



Title	オレフィン接触水素添加応の微細構造
Author(s)	慶伊, 富長
Citation	觸媒, 14, 47-64
Issue Date	1957-02
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/22516">http://hdl.handle.net/2115/22516</a>
Type	bulletin (article)
File Information	14_P47-64.pdf



[Instructions for use](#)

# オレフィン接触水素添加応の微細構造

慶伊富長

(北大触媒研究所)

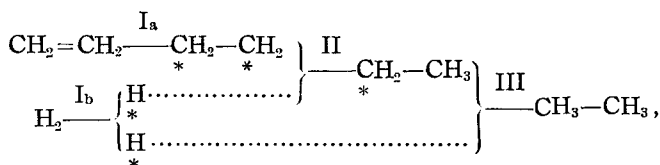
(昭和31年11月受理)

## Fine Structures of Catalytic Hydrogenations of Olefins

Tominaga KEIJI

### Abstract

Critically reviewing theoretical and experimental researches hitherto carried out to determine the reaction mechanism of the catalytic hydrogenation of olefins, the present author arrived at the conclusion that the most powerful mechanism is that proposed by HORIUTI, who had established the *structure theory* on the reaction scheme as



where an asterisk denotes a chemisorbed bond.

The recent mass spectroscopic study by TURKEVICH and others has provided a new information in this field. The distributions of various deuterated isomers in the products measured by these authors have been discussed on the basis of the structure theory in order to confirm further the above conclusion. Under the assumption that the deuterium substitution does not alter the rates of the elementary reactions, it has been shown that the theoretical distributions at the initial stage of the reaction between deuterium and light olefin are as follows.

$$\text{Olefins, } d_1 : d_2 : d_3 : \cdots : d_n \doteq 1 : R : R^2 : \cdots : R^{n-1},$$

$$\text{Paraffins, } \left\{ \begin{array}{l} d_2 : d_3 : \cdots : d_n \doteq 1 : R : R^2 : \cdots : R^{n-2}, \\ d_0 : d_1 : d_2 \doteq 1 : 2Q : Q^2. \end{array} \right.$$

$$\text{Hydrogen, } d_0 : d_1 = 1 : 2Q.$$

In these expressions  $Q$  is the ratio of the deuterium content to the protium one in H and  $R$  is a function of the rates. According to the *structure* (the relation among the rates) concluded by HORIUTI, we can show that (i)  $R \ll 1$ ; (ii)  $Q \ll 1$  at temperatures below the optimum temperature of the olefin hydrogenation; (iii)  $Q \gg 1$  at temperatures above the optimum one; (iv) the distribution of deuterated olefins should always be

$$d_1 > d_2 > d_3 \cdots;$$

(v) the distribution of deuterated paraffins should be

$$d_0 > d_1 > d_2 > \cdots, \quad d_0 < d_1 > d_2 > d_3 > \cdots, \quad \text{or } d_0 < d_1 < d_2 > d_3 > d_4 > \cdots.$$

These theoretical conclusions are in good agreement with the experimental results observed in the reaction of deuterium with ethylene, propylene or butenes.

Finally the new mechanism (the *random distribution theory*) proposed by WAGNER and others to explain this new experimental result has also been criticized.

I. 緒 論 .....	48
II. エチレン水素添加反応の構造と微細構造 .....	50
1. エチレン水素添加反応の構造 .....	50
2. エチレン水素添加反応の微細構造の理論 .....	52
3. プロピレン, ブテン類の水素添加反応の微細構造 .....	57
4. 他の諸説, とくに Random 分布機構と本説との比較 .....	60
III. 結 論 .....	63

## I. 緒 論

アンモニア合成反応と並んで著名な触媒反応は、オレフィン(エチレン系炭化水素)の接触的酸素添加反応である。

この反応は、アンモニア合成のハーバー・ボッシュ法と同時期に確立された油脂硬化法の主反応として、応用化学において重要であるとともに、次のごとき触媒基礎化学におけるその重要性によつて特に著名である。

オレフィン、とくにその代表としての、エチレンの接触的酸素添加反応、



は Sabatier 以来もつとも基礎研究が豊富になされた触媒反応である。この反応研究史を反省すれば、我々は殆んどの著名な触媒化学者の貢献を見ることができる。すなわち、Sabatier, Rideal, Farkas 兄弟, Horiuti, Polanyi, Schwab, H.S. Taylor, Twigg, Eyring, Laidler, Beek, 等の諸研究がそれである。また、多くの触媒理論がこの反応の研究から生れてきたことを我々は知る。すなわち、解離機構 (Farkas 兄弟, Rideal), 会合機構 (Horiuti, Polanyi), Rideal 機構 (Twigg, Rideal), Beek 機構 (Beek) 等の反応型の諸理論がそれである。また、新しい理論、研究方法、技術などは真先にこの反応に適用され、その有効性が検討されてきたという事実を我々は知る。すなわち、構造理論 (堀内), 重水素の導入 (Farkas 等), フェーカス装置 (Farkas 等), 金属薄膜触媒 (Beek 等), 赤外線分光分析 (Twigg 等), 質量分析 (Turkevich 等) などがそれである。

以上のごとき多彩な成果とともに、この反応は、その反応機構がいまだに確定せず諸家の論争的となつていて、現在においても極めて興味深い触媒反応である。

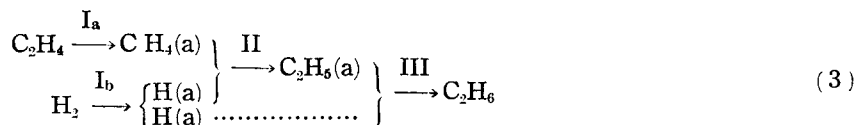
本研究は、エチレンを主とするオレフィンの接触的酸素添加反応の機構に関する一理論的研究である。本研究の目的および意義を次に略述する。

エチレンの接触的酸素添加反応の機構にたいする我々の理解は、1934年 Farkas 兄弟と Rideal<sup>1)</sup> が、反応に重水素を使用し、エチレンの水素と水素ガスとの間に交換反応がおこつてゐることを発見したことによつて、飛躍的に深まつた。すなわち、酸素添加反応に伴なうこの交換反応を手がかりとして、Horiuti と Polanyi の会合機構をはじめとし、反応の諸機構説が相次いで提出されたからである。交換反応の発見者、Farkas 兄弟と Rideal は、エチレンと水素との交換反応にのみ注目して、エチレンは触媒表面に次のごとく解離吸着をなすものと考えた。



