報 文

フタル酸エステル類の熱分解に関する研究 (第 7 報)

フタル酸ビス (2,4-ジフェニルブチル) の合成と熱分解反応^{注 1)}

道祖土勝彦*・黒木 健**・池村 紘**・桐澤 誠*

日本大学理工学部薬学科*, 工業化学科** (千代田区神田駿河台 1-8)

Studies on the Thermal Decomposition of Phthalic Acid Esters. VII.

Synthesis and Thermal Decomposition of Bis(2,4-diphenylbutyl) Phthalate

Katsuhiko SAITO*, Takeshi KUROKI**, Tadashi IKEMURA**, and Makoto KIRISAWA*

Department of Pharmacy*, Industrial Chemistry**, College of Science and Technology,
Nihon University (1-8, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo)

A new thermostable plasticizer which is a series of phthalic acid esters was synthesized from 2,4-diphenyl-1-butene (DPB), the thermal decomposition products from the polystyrene. 2,4-Diphenylbutanal (DPBAL) was obtained from DPB with electrophilic addition of chromium (VI) dichloride dioxide. 2,4-Diphenyl-1-butanol (DPBOL) was synthesized by the reduction with LiAlH_4 from DPBAL. Bis (2,4-diphenylbutyl) phthalate (DPBP) which was the intended ester, was made by the reaction of phthaloyl dichloride and DPBOL in the presence of pyridine.

The thermal stability of DPBP was measured with the thermogravimetric analysis (TG) which was compared with the typical phthalic acid ester plasticizers. Consequently, it becomes clear that the thermal stability of DPBP (282°C) was risen definitely compared with di-*n*-butyl phthalate (141°C). It was suggested that a revelation of the thermal stability of DPBP was attributable to the difficulty forming the six membered transition state for cis elimination reaction.

1 結 言

フタル酸エステル (PAE) は塩化ビニル樹脂 (PVC) の可塑剤あるいは熱媒体として発展し, 多種の側鎖構造を有する誘導体が合成されている¹⁾。

一方, PAE は PVC との混練・成型時熱処理を受け, この際 PAE の一部は熱分解される²⁾。したがってフタル酸ジエステル (PADE) とは別個に PAE 関連化合物による二次的環境汚染問題が懸念される。作業環境における衛生性を考慮した場合 PAE の熱分解は極力抑制されねばならない。既存の PAE 系可塑剤の熱特性は必ずしも充分であるとはいえない。より耐熱性の優れた高性能 PAE の開発が望まれる。著者らはより高性能な PAE を得るため PAE 分子の構造と熱特性の相関性について検討した。その一部は報告したが^{3)~5)}, PADE は六員環遷移状態を経由するシス脱離反応⁶⁾で熱分解することを明らかにした。この結果エステル結合から 2 位に存在

する炭素 (2 位炭素) に結合する水素原子の反応性が PADE の熱特性に重要な因子となることを予測した。そして PADE のシス脱離反応を抑制する目的から側鎖上にフェニル基を有する新しい PADE の合成を企画した。

著者らはファインケミカルの立場から廃棄ポリスチレンの熱分解反応により回収される化合物を用い, より付加価値の高い化合物を合成して廃ポリスチレンの再利用を目的とした研究を実施している^{7), 8)}。

本報告はスチレンの二量体である 2,4-ジフェニル-1-ブテンを反応原料として耐熱性 PADE の合成を行ったものである。そして熱分析を用い, 新たに合成した標題の化合物の熱特性を既存 PADE と比較検討したところ予想通り高い耐熱性を示したのでここに報告する。

