研 究

ブタノールで表面処理したシリカゲルの熱分解

および熱分解生成物の検討*

宇津木 弘**, 遠 藤 敦**
岡 本 昭 男**, 小 松 忠 一**
深 見 功**, 大 貝 正 人**

Hiroshi Utsugi, Atsushi Endo, Akio Okamoto, Tadakazu Komatsu, Isao Fukami and Masato Ogai: Studies on Pyrolysis of Silica Gels surface-treated with Butanols (n, iso, and sec) by means of the Gas Chromatograph-Quadrupole Mass Spectrometer¹⁾.

The pyrolysis of the silica gels which are surface-treated with (A)n-butanol, (B) iso-butanol, (C) sec-butanol and (D) d-sec butanol was investigated by means of the quadrupole mass spectra (QPMS) or the gas chromatograph-quadrupole mass spectra (GC-QPMS). These silica gels were confirmed from their infrared absorption spectra and microanalysis to be sufficiently surface-treated. The pyrolysis has been observed in the following three temperature ranges, i.e., (i) in the vicinity of 150°C, (ii) in the range of 200°C~300°C and (iii) 300°C~500°C. From the amount of vapors evolved it is shown that this amount was the most appreciable in the range of (iii) and had the maximum at 450°C for (A), at 400°C for (B) and at 375°C for (C) respectively. The behavior of the pyrolysis of (D) was nearly same as the one of (C). The followings were noticed from the analysis of the mass spectra of vapors evolved in these temperature ranges; (1) physisorbed water or unreacted alcohol was released in the temperature range of (i); (2) the water released in the temperature range of (ii) and (iii) was regarded as the one formed by the condensation of unreacted silanols; (3) the principal constituent of the vapors evolved in the temperature range of (ii) was the alcohol used, which was formed by the hydrolysis of the surface groups; (4) the vapors evolved in the temperature range of (iii) still include the respective alcohol, but its amount is small and decrease appreciably with increasing temperature. The principal constituent is 1-butene for (A), iso-buten for (B) and 2-butene for (C), respectively and also the vapors include the small amount of both ethylene with a minute amount of methane and propylene. Accordingly, the pyrolysis of surface groups is considered to take place in these temperature ranges; (5) since the same trend of pyrolysis curves and the same constituents of vapors evolved were observed for both (C) and (D), it would be considered to be no effect of the asymmetry of surface groups on the pyrolysis; (6) these results could be reasonably explained through the mechanism where the reaction, $\geq\text{SiOR} \rightarrow \geq\text{Si}\dot{\text{O}} + \dot{\text{R}}$ proceed on the primary reaction of their pyrolysis and the alkyl radical, $\dot{\text{R}}$ thus formed could decompose into olefines, (7) the increase of either methane, ethylene or propylene and the decrease of 2-butene were observed in the products of pyrolysis for (C) and (D) at higher temperature than 650°C and furthermore the formation of 1,3-butadiene was newly observed. This indicates that the reactions between 2-butene and methyl radical which are formed on the primary step proceeds as the secondary reaction of pyrolysis.

1) Studies on the Pyrolysis of the Esterified Silica Gels through the Gas chromatograph-Quadrupole Mass Spectrometer II. Silica Gels surface-treated with Butanols. (Received January 23, 1981)

I 結 論

C₁~C₃ 飽和アルコール処理 シリカゲルを熱分解すると、150°C 近辺では付着水及び未反応アルコールの放出、200°C~300°C では未反応 シラノールの縮合脱水とこれによる付着基の加水分解とが起きることが認められた。付着基の熱分解はこれ以上の温度領域で起こり、メタノール以外のアルコールで処理したシリカゲルでは 300~500°C であり、主分解生成物はそれぞれの付着基に相当

するアルケンである。これに対しメタノール処理のものでは分解温度は 300~800°C とより高温であり、主分解生成物は CO, H₂ である。また分解機構は前出のもの

* 昭和54年10月第17回粉体に関する討論会(宇都宮)にて発表, 昭和56年1月23日受理。この報文を“ガスクロマトグラフ-四重極質量分析計による表面処理シリカゲル熱分解の検討(第2報)”とする。前報(第1報)宇津木弘, 遠藤敦, 岡本昭男, 色材, 53(1), 2 (1980)

** 宇都宮大学工学部環境化学科, 〒321 宇都宮市石井町2753

Table 1 The conditions of surface-treatment and the surface area of the original silica gel and surface areas and number of surface-group of the surface-treated silica gels.