Horiuti と Polanyi<sup>2)</sup> は、そのベンゼンと水との交換反応実験結果を援用して、はじめて交

換，添加両反応を統一的に説明しうるものとして次の会合機構を提出した。



ここで，エチレンは解離することなく，その二重結合を開いて触媒表面上に吸着し，解離吸着せる水素原子 H(a) が順次吸着エチレン C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(a) に会合して，遂にエタンを生成する。吸着エチル基 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(a) は “Half-hydrogenated state” と呼ばれ，この機構は，“Half-hydrogenated state mechanism”，または会合機構 (Associative mechanism) と呼ばれている。水素添加反応，すなわち，エタン生成は III なる素反応を律速的とする。交換反応は，一度生成した吸着エチル基の分解，すなわち，II なる素反応の逆過程，によつて進行する。これが会合機構の主要である。

Farkas<sup>3)</sup> は，会合機構提出の 5 年後に，水素添加反応の機構として，上記素反応 (2) のほかに，次の素反応



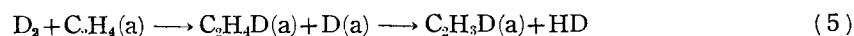
を付加えて提出した。ここでも，エチレンは解離吸着をするものとされている。(2), (2') を解離機構 (Dissociative mechanism) と呼ぶ。

Farkas と同年に，Twigg と Rideal<sup>4)</sup> は，詳細な交換反応の研究をおこない，交換反応の活性化熱が水素添加反応の活性化熱と著しく異なっていることを発見し，それにもとづいて両反応は同一反応径路に含まるべきではないとして，

水素添加反応は



交換反応は



によつておこると考えた。

Beck<sup>5)</sup> は，ニッケル触媒の場合には会合機構，タングステン触媒の場合には (4) と全く反対に吸着水素にエチレン分子が衝突する



によつて水素添加反応が進行するものとした。ただし，常に最初に触媒と接触したエチレンは



なる表面反応をおこし，生成したアセチレン複合体 (Acetylenic complex) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(c) は堅く表面に結合し，それ以外の表面においてのみ水素添加反応が進行するのであるとする。(7) によつて生成した少量の H(a) は初期の添加反応によつて消費される。

堀内<sup>6)</sup> は，従来の反応機構論とは全く異なつた観点から，触媒反応速度論を樹立し，それを (3) なる反応径路に適用した。従来の考え方では，反応機構と呼ばれているものが，どの素反応が律速的であるか全く不明な反応径路を指したり，または，律速素反応のみを指すものであつたりしている。また，律速素反応というものは常に不変であるとする傾向が強い。堀内は，

律速素反応を指定したる反応径路をもつて反応機構と呼び、径路構成の各素反応速度と全反応速度とを厳密に区別しつつ、素反応速度より全反応速度を合成する一般理論を提出した。これを“構造論 (Structure theory)”と呼ぶ。その最初の具体的適用として、エチレンの接触の水素添加反応が取扱われた。その結果、会合機構が常に III を律速素反応としていたことを修正し、エチレンと水素の各分圧、温度、触媒金属の種類によつて、律速素反応が変化することが明かにされた。とくに、ニッケル触媒の場合、通常分圧状況では、低温度のときには I<sub>b</sub>、高温のときには III、が夫々律速素反応となつてゐることが明かにされた。なお、堀内は、Twigg, Rideal の推論<sup>9)</sup>の誤まりを指摘した。

この堀内の研究発表後、Twigg<sup>7)</sup>は、(4), (5)で表わされる Twigg と Rideal 機構を大幅に修正し、ほぼ堀内の結論と同じものを再提出した。また同時に、C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> と C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> との交換反応が水素なしではおこらないことを赤外線分光分析によつて確め、解離機構に致命的な打撃を与えた。

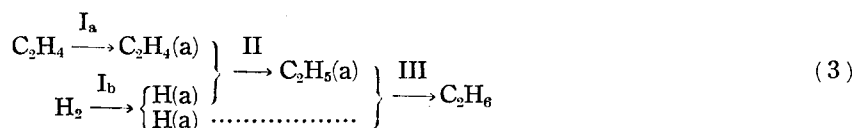
このように、極く最近になつてエチレン接触水素添加の反応機構は、ようやく会合機構の線で堀内の主張に大勢が絞られてきた観があつた。しかるに、極く最近 Turkevich 等が、エチレンと 100% 重水素とのニッケル触媒反応の追跡に質量分析計を使用して新しい実験結果を報告したことを契機として新しい事態が生れたのである。すなわち、Turkevich, Schissler, Irsa<sup>8)</sup>は、100% D<sub>2</sub> と C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> とのニッケル線触媒反応を 90°C でおこない、その生成エタン、生成エチレンの質量分析の結果、反応初期にはエタンの大部分は C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、次で C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>D であることを見出し、これは従来の諸機構によつて説明できない奇異な結果であると報告した。引続いて Wagner 等<sup>9), 10)</sup>, Dibeler 等<sup>11)</sup>, Bond 等<sup>12)</sup>が、エチレン、プロピレン、各種ブテン (イソ-, 1-, シス-2-, トランス-2-ブテン) と 100% D<sub>2</sub> との反応を質量分析計で追跡した。かくて、従来平均値で与えられていた重水素の交換、添加の進行度が、各重水素置換体 (例えば生成エタン中の C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>D, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>D<sub>2</sub>, ..., C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>) の夫々の量によつて表わされるようになった。そして、各重水素置換体の相対的存在量、または、重水素原子数についての存在量分布、という新しい型の実験結果が得られはじめたのである。この種の実験結果の解釈について、従来の諸説はすべて無力であり、新説によらねばならぬとする見解が台頭してきた。

本研究は、Turkevich 等の結果<sup>8)</sup>のみならずその後の諸実験事実が堀内の主張せる機構によつて容易に説明されうるものであり、何等新説を必要とするものでないこと、他の機構によつて為された諸説明は誤りであること、とくに Wagner 等<sup>9)</sup>, Laidler 等<sup>13)</sup>によつて提出された新しい機構、それにもとづく彼等の分布に関する理論が著者の主張に及ばないことを示そうとするものである。

