

氏 名	篠 田 清 徳 しの だ きよ のり
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 230 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 11 月 25 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	有機化合物の塩素化反応における選択性に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教授 小 田 良 平 教授 古 川 淳 二 教授 吉 田 善 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は有機化合物の塩素化反応における選択性に関する研究と題し、8章よりなり、第1章は序論であって、本研究の目的とする所は簡単な有機化合物の塩素化反応においても反応が逐次的、並発的に起り、異性体ならびに多塩素化物を生成し、目的とする塩素化物が必ずしも単純に得られないことにかんがみ、塩素化の各素反応の進行の状態を速度論的に追跡し、その結果を既知の速度式にあてはめて検討する一方、いろいろの条件下での塩素化物の生成分布状態を知りそれを基にして目的にする塩素化物を最もよく製造し得る条件を選定すると共に従来の反応装置がこの目的のために適当でないことから装置の改良を加えることを本研究の目的としていることを述べている。

第2章はメタンの熱塩素化に関する研究であって、この反応は典型的な逐次反応であるが著者は $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_4$ の各段階の相対反応速度をそれぞれの中間化合物から実験的に求め、これらの結果が既知の逐次反応速度式と合致することを認め、実験的に各生成物の分布率を詳細に求めている。著者はまた触媒についても研究を行ない、その中で塩化第二銅触媒によって $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$ の反応が促進され、活性炭触媒によって CCl_4 の生成が好都合になる事実を認めている。

第3章はベンゼンの塩素化に関する研究であって、ベンゼンからは塩素化反応によって異性体および多塩素化物が逐次的ないし並発的に生成するものであるが著者はそれらの中間段階のベンゼンの塩素置換体を単一試料にして液相塩素化反応の相対的反應速度定数を数多くの場合について実験的に求め、従来の研究では欠けていた数値を補うと共に、いろいろの条件下の各異性体ならびに多塩素化物の組成分布率を求めている。しかし、液相塩素化では反応の選択性に限界があり、一つの目的物を選択性よく高収率で製造することが困難であるので、気相において、反応の場から目的生成物を連続的に除き、塩素に対する被塩素化物の濃度を高くする装置（著者はこれを distillation reaction と呼んでいる）を採用し、触媒の選定と相まってモノクロルベンゼンならびにジクロルベンゼンの選択的製造がかなり良く達せられる成果を得ている。この結果は工業的にも応用されている。

第4章はトルエンの塩素化に光照射を設備した distillation reaction 式の装置を採用して通常の液相塩素化反応に比して塩化ベンジル生成の選択性を著しく向上させることに成功している。これも工業的に実施されている。

第5章は四塩化炭素の熱分解およびテトラクロロエチレンの熱塩素化に関する研究であって、まず四塩化炭素の620~750°で熱分解を流速を変えて行ないその分解生成物 (C_2Cl_4 , C_2Cl_6 , Cl_2) を定量し、その結果をテトラクロロエチレンが塩素付加によってヘキサクロロエタンになる逆反応式も考慮に入れた分解反応速度式に当てはめて分解反応速度定数を求めている。それらの結果四塩化炭素からテトラクロロエチレンを、またヘキサクロロエタンを高い選択性を以て製造することのできる条件を求めている。

第6章はプロパンの熱塩素化分解に関する研究であり、プロパンの300°~400°Cにおける熱塩素化において生成する多種類の塩素化ならびに熱分解生成物を定量的に分離確認し、反応条件を変えて、それらの生成分布を求め、それらの結果に基づいて反応機構に詳細な理論的検討を加え、その結果を利用して反応生成物の選択性を調節し得ることを認めている。