2 実験の部

2.1 試料・試薬

フタル酸ジブチル (DBP), フタル酸ビス (2-エチル

注 1) 前報, 日化, 1982, 1212

ヘキシル) (DEHP), フタル酸ジオクチル (DnOP), 塩化フタロイルは東京化成製試薬特級をそのまま用いた。フタル酸ジヘキシル (DHP) は 1-ヘキサノールと無水フタル酸 (PA) から常法により合成し, bp 229~230 °C/7 mmHg のものを使用した。塩化酸化クロム (VI) は三酸化クロムと濃塩酸から常法により合成⁹⁾し, bp 62~64 °C/120 mmHg の部分を使用した。高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 用の溶媒は和光純薬製液体クロマト用のものをそのまま使用した。

ポリスチレンは旭ダウ 66671, $\overline{M}_n$: 8.32×10^4 , $\overline{M}_w$: 2.05×10^5 , $\overline{M}_w/\overline{M}_n$: 2.47 のペレット状のものを使用した。

2.2 使用機器

試料の熱分解生成物及び合成した成分の同定, 定量のために以下の機器を使用した。NMR: Jeol FX 100 (^1H -NMR, ^{13}C -NMR), GC-MS: Shimadzu LKB 9000+ OKITAC 4300 C, High-MS: HITACHI MRU-7 M+ HITAC 10 II, IR: Shimadzu IR-420, GC: Shimadzu GC-4 BPF+ITG-4 A, HPLC: Waters 201 また熱特性を測定するために Shimadzu DT 20 B+TG 20, EGS 20 を使用した。

2.3 熱分析

熱特性を検討するために行った熱分析は熱重量 (TG) 及び示差熱分析 (DTA) であった。試料は分析法により白金セル (TG), アルミセル (DTA) の各マイクロセルを使用した。測定は約 1~5 mg (TG) ないし約 20 mg (DTA) の試料を精密にひょう取し, 窒素ガス雰囲気 (15 ml/min) 下室温から 600 °C まで 2 °C/min, 5 °C/min (TG), 10 °C/min (DTA) の昇温速度で測定した。なお DTA 測定時の標品は α -アルミナ (Shimadzu 製 DTA 用) を測定試料と同重量ひょう取して使用した。

2.4 フタル酸ビス (2,4-ジフェニルブチル) の合成

2.4.1 2,4-ジフェニル-1-ブテン (DPB) の合成

2.1 に示したポリスチレンを減圧下に熱分解し, DPB を得る方法の詳細を Fig. 1 としてまとめた。

粗製品を再蒸留により精製し, bp 133~138 °C/2 mmHg の無色透明な液体を得た (HPLC 純度 98.5 %, μ ボンダパック C_{18} 3.9 ϕ × 30 cm, アセトニトリル-水 8 : 2 vol/vol, 1 ml/min, RI × 16, 収率 12.0 %)。機器分析の結果は High-MS (m/e): M^+ 234, ^1H -NMR ($\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$): 2.65 (4 H, s), 5.05 (2 H, d), ベンゼンプロトン (7.25~7.35, m) IR (cm^{-1}): 690, 740, 770 (ベンゼン), 890 (ビニリデン型二重結合), 1570, 1630 (末端オレフィン)。

以上のことから本化合物を 2,4-ジフェニル-1-ブテンとした。

2.4.2 2,4-ジフェニルブタナール (DPBAL) の合成

2.4.1 で得た DPB 10.4 g (0.05 mol) を乾燥したジ

Fig. 1 A refining process of 2,4-diphenyl-1-butene from the polystyrene.

クロロメタンに溶解 (50% 濃度) し, 同様に塩化酸化クロム (VI) 7.9 g (0.051 mol) の 50% ジクロロメタン溶液を調製した¹⁰⁾。内容 300 ml の三口フラスコにかくはん子, 温度計, 滴下漏斗, 塩化カルシウム (無水物) 管を付したジムロート冷却管を装置した反応容器を氷-食塩により -15 °C ~ -10 °C に冷却する。

ここへさきに調製した DPB, 塩化酸化クロム (VI) のジクロロメタン溶液を同時に滴下する。このとき塩化酸化クロム (VI) が小過剰となるよう, また反応温度が -5 °C 以上にならないように各溶液の滴下速度を調節する。滴下終了後, 反応液は徐々に室温に戻し (約 3 h) 飽和食塩水 50 ml を加えジクロロメタン (30 ml × 3 回) で抽出した。

