

| | | | | |
|-----------|-------------------------------|---------|---------|--------------|
| 氏名 | はし 橋 | もと 本 | かず 和 | のぶ 信 |
| 授与学位 | 工 学 博 士 | | | |
| 学位授与年月日 | 昭 和 57 年 3 月 25 日 | | | |
| 学位授与の根拠法規 | 学位規則第 5 条第 1 項 | | | |
| 研究科，専攻の名称 | 東北大学大学院工学研究科 (博士規程) 応用化学専攻 | | | |
| 学位論文題目 | 硫化水素ならびにメタンチオールと水素原子との 反応 | | | |
| 指導教官 | 東北大学教授 | 天野 | 杲 | |
| 論文審査委員 | 東北大学教授 | 天野 | 杲 | 東北大学教授 会田 高陽 |
| | 東北大学教授 | 松田 | 実 | |

論 文 内 容 要 旨

1. 緒 論

水素処理技術は石油精製において重要なプロセスの一つであるが、近年エネルギー問題とあいまって、輸入原油が重質化し、それと逆に石油の需要構造が軽質化する傾向にあるので、重質油の軽質化のための技術としてより一層の進歩が望まれている。

重質油には不純物として硫黄をはじめ、酸素、窒素、バナジウム、ニッケルなど有機化合物の形で含まれており、重質油の軽質化に際してはこれらの化合物の水素に対する反応性についての知見が必要となる。特に硫黄は量的に最も多く、原油中に縮合多環芳香族構造あるいはそれらを結ぶ側鎖構造に含まれていると考えられているが、有機硫黄化合物と水素原子との反応についてはこれまで系統的な研究は少なく、したがって簡単なアルキルチオールについても、その水素との反応の経路は十分に明らかにされておらず、特に重要な初期過程には定説のないのが現状である。

このような背景に基づいて本研究では最も単純な構造のメタンチオールを基質として選び、このものと水素原子との反応を実験、理論の両面から検討することとした。

2. メタンチオールと水素原子との反応

ここでは、反応の初期生成物を質量分析法によって直接分析し、その結果を速度論的に検討した。

水素原子を用いた反応では、主な生成物は硫化水素、エタンおよびメタンであり、そのほかに少量のジメチルスルフィドとジメチルジスルフィドが認められた。主生成物に注目して、メタンチオールの消費量に対する硫化水素の生成量の比を反応時間ならびに反応温度に対して調べると、比は温度の上昇とともに減少するが、反応時間によらず約 0.5 であり、初期に次の置換反応の寄与が全体の約半分を占めていることが推定された。 $\text{CH}_3\text{SH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{H}_2\text{S}$ (1) 一般に水素原子によるこの種のラジカル置換反応が観測された例はきわめて少ない。一方、水素原子による反応としてはむしろメルカプト基水素の引抜きが一般には優位な反応とされている。この反応を検討するために重水素原子を用いて上と同様な実験を行なった。その結果、メタンチオールの消費量に対する HD の生成量の比をメタンチオールの転化率ならびに反応温度に対して調べると、転化率零へのこの比の外挿値は 0.5 ~ 0.7 であり、次のメルカプト基水素の引抜きが反応(1)に匹敵する重要な初期反応であると推定された。 $\text{CH}_3\text{SH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{S}\cdot + \text{H}_2$ (2) また、高温ほど HD の生成比が高くなっており、このことは反応(2)が競合する反応(1)よりも活性化エネルギーの大きい過程であることを示すもので、高温ほど硫化水素の生成比が減少するという先に示した事実とよく符合する。

以上のことは(1)と(2)の初期反応によって生成の期待される $\text{CH}_3\cdot$ と $\text{CH}_3\text{S}\cdot$ についての後続反応を調べることによっても確かめられた。すなわち、重水素原子との反応で観測される $M_z = 16 \sim 20$ 、および 28 ~ 32 の質量ピーク強度とメタンチオールの転化率との関係から、重水素原子を 2 個以上含むメタンが反応の初期から生成していることが見出された。このことは反応(1)で生ずる $\text{CH}_3\cdot$ が次の水素原子との反応によってメタンとなることが推定された。 $\text{CH}_3\cdot + \text{H} \rightarrow \text{CH}_4^* \rightarrow \text{CH}_4$ (3) これに対して反応(2)で生ずる $\text{CH}_3\text{S}\cdot$ は次の水素原子との反応によって $\text{CH}_3\cdot$ と $\text{SH}\cdot$ に再分解することが推定された。 $\text{CH}_3\text{S}\cdot + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{SH}^* \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{SH}\cdot$ (4) この化学励起種を含む反応を RRKM 単分子反応理論によって検討したところ、反応(4)は速かに進行することが示唆された。また反応での $\text{CH}_3\cdot$ の全発生量に等しい $[\text{CH}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_6 + (\text{CH}_3)_2\text{S}]$ の量と硫化水素の生成量との比の反応時間との関係を調べたところ、比は 1 よりも大きく、反応(1)に加えて反応(4)が $\text{CH}_3\cdot$ の発生にかなり寄与していることが分った。