## II. エチレン水素添加反応の構造と微細構造

### 1. エチレン水素添加反応の構造

前章で述べたごとく、堀内はその構造論を反応径路、

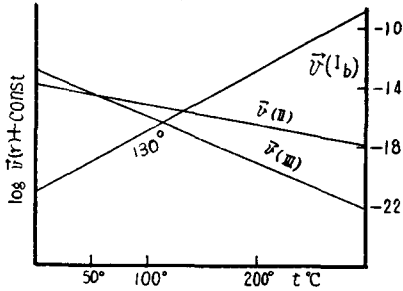


に適用した。素反応  $r$  の右向の速度を  $\bar{v}(r)$ , 左向のそれを  $\bar{v}(r)$  と記す。反応が定常状態にある

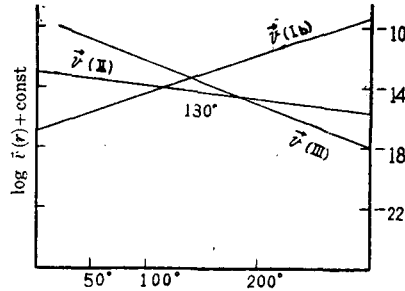
ときには

$$\bar{v}(I_a) - \bar{v}(I_a) = \bar{v}(I_b) - \bar{v}(I_b) = \bar{v}(II) - \bar{v}(II) = \bar{v}(III) - \bar{v}(III) \quad (8)$$

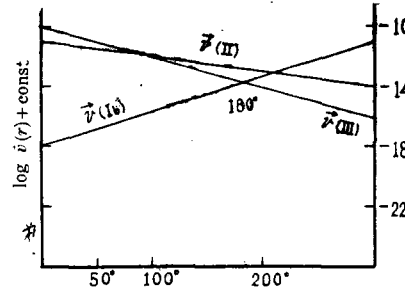
が成立し、最小の速度を持つ素反応が律速素反応である。堀内は、各素反応の速度をその統計



第1図  $p^{H_2} = p^{C_2H_4} = 10 \text{ mmHg}$



第2図  $p^{H_2} = 730 \text{ mmHg}$   
 $p^{C_2H_4} = 80 \text{ mmHg}$



第3図  $p^{H_2} = 30 \text{ mmHg}$   
 $p^{C_2H_4} = 730 \text{ mmHg}$

力学的反応速度論<sup>14)</sup>によつて詳細に論じ、ニッケル、白金等の触媒につき、エチレンと水素の各分圧における各素反応速度を評価し、各種実験状況における反応の構造を明かにした。ニッケル触媒についての結論よりその例を第1, 2, 3図に引用する。何れも、添加速度がある温度において極大を示すという、Sabatier 以来知られた“最適温度存在”現象を、律速素反応の変化によつて説明している。Turkevich 等の実験状況<sup>9)</sup> (エチレン分圧 10 mmHg, 重水素分圧 20 mmHg, ニッケル線触媒) に相当する反応構造は第1図の場合と見てよい。第1図では、最適温度は約 130°C であつて、

A) 最適温度より低温度域では

$$\bar{v}(I_b) \ll \bar{v}(I_b) \simeq \bar{v}(III) \ll \bar{v}(II) \simeq \bar{v}(II)$$

B) 最適温度より高温度域では

$$\bar{v}(III) \ll \bar{v}(II) \simeq \bar{v}(II) \ll \bar{v}(I_b) \simeq \bar{v}(I_b)$$

C) 全温度域で常に

C, i)  $\bar{v}(r), \bar{v}(r) \ll \bar{v}(I_a) \simeq \bar{v}(I_a)$

C, ii)  $\bar{v}(III) \ll \bar{v}(III) \ll \bar{v}(II) \simeq \bar{v}(II),$

なる関係がある。

堀内は、最適温度より低温度域では  $I_b$  が律速的であるから、表面上の吸着水素原子  $H(a)$  は殆んどエチレンからの水素原子であり、高温度域では  $II$  の正逆素反応速度より  $I_b$  のそれが速いため、吸着水素原子は殆んど水素ガスからの水素原子であることを指摘していた。Turkevich 等の実験温度 90°C は明かに低温度域に属しているから、 $H(a)$  は殆んどエチレンからの水素、すなわち軽水素、であり、故に吸着エチル基、また従つて生成エタンの水素も殆んど軽水素で

あるはずである。かくて、彼等を見出した特徴的な結果、初期生成エタンの大部分は  $C_2H_6$ 、次は  $C_2H_5D$  である、は全く上記堀内の予想を実証したものであつて、何等“驚くべき奇異な結果”<sup>15)</sup>ではなかつたのである。

著者は、この定性的説明を定量的詳細に検討する目的で、以下にエチレンの反応の同位元素効果を理論的に取扱う。

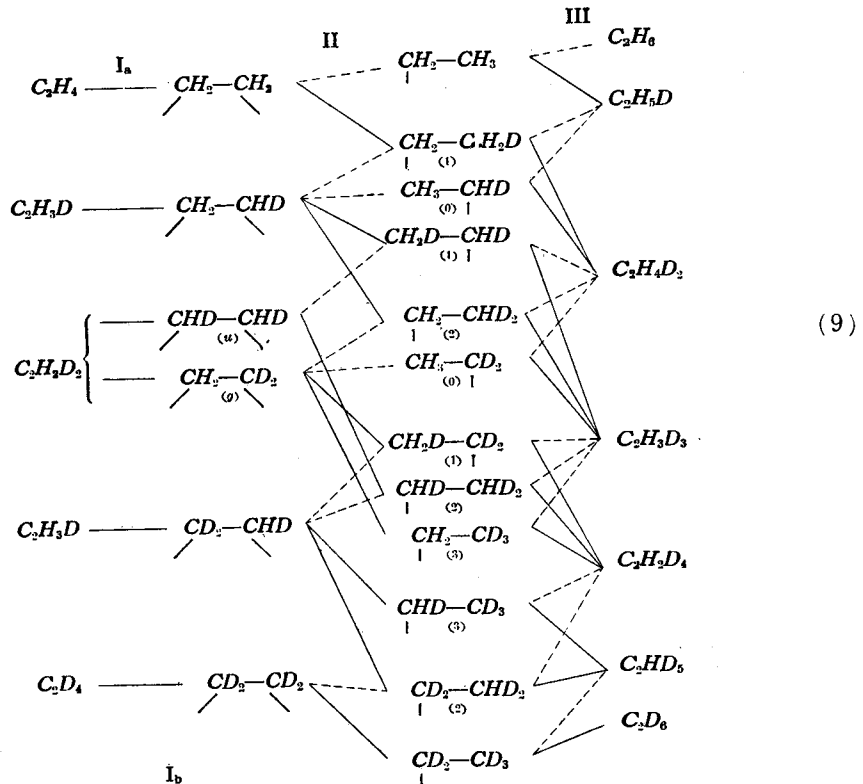
## 2. エチレン水素添加反応の微細構造の理論

### 1. 2. 微細構造

各素反応に軽水素と重水素が与る機会に相等しいと仮定する。例えば、気相に還つてくる水素ガスの  $H_2$ ,  $D_2$  の速度の違いは、一対の水素又は重水素が分子になる機会が異なるためではなく、表面上の吸着水素原子  $H(a)$  と吸着重水素原子  $D(a)$  との量が異なるために現われるものであると仮定する。