Sample	Alcohol used	SiO ₂ (g)	Alcohol (ml)	hexane (ml)	P (kg/cm ²)	T (°C)	Σ (m ² /g)	C (%)	H (%)	N _R × 10 ⁻¹⁴ (cm ⁻²)
SK2							567			
SK3							561			
SK4							572			
nHBSK3	n-butanol	10	65		48	288	300	11.92	2.77	4.99
isoHBSK2	iso-butanol	4	67		50	267	273	10.92	2.49	5.00
secHBSK2	sec-butanol	4	67		56	258	300	8.63	2.09	3.60
d-secB*SK4R1	d-secbutanol	4	5	65	29	237	391	4.82	1.51	1.56

Table 2 The analysed species from the pyrolysis products and the mass number of the base peak of each component in mass spectra.

Sample	m/e	species	m/e	species	m/e	species	m/e	species	m/e	species
nHBSK3	18	H ₂ O	28	CH ₂ =CH ₂	31	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	42	CH ₃ CH=CH ₂	56, 41, 29	CH ₃ CH ₂ CH=CH ₂
isoHBSK2	18	H ₂ O	28	CH ₂ =CH ₂	42	CH ₃ CH=CH ₂	43	$\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CHCH}_2\text{OH}$	56, 41	$\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{C}=\text{CH}_2$
secHBSK2	18	H ₂ O	28	CH ₂ =CH ₂	42	CH ₃ CH=CH ₂	45	$\begin{smallmatrix} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CHOH}$	56, 41, 29	CH ₃ CH ₂ CH=CH ₂
d-secB*SK4R1	18	H ₂ O	28	CH ₂ =CH ₂	42	CH ₃ CH=CH ₂	45	$\begin{smallmatrix} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CHOH}$	56, 41, 29	CH ₃ CH ₂ CH=CH ₂

Fig. 1 Pyrolysis curves in regard to the mass number of base peak in mass spectra of component species of the vapor evolved.

(1) nHBSK3, (2) isoHBSK2, (3) secHBSK2, (4) d-secB*SK4R1
○, 18; ●, 28; ◐, 29; ●, 31; △, 41; ▲, 42; □, 43; ▲, 45; ▽, 56

(A) nHBSK3

(1) 94°C; $C_4H_8^{31}$ (2) 351°C; $C_4H_9OH^{31}$: $C_4H_8^{41}$: $C_3H_6^{41}$: $C_2H_4^{28}$ = 0.29 : 0.51 : 0.18 : 0.08(3) 406°C; $C_4H_9OH^{31}$: $C_4H_8^{41}$: $C_3H_6^{41}$: $C_2H_4^{28}$ = 0.12 : 0.80 : 0.10 : 0.13(4) 453°C; $C_4H_8^{41}$: $C_3H_6^{41}$: $C_2H_4^{28}$ = 0.78 : 0.14 : 0.17(5) 476°C; $C_4H_8^{41}$: $C_3H_6^{41}$: $C_2H_4^{28}$ = 0.78 : 0.13 : 0.14

(B) isoHBSK2

(1) 155°C; $i-C_4H_9OH^{43}$ = 1.0(2) 259°C; $i-C_4H_9OH^{43}$: $C_4H_8^{41}$ = 0.43 : 0.59(3) 336°C; $i-C_4H_9OH^{43}$: $C_4H_8^{41}$: $C_3H_6^{41}$ = 0.07 : 0.76 : 0.17(4) 453°C; $C_4H_8^{41}$: $C_3H_6^{41}$: $C_2H_4^{28}$ = 0.68 : 0.29 : 0.04

Fig. 2 The analysed mass spectra of vapors evolved

それとは異なることが認められ前報¹⁾に報告された。異性体も含めたブタノールとの反応で、表面シラノールは第3級ブタノールとは反応しないが²⁾、これ以外のブタノールとは反応し、処理効果が認められ、これらの反応機構が検討された³⁾。これらアルコールの熱分解及び熱分解生成物は分光学的に検討され、正、イソ、第2級ブタノールでは脱水反応と脱水素反応とが併発して起きるが、第3級アルコールでは脱水反応のみの起きることが認められている⁴⁾。従ってこれらのアルコールで表面処理したシリカゲルの熱分解生成物を比較検討することは

ブチル基又はブトキシ基の熱的性状を知る上からも興味深い。このような理由から第3級ブタノール以外の正ブタノール及びその異性体で表面処理されたシリカゲルの熱分解につき検討した結果を報告する。

II 実験方法

測定に用いたシリカゲルは Mallincrodt 社製クロマト用シリカゲル SK 2, SK 3 及び SK 4 を正、イソ、第2級ブタノール及び光学活性 $-d$ -第2級ブタノールで表面処理したシリカゲル nHBSK3, isoHBSK2, secHBSK2

by pyrolysis of the surface-treated silica gels.

