

【 46 】

氏名	片桐孝夫
	かた ぎり たか お
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第52号
学位授与の日付	昭和39年3月23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	Reactions between Acetylene and Propylene (アセチレンとプロピレンとの反応)

論文調査委員 (主査) 教授 後藤良造 教授 国近三吾 教授 大杉治郎

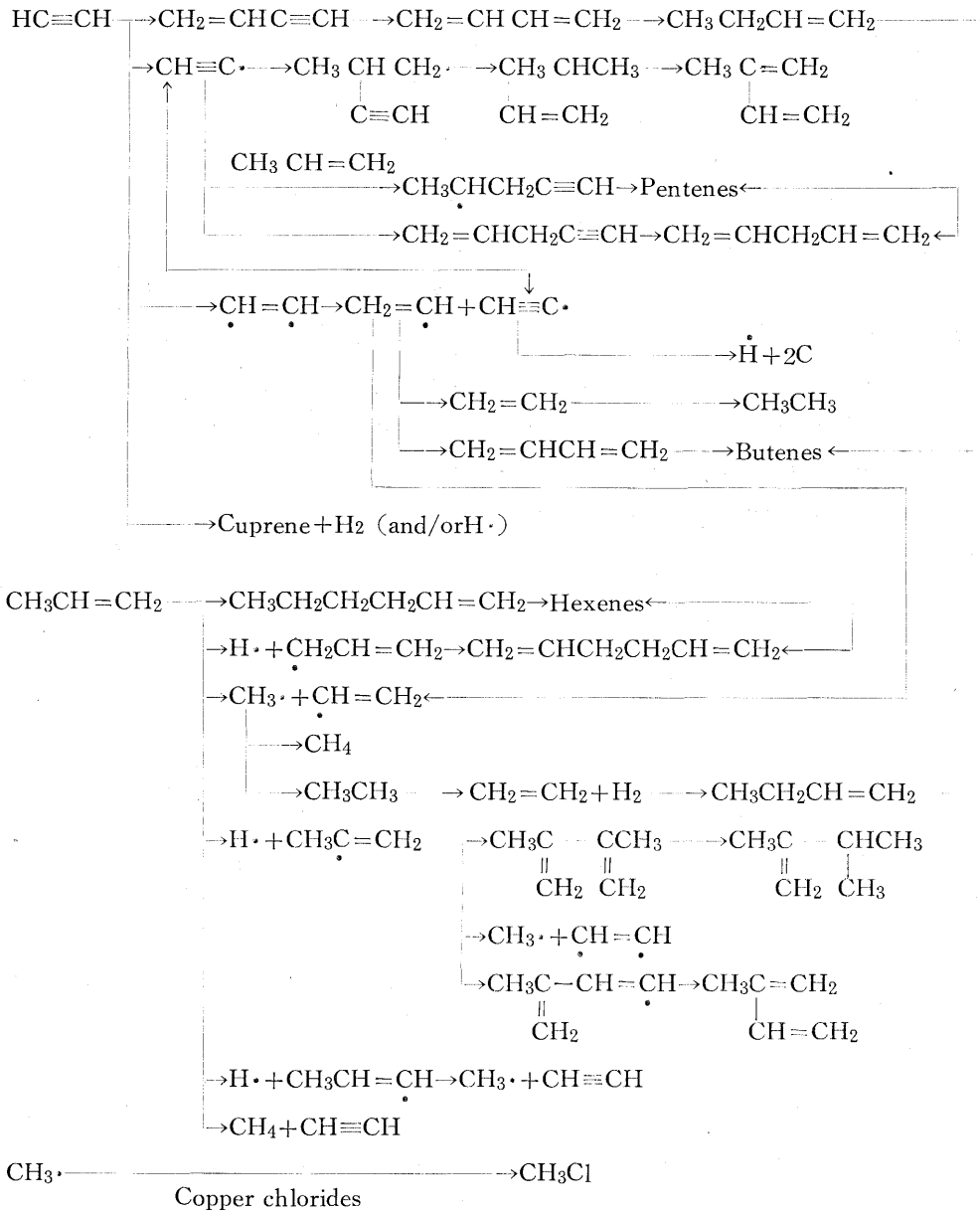
論 文 内 容 の 要 旨

アセチレンとプロピレンとの縮合によるイソプレンの合成は、原料の面から、また物質収支の面から、ともに非常に有利であると考えられるので、永年にわたって研究が行なわれてきた。Berthelotは19世紀の末にこの問題をとりあげ、銅製の反応管を用いて400°C附近で反応を行なわせ、50%の収率でイソプレンを得たと報告している。また、各種金属酸化物を触媒として用いたものや、加圧下での縮合などによる合成に関する特許報告も見られる。しかし、1959年にNazarovらが、各種金属酸化物を触媒として用い、この研究を行なった結果、要求される反応はおこななかったと報告している。さらに最近では、イソプレンが得られないという結果に対して、何か重要な因子が存在するために反応が阻止されるのであろうとまで考えられるにいたっている。この反応は長期間にわたって、多くの研究者によって研究されてきたにもかかわらず、その機構は明らかにされずに今日まで放置されてきている。著者は、この反応機構を解明し、この合成法によってイソプレンを合成することの不利なことを明らかにした。

著者は、まず生成物の分析法を確立した。すなわち、従来のHempel法やOrsats法の代わりに精度の高いガスクロマトグラフ法と赤外線吸収スペクトル法とを併用した。そして、プロピレンよりも低沸点の物質については、2,4-ジメチルスルホランおよび β, β' -オキシジプロピオニトリルを各々シリカゲルに保持させた固定相が、また、プロピレンよりも高沸点の物質については、ジオクチルフタレート、2,4-ジメチルスルホランおよび β, β' -オキシジプロピオニトリルを各々耐火煉瓦粒に保持させた固定相が、それぞれガスクロマトグラフ法分析に最適であることを見出し、さらにガスクロマトグラフ装置の排気口より分離された生成物を回収して、これらを赤外線吸収スペクトル分析で確認した。実験はすべて気相、温度は250°Cより430°Cに至る各種範囲、触媒は金属銅、銅塩化物、酸化ニッケルおよび銀をアルミナに保持させたものを使用した。実験の結果は、すべての場合に、水素および低級炭化水素すなわちメタン、エタン、エチレンおよびプロパンの大量の生成が見られ、これに反してイソプレン骨格を有する化合物の生成が非常に少なく、特にイソプレンの収率は5%を出なかった。この事実から前述のBerthelotの報告