質量分析計によつて得られつつあるこれらの新しい実験結果は、上のごとき見地、すなわち、反応の構造自体の変化にはなく、各重水素置換体の量の違いにもとづくものであるという見地、から著者は、これらの実験結果を反応の“微細構造 (Fine structure)”と呼ぶことを提案する<sup>16)</sup>。

反応径路 (3) を、各種重水素置換体を区別して書直せば、(9), (10) となる。(9) において、点



(10)

線で示した径路は吸着軽水素 H(a) が、実線で示したものは吸着重水素 D(a) が、夫々関与していることを示す。さらに同組成の分子、基でも構造を異にするものは区別してある。ただし、エタンについては区別しなかつた\*)

堀内によれば、水素、エチレンおよびエタンの生成速度は次で与えられる。

$$\dot{Y}^{H_2} = \bar{v}(I_b) - \bar{v}(I_b) \tag{11}$$

$$\dot{Y}^{C_2H_4} = \bar{v}(I_a) - \bar{v}(I_a) \tag{12}$$

$$\dot{Y}^{C_2H_6} = \bar{v}(III) - \bar{v}(III) \tag{13}$$

いま、水素ガス中の H<sub>2</sub>, HD, D<sub>2</sub> の分率を  $y^{H_2}$ ,  $y^{HD}$ ,  $y^{D_2}$  で表わすように、各重水素置換体の分率を  $y$  で表わすことにする。最初に述べた仮定によつて (11), (12), (13) は次のように書くことができる。

$$\left. \begin{aligned} \dot{Y}^{H_2} &= \bar{v}(I_b) (y^{H(a)})^2 - \bar{v}(I_b) y^{H_2} \\ \dot{Y}^{HD} &= 2\bar{v}(I_b) y^{H(a)} y^{D(a)} - \bar{v}(I_b) y^{HD} \text{ **} \\ \dot{Y}^{D_2} &= \bar{v}(I_b) (y^{D(a)})^2 - \bar{v}(I_b) y^{D_2} \end{aligned} \right\} \tag{14}$$

$$\left. \begin{aligned} \dot{Y}^{C_2H_4} &= \bar{v}(I_a) y^{C_2H_4(a)} - \bar{v}(I_a) y^{C_2H_4} \\ \dot{Y}^{C_2H_3D} &= \bar{v}(I_a) y^{C_2H_3D(a)} - \bar{v}(I_a) y^{C_2H_3D} \\ \dots\dots\dots \\ \dot{Y}^{C_2D_4} &= \bar{v}(I_a) y^{C_2D_4(a)} - \bar{v}(I_a) y^{C_2D_4} \end{aligned} \right\} \tag{15}$$

$$\left. \begin{aligned} \dot{Y}^{C_2H_6} &= \bar{v}(III) y^{H(a)} y^{C_2H_5(a)} - \bar{v}(III) y^{C_2H_6} \\ \dot{Y}^{C_2H_5D} &= \bar{v}(III) (y^{D(a)} y^{C_2H_5(a)} + y^{H(a)} y^{C_2H_4D(a)}) - \bar{v}(III) y^{C_2H_5D} \\ \dots\dots\dots \\ \dot{Y}^{C_2D_6} &= \bar{v}(III) y^{D(a)} y^{C_2D_5(a)} - \bar{v}(III) y^{C_2D_6} \end{aligned} \right\} \tag{16}$$

2. 2. 定常条件

反応の定常条件

$$\bar{v}(I_a) - \bar{v}(I_a) = \bar{v}(I_b) - \bar{v}(I_b) = \bar{v}(II) - \bar{v}(II) = \bar{v}(III) - \bar{v}(III) \tag{8}$$

より得られる次の諸関係式

$$\bar{v}(I_a) + \bar{v}(II) = \bar{v}(I_b) + \bar{v}(II) \tag{17}$$

$$\bar{v}(II) + \bar{v}(III) = \bar{v}(II) + \bar{v}(III) \tag{18}$$

$$2\bar{v}(I_b) + \bar{v}(II) + \bar{v}(III) = 2\bar{v}(I_b) + \bar{v}(II) + \bar{v}(III) \tag{19}$$

は夫々、吸着エチレン、吸着エチル基、吸着水素原子について、消費速度 (左辺) と生成速度 (右辺) とが均衡していることを表わす。この各関係を各種重水素置換体について書下せば、夫々 (20), (21), (22) となる。

各吸着エチレンについて

\*) 現在のところ、質量分析計によるこの方面の研究では生成エタン中の構造異性 (重水素数は同じだが位置の違うもの) の分離には成功していないから、ここでもその区別をしないことにした。区別した取扱いへの拡張は容易である。

\*\*) 右辺第一項の因子 2 は、 $y^{H(a)} y^{D(a)}$  と  $y^{D(a)} y^{H(a)}$  とが同様に寄与していることから現われる。



$$\left. \begin{aligned}
 (\bar{v}(\text{I}_a) + \bar{v}(\text{II})) y^{\text{C}_2\text{H}_4(\text{a})} &= \bar{v}(\text{I}_a) y^{\text{C}_2\text{H}_4} + \bar{v}(\text{II}) (y^{\text{C}_2\text{H}_3(\text{a})} + \frac{1}{3} y^{\text{C}_2\text{H}_4\text{D}(\text{a},1)}) \\
 (\bar{v}(\text{I}_a) + \bar{v}(\text{II})) y^{\text{C}_2\text{H}_3\text{D}(\text{a})} &= \bar{v}(\text{I}_a) y^{\text{C}_2\text{H}_3\text{D}} + \bar{v}(\text{II}) (y^{\text{C}_2\text{H}_4\text{D}(\text{a},1)} \\
 &\quad + \frac{2}{3} y^{\text{C}_2\text{H}_4\text{D}(\text{a},1)} + \frac{1}{3} y^{\text{C}_2\text{H}_3\text{D}_2(\text{a},1)} + \frac{2}{3} y^{\text{C}_2\text{H}_3\text{D}_2(\text{a},2)}) \\
 \dots\dots\dots \\
 (\bar{v}(\text{I}_a) + \bar{v}(\text{II})) y^{\text{C}_2\text{D}_4(\text{a})} &= \bar{v}(\text{I}_a) y^{\text{C}_2\text{D}_4} + \bar{v}(\text{II}) (\frac{1}{3} y^{\text{C}_2\text{HD}_4(\text{a},2)} + y^{\text{C}_2\text{D}_5(\text{a})})
 \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