- (C) secHBSK2
- (1) 144°C; $\text{secC}_4\text{H}_9\text{OH}^{45}=1.0$
 - (2) 252°C; $\text{secC}_4\text{H}_9\text{OH}^{45} : \text{C}_4\text{H}_8^{41} : \text{C}_3\text{H}_6^{41} : \text{C}_2\text{H}_4^{28}=1.0 : 0.39 : 0.16 : 0.10$
 - (3) 336°C; $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}^{45} : \text{C}_4\text{H}_8^{41} : \text{C}_3\text{H}_6^{41} : \text{C}_2\text{H}_4^{28}=0.60 : 0.61 : 0.32 : 0.15$
 - (4) 370°C; $\text{C}_4\text{H}_8^{41} : \text{C}_3\text{H}_6^{41} : \text{C}_2\text{H}_4^{28}=0.88 : 0.11 : 0.07$
 - (5) 410°C; $\text{C}_4\text{H}_8^{41} : \text{C}_3\text{H}_6^{41} : \text{C}_2\text{H}_4^{28}=0.90 : 0.09 : 0.06$
- (D) d-secB*SKRI
- (1) 114°C; $\text{secC}_4\text{H}_9\text{OH}^{45}=1.0$
 - (2) 233°C; $\text{secC}_4\text{H}_9\text{OH}^{45}=1.0$
 - (3) 311°C; $\text{secC}_4\text{H}_9\text{OH}^{45} : \text{C}_4\text{H}_8^{41} : \text{C}_3\text{H}_6^{41}=1.0 : 0.82 : 0.12$
 - (4) 361°C; $\text{C}_4\text{H}_8^{41}=1.0$
 - (5) 400°C; $\text{C}_4\text{H}_8^{41}=1.0$

及び d-secB*SK4RI である。これらの表面処理はアルコール又はアルコールのヘキサン溶液にシリカゲルを浸しオートクレーブ中でそれぞれのアルコール又はヘキサンの臨界点付近で30分反応させ、反応後蒸気成分を受容器に凝縮させるオートクレーブ法²⁾で行われた。

処理シリカゲル熱分解生成物の検討に用いられた四重極質量分析計は日電バリアン社製 TE-150 であり、検知質量数は1~150、走査時間は10秒である。又生成蒸気の分離同定ができるように組込まれたガスクロマトグラフは日立163型 TCD であり、熱分解用の電気炉には日

立熱分解装置 163-021 を本体に取付けて行われた。又通常の熱分解は 0.3 cmφ 石英管中 10 cm に充填しこれを 1400°C 迄加熱可能な電気炉に固定し、3°C/min の昇温速度で加熱し、発生蒸気成分の一部を質量分析計にて分析することにより行われた。キャリアガスは He で流速は 10 ml/min である。発生蒸気成分の分離に用いられたカラム充填剤にはガスクロ工業社製 Gasport H (60 メッシュ) を用い、キャリアガスは He、流速 10 ml/min、カラム温度は 40°C である。これらの装置の配置図は前報¹⁾ に示した。又それぞれの測定方法は前報¹⁾ に詳述し

Fig. 3 (A) nHBSK3

Td*=488°C

(1) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ with small amount of CH_4 , $t_R=2.0$ min.(2) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $t_R=4.8$ min. (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $t_R=11.5$ min.

(B) isoHBSK2

Td=478°C

(1) CH_4 with small amount of $\text{CH}_3=\text{CH}_2$, $t_R=1.8$ min.(2) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $t_R=4.8$ min. (3) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$, $t_R=9.5$ min.

(C) (a)

Fig. 3 (C) secHBSK2

(a) Td=403°C (2), (3) C_4H_8 , $t_R=9.21$ min., $t_R=10.64$ min. (1), (3), (5) are the same spectra as (2), (3)

(C) (b)

(b) Td=478°C (1) CH_4 and C_2H_4 , $t_R=1.42$ min. (2) C_2H_4 , $t_R=1.95$ min.
(3) $CH_3CH=CH_2$, $t_R=3.95$ min. (4), (5) C_4H_8 , $t_R=7.95$ min., $t_R=9.44$ min.

