

氏 名	桐 生 知 男 きり う とも お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 963 号
学位授与の日付	昭 和 52 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	含塩素イソブテン化合物および低級オレフィンの反応

論文調査委員 (主 査) 教 授 市 川 克 彦 教 授 武 上 善 信 教 授 岡 本 邦 男

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、主として、塩素を含んだ低級オレフィンの工業的利用に関する基礎的知見を得るため行なった研究結果を記したもので、序論と8章からなっている。

序論は研究全般の概要である。

第一章は含塩素オレフィンに次亜塩素酸を付加させるクロルヒドリン化反応に関するものである。従来は次亜塩素酸ナトリウム水溶液に塩酸を加えて遊離次亜塩素酸を生成、付加させているが、この塩酸のかわりに二酸化炭素ガスを送入する方法を考案し、クロルヒドリン化の収率、選択率が格段に向上することを、アリルクロリド、メタリルクロリドの場合について明らかにしている。次に生成物であるジクロルプロパノールの粒子状固形カセイソーダを用いる脱塩酸エポキシ化の速度を研究し、異性体のうち2位炭素にヒドロキシル基の結合したものの速度が1位炭素に結合したもののその30倍であることを明らかにしている。

第二章および第三章では、上記反応を工業的に実施する場合に必要なアリルクロリド、1,3-ジクロル-2-プロパノール、水の液-液平衡、およびメタリルクロリド、2-メチル-1,3-ジクロル-2-プロパノール、水の液-液平衡値を求めている。この結果、原料であるアリルクロリド、あるいはメタリルクロリドが、生成物であるジクロルヒドリンの良好な抽出溶剤であることを結論している。

第四章ではメタリルクロリドとシアン化ナトリウムの反応によるメタリルシアニド生成の速度を水-エタノール溶媒中で解析し、最初に通常のSN2型の反応でメタリルシアニドが生成し、ついでβ,β-ジメチルアクリロニトリルに転位することを結論している。

第五章では、三フッ化ホウ素を触媒として、各種アルコールとエピクロルヒドリン、あるいはβ-メチルエピクロルヒドリンから各種のアルコキシクロルヒドリンを合成している。これらを実アリルクロリド、メタリルクロリドを溶媒として固形カセイソーダ粒子によって脱塩酸し、アルキルグリシジルエーテルを合成する反応の速度解析を行ない、1-クロル-2-メチル-3-アルコキシ-2-プロパノールの脱塩酸速度は、

2 位にメチル基のないものの速度の約 1/3であることを明らかにしている。

第六章は、イソブテンの塩素化、あるいはメタリルクロリドのクロルヒドリン化における副生成物である 1,2,3-トリクロルイソブタンの利用法として、パラキシレンが製造できることを明らかにしている。バナジウム、タングステンの塩化物を触媒として反応は進行するが、速度解析の結果、最初にモノ、あるいはジクロルイソブタン、あるいはイソブテン化合物ができ、この中間体が触媒上で反応して最終生成物であるパラキシレンとなり、律速段階は上記中間体の触媒への吸着であると結論している。

第七章、第八章はエチレン、プロピレンの空気酸化の速度解析により、最高収率を得るための条件式の誘導を行なっている。

論文審査の結果の要旨

ナフサ分解によって得られる低級オレフィンの反応は石油化学工業の根幹をなすものであって、多彩なプロセスにより多数の製品が製造されている。著者はこれらに更に新しいプロセスを加える目的で、主として、塩素をふくんだ低級オレフィンの反応について研究している。得られた成果の主なものを挙げれば次の通りである。

(1) 二重結合に次亜塩素酸を付加させて対応するクロルヒドリンを製造する場合、次亜塩素酸ナトリウム水溶液に塩酸を加えて遊離の酸を発生、反応させる在来法では、二個の塩素が付加する副反応が相当程度起るのであるが、この塩酸のかわりに二酸化炭素ガスを送入する方法により上記副反応を抑制し、同時に収率を向上することが可能なことをアリルクロリド、メタリルクロリドについて明らかにしている。

(2) 上記クロルヒドリン化生成物であるジクロルプロパノールの固形カセイソーダによる脱塩酸エポキシ化の速度解析を行ない、異性体のそれぞれの反応速度定数を算出し工業の実施の基礎数値を得ている。

(3) アリルクロリド、1,3-ジクロル-2-プロパノールと水の液-液平衡、およびメタリルクロリド、2-メチル-1,3-ジクロル-2-プロパノール、水の液-液平衡データを求め、その結果反応の原料であるアリルクロリド、あるいはメタリルクロリド自身が上記クロルヒドリン化反応生成物に対する良好な抽出溶剤であることを結論している。このことは工業の実施の場合に重要な事項である。

(4) 三フッ化ホウ素を触媒として、(2)で得たエピクロルヒドリン、 β -メチルエピクロルヒドリンと各種アルコールからアルコキシクロルヒドリン類を合成し、更に固形カセイソーダにより脱塩酸しアルキルグリンジルエーテルを合成する反応の速度解析を行なっている。

(5) メタリルクロリドとシアン化ナトリウムの水-アルコール溶媒中での反応速度を研究して反応機構を明らかにしている。

(6) イソブテンの塩素化、あるいはメタリルクロリドのクロルヒドリン化の場合に副反応生成物として得られる 1,2,3-トリクロルイソブタンの利用法として、パラキシレンが製造できることを見出している。バナジウム、タングステンの塩化物が有効な触媒であって、これらを用いての速度解析により機構を明らかにしている。

以上を要するに本論文に収められた諸研究はいずれも含塩素低級オレフィンの工業的利用についての重要な基礎的事項を明らかにしたものであって、学術上、工業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。