各吸着エチル基について

$$\left. \begin{aligned}
 (\bar{v}(\text{II}) + \bar{v}(\text{III})) y^{\text{C}_2\text{H}_3(\text{a})} &= \bar{v}(\text{II}) y^{\text{H}(\text{a})} y^{\text{C}_2\text{H}_4(\text{a})} + \bar{v}(\text{III}) (y^{\text{C}_2\text{H}_6} + \frac{1}{6} y^{\text{C}_2\text{H}_3\text{D}}) \\
 (\bar{v}(\text{II}) + \bar{v}(\text{III})) y^{\text{C}_2\text{H}_4\text{D}(\text{a},1)} &= \bar{v}(\text{II}) (y^{\text{D}(\text{a})} y^{\text{C}_2\text{H}_4(\text{a})} \\
 &\quad + \frac{1}{2} y^{\text{H}(\text{a})} y^{\text{C}_2\text{H}_3\text{D}(\text{a})}) + \bar{v}(\text{III}) (\frac{5}{6} y^{\text{C}_2\text{H}_3\text{D}} + \frac{1}{3} y^{\text{C}_2\text{H}_4\text{D}_2}) \\
 \dots\dots\dots \\
 (\bar{v}(\text{II}) + \bar{v}(\text{III})) y^{\text{C}_2\text{D}_3(\text{a})} &= \bar{v}(\text{II}) y^{\text{D}(\text{a})} y^{\text{C}_2\text{D}_4(\text{a})} + \bar{v}(\text{III}) (\frac{1}{6} y^{\text{C}_2\text{HD}_3} + y^{\text{C}_2\text{D}_6})
 \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

D(a) について

$$\begin{aligned}
 (2\bar{v}(\text{I}_b) + \bar{v}(\text{II}) + \bar{v}(\text{III})) y^{\text{D}(\text{a})} &= \bar{v}(\text{I}_b) (2y^{\text{D}_2} + y^{\text{HD}}) + \bar{v}(\text{II}) (\frac{1}{3} y^{\text{C}_2\text{H}_4\text{D}(\text{a},1)} \\
 &\quad + \frac{2}{3} y^{\text{C}_2\text{H}_3\text{D}_2(\text{a},2)} + y^{\text{C}_2\text{H}_3\text{D}_3(\text{a},3)} + \frac{1}{3} y^{\text{C}_2\text{H}_3\text{D}_2(\text{a},1)} + \frac{2}{3} y^{\text{C}_2\text{H}_3\text{D}_3(\text{a},2)} + y^{\text{C}_2\text{HD}_4(\text{a},3)} \\
 &\quad + \frac{1}{3} y^{\text{C}_2\text{H}_4\text{D}_3(\text{a},1)} + \frac{2}{3} y^{\text{C}_2\text{HD}_4(\text{a},2)} + y^{\text{C}_2\text{D}_5(\text{a})}) + \bar{v}(\text{III}) (\frac{1}{6} y^{\text{C}_2\text{H}_3\text{D}} + \frac{1}{3} y^{\text{C}_2\text{H}_4\text{D}_2} \\
 &\quad + \frac{1}{2} y^{\text{C}_2\text{H}_3\text{D}_2} + \frac{2}{3} y^{\text{C}_2\text{H}_4\text{D}_4} + \frac{5}{6} y^{\text{C}_2\text{HD}_5} + y^{\text{C}_2\text{D}_6})
 \end{aligned} \quad (22)$$

H(a) については、 $y^{\text{H}(\text{a})} = 1 - y^{\text{D}(\text{a})}$  であるから、改めて書く必要はない。

### 2. 3. 初期生成速度比

次の初期条件,

$$\left. \begin{aligned}
 y^{\text{D}_2} &= 1, \quad y^{\text{HD}} = y^{\text{H}_2} = 0 \\
 y^{\text{C}_2\text{H}_4} &= 1, \quad y^{\text{C}_2\text{H}_3\text{D}} = y^{\text{C}_2\text{H}_4\text{D}_2} = y^{\text{C}_2\text{HD}_3} = y^{\text{C}_2\text{D}_4} = 0 \\
 y^{\text{C}_2\text{H}_6} &= y^{\text{C}_2\text{H}_3\text{D}} = \dots\dots = y^{\text{C}_2\text{D}_6} = 0
 \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

を採つて前節の結果を特殊化する。このことは、 $\text{C}_2\text{H}_4$  と  $\text{D}_2$  とからの反応における初期の状況を論ずることを意味する。(23) を使用し、(20), (21), (22) より各中間体分率を  $\bar{v}(r)$ ,  $\bar{v}(r)$  の関数で表わせば、(14) よりは直ちに次の関係が得られ

$$\dot{Y}^{\text{H}_2} : \dot{Y}^{\text{HD}} = 1 : 2\Omega \quad (24)$$

ただし、

$$\Omega \equiv y^{\text{D}(\text{a})} / y^{\text{H}(\text{a})} = y^{\text{D}(\text{a})} / (1 - y^{\text{D}(\text{a})}) \quad (25)$$

(15) よりは次の関係式が得られる。

$$\dot{Y}^{\text{C}_2\text{H}_4} = \bar{v}(\text{I}_a) [-1 + (\bar{v}(\text{I}_a) R'_0 / a y^{\text{D}(\text{a})})] \quad (26)$$

$$\begin{aligned}
 \bar{v}(\text{I}_a) + \dot{Y}^{\text{C}_2\text{H}_4} : \dot{Y}^{\text{C}_2\text{H}_3\text{D}} : \dot{Y}^{\text{C}_2\text{H}_4\text{D}_2} : \dot{Y}^{\text{C}_2\text{HD}_3} : \dot{Y}^{\text{C}_2\text{D}_4} \\
 = 1 : \frac{2}{3} R'_1 : \frac{1}{3} R'_1 R'_2 : \frac{1}{3} R'_1 R'_2 R'_3 : \frac{1}{3} R'_1 R'_2 R'_3 R'_4
 \end{aligned} \quad (27)$$