(C)(c)

(c) Td=553°C (1) CH_4 , $t_R=1.30$ min. (2) $CH_2=CH_2$, $t_R=1.87$ min. (3) $CH_3CH=CH_2$, $t_R=3.82$ min. (4), (5) C_4H_8 , $t_R=8.04$ min., $t_R=9.92$ min.
(6) $CH_2=CHCH=CH_2$, $t_R=12.96$ min.

Fig. 3 (D) d-secB*SK4R1

(a) $T_d = 404^\circ\text{C}$ (1), (2) C_4H_8 , $t_R = 9.6$ min., $t_R = 10.8$ min.

(b) $T_d = 475^\circ\text{C}$ (1) CH_4 , $t_R = 1.3$ min. (2) C_2H_4 , $t_R = 2.0$ min. (3) C_3H_6 , $t_R = 3.91$ min. (4) C_4H_8 , $t_R = 8.40$ min. (5) C_4H_8 , $t_R = 10.12$ min.

Fig. 3 The gas chromatogram of the vapors evolved by pyrolysis of the silica gels treated with *n*-, iso-, sec-, d-secbutanol and the analysed mass spectra of the vapors of each peak in gas chromatograms.
* Td indicates the decomposition temperature

た方法に従った。

III 実験結果

シリカゲルの表面処理条件及び未処理、表面処理シリカゲルのアルゴン表面積、元素分析及びこれから求められる付着基数は Table 1 に示した。表面処理シリカゲルの赤外線吸収スペクトルは各々表面処理に用いたアルコールのアルキル基についての特性吸収を示し、また SiOH の変角振動によると考えられる 950 cm^{-1} の吸収の減少することを示している。第3級ブタノール以外

の異性体を含めたブタノール処理シリカゲルの 700°C 迄の加熱に伴い発生する蒸気の質量スペクトルで特定質量数 m/e に着目し、観測されるイオンの電流値を温度に対しプロットし Fig. 1 に示した。各試料につき着目された特定質量数及びこれらを基準ピークとする分子種を Table 2 に示した。これらの熱分解曲線でそれぞれ代表的な温度で発生する蒸気の質量スペクトルのパターン係数は文献⁹⁾ 記載のそれらを参考として解析された。結果は Fig. 2 に示された。それぞれの選ばれた温度は各試料につき Fig. 1 に矢印で示した。混合蒸気の場合にはそ

それぞれの成分を基準ピークのイオン電流との比, 相対強度で表わし同図に併示した. 同図には観測された質量スペクトルのパタン係数から, これらの合成された質量スペクトルのパタン係数を引いたものを上部横軸に対し下向きに併示した. これらアルコール処理シリカゲルの熱分解生成蒸気的气スクロマトグラフ及びピーク部位での蒸気の質量スペクトルパタン係数を Fig. 3 に示した. 分解温度及び保持時間 t_R は同図に, またこれらの質量スペクトルは Fig. 2 と同じ手法で示した.

N 結果の検討

元素分析及び表面積とから求められる付着基数は Table 1 に示されるように $1.6 \sim 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ である. これは従来の処理シリカゲルの付着基数と同程度である²⁾. 又表面処理シリカゲルの赤外線吸収スペクトルは処理に用いたアルコールのアルキル基の特性吸収を示し, かつ SiOH の変角振動に帰属される 950 cm^{-1} の吸収は未処理シリカゲルのそれに比し減少しているから, これら処理シリカゲルは従来報告されたものと同程度に処理されていると認められるであろう.

N-1 ブタノール処理シリカゲルの熱分解及びその機構

これら表面処理シリカゲルの空気中での示差熱・熱量分析は 150°C 付着での吸熱を伴う重量減少部分と $250 \sim 600^\circ\text{C}$ に示される 著しい重量減少を伴う発熱部分とに大別される. 前者は吸着水又は未反応アルコールの脱離, 後者は付着基の酸化燃焼によると認められた⁶⁾.

Fig. 1 に示されるように, 炭素数の小さいアルコールで処理したシリカゲル熱分解の場合と同じく⁷⁾ 分解は 3 温度領域で起きると認められる. 即ち, (i) 常温付近から 150°C 迄の蒸気発生部分, (ii) $200 \sim 300^\circ\text{C}$ での蒸気発生部分及び (iii) 付着基により異なるが $300 \sim 500^\circ\text{C}$ での著しい蒸気発生部分である. (iii) で示される極大部分は n-HBSK3 で 450°C , isoHBSK2 で 400°C , secHBS2 は d-secB*SK4R1 と同じ 370°C 近辺であり, 分解のほぼ終了する温度も前 2 者がほぼ 500°C であり, 後 2 者は 450°C と低下する.