以上の考察から提案された反応機構に基づき、関係する全成分の組成の経時変化を計算したところ、計算は実測の結果をよく再現し、提案された反応機構の妥当性が裏付けられた。

3. 硫化水素と水素原子との反応系における反応経路の理論的検討

ここでは 2 で提案された初期過程を理論的に検討した。なお、計算の簡単のために硫化水素と水素原子との系を用いた。

並発反応のうち、水素引抜き反応については linear complex と pyramidal complex の 2 種類の反応モデルを検討した。前者は炭化水素と水素原子との水素引抜き反応に典型的な反応モデルで、その反応経路は $\text{H}\cdots\text{H}\cdots\text{SH}$ と配置した直線上で水素が引抜かれるものである。後者は硫黄への水素原子の攻撃によって、既存の 2 個の水素原子が分子状をなして脱離するものである。これに対して置換反応については上の pyramidal complex から攻撃水素とは別の水素が解離するとすれば反応が進行したとみなせる。よって上述の 2 種類の反応モデルについて MNDO 近似の非制限 SCF

法を用いてこれらの反応経路のポテンシャル・エネルギー面および活性錯合体を計算して検討した。

以上の計算結果を総括したものが図1のポテンシャル・エネルギー図である。中央の始原系を起点としてpyramidal complexを形成する過程はlinear complexを形成する過程と比較して複雑であり、最終的に水素分子として脱離するにはかなりエネルギー的に高い過程を経なければならない。このことは水素引抜き反応ではlinear complexを形成する過程が有利であることを示している。さらにlinear complexモデルについて仮定された直線性をこの錯合体が屈曲できる2つの角度に対して確かめたところ、この反応モデルは攻撃水素が反応にあずかるHS結合の軸上にある時に最も安定であることがわかった。また、活性錯合体の構造と、このものを直線3原子系とみなし、常法によって計算した基準振動数から反応にともなう活性化エントロピーを求めて、反応のA因子を概算したところ、水素引抜きの反応速度の実測値はlinear complexモデルによって推算されたものと良く一致した。

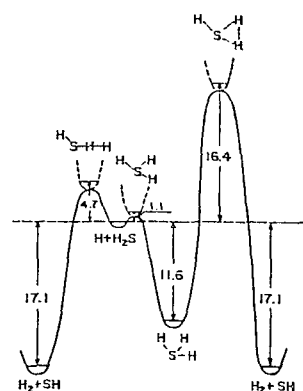
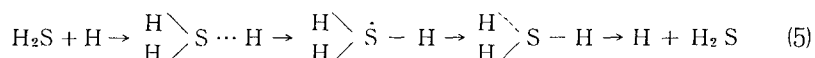


図1 Potential energy diagram of $H + H_2S$

これに対してpyramidal complexモデルのポテンシャル・エネルギー面には深い盆地が存在する。このポテンシャル・エネルギーの極小点で系は始原系よりも安定で、 C_{3v} 対称の構造を有し、いわば三価の硫黄原子を有する H_3S が生成していることになる。また、この極小点に至るまで系が經由するエネルギー障壁は1.1 Rkcal/molとかなり小さい。以上のことは置換反応では硫黄への水素原子の攻撃によって容易に三価の硫黄原子を含む安定なラジカルを形成し、これから原子あるいは置換基が交換される次の経路で起こることを示唆している。



4. 硫化水素と水素原子との反応

ここでは2と3の比較のため2と同様な手法に基づいて反応の初期生成物を分析し、その結果を速度論的に検討した。

重水素原子を用いた反応では主な生成物はHDと H_2 で、その他に微量のHDSと D_2S も認められた。主生成物に注目して、硫化水素の消費量に対してHDの生成量の比を反応時間に対して調べたところ、比は反応時間によらず約0.7であった。このことから硫化水素の消費のかなりの部分が次の水素引抜きによって行なわれていると推定された。 $H_2S + D \rightarrow HD + SH\cdot$ (6) これに対して硫化水素の消費量に対する H_2 の生成量の比を反応時間に対して調べたところ、この比の値は反応時間に対して約0.2と一定であった。このことから H_2 の生成は次の置換反応によって生成した水素原子と原料の硫化水素との水素引抜きによって得られたと推定された。 $H_2S + D \rightarrow H + HDS$ (7)