ここで、

$$\left. \begin{aligned}
 R'_0 &= R_0 / 1 - (R_0 R'_1 / 9\Omega) \\
 R'_1 &= R_1 / 1 - (R_1 R'_2 / 6\Omega) \\
 R'_2 &= R_2 / 1 - (R_2 R'_3 / 6\Omega) \\
 R'_3 &= R_3 / 1 - (R_3 R'_4 / 9\Omega)
 \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

$$\left. \begin{aligned} R_0 &= ay^{D(a)}/(\bar{v}(I_a) + \bar{v}(II) - a(1 - \frac{2}{3}y^{D(a)})) \\ R_1 &= ay^{D(a)}/(\bar{v}(I_a) + \bar{v}(II) - \frac{5}{6}a(1 - \frac{2}{3}y^{D(a)})) \\ R_2 &= ay^{D(a)}/(\bar{v}(I_a) + \bar{v}(II) - \frac{2}{3}a) \\ R_3 &= ay^{D(a)}/(\bar{v}(I_a) + \bar{v}(II) - \frac{1}{2}a(1 + \frac{2}{3}y^{D(a)})) \\ R_4 &= ay^{D(a)}/(\bar{v}(I_a) + \bar{v}(II) - \frac{1}{3}a(1 + 2y^{D(a)})) \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

ただし,

$$a \equiv \bar{v}(II) \bar{v}(III) / (\bar{v}(II) + \bar{v}(III)) \quad (30)$$

同様に, (16) より次の関係が得られる.

$$\begin{aligned} \dot{Y}^{C_2H_4} : \dot{Y}^{C_2H_3D} : \dot{Y}^{C_2H_2D_2} : \dot{Y}^{C_2H_2D_3} : \dot{Y}^{C_2H_2D_4} : \dot{Y}^{C_2HD_3} : \dot{Y}^{C_2D_4} \\ = 1 : 2\Omega + \frac{2}{3}R_1 : \Omega^2 + \frac{2}{3}R_1(2\Omega + \frac{1}{2}R_2) : \frac{2}{3}R_1(\Omega^2 + \frac{1}{2}R_2(2\Omega + \frac{1}{3}R_3)) \\ : \frac{1}{3}R_1R_2(\Omega^2 + \frac{1}{3}R_3(2\Omega + \frac{1}{6}R_4)) : \frac{1}{3}R_1R_2R_3(\Omega^2 + \frac{1}{3}R_4\Omega) : \frac{1}{36}R_1R_2R_3R_4\Omega^2 \end{aligned} \quad (31)$$

また

$$y^{D(a)} = \frac{2\bar{v}(I_b) + \frac{1}{3}aR_1(1 + R_2 + \frac{1}{2}R_2R_3 + \frac{1}{6}R_2R_3R_4)}{2\bar{v}(I_b) + \bar{v}(II) + \bar{v}(III) - \frac{1}{3}a} \quad (32)$$

かくて, 100% D<sub>2</sub> と C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> との反応の初期における各重水素置換体の相対的生成速度の一般式が得られた。その大小関係, すなわち微細構造, は各素反応速度  $\bar{v}(r)$ ,  $\bar{v}(r)$  の相対的關係, すなわち反応の構造, によつて規定される。次に堀内がニッケル触媒について結論したる二, 三の反応構造にもとづいて具体的に微細構造を論ずる。

#### 2. 4. 堀内構造論による特殊化

堀内の結論 (II 章 1, A, B, C) によつて規定される微細構造をしらべてみる。全温度域において成立する関係のうちの (C, ii) により,

$$a = \bar{v}(II) \bar{v}(III) / (\bar{v}(II) + \bar{v}(III)) \simeq \bar{v}(II) \quad (33)$$

(C, i) と  $y^{D(a)} \leq 1$  より

$$R_0 \simeq R_1 \simeq R_2 \simeq R_3 \simeq R_4 \equiv R \ll 1 \quad (34)$$

ただし

$$R \equiv y^{D(a)} \bar{v}(II) / \bar{v}(I_a) \quad (35)$$

さらに, (35), (34), (25) および (C, i) によつて

$$R_3 R_4 / \Omega \simeq R^2 / \Omega = y^{D(a)} (1 - y^{D(a)}) (\bar{v}(II) / \bar{v}(I_a))^2 \ll 1 \quad (36)$$

$$\therefore R_3 \simeq R_3 / 1 - (R_3 R_4 / \Omega) \simeq R_3 \simeq R \quad (37)$$

順次にこの手続を (28) について繰返えして

$$R_i \simeq R_i \simeq R, \quad i = 0, 1, 2, 3 \quad (38)$$

を, また

$$R / \Omega = (1 - y^{D(a)}) (\bar{v}(II) / \bar{v}(I_a)) \ll 1 \quad (39)$$

なる関係をうる。(39), (38), (34) を用いて, (26), (27), (31) における  $\dot{Y}$  の係数を近似すれば

$$\dot{Y}^{C_2H_4} = \bar{v}(I_a) \left( -1 + \frac{R \bar{v}(I_a)}{a y^{D(a)}} \right) \quad (40)$$

$$\dot{Y}^{C_2H_3D} : \dot{Y}^{C_2H_2D_2} : \dot{Y}^{C_2HD_3} : \dot{Y}^{C_2D_4} = 1 : \frac{1}{2}R : \frac{1}{6}R^2 : \frac{1}{36}R^3 \quad (41)$$

および

$$\begin{aligned} \dot{Y}^{C_2H_6} : \dot{Y}^{C_2H_5D} : \dot{Y}^{C_2H_4D_2} : \dot{Y}^{C_2H_3D_3} : \dot{Y}^{C_2H_2D_4} : \dot{Y}^{C_2HD_5} : \dot{Y}^{C_2D_6} \\ = 1 : 2\Omega : \Omega^2 : \frac{2}{3}R\Omega^2 : \frac{1}{3}R^2\Omega^2 : \frac{1}{6}R^3\Omega^2 : \frac{1}{24}R^4\Omega^2 \end{aligned} \quad (42)$$

或は

$$\left. \begin{aligned} \dot{Y}^{C_2H_6} : \dot{Y}^{C_2H_5D} : \dot{Y}^{C_2H_4D_2} &= 1 : 2\Omega : \Omega^2 \\ \dot{Y}^{C_2H_3D_3} : \dot{Y}^{C_2H_2D_4} : \dot{Y}^{C_2HD_5} : \dot{Y}^{C_2D_6} & \\ = 1 : \frac{2}{3}R : \frac{1}{3}R^2 : \frac{1}{6}R^3 : \frac{1}{24}R^4 & \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

堀内構造論の結論(C)が正しければ、(41)と(43)より、 $d_1$ -エチレン以上の重エチレン、 $d_2$ -エタン以上の重エタンの相対的生成速度比は常に減少的でなければならぬことになる。