Fig. 1 に示されるように温度領域(i)では $m/e=18$ に該当する水及びアルコールの発生が認められる. 前者は物理吸着水, 後者は未反応アルコールの脱離によるとして説明可能である. なお水は(ii), (iii)の温度領域でも認められるが, これは少量であり, 近接未反応シラノールの縮合脱水によると考えられる.

(ii)の温度領域で特定質量数のイオン種に着目した熱分解曲線は, Fig. 1 に示されるように(1)では $m/e=31$, (2)では $m/e=43$, (3)及び(4)では $m/e=45$ のイオン種が増加する. これらは処理に用いたアルコールの基準ピークである. 又この温度領域で発生する蒸気の質量スペクトルの解析から発生した蒸気は処理に用いたアルコールが

主成分であると認められた (Fig. 2A(2), B(2), C(2) 及び (3)). 従ってこの温度領域では未反応シラノールの縮合で生じた水による付着基の加水分解が起きていると考えられる.

(iii)の温度領域では Fig. 1 に示されるように(ii)の温度領域で発生したアルコールの減少に伴い C_2H_4 の基準ピークを示す質量数 $m/e=28$, C_3H_6 のモノピークを示す質量数 $m/e=42$, C_4H_8 の基準ピーク及びモノピークを示す質量数 $m/e=41$ 及び 56 のイオン種の増加が認められ, これらの蒸気発生量は温度領域(i)及び(ii)のそれに比し著しく大きいことが認められる. 従って(iii)の温度領域では付着基の熱分解が起きていると認めうるであろう. またこれら熱分解曲線で極大を示す温度は nHBSK3, isoHBSK2 及び secHBSK2 でそれぞれ 450° , 400° , 375°C と低下する. 併し d-secB*SK4R1 では secHBSK2 のそれと同程度である. これら試料の相違は付着基が光学活性であるか否かの相違のみであるから, これは妥当な傾向と認められる. このような極大を示す温度の低下は付着基の熱的安定性(耐熱性)の相違によると考えるならば合理的に説明可能である. このことも又前述した結論を支持するものと考えうるであろう. 又これらの分解曲線でイオン電流の増加する傾向及び最大値を示す温度は各イオン種とも同一試料については同じである. 従ってこれらイオン種として検知される分子種を生じる一連の熱分解反応は各温度で同時に起きていると認めうるであろう.

次にこれらの温度領域で発生する混合蒸気はこれら質量スペクトルの解析から Fig. 2 に示されるように, 分解温度上昇に伴いそれぞれ処理に用いたアルコールが減少し(1) nHBSK3 ではブテンが多量に発生増加し, エチレン及びプロピレンが少量であるが発生増加する傾向が認められる (Fig. 2A (2), (3), (4) 及び (5)). (2) isoHBSK2 ではイソブテンが多量に発生増加し, 更にプロピレン及びエチレンが少量ではあるが含まれ増加する (Fig. 2B (2), (3) 及び (4)). (3) secHBSK2 は d-secB*SK4R1 と全く傾向が同じであり, ブテンが多量に発生増加し, プロピレン及びエチレンが (少量ではあるが含まれ) 増加するが, 400°C 近辺で分解発生する蒸気はブテンのみと認められた (Fig. 2C (2), (3), (4), (5) 及び Fig. 2D (2), (3), (4), (5)).

nHBSK3 の分解がほぼ完了する 488°C で熱分解した生成物のガスクロマトグラフは Fig. 3(A) に示されるように保持時間 $t_R=2.0 \text{ min}$ に小さなピークが, $t_R=4.8 \text{ min}$ にこれより小さなピークが又 $t_R=11.5 \text{ min}$ に著しく大きなピークが認められる. また Fig. A(1), (2) 及び (3) に示されるように図中番号で示したそれぞれのピークの部位での蒸気の質量スペクトルは少量のメタンを含むエチレン, プロピレン及びブテンと認めうる. これから

nHBSK3 の熱分解はブテンが大部分であり、メタンの少量が認められるが他の飽和炭化水素或いはアルデヒド、ケトン類及び水素は認められない。これらのことから nHBSK3 の熱分解は n-ブチル基が先ず生成され、これが熱分解するとして次の機構で進行すると認めうるであろう。

