

過酸化ジアルキルの反応ガスクロマトグラフィ*

松	下	駿
河	村	直
生	重	哲
崎	山	和
		孝

Reaction Gas Chromatography of Dialkyl Peroxides

Susumu Matsushita
Naoto Kawamura
Tetsuo Ikushige
Kazutaka Sakiyama

Reaction gas chromatography provides a convenient analytical method for some dialkyl peroxides. The peroxides are pyrolyzed by introducing into a hot tube filled with reduced iron powder and the characteristic chromatograms of the volatile degradation products are determined by gaschromatograph-massspectrometer. The method can successfully be used for both qualitative and quantitative determinations of various dialkyl peroxides.

1. はじめに

今日私達の日常生活で欠くことのできないプラスチックの発明は今世紀の初めであり、プラスチック工業自体の発展と相まって第二次世界大戦前から急速な発展をとげた。

このプラスチックの進歩に重合開始剤、架橋剤として陰ながら貢献していたのが有機過氧化物である。そのなかで過酸化ジアルキルは工業的用途のうえから代表的な存在であるが、分析法に問題を残している。すなわち通常のヨード滴定法では還元が困難であり、熱的あるいは化学的に比較的安定であるため、他の有機過氧化物とは異なった分析法¹⁾が開発されている。なかでもBukata²⁾らに始まるガスクロマトグラフィは良法とされているが、過酸化ジアルキルの分解を誘発する危険のある要因を避ける操作を必要としている。実際加熱あるいは鉄分による分解を解消することはきわめて困難であることを経験する。

筆者は過酸化ジアルキルの分解を促進する鉄分に着目し、鉄化合物による分解生成物の同定収率について検討中、ある種の鉄化合物と一定加温下で反応を行なうと、

単なる熱分解生成物とは異なった物質を収率よく発生することを見出した。

一方、最近反応ガスクロマトグラフィに関する報告が多数発表されており³⁻⁵⁾、その有用性は高く評価されている。この方法によれば反応生成物の分離、定量が簡便で迅速となり、さらに質量分析計に接続すれば同定も可能である。本方法では過酸化ジアルキルと鉄化合物との反応はきわめてはやいので、市販のガスクロマトグラフィ装置の注入部にセットできるマイクロ反応管を作成して、直接ガスクロカラムに導入する反応ガスクロマトグラフィを採用し分解条件を検討した。

本稿ではまず過酸化ジアルキルの現在使用されている分析法について紹介し、熱分解機構の概略を説明した後で過酸化ジアルキルの反応ガスクロマトグラフィについて述べる。

2. 過酸化ジアルキルの分析法

過酸化ジアルキルの分析法は少なく¹⁾、ガスクロマトグラフィ、熱分解ガスクロマトグラフィ、化学分析法などが報告されている。次にこれらの方法について述べ

* 分析機器, 11, (4)217 (1973) から再録

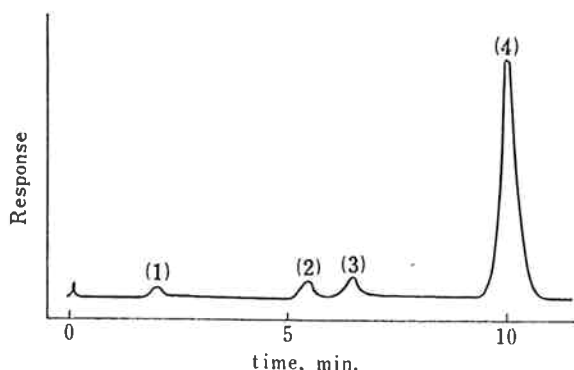
る。

[1] ガスクロマトグラフィ

有機過酸化物のガスクロマトグラフィに関する報告は比較的少なく、アリルヒドロ過酸化物第3級のヒドロ過酸化物、過酸エステル、および第3級の過酸化ジアルキルについて、Mosher⁶⁾、Abraham⁷⁾、石井⁸⁾、Bukata²⁾らの報告があるが、直接ガスクロマトグラフィに供試できるものは比較的蒸気圧が高く、しかも熱安定性のよい有機過酸化物に限られており、全般に適用するのは不可能とされている。通常ガスクロマトグラフィと異なり種々の条件が要求される。すなわち熱分解を防ぐために、注入口カラム温度を低温に保たねばならないとか、鉄分の影響を避けるために注入部やカラム部に鉄製のものは使用してはならないなどがあげられる。さらに酸洗い、分解禁止剤の使用⁹⁾などによって担体中に存在するこん跡程度の鉄分の除去を行なった例もある。