は再考を要することを指摘した。

つぎに、以上の研究結果から、この反応の機構をつぎのように結論した。そのためには、この反応が遊離基反応であるか、イオン反応であるかを明らかにするために、各種遊離基捕捉剤による実験を繰り返して行ない、遊離基の存在を確認し、この反応の初期段階である遊離基の生成は、アセチレンからキュープレンの生成による水素遊離基の生成、水素遊離基によるプロピレンの分解およびプロピレンの接触熱分解を考えた。水素遊離基は主にプロピレンから生成するとし、これらの遊離基が各種の反応を誘導して各種の化合物の混合物をあたえると結論した。



参考文献その1～3では、アセトン・ホルマリン樹脂の生成と組成と構造とを論じ、化学的および物理

的方法を駆使して、その組成と構造とを明らかにした。

参考論文その4および5では、ビニルスルホン酸の各種合成法を検討し、その反応性をアクリロニトリルと共重合させて精細に調べた。

参考論文その6では、クレオソート油の水素添加分解生成油の成分探索を行なった。

論文審査の結果の要旨

イソプレンがアセチレンとプロピレンとの縮合反応によって容易に生成(50%)するという Berthelot (1885, 1901) の研究を細精に検討して、今日まで不明のままにされていた点を明確にしたのが、主論文の要点である。著者は、ガスクロマトグラフ法と赤外線吸収スペクトル法とを巧みに併用して、反応生成物を精確に分析することに成功し、その実験結果を基盤として一連の反応機構を新しく提案している。すなわち、

1) Berthelot の主張するイソプレンの生成が容易であるというのは誤りであって、その生成はたかだか5%程度であり、その原因は反応生成物分析法の不正確による。

2) この反応は遊離基反応であって、初期段階である遊離基の生成は、アセチレンからキュープレンの生成による水素遊離基によるプロピレンの分解およびプロピレンの接触熱分解によるものとし、水素遊離基は主にアセチレンから、またメチル遊離基は主にプロピレンから生成し、これらの遊離基が各種の反応を誘導して各種の化合物の混合物をあたえる。これを要するに、著者片桐孝夫の主論文は、有機化学特に有機気相反応の分野に新しい興味のある知見を加え、重要な寄与をなしたものである。また、参考論文は、著者の緻密な研究態度を十分に示している。

よって本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。