分解生成物で主成分と考えられるブテンを生じる(1)では $\dot{\text{H}}$ を併発し、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ の分解でブテンを生じる(5)の反応も $\dot{\text{H}}$ を生じる ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ と $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ とは質量スペクトルでは区別できないのでブテンとして取扱った)。併し $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ の β 開裂で $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ を生じる(2)及び $\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ の β 開裂で $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ を生じる(4)とではそれぞれ $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 又は $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ を併発する。前者は更に分解し(3)の機構で $\dot{\text{H}}$ を生じる。これらの $\dot{\text{H}}$ は $\geq \text{Si}\dot{\text{O}}$ と安定な $\geq \text{SiOH}$ を容易に生成する (この温度では表面シラノールとして残るか或いは縮合脱水して $\geq \text{SiOSi}\leq$ を形成すると思われる) のであるから、 $\geq \text{Si}\dot{\text{O}}$ を安定化させる反応(1)、(3)及び(5)は容易に起こり易いと考えられる。(4)で生じる $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ は $\geq \text{Si}\dot{\text{O}}$ と $\geq \text{SiOCH}_3$ となり安定化する可能性があるが、分解後のシリカゲルの赤外線吸収スペクトルからは CH_3 基の存在が認められず又 $\geq \text{SiOCH}_3$ の熱分解は $300\sim 800^\circ\text{C}$ で起こり、その分解生成物は CO と H_2 である⁹⁾。これらは nHBSK3 の熱分解生成物には認められず、寧ろ僅かではあるが CH_4 が検知されている。従って(4)で生じる $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ は雰囲気中に存在する H_2O と共に(6)、(7)の反応で CH_4 を生じ $\geq \text{Si}\dot{\text{O}}$ を安定化していると考えられる。このように(4)は $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ の安定化に制限があるので(2)の反応も含めた他の反応に比し起こり難いと考えられる。次に(2)の反応で生じる $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$ も(3)の反応で $\geq \text{Si}\dot{\text{O}}$ の安定化は容易に起こるがこれも $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$ の熱分解を含む連続反応であるから、(2)の反応も(1)及び(4)に比すれば起こり難いことを示している。これらのことは

nHBSK3 の熱分解では $\geq \text{Si}\dot{\text{O}}$ の安定化の難しいことから、生じたブチル基の β 開裂は起こり難いこと従ってブテンが主成分となることを示唆しており、実験結果もこれを支持している。

熱分解の終了すると認められる 478°C で isoHBSK2 を熱分解した分解生成物のガスクロマトグラフは Fig. 3 (B) に示されるように保持時間 $t_R=1.8$ min 及び $t_R=4.8$ min にそれぞれ小さなピークが認められかつ $t_R=9.5$ min に前2者に比し著しく大きなピークが認められる。図中数字で示したそれぞれのピークの部位での蒸気の質量スペクトル (同 Fig. (B) (1), (2) 及び (3)) から、 $t_R=1.8$ min のピークは少量の C_2H_4 を含む CH_4 から成り、 $t_R=4.8$ min のピークはプロピレン、 $t_R=9.5$ min のピークはブテンと認められた。従って Fig. 2(B) 及び Fig. 3(B) の結果から isoHBSK2 の熱分解生成物はイソブテンが大部分であり、メタン及びプロピレンの少量及び微量のエチレンが混合していると認められた。これらはオレフィンが主成分であり、メタンの少量は含まれてはいるが飽和炭化水素或いはアルデヒド、ケトン類及び水素は明白には認められない。これらのことから isoHBSK2 の熱分解はイソブチル基が先ず生成され、これが熱分解するとして次の機構で進行すると認めうるであろう。

この機構においても $\dot{\text{H}}$ を併発する反応(9)及び(11)は前述した nHBSK3 の機構の場合と同様に、 $\dot{\text{H}}$ がイソブチル基の発生で生じた $\geq \text{Si}\dot{\text{O}}$ を容易に安定化するので他に比し起こり易く、従って反応生成物もイソブテンが主成分であることを示している。

この機構においても $\dot{\text{H}}$ を併発する反応(9)及び(11)は前述した nHBSK3 の機構の場合と同様に、 $\dot{\text{H}}$ がイソブチル基の発生で生じた $\geq \text{Si}\dot{\text{O}}$ が容易に安定するので他に比し起こり易く、従って反応生成物もイソブテンが主成分となることを示している。これに反しイソブチル基の β 開裂は $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ の安定化が起こり難いためプロピレンの生成量も少ないと予測される。これらは実験結果の示す傾向を合理的に説明可能である。又この機構ではイソブチル基と