一方、内標準法によって定量する場合に内標準物質は過酸化物に対して安定で化学反応、触媒作用、分解反応などを引き起こさない物質が必要であるとしている。

ここで図1に過酸化ジアルキルの代表的なガスクロマトグラムを示す。図1より分解生成物の発生を見ることができ、この問題がきわめて困難であることを物語っている。



- (1) α -Methyl styrene (2) Acetophenone
(3) α -Cumyl alcohol (4) *t*-Butylcumylperoxide

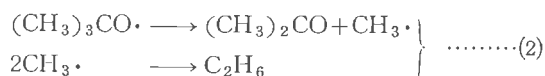
図1 ターシャリブチルクミルパーオキシドのガスクロマトグラム¹⁾

[2] 熱分解ガスクロマトグラフィ

この方法はHyden¹⁰⁾がターシャリブチルパーオキシド(以下DTBPと略記する)について報告した例に限られている。この方法の特色はガスクロマトグラフの注入口の温度を310°Cの高温に保ち、DTBPのベンゼン溶液を直接に注入し、熱分解反応の主生成物であるマセトン分離定量するところにある。

[3] 熱分解機構

過酸化ジアルキルに関する熱分解機構については総説^{11,12)}があるので詳しくはそれらを参照されたい。DTBPの熱分解機構に関する研究は、Milas¹³⁾、Raley¹⁴⁾、その他^{15,16)}によって行なわれており、その熱分解機構の主反応を次式に示す。



DTBPの気相分解ではまず(1)式の*t*-ブトキシラジカルが生成し、200~300°C加熱下において*t*-ブトキシラジカルはアセトンとメチルラジカルに分解する。メチルラジカルは二量化してエタンを生じる。このように熱分解反応はきわめて速く完結して、アセトンとエタンを生じる¹⁹⁾。

一方、古くからDTBPの熱分解速度の研究も行なわれており、気相、液相中¹⁴⁾でも臭化カリウム錠剤中¹⁷⁾でも分解速度は同一であるとされていた。最近の研究では溶媒の影響を受けて変化する¹⁸⁾例があり、特に第1級、第2級のアミン類²¹⁾やアルコール類²²⁾では誘発分解が発じるために不活性溶媒中よりも数倍はやく分解することが明らかになっている。

純DTBPの液相加熱分解(110°C)²⁰⁾は有機溶媒中での分解速度よりも約5倍はやく、誘発分解が起こり、イソブチレンオキシドやメタンの発生が多くなるという報告も興味がある。

以上述べたように過酸化ジアルキルのガスクロマトグラフィや熱分解ガスクロマトグラフィにおいて、熱分解生成物の発生原因は分解温度のほか用いる溶媒の種類や過酸化ジアルキルの濃度による影響も考慮に入れておく必要がある。

[4] 重金属塩を用いる化学分析法

有機過酸化物の定量法として、以前からヨード滴定法のほかに、第1鉄塩が過酸化物で酸化され、第2鉄塩になる反応を利用して、生成したFe³⁺を三塩化チタンで滴定する方法^{23,24)}とか、重クロム酸塩で滴定する方法²⁵⁾などが提案されている。微量の有機過酸化物に対してはFe³⁺をチオシアンイオンで赤色に着色する方法^{26,27)}、残存するFe²⁺は1.10-フェナントロリン²⁸⁾で着色するからこれを比色定量する方法などがある。これらの方法は第一鉄塩の過酸化物に対する還元作用を利用したものであるが、ヒドロ過酸化物や過酸エステルについて検討されているだけで化学的に安定な過酸化ジアルキルには適用されていない。