抽出液は常法により溶媒を留去し, 窒素雰囲気下減圧蒸留により精製し, bp 132~134 °C/2 mmHg の淡黄色透明な液体を得た (GC 純度 99.7 %, 収率 65 %)。High-MS (m/e): M^+ 210; ^1H -NMR ($\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$): 1.9~2.2 (2 H, m), 2.4~2.8 (2 H, m), 3.4~3.6 (1 H, m), 9.7 (1 H, d), ベンゼンプロトン (7.0~7.5, m); ^{13}C -NMR ($\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$): 200.43 (カルボニル炭素); IR (cm^{-1}): 700, 750, 1580, 1600 (ベンゼン), 1690, 1725 (カルボニル)。

以上の機器分析の結果から本化合物を 2,4-ジフェニルブタナールとした。

2.4.3 2,4-ジフェニル-1-ブタナール (DPBOL) の合成

DPBAL 4.6 g (0.02 mol) を乾燥したエーテル 50% 溶液となし, 0.26 g の LiAlH_4 (0.006 mol) を用い常法により還元した¹¹⁾。反応液は常法によって処理したのちエーテル抽出部を減圧蒸留により精製し, bp 130~132 °C/2 mmHg の無色透明な液体を得た (GC 純度

99.8%, 収率 90%)。High-MS (m/e): M^+ 226; $^1\text{H-NMR}$ ($\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$): 1.35 (1 H, s, 重水置換を受ける), 1.8–2.2 (2 H, m), 2.45 (1 H, d), 3.75 (2 H, d), ベンゼンプロトン (7.0–7.5, m); IR (cm^{-1}): 700, 760, 1580 (ベンゼン), 1020, 3400 (アルコール) であった。

以上の結果本化合物を 2,4-ジフェニル-1-ブタノールとした。

2.4.4 フタル酸ビス (2,4-ジフェニルブチル) (DPBP) の合成

DPBOL 2.3 g (0.01 mol) の 50% 乾燥したエーテル溶液と塩化フタロイル 0.41 g (2×10^{-4} mol) の 50% 乾燥したエーテル溶液をそれぞれ調製した。

内容 100 ml の三口フラスコにかくはん子, 温度計, 塩化カルシウム (無水物) 管付きジムロート冷却器, 滴下漏斗を装置し, 氷-食塩で $-10 \sim -5^\circ\text{C}$ に冷却した。このフラスコ中へピリジン 0.01 g (1.3×10^{-4} mol) とさきに調製した DPBOL 溶液を入れ, 塩化フタロイル溶液を滴下反応した¹²⁾。滴下終了後さらに反応器を水浴によって加温し, エーテル還流下 1 h 反応した。

エーテル抽出液は前処理後¹²⁾溶媒を留去し, 水銀拡散ポンプによって減圧蒸留し, bp $220 \sim 222^\circ\text{C}/0.05 \text{ mmHg}$ の淡褐色粘りゅうな液体を得た (HPLC 純度 98.2%, 収率 62%)。機器分析は, High-MS (m/e): M^+ 582; $^1\text{H-NMR}$ ($\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$): 2.0 (4 H, m), 2.5 (4 H, m), 3.0 (2 H, m), 4.35 (4 H, d), ベンゼンプロトン (7.0–7.5, m); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$): 33, 14 (T), 33, 87 (T), 44, 24 (D), 69, 39 (T), 16, 14 (s), 167, 14 (s) 注 2); IR (cm^{-1}): 700, 740, 1580, 1600 (ベンゼン), 1120, 1270 (エステル結合) 以上の結果本化合物をフタル酸ビス (2,4-ジフェニルブチル) とした。

