, 工業火薬, 37, 233 (1976)
- 10) 吉田政幸, 有合化, 27, 257 (1969)
- 11) 鍵谷 勤, “化学反応の速度論的研究(上)”, 化学同人(1970)p271
- 12) 原 泰毅, 江田 博, 長田英世, 工業火薬, 36, 255 (1975)
- 13) 鍵谷 勤, “化学反応の速度論的研究(上)”, 化学同人(1970)p349
- 14) 徳丸克己, 有合化, 21, 164 (1963)
- 15) M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg, J. Org. Chem., 16, 105 (1951)
- 16) M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg, ibid., 16, 113 (1951)

The Thermal Decomposition of Organic Peroxides (I)

The Thermal Decomposition of Alkyl Hydroperoxides and Dialkyl Peroxides

by Yasutake HARA*, Hidetsugu NAKAMURA*, Takanori JINNOUCHI**
Kazuo MATSUYAMA** and Mamoru SHIMIZU**

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

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)