

【 40 】

氏名	榑 原 保 正 さかき ばら やす まさ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 75 号
学位授与の日付	昭 和 39 年 9 月 29 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	Synthesis of Methylacetylene by Pyrolysis of Propylene (プロピレンの熱分解によるメチルアセチレンの合成)
論文調査委員	(主 査) 教 授 国 近 三 吾 教 授 後 藤 良 造 教 授 大 杉 治 郎

論 文 内 容 の 要 旨

プロピレンの熱分解によるメチルアセチレンの合成については、著者が、この研究を行なっている最中に公表された米国特許のほかには見当たらない。著者は、広範囲にわたる条件下で、この熱分解を検討し、かなりよい収率で、メチルアセチレンおよびアレンが得られることを見出した。ここで、アレンはメチルアセチレンの異性体であり、適当な条件下で、容易にメチルアセチレンに異性化することを確認したので、本研究では、アレンはメチルアセチレンと同価値と認め、この両者の収量の和をメチルアセチレンの収量とした。

主論文第1部は、プロピレンの熱分解条件が、分解生成物の収量におよぼす影響をしらべ、メチルアセチレンの合成に好適な条件について論じたものである。熱分解生成物のうち、ガス状生成物の分析は、ガスクロマトグラフィーによったのであるが、著者は多大な労力を払い、カラムとして、 β 、 β' -オキシジプロピオニトリルをシリカゲルに担持させたものと、ジオクチルフタレートとの2種のカラムを使用することによって、分解生成ガスのうち、 C_4 までの炭化水素のほぼ全成分を分離定量できることを見出し、分析法を確立した。熱分解は、50~200 mm の減圧下で、約20%の窒素を含むプロピレンを加熱石英管に通して、分解温度 800~1,400°C、接触時間 4.4×10^{-4} ~2.3 秒の広範囲にわたる条件下で行なった。分解条件と生成物の収量（分解したプロピレン 100 モルに対する生成物のモル数で示す）との関係について、大要つぎの結果を得た。

(1) 分解温度：この温度が、メチルアセチレンの収量に最も著しい効果をおよぼす。圧力 100 mm、分解率 8~14%、温度 800°C のとき、メチルアセチレンの収量は 10モルに過ぎないが、1,300°C においては、37モルに達した。

(2) 分解率（接触時間）：1,200°C、100 mm において、分解率を10%から 60%へ増大させると、アレンは 22 モルから 10 モルへと急減するが、メチルアセチレンは 13~15 モルの一定値を示した。

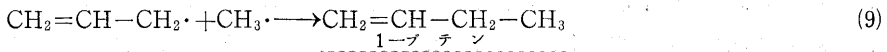
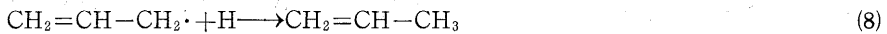
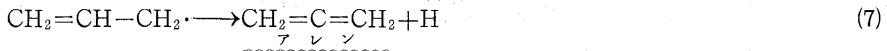
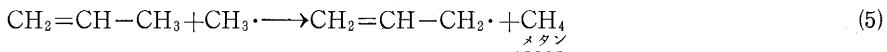
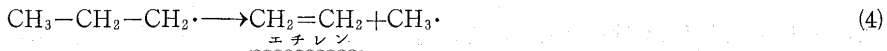
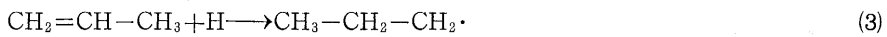
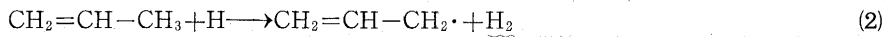
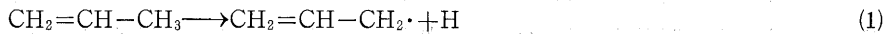
(3) 分解圧：1,200°C において、圧力を 200, 100, 50 mm と低下させるにつれて、好結果が得られ、

分解率 9%, 圧力 50 mm のときには 40 モルであった。

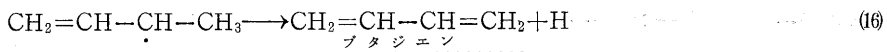
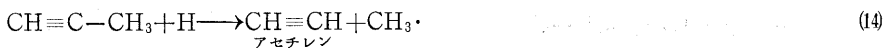
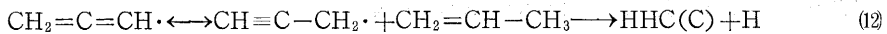
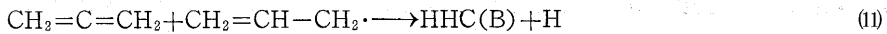
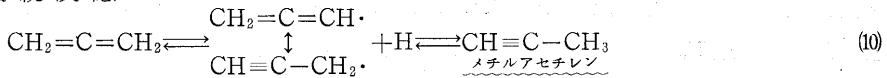
以上の結果から、プロピレンの熱分解によるメチルアセチレンの合成には、温度 1,200°C 付近、分解率 30% 以下、圧力 100 mm 以下が好適であることがわかった。

主論文第 2 部は、第 1 部の実験および参照実験の結果に基づいて、プロピレンの熱分解に対する機構について論じたものである。まず、プロピレンを 5% 以下の低分解率で熱分解して得られた生成物の実験結果に、零分解率法を適用することによって、水素、メタン、エチレン、アレンおよび 1-ブテンは一次生成物であるが、メチルアセチレン、アセチレンおよびブタジエンは、後続反応による二次生成物であることが認められた。これらの結果から、つぎに示すような遊離基機構を提出した。