3 結果と考察

3.1 DPBP の合成について

PADE の合成は種々の方法が考えられる。いずれにせよ側鎖に対応するアルコールの合成が重要となる。本報告では魔ボリスチレンから比較的容易に入手可能な 2,4-ジフェニル-1-ブテンを反応原料として利用し, 側鎖アルコールの合成を行った。反応の詳細については 2.4.1 から 2.4.4 に示したが, DPB のような α -オレフィンはアリル位 C-C 結合の切断を受けやすい。したがって一般の酸化剤 (過マンガン酸カリウムなど) による反応では副反応をともしない目的とする DPBAL を得ることは困難であった。

しかし低温で塩化酸化クロム (VI) を反応させることにより α -オレフィン部へ求電子性の付加を行い, 選択的な酸化が収率よく進行し, 目的とする DPBAL 及び

注 2) () 内はプロトンオフレゾナンス測定時のシグナルの形状を示した。

その還元体である DPBOL の合成が可能となった。DPBOL は塩化フタロイルと反応させることで容易に DPBP が合成された。

3.2 DPBP 熱分解生成物の予測

DPBP の同定を行うため High-MS を測定した。MS は熱分解とは分解方法がことなる。しかし MS フラグメントの解析は DPBP 熱分解生成物の予測に有効な手段となると考えられる¹³⁾。フラグメント中には m/e 374: フタル酸水素 2,4-ジフェニルブチル (DPBHP), m/e 208: DPB, m/e 167: フタル酸, m/e 149: PA と DPBP の熱分解反応生成物として予測される化合物と MS フラグメントの間により相関性のあることを認めた。特に DPBHP に対応するフラグメントの存在は DPBP の熱分解反応が他の PADE 熱分解において認められたシス脱離反応により進行することを示唆するものと推察した。

3.3 DPBP の熱特性

DPBP の熱特性を検討するため TG, DTA を測定し, TG の結果を Fig.-2 に示した。

Fig.-2 TG curves of phthalic acid diesters.

Fig.-2 は DBP, DHP, DEHP, DnOP, DPBP おおの約 0.7 mg, 窒素ガス流速 15 ml/min の条件を調整し, 昇温速度を $2^\circ\text{C}/\text{min}$ に固定して得た結果を示した。Fig.-2 から各試料は昇温過程と減量曲線がよい相関性を示すことを認め, 400°C でほぼ全量の試料が熱分解消失することが明らかとなった。図には示さなかったが各試料の DTA はそれぞれ明りょうな一つの吸熱ピークを認めた。

TG, DTA 測定結果をまとめて Table-1 に示した。

Table-1 中 a) は約 0.7 mg の試料を $2^\circ\text{C}/\text{min}$, b) は約 5 mg を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で TG 測定して得た結果を示した。また DTA は約 20 mg を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温条件下に測定したものである。

Fig.-2, Table-1 から明らかなように, 本報告において合成した DPBP は同一側鎖長を有する DBP に比較し減量開始温度は 141°C (a), 3%) ないし 128°C

Table-1 Effect of reaction temperature on the thermal decomposition of the phthalic acid esters by a TG and DTA.

Sample	Mode	TG		DTA		Partial structure
		Prg. temp.; 2°C/min ^{a)} , 5°C/min ^{b)} weight loss		Prg. temp.; (10°C/min)		
		3 %	5 %	Initial	Max.	
DBP		{141 ^{a)} 160 ^{b)} }	149 ^{a)} 169 ^{b)}	205	214	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
DHP		{168 ^{a)} 195 ^{b)} }	176 ^{a)} 205 ^{b)}	233	292	-CH ₂ (CH ₂) ₄ -CH ₃
DEHP		{182 ^{a)} 204 ^{b)} }	189 ^{a)} 212 ^{b)}	228	315	<div style="text-align: center;">C₂H₅</div> -CH ₂ CH-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃
DnOP		{195 ^{a)} 220 ^{b)} }	200 ^{a)} 229 ^{b)}	263	325	-CH ₂ (CH ₂) ₆ -CH ₃
DPBP		{282 ^{a)} 288 ^{b)} }	291 ^{a)} 300 ^{b)}	341	389	<div style="text-align: center;"> </div>