また重金属塩触媒として第二鉄塩²⁹⁾、第一銅塩³⁰⁾を用いた例もあるが、これらの方法も過酸化ジアルキルには応用されていない。

なお重金属塩を使用しない過酸化ジアルキルの化学分析法¹⁾については、直接本方法とは関係ないので省略する。

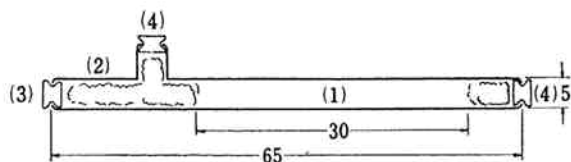
3. 過酸化ジアルキルの反応ガスクロマトグラフィ

今までに述べた知見より、過酸化ジアルキルと鉄化合物との密接な関係が明らかになったと思う。本方法は過酸化ジアルキルと還元鉄との気相接触分解生成物の定量を基礎としている。

以下に過酸化ジアルキルのなかで、ジターシャリーブチルパーオキシドとジクミルパーオキシドを選び還元鉄との反応ガスクロマトグラフィを行なった結果について述べる。

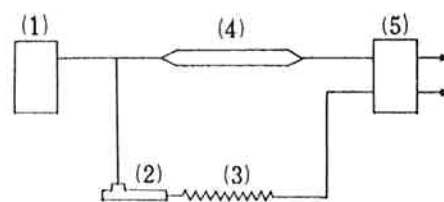
[1] 試薬と装置

試薬は市販の JIS 特級品、またはこれに準ずるものを使用した。ガスクロマトグラフィ装置は Shimadzu 4A-PTF 型表置を使用し、マイクロ反応管はパイレックスで作成した。図 2 に示すようにマイクロ反応管はガスクロマトグラフィ装置の注入部にセットし、簡単に取りはずしができる構造になっている。装置の流路図を図 3 に示す。



(1) Reduced iron or metallic compound (2) Silica wool (3) Injector (4) To gas chromatograph

図 2 ミクロ反応管



(1) Helium bomb (2) Micro reaction tube
(3) Separation column (4) Buffer tube
(5) Thermal conductive detector

図 3 装置の流路図

分解生成物を同定する場合は、熱伝導度型検出器の後に質量分析計を接続する。使用した機種は Hitachi RMU-6E 型質量分析計である。

[2] DTBP の反応ガスクロマトグラフィ

ここでは DTBP の反応ガスクロマトグラフィについて述べ、ジクミルパーオキシド (以下 DCP と略記する) との実験条件の対比を行なってみたいと思う。

(1) 重金属塩と DTBP の接触分解

あらかじめ表 1 に掲げてある重金属塩を充てんしたマイクロ反応管を用意しておき、そのマイクロ反応管をガスクロマトグラフィ装置の注入部にセットし、キャリアガスを流しながら 150°C 一定温度に保っておく。そのマイクロ反応管の反応部へ、マイクロシリンジで DTBP の 1 wt% ベンゼン溶液 5 μ l を注入し接触反応を行なう。ガスクロカラムで分離された分解生成物は質量分析計で同定が行なわれる。この方法によって数種の重金属塩と DTBP との接触分解生成物の確認を検討し、それらの結果を表 1 にまとめた。

表 1 より DTBP は酸化第一鉄、硫酸第一鉄、還元鉄などと一定温度において、従来の熱分解生成物とは異なった物質を発生することがわかる。なかでも還元鉄は分解生成物がイソブチレン一種であるばかりでなく、最も収率が高いことが見出された。また還元鉄は他の第一鉄

表 1 重金属化合物と DTBP の分解生成物

重金属化合物	反応温度とキャリアガス流量	分解生成物
塩化第一スズ(無水)	150°C, 40 ml/min	なし
塩化第一銅 (無水)	150°C, 40 ml/min	なし
塩化第一鉄 (四水)	150°C, 40 ml/min	水, モノメチルクロライド, イソブチレン, トリメチルクロライド
硫酸第一鉄 (一水)	150°C, 40 ml/min	水, イソブチレン
還元鉄	275°C, 40 ml/min	イソブチレン
三酸化第二鉄	275°C, 40 ml/min	イソブチレン
硫化鉄	275°C, 40 ml/min	なし

