

氏 名	野 原 大 輔 の はら だい すけ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第1320号
学位授与の日付	昭 和 55 年 9 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	アリルラジカルの不飽和炭化水素への付加反応に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教授 武上 善 信 教授 岡本 邦 男 教授 橋本 健 治

論 文 内 容 の 要 旨

炭化水素の熱分解の反応過程には不明確なところが多く、不飽和炭化水素の熱反応が現象を極めて複雑にしているものである。本論文はプロピレンの熱分解時に容易に生成して複雑な生成物の生成に関係するとされているアリルラジカル的高温下での各種不飽和炭化水素との反応について、反応論的ならびに速度論的に詳細な検討を行ってその反応過程を明らかにしているものであって、緒論および2編、10章からなっている。

緒論は本論文の目的を明らかにし、研究の概要を述べたものである。アリルラジカルのジェン的な性格に基づく Diels-Alder 型反応によって環状化合物の生成を説明できるとの考えに立ち、アリルラジカルと不飽和化合物の反応経路を明らかにすることの必要性を主張しているものである。

第1編は環化反応におけるアリルラジカルの役割を明らかにするためにアリルラジカル発生源として1, 5-ヘキサジエン（以下BAと略記）を用いて研究した結果を述べたものである。

第1章では反応に使用した常圧流通式反応装置に関してその熱反応部の温度分布、滞留時間の算出方法について述べている。

第2章は500～700℃におけるBAの熱反応がアリルラジカルへの分解によって開始され、各種の反応生成物はアリルラジカルとBAの反応を経て生成するものであり、とくに5員環化合物はアリルラジカルが未反応BAの二重結合に付加し、環化・β-開裂を経由して生成すると考えられることを明らかにしている。また5員環化合物は初期反応生成物、6員環化合物は逐次反応生成物であることをも明らかにしている。

第3章は大過剰のエチレンの存在でのBAの熱反応の結果を示したものである。BAの熱分解は1次速度式で示されること、生成したアリルラジカルは殆んどエチレンとの反応に費やされていること、主要生成物シクロペンテン、1-ペンテン、1-ブテン、ブタジエンおよびプロピレンはすべて初期反応生成物であること、シクロペンテンと1-ペンテンの生成量は全生成物量の60%以上を占めており、アリルラジカルが容易にエチレンに環化的付加を行うことなどを明らかにし、アリルラジカルのエチレンへの付加を経由

する機構により各種生成物の生成過程を説明している。

第4章は前章同様の手法でアリルラジカルとアセチレンの反応について検討したものである。アセチレン単独の反応の結果との比較により、アリルラジカルとアセチレンの熱反応生成物はシクロペンタジエン、プロピレン、ブタジエンおよび1-ブテンであり、シクロペンタジエンの生成は全体の60%を占め、エチレンの場合にシクロペンテンと1-ペンテンがほぼ等モル生成したのとは著しい差異を示すことを指摘している。

第2編はアリルラジカルに関与する素反応過程をより明確にするために、ジアリルオキサレート（以下DAOと略記）をアリルラジカル源に用い、各種の不飽和炭化水素との熱反応の速度論的研究を詳しく行ったものである。

第5章は速度解析の方法を述べたものであって、DAOの熱分解によって生成したアリルラジカルが再結合してBAを生じる反応をリファレンスに用いることによって各種熱反応生成物の速度解析を行いうることを示している。

第6章では430~490℃でのアリルラジカルとエチレンの反応において2次速度定数から得た活性化エネルギーがシクロペンテン生成反応について48.0kJmol⁻¹、1-ペンテンについては69.8kJmol⁻¹であり、後者は4-ペンテニルラジカルの水素引き抜き過程に対応するものと推論している。

第7章はアセチレンとの反応について検討したものである。この場合の生成物はシクロペンタジエンが主であり、90%以上の高い選択性を示した。この反応の活性化エネルギーは104kJmol⁻¹と極めて高い値であった。

