

氏名	大谷亮 おお たに あきら
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第685号
学位授与の日付	昭和55年3月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	オレフィンの爆発反応と分子構造

論文調査委員 (主査) 教授 大杉治郎 教授 加治有恒 教授 丸山和博

論文内容の要旨

燃焼，爆発に関する研究は非常に多く一分野を形成していると言うことが出来る。

爆発反応は有機物の酸化反応速度が無限大になると言う条件で定められ，燃焼反応との関連のもとにくつかの理論的背景が提出されている。

申請者の研究は爆発限界の決定より出発して，限界曲線を分類区別し，それと有機物分子の構造との関連を種々の物理的性質との相関より推定した研究であって特徴ある研究成果である。

主論文は二部よりなっている。

主論文第1部はブテン類，すなわちイソブチレン 1-ブテン，トランス-2-ブテンについて酸素あるいは空気との混合気体の爆発限界を測定したものである。実験方法は一定温度に保持した反応容器に所定圧力の混合気体を注入する“Admission 法”である。注入後の圧力変化，発火などの記録により限界を決定している。

爆発限界曲線には高温または低温部に爆発半島の存在が見出されている。これらの限界曲線を比較すると，それが分子構造によって顕著に変化することに注目している。

主論文第2部では C_3 のモノオレフィンおよび $C_3 \sim C_5$ のジェンと酸素の混合気体の爆発限界を測定し，限界と分子構造との関係を吟味している。

結果によると曲線の形状は3つのタイプに分類出来ることを示している。すなわち，曲線のなめらかなタイプⅠ，限界圧力が温度に依らず一定になるタイプⅡ，低温に半島をもつタイプⅢがそれである。これらの分類は分子構造によっていて，ジェンはタイプⅠ，多くのアルカンはタイプⅢ，タイプⅡにはモノオレフィンが属することを見出している。

さらに分子構造との関係を深く追求するためにエチレンを規準にして，これに置換基を導入することを考えている。2個の水素を置換基でおきかえたとして分子構造と限界曲線のタイプの推移を吟味すると，それは二重結合が切断することによって種々のアルデヒドが生成すると考えると合理的な説明が出来ることを明示している。

またさらに $C_2 \sim C_5$ のモノオレフィンと酸素との混合気体の爆発限界圧力と $C=C$ の伸縮振動数との間には定量的な関係が存在し、振動数が増加すると限界圧力は高くなることを見出している。また酸素過剰では $C_2 \sim C_5$ のモノオレフィン、 n -ブタン、イソブタンの炭素と水素原子の結合の解離エネルギーと限界圧力とは相関関係が存在し解離エネルギーが大きくなると限界圧力は高くなることを明らかにしている。

さらにまたタイプⅢに属するトランス-2-ブテンにつき、ガスクロマトグラフ法により出発物質と生成物の関連を調べている。誘導期間中の主な生成物はアルデヒドで、爆発によりこれは急激に減少する。またタイプⅢではアセトアルデヒドが重要であることを明らかにし、さらに総合的に考察するために中間体であるアルデヒドの添加効果を吟味している。

この様にして得られた結果に生成熱、反応熱などのデータの推算値を加えて考察し、反応を支配する段階の有機化学的反應機構を推論している。

参考論文は2篇あり、高圧下の爆発限界を決定するための装置の設計、製作ならびにエチレン、メタンチオールについての測定結果に関するものである。

論文審査の結果の要旨

爆発反応はその現象が顕著であり、またときには災害を伴うので、多くの関心を集め古くから研究の対象となっている。多くの場合燃焼反応との関連で論じられ種々の理論や知見が得られている。しかしながら爆発現象は複雑であって多くの因子に支配され解明とは程遠い状態である。我国においてはこの種の研究を進めている研究機関は数少ない現状である。

申請者は自然爆発に近い実験条件すなわち高温容器への混合ガスの注入法によって実験を行いオレフィン類の爆発反応に対する分子構造の影響を吟味し種々の物理化学的考察を行ったのである。

主論文は第1部(ブテンの爆発反応に関する研究)と第2部(オレフィンの爆発反応に関する研究)とより構成され、7篇の論文として発表されている。

主論文の内容によると爆発現象は一般に誘導期間を伴いこれは温度の上昇と共に短くなり、圧力が増すと短くなる。爆発の起こるか否かの限界を示す曲線には高温の爆発半島がモノオレフィンについては分子構造によらずに観測されるが、曲線それ自身の形は分子構造により複雑に変化する。

この限界曲線を分子構造との関係で分類すると3種類に区別し得ることを見出している。すなわち $C_2 \sim C_5$ のジェンはすべてタイプⅠに属し、大部分のアルカンはタイプⅢに属する。タイプⅡは主としてモノオレフィンである。この分類でタイプⅠに属するエチレンを基準にして置換基を加えたとして影響を吟味した結果によると、反応によって二重結合が切断されるのであることを明確にしている。

またタイプⅢに属する反応ではアセトアルデヒドが主たる中間体であることを明らかにし、この点を実験的に吟味して役割を明らかにし、その反応機構として二重結合の切断によるアルデヒドの生成を考えている。アルデヒドはタイプⅠではホルムアルデヒド、タイプⅡではホルムまたはアセトアルデヒドと高級アルデヒドの2種類の協同作用が重要であることを論じている。

爆発限界圧力と分子構造の相関性については等モル組成付近においては、二重結合の数が増すと限界圧

力は低くなり、二重結合の強さをC=C伸縮振動数によって表わされるとして限界圧力と比較するとこの間に定量的関係があることを見出している。すなわち振動数の増加と共に限界圧力は高くなることを示した。この様な二重結合の関与する反応としては熱データなどより考えて酸素分子の付加によるOHラジカルの生成反応(開始反応)が限界を決定している主な因子であると論じている。

一方酸素大過剰の場合にはエチレンの水素原子をアルキル基で置換すると限界圧力が低くなることより、 α 位の水素原子のためと推定し α 位の水素原子の結合エネルギーと限界圧力との関係を吟味しこの間に定量的関係を見出している。すなわち結合エネルギーが大きくなると限界圧力は高くなる。このことより酸素分子による α 位の水素原子の引抜き反応が限界を決定していると言える。

この様に申請者は複雑な爆発現象について実験結果を基にして、これに種々なる物理化学的ならびに有機化学的考察を加え適切なる推論によって興味ある知見をこの分野の研究に加えたと言える。また参考論文ならびに学識確認によって充分なる豊かな学識を持っていることが判る。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。