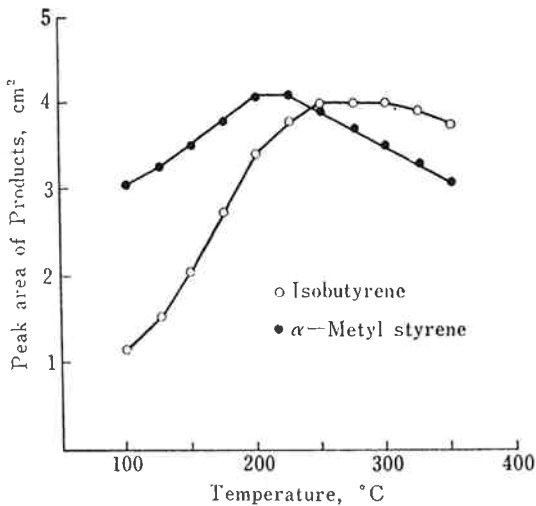
塩と物理的性質が異なり、昇華あるいは分解を心配しなくてもよいなどの利点より、以下還元鉄との反応ガスクロマトグラフィの条件について述べる。

(2) 還元鉄と DTBP の反応温度の検討

マイクロ反応管に充てんする還元鉄量は140~160メッシュのものを 1.0g 一定量とした。

図4に反応温度とイソブチレン発生量との関係を示す。図4より250~300°Cの間で、イソブチレンの発生量は最大でかつ一定となる。

また325°Cからイソブチレンの発生量が低下するのは、同時にアセトンのピークが出現することより熱分解反応が優勢になるためと考えられる。



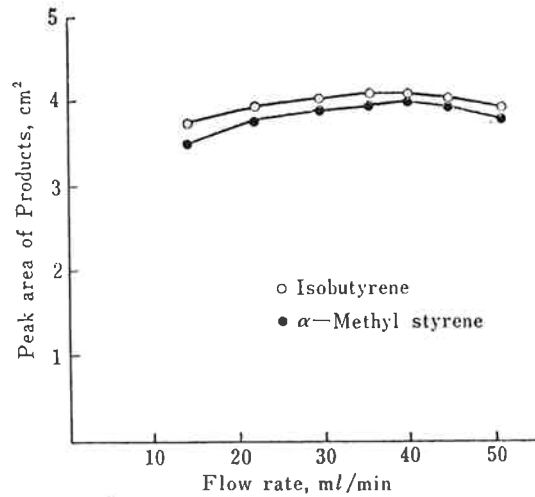
Sample : 1 wt% benzene soln., 5 μl

図4 DTBP と DCP の各反応物質の発生に与える温度の影響

(3) キャリヤガス流量の検討

本方法は反応器内の還元鉄量を一定としているので、キャリヤガスの流量は流通式の場合の接触時間と逆比例の関係にある。図5にキャリヤガスの流量変化とイソブチレン発生量との関係を示す。図5よりキャリヤガスの流量変化はイソブチレンの発生量にさほど影響を与えな