初期反応



後続反応



反応(1)は連鎖の開始反応であり、反応(2)~(7)の過程を経て、反応(8)および(9)によって連鎖が停止する連鎖機構を構成するものとした。反応(10)~(16)は主な後続反応であり、メチルアセチレンは一次生成物アレンの後続反応による産物と考える。この機構によると、すべての分解生成ガスの生成過程が巧みに説明されるが、さらに、この機構から要請されたり、あるいはまた、素反応(1)~(9)に対して、すでに得られている動力学的数値をあてはめることによって算出される生成物の量比および収率を、著者の実験値と比較考察することによって、この機構の適合性が裏付けられた。

参考論文その 6 は、メチルアセチレンのカルボニル化反応によって、メタクリレートを合成する条件を

研究したものであり、主論文とあわせて、プロピレン→メチルアセチレン→メタクリレートという著者の創意による新合成法に関する研究の一部である。

参考論文その1は、加圧アセチレンによるブタンジオールビニルエーテルの合成と、その重合によって、ポリアセタールの得られることを認めたものである。

参考論文その2～5は、アセチレンを原料とし、ナイロンの原料であるε-カプロラクタムを合成する方法について研究したものであり、2, 3の新操作法を創案している。

論文審査の結果の要旨

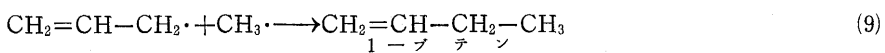
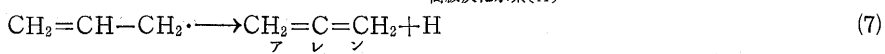
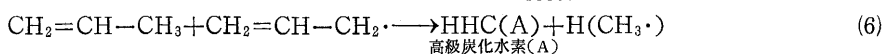
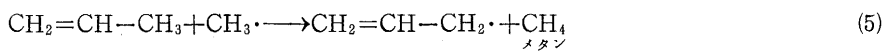
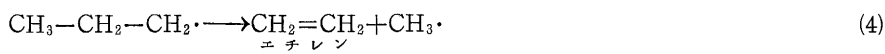
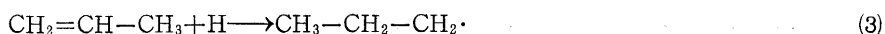
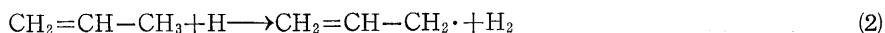
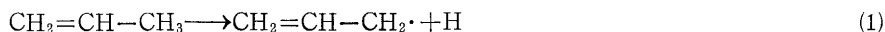
メチルメタクリレートの合成法については、石油化学工業の進展につれて、イソブテンを原料とする方法が研究されている。しかし、著者は、イソブテンよりもはるかに多量安価に得られるプロピレンを原料とし、プロピレン→メチルアセチレン→メチルメタクリレートの過程による新合成法を創案し、本法による合成条件を検討した。

主論文は、この第1段の過程における合成条件を研究し、この反応が、遊離基連鎖反応であるとの説を提出したものである。

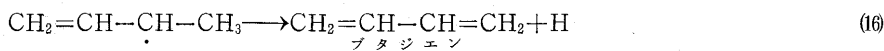
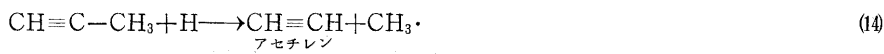
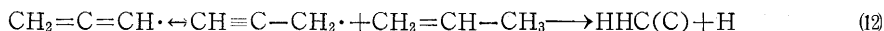
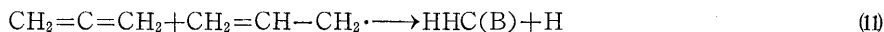
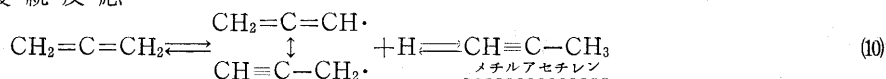
主論文第1部：分解条件を検討するための分析法を確立している。分析法はガスクロマトグラフィーによったのであるが、著者は、精細な実験を繰り返えし、多大な労力を払って、多数のカラムについてしらべた結果、C₄までのすべての炭化水素の分析に、β, β'-オキシジプロピオニトリルをシリカゲルに担持させたものと、ジオクチルフタレートとの2種のカラムの併用が最適であることを見出している。熱分解は、プロピレンを減圧下で、加熱石英管中に通して行ない、分解温度、分解率および分解圧を広範囲に変えてしらべた結果、最良の熱分解条件をつぎのように決定している。分解温度 1,200°C 付近；分解率 30%以下；圧力 100 mm 以下。

主論文第2部：第1部の実験および参照実験と、動力学的見解から計算される結果とを総合的に考察して、つぎに示すような遊離基連鎖機構を新しく提唱している。

初期反応



後続反応



反応(1)は開始反応であり、(2)～(7)の連鎖過程を経て、(8)および(9)によって連鎖停止がおこる。ついで後続反応として、アレンが異性化してメチルアセチレンになるとしている。

参考論文その6は、前述のメタクリレートの新合成法の第2段の反応に関するものであり、メチルアセチレンのカルボニル化反応について、公表された報告としては最初のものであって、主論文とともに、工業生産の基礎研究としての価値は極めて大きい。その他の参考論文も、高分子合成化学の分野において、新物質あるいは新合成法を開拓したものである。

要するに、著者榊原保正は、メタクリレートの新合成法に関する基礎研究を行ない、貴重な新知見をこの分野に寄与貢献したのである。また、主論文、参考論文を通じて、著者が、有機化学とくに高分子合成化学において、秀でた研究能力と、豊富な知識とをもっていることが認められる。

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。