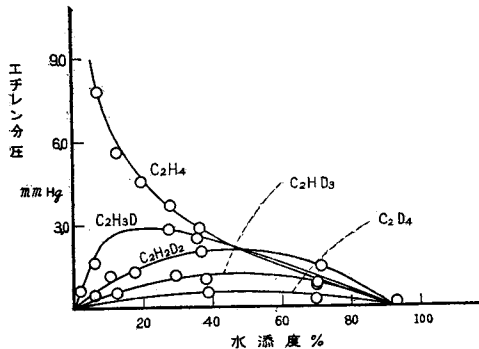
次に、 $d_0$ 、 $d_1$ 、 $d_2$ -エタンの相対速度ならびに  $H_2$  と  $HD$  のそのの大小関係を規定する  $\Omega$  に注目する。(C, ii), (34), (38)によつて、(22)を近似し、 $\Omega$  を評価すれば

$$\Omega \approx 3 \frac{\bar{v}(I_b)}{\bar{v}(II)} + \frac{1}{6}R \quad (44)$$

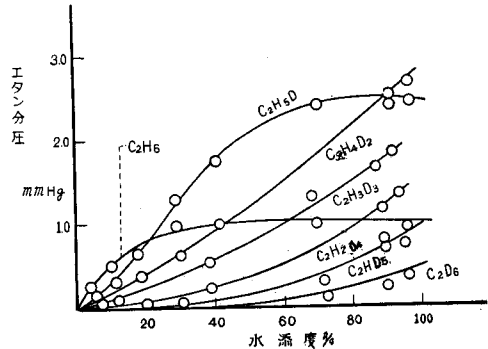
となる。第二項は(34)により1に比して小さいから、第一項が1に比して、極めて小さければ  $\Omega \ll 1$ 、極めて大きければ  $\Omega \gg 1$  である。堀内構造論の結論(A)の場合、すなわち  $I_b$  が律速素反応である場合には、 $\bar{v}(I_b) \ll \bar{v}(II) \approx \bar{v}(II)$  より、 $\Omega \ll 1$ 。結論(B)の場合には、すなわち  $\bar{v}(I_b) \gg \bar{v}(II)$  より、 $\Omega \gg 1$  となるはずである。故に、(A)の場合には、 $d_0$ -エタンを最大として重水素原子数の多いエタンほど初期生成速度は小さく、かつ  $\dot{Y}^{H_2} \gg \dot{Y}^{HD}$  であり、(B)の場合には、 $d_2$ -エタンを極大とする速度分布で、かつ  $\dot{Y}^{H_2} \ll \dot{Y}^{HD}$  であるはずである。 $\bar{v}(I_b)$  と  $\bar{v}(II)$  とが同程度で  $\Omega \sim 1$  のときには、 $d_1$ -エタンが極大となることがありうる。

## 2. 5. Turkevich 等の実験との比較

Turkevich 等<sup>8)</sup>の実験条件(90°C, エチレン分圧 10 mmHg, 重水素分圧 20 mmHg)は明かに堀内構造論の(A)の場合に相当する。さきに定性的に述べたごとく、 $d_0$ -エタン、 $d_1$ -エタンが初期に多かつたという実験結果の特徴が説明できるのは勿論のこと、第4,5図<sup>\*)</sup>に引用する彼等の実験結果全部が前節の著者の結論と合致している。ただし、彼等は水素ガスの質量分析



第 4 図



第 5 図

\*) 図の横軸は水素添加度 ( $R$ ), 縦軸は生成量 ( $Y$ ) である。勾配は

$$\frac{dY/dR = (dY/dt)/(dR/dt) = \dot{Y}/\dot{R}}$$

であるから、生成速度と進行速度との比となり、後者が共通であるから、傾きの比が  $\dot{Y}$  の比を与える。

をおこなっていないので、 $H_2$  と HD との相対速度については比較できない。しかし、幸なことに、Twigg と Rideal<sup>9)</sup> が、最適温度以下では、気相に還ってくる水素ガスの大部分は  $H_2$  であることを既に報告している。かくて、全く著者の説明は実験と一致しているものと考ええる。そこで、次の事が理論的に予測できる。Turkevich 等の分圧で、最適温度以上の高温域で、同様の観測をすれば、エタンの分布は (B) の場合のものに変わる。すなわち、 $d_2$ -エタンを極大とするものになり、同時に  $H_2 < HD$ 、しかも  $d_2$ -エタン以上の重エタン、 $d_1$ -エチレン以上の重エチレンの分布は余り変化しない、ということが見出されるであろう。

また、重水素分圧を大きくしてゆけば、堀内構造論により、 $\bar{v}(I_0)$  は重水素分圧に比例して、 $\bar{v}(II)$  は  $\frac{1}{2}$  乗に比例して大きくなるから、次第に  $Q$  は大となる。故に、重水素大過剰の実験では、低温度域においても、 $d_1$ -又は  $d_2$ -エタンが極大の分布が現われるはずである。ここで一つ注意すべきことは、最適温度と  $\bar{v}(I_0) = \bar{v}(II)$  となる温度とは接近しているが、必ずしも一致していないから、上に述べた (A) 分布から (B) 分布へ変わる温度は最適温度ではなく、厳密には  $\bar{v}(I_0) = \bar{v}(II)$  の温度と云っておかなければならない。

エチレンについてのこれらの予測は、殆んど実験がないためその妥当性の検討は今後にまたなければならぬ。ただごく最近の Wagner 等<sup>10)</sup> の実験 (重水素 30 mmHg, エチレン 3 mmHg, 50°C) で得られたエタン分布は、次のごときものであつて、分圧効果の著者の予想を裏書しているものと考えられる。

5 分後における存在比 (各生成量は時間とともに直線的であるから、初期生成速度比とみなしうる)

$$\begin{aligned} \dot{Y}^{C_2H_6} : \dot{Y}^{C_2H_5D} : \dot{Y}^{C_2H_4D_2} &= 1.00 : 3.22 : 6.60 \\ \dot{Y}^{C_2H_4D_2} : \dot{Y}^{C_2H_3D_3} : \dot{Y}^{C_2H_2D_4} : \dot{Y}^{C_2HD_5} : \dot{Y}^{C_2D_6} &= 1.00 : 0.61 : 0.61 \times 0.83 \\ &: 0.61 \times 0.83 \times 0.2 : 0.61 \times 0.83 \times 0.62 \times 0.87 \end{aligned}$$