いことがわかる。このことから還元鉄と DTBP の接触反応は瞬時に完結することが明らかとなった。

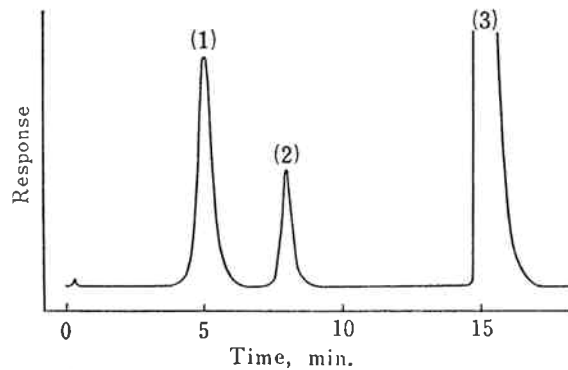


Sample : 1 wt% benzene soln., 5 μl

図5 DTBP と DCP の各反応生成物の発生に与えるキャリヤガス流量の影響

(4) 内標準法の検討

試料溶液を適量正確に反応器へ注入することは困難であるため、試料溶液に内標準物質を加えて流入時の絶対



(1) Isobutylene (2) Furan (3) Benzene

図6 内標物質と発生したイソブチレンのガスクロマトグラム

表2 DTBP と DCP の実験条件

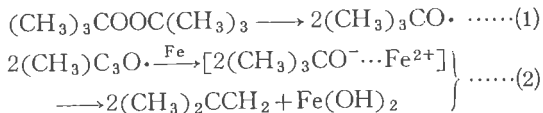
	DTBT	DCP
カラム	Porapak Q 3φ×3m	10% PPE, 10% Berton Chromosorb WAW 3φ×3m
カラム温度	110°C	175°C
キャリアガス流量	40 ml/min (1.0 kg/cm ²)	40 ml/min (1.0 kg/cm ²)
ブリッジ電流	80mA	80mA
反応温度	275°C	210°C
還元鉄量	140/160 mesh 1.0g	140/160 mesh 1.0g

量を確認した。内標準物質は、(1)本反応にまったく関与しない安定な物質であること、(2)他のピークと重ならない適当な保持時間を有することなどに注意して種々検討した結果、フランが適当であることがわかった。フラン (bp. 32°C) を一定量添加した試料溶液を反応器に注入し、得られたガスクロマトグラムを図6に示す。この方法によって0.1 mgのDTBPを11回試行して得た標準偏差は2.74%であり、25 µg~0.25 mgのDTBP量とイソブチレン発生量との間には良好な定量関係が得られた。

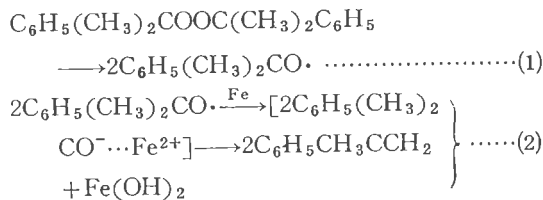
一方、ガスクロマトグラフィの条件を含む実験条件は表2に示す。

[3] 還元鉄と過酸化ジアルキルの分解機構

すでに述べたように還元鉄にDTBPへの反応は温度250~300°Cにおいてキャリアガスの液量依存性がきわめて乏しく、瞬時に完結してしまうことよりラジガルのな接触分解機構が考えられる。次にその反応式を示す。



まず(1)式でt-ブトキシラジカルが発生し、ついで(2)式の還元鉄とのきわめて速い酸化還元反応により、イソブチレンを発生するものと考えられる。なお水酸化第二鉄の確認はフェロシアン化カリによるFe²⁺の定性確認法³¹⁾で行なった。この分解機構を他の過酸化ジアルキル、たとえばDCPに適用すると次式のようになる。



事実DCPはDTBPの場合と同様な実験操作を行なって、その分解生成物を質量分析計によって同定を行なったところ、(1)、(2)式で示されたようにα-メチルスチレンであることが判明した。

[4] DCPの反応ガスクロマトグラフィ

以下に反応条件を述べる。

(1) 還元鉄とDCPの反応温度の検討

DTBPの場合と同様の操作を行ない、図4に反応温度とα-メチルスチレン発生量との関係を示す。図4より200~225°Cの間でα-メチルスチレンの発生量は最大かつ一定となることがわかる。また250°Cからα-メチルスチレンの発生量が低下するのは、アセトフェノンが

発生し始めることより熱分解反応が優勢になるためと考えられる。

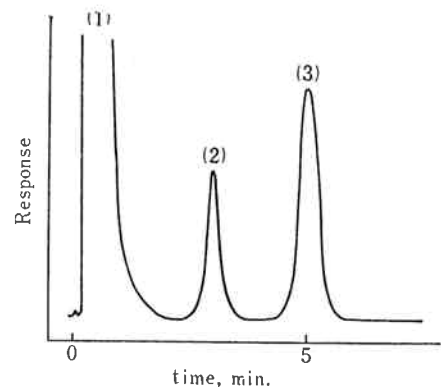
(2) キャリヤガス流量の検討

DCPの1 wt% ベルゼン溶液5 µlをマイクロシリンジで反応器に注入し、キャリアガスの流量を変えてα-メチルスチレンの発生量を検討した。図5より、DTBPの場合と同様にα-メチルスチレンの発生量はキャリアガスの流量変化にさほど影響を受けないことがわかる。