熱平衡にある第3級ブチル基の熱分解は(11)以外には考えられないので、エチレンは生成されない。併し実験的にこの少量がメタンと共に認められるのは2次的な反応によるのであろう。

secHBSK2 及び d-secB*SK4R1 の熱分解は 400~664°C で行われたが分解生成物のガスクロマトグラフは Fig. 3C 及びDに示されるようにピーク形及び保持時間共にほぼ同じである。従って熱分解生成物及びその機構はd, lと言った光学活性に起因する構造の相違は関係せず、両者同じと考えられる。Fig. 1の熱分解曲線で反応が終了したと認められる 403° 又は 404°C で行った分解生成物のガスクロマトグラフは Fig. 3C 及びDの (a) に示されるように $t_R=9.21$ min 及び $t_R=9.6$ min に大きなピークが認められ更に $t_R=10.64$ min 及び $t_R=10.8$ min に肩が認められる。このピークを示す蒸気の質量スペクトルは同図に示されるように何れもブテンと認められた。これより高温での分解生成物のガスクロマトグラフは Fig. 3C 及びDの (b), (c) に示されるように $t_R=1.3$ min, 1.8 min, 3.6 min に小さなピークが新たに認められ分解温度が高くなるとピークが大きくなる。これらは同図に併示された質量スペクトルからそれぞれ CH_4 , C_2H_4 及び C_3H_6 と認められた。又これらのガスクロマトグラフには保持時間が 8.0 min 付近に著しく大きなピークが認められる。これには $t_R=10.0$ min 付近に肩を持つピーク形が示され、Fig. 3C 及びDの (a) と同じ傾向であり、これらのピークを示す蒸気はブテンと認められた。ブテンに含まれる1-ブテン, cis 及び trans-2 ブテンの異性体は、これらの質量スペクトルがほぼ同じバタン係数を示すので識別が困難である。nHBSK3 及び secHBSK2 或いは d-secB*SK4R1 の同程度の温度での熱分解生成物のガスクロマトグラフに示される $t_R=10 \sim 20$ min でのピークの蒸気は質量スペクトルからはブテンと認められる。併し nHBSK3 のそれは単一ピークで $t_R=12$ min であるのに対し、secHBSK2 或いは d-secB*SK4R1 のそれは $t_R=8.0$ min のピークと $t_R=10$ min 付近に肩を持つピーク形を示しその傾向は異なる。従ってこれらのピークはそれぞれ1ブテン及び2ブテンでありかつ後者の肩を持つのは cis, trans-2 ブテンの混合物であることを示唆するものと考えられる。分解温度が更に高い 627° 又は 664°C で発生した蒸気の高クロマトグラフでは Fig. 3C 及びDの (d) に示されるようにブテンのピークは余り変らないが減少し CH_4 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 及び $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ のピークが増加し $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ と同定されるピークが新たに生じる。これらの結果から secHBSK2 及び d-secB*SK4R1 の熱分解生成物は、低温での分解ではブテンが主成分であり、 CH_4 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 及び $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ が少量含まれていると認められる。この温度領域での CH_4 の生成は nHBSK3 の場

合と同じく (6), (7) 及び (8) の反応の進行することによると考えられる。これに対しより高温での分解で、これらの成分の他に 1.3 ブタジエンの認められるのはブテンの2次的分解によると考えられる。これらの生成物はオレフィンが主体で、 CH_4 が少量含まれるが、飽和炭化水素或いはアルデヒド、ケトン類及び水素は明らかに認められない。これらのことから secHBSK2 或いは d-secB*SK4R1 の熱分解は先ず 2-ブチル基が生成し、これが熱分解することにより進行するとして次の機構で進行すると認めうるであらう。

(i) 一次反応 (低温)

(ii) 二次反応 (高温)

反応が上述した機構で進行するとすれば、同程度の温度で分解された nHBSK3 と同じ生成物が得られなくてはならない。実験には上述した相違が認められるのであるから、低温で行われる熱分解では1-ブチル基と2-ブチル基との反応の熱平衡に到達するのが、これら生成ラジカルの熱分解に比しおそいのではないかと考えられる。即ち nHBSK3 では1-ブチル基が2ブチル基へと進行する反応が反応(1)より遅く、又 secHBSK2 では2ブチル基が1ブチル基へと進行する反応が(13)の反応より遅い場合には前者では1ブテンが主成分となり、後者では2ブテンが主成分となるであらう。これは実験結果の示す傾向と一致する。高温では上述した2ブチル基、1ブチル基間の熱平衡に達するのが速くなると考えられる。この場合には(15), (16)の反応が低温の場合より進行し易くなると考えうるであらう。この反応が(13)の反応で生成された2ブテン雰囲気中で起きるならば(18)の反応で併発した $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ による2ブテンの水素引き抜き反応で生じた $\dot{\text{H}}$ が