また重水素原子の初濃度と反応時間を一定に保ちながら、硫化水素の初濃度を変化させて反応成分の組成変化を調べた。その結果、次のことが明らかとなった。初濃度が $[D]_0 > [H_2S]_0$ である領

域では、各成分の組成は急激な変化を示し、またこの領域のみに HDS と D₂S の生成が認められた。一方、 $[D]_0 < [H_2S]_0$ である領域では、硫化水素の消費量および HD と H₂ の生成量は硫化水素の初濃度によらず一定であった。この領域では $2D + 1.05 H_2S = 1.41 HD + 0.3 H_2 + 0.3 D_2 + S$ の量論式が得られた。

以上に基づき硫化水素と重水素原子との反応は(6)と(7)を初期反応とする反応機構によって説明され、2と3で示唆された初期反応の並発機構の妥当性が裏付けられた。

5. 有機硫黄化合物と水素原子との反応の ESR 法による検討

ここでは初期反応に関与する不安定中間体を検討するため ESR 法によって観察した。なお、測定には主としてブタンチオールと水素原子の系について行なった。

試料には次の3種類の方法によって調製したものが検討された。1) キセノン凝縮相中で水素原子と反応させたもの。2) 凝縮相の影響を観察するためキセノンのほかに少量の水を添加したもの。3) 微細構造の影響を観察するため重水素原子と反応させたもの。1), 2) と 3) で得られた試料は急冷して得られるガラス状態の無定形試料に特徴的な ESR スペクトルを示した。また、このスペクトルは上の3種類の方法で得られるものを比較検討した結果、*g* 値の異方性が軸対称であるラジカルの生成を示唆している。得られた *g* 値を既に硫黄原子を含むラジカル種について報告されているものと比較したところ、ここで得られたスペクトルは硫黄原子を含むラジカルの特徴を有するが、これに該当するものは見出されなかった。本結果は軸対称であることを考慮すると、3で示唆される三価の硫黄原子を含むラジカル $n-Bu\dot{S}H_2$ の生成を示唆している。

比較のため同様の中間体の生成が期待されるジブチルスルフィドおよびチオランと水素原子の系についても検討すると、いずれの場合もブタンチオールの場合に見出されたものと同様の *g* 値に大きな異方性を有し、軸対称を示唆するスペクトルが得られた。また、このものについて解析的にシミュレーションを行なった結果は三価の硫黄原子を含むラジカルが生成することを裏付けた。

6. 総括

以上に基づき、チオールと水素原子との系の初期反応は従来考えられていたメルカプト基水素の引抜きに加えて、置換反応がかなり優位な反応であることが明らかになった。このことは二価の硫黄原子を含む化合物の特徴といえる。特に興味深いことは置換反応においていわば三価の硫黄原子を有する中間体が関与している点である。

審査結果の要旨

石油の重質留分や石炭などの高分子量の炭素質資源から高品質の燃料油や合成化学の基礎原料を製造するためには、水素による化学的処理が重要な要素技術であるが、このことの化学的原理はほとんど知られていない。本論文は、炭素質資源から硫黄を除去する際の水素の作用機構を明らかにすることを目的として、硫化水素ならびにメタンチオールと水素原子との均一気相反応を実験し、速度論および構造論に照らして考察したもので、全編6章からなる。

第1章は緒論である。

第2章では、メタンチオールと水素原子および重水素原子との反応の結果を述べ、主生成物である硫化水素、メタン、エタン、ジメチルスルフィドならびにジメチルジスルフィドの生成経路を推定するとともに、この反応の初期過程としては通常考えられているメルカプト基水素引きのほかに、硫黄原子への付加による三価硫黄ラジカルを経由する置換反応が重要であることを明らかにしている。

第3章では、上述の水素引きと置換のそれぞれにともなう反応系のエネルギー変化を、硫化水素をモデル分子としてMNDO分子軌道法に基づいて計算した結果を述べ、水素引きが直線型遷移状態を経て進行することに根拠を与えると同時に、後者の置換が硫黄化合物に特徴的な反応であることを示唆している。

第4章では、硫化水素と重水素との反応で水素引きばかりでなく置換型の交換反応も進行することを示し、前章の予測を支持する結果を得ている。

第5章では、キセノンの格子に固定されたブタンチオール、ジブチルスルフィドならびにチオランに水素原子を照射したもののESRスペクトルを検討し、置換反応の中間体と考えられる三価硫黄ラジカルの存在を明らかにしている。

第6章は総括である。

以上要するに、本論文は硫化水素ならびにメタンチオールと水素原子との反応を実験と理論の両面から検討して、硫黄化合物の反応の特徴が三価硫黄ラジカルを経由する置換反応にあることを明らかにし、水素による化学的処理に学術上の基礎を与えたもので、有機化学工業ならびに炭化水素化学に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。