(3) 内標準法の検討

内標準物質として満足すべき条件を持つ物質を種々検討した結果、ジオキサン (bp. 101°C) が適当であった。ジオキサンを一定量添加した試料溶液を反応器に注入して、得られたガスクロマトグラムを図7に示す。この方法によって0.1 mgのDCPを11回試行して得た標準偏差は2.10%であり、25 µg~0.25 mgのDCP量とα-メチルスチレン発生量との間には良好な定量関係が得られた。

なお一般のガスクロマトグラフィの条件を含む実験条件は表2に示す。



(1) Benzene (2) Dioxane (3) α-Methyl styrene

図7 内標準物質と発生したα-メチルスチレンのガスクロマトグラム

4. おわりに

以上還元鉄を利用する過酸化ジアルキルの反応ガスクロマトグラフィについて述べたが、他の方法と比較して次のような特色があげられる。

(1) ミクロ反応管の作成は簡単であり、市販のガスクロマトグラフ装置の注入部にセットし、直接ガスクロラムに接続できる。しかも別のミクロ反応管と数十秒で交換が可能である。

(2) 反応条件は反応温度とキャリアガスの流量調節だけで再現性よく定量できる。

(3) 過酸化ジアルキルと還元鉄との分解生成物を定量

するのであるから、カラムの選択およびカラム温度の調節は比較的自由に行なえる。

(4) DTBP および DCP の分解率は約80%であり、しかもそれらの分解生成物は2倍モル生成するので実質的な感度向上が期待できる。

おわりに、本研究に御協力下さった当研究所のかたがたならびに投稿を許可された上司のかたがたに深謝の意を表します。

[本論の一部は、昭和47年9月15日、第21回日本分析化学会(於：仙台)で度表した。]

文 献

- 1) 竹内靖弘ほか；有合化, **23**, 846 (1965).
- 2) S. W. Bukata; *et al.*, *Anal. Chem.*, **35**, 885 (1963).
- 3) 荒木 俊ほか；分析化学, **19**, 488 (1970).
- 4) 石井大道ほか；分析化学, **21**, 363 (1972).
- 5) 石井大道ほか；分析化学, **21**, 367 (1972).
- 6) H. S. Mosher; *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3474 (1957).
- 7) M. H. Abraham; *et al.*, *Analyt. Chem. Acta.*, **17**, 499 (1957).
- 8) 石井啓道ほか；工化, **67**, 453 (1964).
- 9) K. U. Ingold; *J. Inst. Petr.*, **47**, 376 (1961).
- 10) S. Hyden; *Anal. Chem.*, **35**, 113 (1963).
- 11) 小方芳郎；「有機過酸化物の化学」, p.145, 南江堂 (1970).
- 12) 桜井, 徳丸；「遊離基の化学」, p. 127, 南江堂 (1967).
- 13) N. A. Milas; *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 205 (1946).
- 14) J. H. Raley; *et al.*, *ibid.*, **70**, 95 (1948).
- 15) F. F. Rust; *et al.*, *ibid.*, **70**, 95 (1948).
- 16) F. H. Dickey; *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1673 (1949).
- 17) H. A. Bent; *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1793 (1957).
- 18) E. S. Huyser; *et al.*, *J. Org. Chem.*, **33**, 3524 (1968).
- 19) L. Batt; *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **36**, 895 (1962).
- 20) E. R. Bell; *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 337 (1950).
- 21) E. S. Huyser; *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4148 (1964).
- 22) E. S. Huyser; *et al.*, *ibid.*, **86**, 2401 (1964).
- 23) J. A. C. Yule; *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 1254 (1931).
- 24) C. D. Wagner; *et al.*, *Anal. Chem.*, **19**, 982 (1947).
- 25) E. M. Tanner; *et al.*, *J. Inst. Petrol.*, **32**, 341 (1946).
- 26) R. F. Robey; *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **17**, 425 (1945).
- 27) G. Zeppenfeld; *Makromol. Chem.*, **90**, 169 (1966).
- 28) H. A. Latiner; *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **18**, 422 (1946).
- 29) L. S. Silbert; *et al.*, *Anal. Chem.*, **30**, 385 (1958).
- 30) L. S. Silbert; *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2364 (1959).
- 31) 日本分析化学会編「分析化学便覧」 p.100, 丸善 (1971).