$\geq \text{Si}\dot{\text{O}}$ を安定化させ、反応(10)の進行を促すと考えうであろう。Fig. 3(C) 及び (D) の (d) に示されるように1.3ブタジェンの生成に伴ない CH_4 のピークは鋭くなりその面積も増加している。このように上述した機構は実験結果及びその傾向を合理的に説明可能であるから妥当なものと考えうであろう。

上述したようにブタノール (ROH) で処理したシリカゲルの熱分解は 300~500°C で著しく、その分解生成物はオレフィンが主体であり、その1次反応の機構を $\geq \text{SiOR} \longrightarrow \geq \text{Si}\dot{\text{O}} + \dot{\text{R}}$ として合理的な説明が可能であるから、処理シリカゲルの付着基は単に物理或いは化学吸着したアルコールではなく $\geq \text{SiOR}$ として結合していると認めうであろう。

N-2 アルカン (RH) 及びアルコール (ROH) の均一気相熱分解との比較

前項に示したようにブタノール処理シリカゲルの熱分解は 300~500°C で起こり、反応は $\geq \text{SiOR} \longrightarrow \geq \text{Si}\dot{\text{O}} + \dot{\text{R}}$ で生じたブチル基の熱分解として説明された。この結果生成される生成物は付着基に相当したオレフィンが主成分であり、飽和炭化水素、アルデヒド或いはケトン類及び水素等は明らかに認められない。

処理シリカゲルの表面付着基 $\geq \text{SiOR}$ と類似な化合物としては相当する飽和炭化水素及びアルコールとがこれに相当する。これらの均一気相熱分解反応による分解生成物及び機構は RH としての正ブタン及びイソブタンの 575°C 熱分解生成物は脱水素による相当するオレフィン (ブテン、イソブテン) 及びこれより炭素数の小さいオレフィン類及び飽和炭化水素或いは水素である⁷⁻⁹⁾。炭素数のより小さい炭化水素を生じるのはブタンの C-C 開裂で生じたラジカルが親分子の雰囲気中にあり、これとの衝突で親分子の水素原子が引き抜かれ、生じたアル

キルラジカル $\dot{\text{R}}$ が β 開裂した炭素数の小さいオレフィン類とアルキルラジカルとに分解し、連鎖反応を起すことによるとして定量的に説明された⁹⁾。他方1-, 2-, イソブタノールの熱分解は 500°C で起り相当するオレフィン及びアルデヒドが生成する。600°C 以上ではこれらは更に分解し CO 又はより炭素数の小さいオレフィン類及びアルカンへと分解する。このことから分解の第1段階では、オレフィンを生じる脱水反応及びアルデヒド又はケトンを生じる脱水素反応を併発していると考えられる。これは RH, ROH の反応は単一気相反応であるのに対し、 $\geq \text{SiOR}$ の熱分解は表面付着基の熱分解であるため二次元的に表面に固定化された $\geq \text{Si}\dot{\text{O}}$ と表面近傍で $\dot{\text{R}}$ の熱分解が進行していると言った雰囲気の相違によるものと考えられる。これらのこともまたブタノール処理シリカゲルの付着基は単なる物理又は化学吸着されたアルコールではなく、 $\geq \text{SiOR}$ と言ったエーテル結合したブトキシ基であることを支持するものと考えられる。

文 献

- 1) 宇津木, 遠藤, 岡本, 色材, **53**(1), 2 (1980).
- 2) 宇津木, 表面, **11**, 591, 654 (1973).
- 3) H. Utsugi, H. Horikoshi, T. Matsuzawa, J. Colloid & Interface Sci., **50**, 154 (1975).
- 4) 染野, 理研彙報, **21**, 277 (1942).
- 5) A. Cornu, R. Massot, "Compilation of Mass Spectra Data", 2nd ed., Heydon & Son Vol. 1, Part B (1966).
- 6) 宇津木, 堀越, 日化 (1972), 2244; 宇津木, 西村, 色材, **46**(2), 73 (1973); 宇津木, 西村, 堀越, 材料, **22**, 673 (1973).
- 7) F. E. Frey, H. J. Hepp. Ind. Eng. Chem., **25**, 441 (1933).
- 8) C. D. Hurd, "The Pyrolysis of Carbon Compounds", The Chem. Catalogue Comp., New York (1929), pps. 66, 68.
- 9) F. O. Rice, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3035 (1933).