(b), 3%) 高温側へ移行した。フェニル基の導入による耐熱性の向上を減量開始温度の変化として把握すると 5.2 倍 (DPBP-DBP/DHP-DBP, a), 3%) となり, DPBP の耐熱性が飛躍的に向上したことを示した。

DPBP の高い耐熱性はブチル側鎖上に分枝として導入されたバルキーな 4 個のフェニル基に起因される。これらの置換基は相互に反発することが予測されるところから側鎖は一般の直鎖 PADE に比較して自由な位置がとりずらくなるものと考えられる。シス脱離反応⁶⁾で形成が予測される六員環遷移状態¹⁴⁾と 2 位炭素に導入されたフェニル基との間では非結合性分子間相互作用に起因される六員環遷移状態形成阻害が予測された。このため熱励起されたエステル結合のカルボニル酸素による 2 位炭素上水素原子の引き抜きは一般の PADE のように容易に進行せず, 反応速度の低下に寄与すると考えられた。当然活性化エネルギーに反映し, 耐熱性が飛躍的に向上したものと考察された。

DPBP は分子中に合計 5 個のフェニル基を有し, 2 個のエステル結合は他の PADE 同様に分極して極性を表すところから PVC などの樹脂との相溶性を確保しうる。また DPBP 熱分解生成物中生成が予想される DPB の沸点は約 290°C (常圧) であり, 充分高いこと

から作業環境への揮発成分による汚染を低く抑えることが可能である。

4 結 論

廃棄ポリスチレンの熱分解により生成する 2,4-ジフェニル-1-ブテンを原料としてフタル酸ビス (2,4-ジフェニルブチル) を合成した。DPBP の熱特性を代表的な PADE と比較したところ飛躍的な耐熱性の向上を認めた。

DPBP の高い耐熱性はその分子構造に起因され, シス脱離反応において予測される六員環状の安定な遷移状態¹⁴⁾である反応中間体の形成が阻害されるためと推察された。

(昭和 57 年 1 月 11 日受理)

文 献

- 1) 村井孝一編, “可塑剤その理論と応用” 幸書房 (1973)
- 2) 道祖土勝彦, 本橋重康, 里見政吉, 桐澤 誠, “第 6 回環境汚染物質とそのトキシコロジーシンポジウム要旨集”, p. 48 (1979)
- 3) 道祖土勝彦, 里見政吉, 桐澤 誠, 黒木 健, 久保 隆, 渡部武則, 池村 紘, 薬誌, **97**, 479 (1977)
- 4) K. Saido, S. Motohashi, T. Kuroki, T. Ikemura, M. Satomi, M. Kirisawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **27**, 3140 (1979)
- 5) 道祖土勝彦, 渡部武則, 本橋重康, 黒木 健, 池村 紘, 里見政吉, 桐澤 誠, 衛生化学, **27**, 16 (1981)
- 6) C.D. Hurd, F.H. Blunck, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, (1938)
- 7) 関口優紀, 黒木 健, 沢口孝志, 池村 紘, 日化, **1977**, 1220
- 8) T. Ogawa, T. Sawaguchi, T. Kuroki, T. Ikemura, *J. Jpn. Pet. Inst.*, **24**, 128 (1981)
- 9) W.C. Fernelius, “Inorganic Syntheses”, II, p. 205 (1946)
- 10) F. Freeman, R.H. Dubois, N.J. Yamachika, *Tetrahedron*, **25**, 3441 (1969)
- 11) F.A. Hochstein, W.G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3484 (1948)
- 12) N. Rabjohn, “Organic Syntheses”, Coll. Vol. IV, p. 263 (1963)
- 13) 中川有造, 池田正澄訳, “有機化合物のマススペクトル”, 丸善 (1973)
- 14) R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1975**, 1025