第8章はプロピレンとの反応を行ったものである。アリルラジカルがプロピレンに付加して生成したメチルシクロペンテン、4-メチルペンテン、1-ヘキセン、シクロペンテン、1-ペンテン、さらにプロピレンのH-ドナー性に起因すると考えられるメチルシクロペンタンが検出され、環状化合物対非環状化合物の生成割合は2.3~1.5であって前章のエチレンの場合とほぼ同じであり、アリルラジカル付加生成物生成の2次速度定数はエチレンの場合より全般的に小さく、活性化エネルギーも25~37kJmol⁻¹と低い値であると述べている。

第9章はメチルアセチレンとの反応について調べたものである。この場合はアセチレンとの反応とプロピレンとの反応の両方の特長を合せた結果を与えており、各反応生成物の生成速度を明かにすると共に、メチルシクロペンタジエンの生成については活性化エネルギーが102~110kJmol⁻¹と極めて大きい値であることを示している。

第10章はブタジエンとの反応を扱ったものである。シクロペンタジエン、1-ペンテン、3-メチル-1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエンが生成すること、環状生成物対非環状生成物の比は1~2であること、5員環生成はアリルラジカルと不飽和化合物の反応、6員環生成はブタジエンとオレフィンの反応を代表すると考えられること、アリルラジカルとブタジエンの環化的付加の活性化エネルギーは46.8kJmol⁻¹であり、その速度はブタジエン間のDiels-Alder反応の速度に比較して約10⁵倍であることなどを明らかにしている。なお、第6章ないし第10章の反応でのDAOの分解反応はいずれもDAOについて1次速度式で表わすことができた。

論文審査の結果の要旨

飽和炭化水素の熱分解はオレフィン、ジオレフィンの生成から、これに続く芳香族さらには縮合芳香族炭化水素の生成に至る複雑な反応を含むものであるが、不飽和炭化水素の関与する反応が生成物を複雑にしている原因であり、中でもプロピレンはアリルラジカルを生じ易く、このアリルラジカルが環状化合物生成に重要な寄与をなすものとされている。本論文はアリルラジカルの不飽和炭化水素への付加反応について系統的に詳細な検討を行って、反応過程を明らかにしているものであって得られた成果はつぎのようである。

(1) 1, 5-ヘキサジエンが 500~700℃の高温域で 適当なアリルラジカル源であることを確かめ、ついでアリルラジカルとアセチレンの反応ではシクロペンタジエンが選択性良く生成すること、アリルラジカルとエチレンあるいはプロピレンとの反応でもシクロペンテンあるいはメチルシクロペンテンが鎖状の付加生成物と共に生成し、アリルラジカルの不飽和炭化水素への環化的付加によって 5 員環化合物の生成することを明らかにした。

(2) ジアリルオキサレートを用いて 430~510℃での熱反応を利用してアリルラジカルと各種不飽和炭化水素の反応の詳細な反応速度論的検討を行い、各種反応生成物生成の素反応過程を解明した。

(3) 500℃でのアリルラジカルとの反応性はアセチレン、ブタジエンおよびメチルアセチレン、エチレン、プロピレンの順に減少し、ブタジエン間の Diels-Alder 反応によるビニルシクロヘキセン生成に比較してアリルラジカル-ブタジエン反応の速度定数は $10^4 \sim 10^5$ 倍大きく、アリルラジカルの存在濃度を考慮すればこれら両反応は実際の反応においてはほぼ同程度の重みをもつと考えられる。

(4) 直鎖状化合物の生成反応の活性化エネルギー値はエチレン、ブタジエンの反応の場合に 60~70 kJmol⁻¹、環状化合物のそれはオレフィンの場合に 25~48 kJmol⁻¹、アセチレンの場合に 100~117 kJmol⁻¹であり、これらの活性化エネルギー値がどのような素反応に対応しているかを考察した。

これを要するに本論文はアリルラジカルと不飽和炭化水素の反応について巧妙、精密なる実験により詳細な反応速度論的検討を行って、多種類に及ぶ反応生成物の生成経路を解明しているものであって、ここに得られた成果は石油工業および石油化学工業にとって極めて重要な炭化水素の熱分解反応における複雑な環状生成物の生成状況を明確にして、熱分解の実施に重要な指針を与えるのみならず、学術的にも興味ある熱環化反応に多くの新知見を加えているものであって、實際上、学術上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。