第7章はヘキサクロロブタジエンの塩素化に関する研究であって、このものは従来炭素数1~4の炭化水素の熱塩素化反応でかなりの量で副生成することが既知であるが、その応用については何も研究されていない。著者はこのヘキサクロロブタジエンを熱塩素化分解によって有用な塩素化炭化水素類に変換する研究を種々の条件で行ない、新しく加圧下塩素化手段をこのものに施すことによって、ヘキサクロロブタジエンがその二重結合に塩素付加を受けて次に炭素結合が切断されて、これをよく有用な四塩化炭素やテトラクロロエチレンに転換し得ることを認めている。

論文審査の結果の要旨

本論文で取扱っている有機化合物はメタン(第2章)、トルエン(第4章)、プロパン(第5章)などの簡単な有機化合物であり、これらの簡単な有機化合物の気相または液相における塩素化反応は古くから理論的にも、また実際的にもかなり詳しく研究され、かつ、塩素化生成物は溶剤、有機合成の中間物、その他の用途に供せられているものである。

しかしながら、出発原料が簡単であっても反応が逐次的に進み、または並発競争的に起こり、モノ塩素化物、多塩素化物、塩素の導入される位置の相異に基く異性体の混合物が生成し、それらの中で、低度塩素化の単一塩素化物を比較的高い選択率で製造する反応条件は経験的に、ないしは理論的解析で一応求められているが、多塩素化物になると必ずしも十分とは言えない状態である。また、脂肪族炭化水素の高温塩素化では塩素置換の外に炭素間の切断も同時に起こり、決して単純な反応ではなく極めて複雑な内容となり、その塩素化反応の理論的な解析も困難となり、多塩素化物の中の特定の目的物を選択的に製造する条件の選定はあまり研究されていない。

本研究は、逐次反応、併発競争反応を中間化合物を出発材料として用い、これを塩素化する反応速度定数ないしは相対反応速度定数を多くの場合について実験的に求め、従来不十分であった数値を補うと共に、その実験結果を基にして、これを既知の反応速度式に入れて、一つの条件下における多塩素化物がいかなる分布で生成してくるかを計算し、その結果がまた著者が実際に行なった実験結果ともよく一致す

ることを認めている。そして目的とする一つの塩素化物を選択的に収率よく製造する条件を選定し、またはこの目的に合致する反応装置の改良に工夫を加えて、即ち distillation reaction 型とも称すべき装置を採用し、これによって、四塩化炭素、モノクロルベンゼン、オルソおよびパラジクロルベンゼン、テトラクロルエチレン（第6章）などを高い生成分布率で製造し得る条件を定め、従来よりもかなり高い選択率でこれらの塩素化合物を工業的に製造することに成功している。さらに炭素数1～4の炭化水素の高温塩素化でかなりの量で副生するヘキサクロルブタジエンをさらに有用なる塩素化合物に変換する目的で著者が初めて加圧下塩素化を行ない、ヘキサクロルブタジエンが塩素付加を受けて後に炭素鎖の切断が起り、選択率よくこれをテトラクロルエチレンに変換しうる結果を得ている（第7章）。

以上の実験において、塩素化反応の速度式ならびにその取扱い方法は過去の研究に依存しているが、新しい実験データを数多く提供し、また複雑な多塩素化物の混合物中から個々の成分の分離確認にも成功し、これらが基になって従来よりも高い選択率を以って、工業的に数種の目的物を得ることに成功しているものである。

以上これを要するに本論文はメタン、ベンゼン、トルエン、プロパンなどの有機化合物の塩素化反応について逐次的、併発的に起こる複雑な内容の反応を実験的に追跡すると同時に、その結果を速度論的に取扱い、多塩素化物生成の段階で従来不十分であった所を補い、実際上有益なる結果を数多く得、同時に、脂肪族多塩素化物の加熱分解塩素化反応をも研究し、利用価値の少ないものを利用価値の大きいものに変換することにも成功している。また塩素化装置にも工夫を加え、一つの目的物を高い選択率で製造する条件を選定していて、本論文の内容は学術上ならびに実際上に貢献する所が少なくない。

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。