### 3. プロピレン、ブテン類の水素添加反応の微細構造

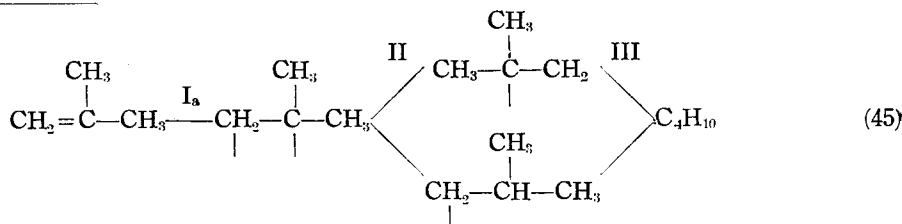
エチレン以外のオレフィン、とくに、プロピレン、イソブテン、シス-、トランス-2-ブテン、1-ブテンについて微細構造の知見が若干得られている。初期生成速度の結果が少ないため定量的な比較は僅かしかできないが、反応構造に関する極めて重要な知見を、二、三抽出することができる。

これらのオレフィンはエチレンよりも分子構造が複雑であるために理論的計算は厄介になる。また、現在のところ堀内構造論によるこれらオレフィンの各素反応速度の解析、すなわち、定量的な反応の構造知見がない。そこで大体的見当をつけるための理論的検討を示し、それによる実験結果の解析をおこなうことにする。

#### 3. 1. 微細構造の理論

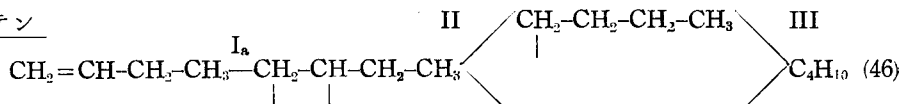
次のごとき、反応径路を仮定する。

## イソブテン

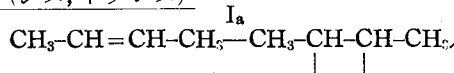


ただし、H(a)関与を径路より省略した。以下同様にする。

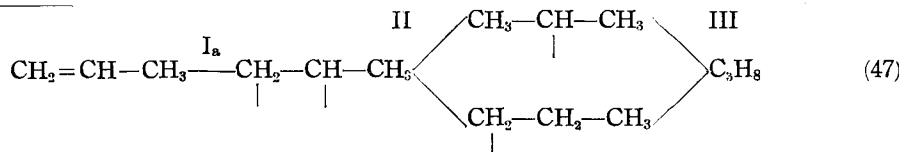
## 1-ブテン



## 2-ブテン(シス, トランス)



## プロピレン



吸着プロピル基などの“half-hydrogenated state”には、触媒表面との結合状態が2種類区別して表わしうる。有機化学における呼称を適用して、正一、イソで表わすことにする。従来、1-ブテンの水素添加のさい、2-ブテンが生成してくること、すなわち二重結合移動反応がおこること、およびシス-トランス異性化反応がおこることが知られ、Twigg<sup>7)</sup>は(46)の吸着正ブチル基を省いた会合機構径路によつて説明している。著者は可能な構造異性として2種類を仮定し、微細構造の結果よりその存在に関する知見を抜き出そうというのである。

イソブテンの反応径路(45)を、各重水素置換体を区別して書下し、初期条件( $y^{\text{D}_2} = y^{\text{C}_4\text{H}_8} = 1$ , 其他零)を採り、1箇の吸着ブテンがイソ型吸着ブチル基となる確率を $s$ 、従つて正型となる確率 $(1-s)$ 、 $\text{I}_a$ の正逆素反応速度を他の素反応のよりも大である、と仮定して次の諸関係をうる。

$$\begin{aligned}
 \dot{Y}^{\text{C}_4\text{H}_{10}} : \dot{Y}^{\text{C}_4\text{H}_8\text{D}_2} : \dot{Y}^{\text{C}_4\text{H}_8\text{D}_2} &\approx 1 : s \left( 2\Omega + \frac{8}{9} sR \right) + (1-s) \left( \Omega + \frac{2}{9} sR \right) \\
 &: s \left\{ \Omega^2 + sR\Omega \left( \frac{8}{9} + \frac{41}{81} sR \right) + 0 (s^2 R^2) \right\} + (1-s) \left\{ \Omega^2 + \frac{8}{9} sR\Omega + 0 (s^2 R^2) \right\} \quad (48)
 \end{aligned}$$

$$\dot{Y}^{\text{C}_4\text{H}_{10-2}\text{D}_2} / \dot{Y}^{\text{C}_4\text{H}_8\text{D}_2} \approx 0 (s^{n-2} R^{n-2}) \quad (49)$$

$$\dot{Y}^{\text{C}_4\text{H}_8-2}\text{D}_2 / \dot{Y}^{\text{C}_4\text{H}_8\text{D}_2} \approx 0 (s^{n-1} R^{n-1}) \quad (50)$$

$$\dot{Y}^{\text{H}_2} : \dot{Y}^{\text{HD}} = 1 : 2\Omega \quad (51)$$

$$\Omega \equiv y^{\text{D}(\text{a})} / (1 - y^{\text{D}(\text{a})}) \approx \left( \frac{36}{9+7s} \right) \left( \frac{\bar{v}(\text{I}_b)}{\bar{v}(\text{II})} \right) > R = y^{\text{D}(\text{a})} (\bar{v}(\text{II}) / \bar{v}(\text{I}_a)) < 1 \quad (52)$$

$0(x)$ は、 $x$ の程度の大きさを表わす。(48)は、より近似的にかけば

$$\dot{Y}^{C,H_2}: \dot{Y}^{C,H_2,D}: \dot{Y}^{C,H_2,D_2} \simeq 1: (1+s)(\Omega+0(sR)): \Omega^2+(1-s)0(sR)(\Omega+0(sR)) \quad (53)$$

反応径路のよく似ているプロピレンの場合にも、(53)、(49)、(50)、(51)が成立し、(52)は(36/9+7s)が(12/3+2s)となるだけで、あとはそのまま成立する。また(46)の径路において、1-ブテンからブタンが生成する反応で吸着2-ブテンと2-ブテンを無視した場合にも同様の表式が得られる。ただし、その場合、(52)は(36/9+7s)の代りに(20/5-s)となる。

次に(46)の径路において、吸着1-ブテンがイソ型吸着ブチル基となる確率をs、イソ型吸着ブチル基が分解して吸着1-ブテンとなる確率をtとし、初期条件をシス-2-ブテンと100% D<sub>2</sub> とからの反応に選べば、近似的に

$$\dot{Y}^{C,H_2}: \dot{Y}^{C,H_2,D}: \dot{Y}^{C,H_2,D_2} \simeq 1 + \frac{stR}{\Omega} : 2\Omega + stR + R(1+t) : \Omega^2 + R(1+t)\Omega + R$$

$$\dot{Y}^{C,H_2,D_3} / \dot{Y}^{C,H_2,D_2} \simeq R$$

となる。

以上の結果について若干の考察を加えて見る。これらの諸オレフィンの100% D<sub>2</sub> との触媒反応の微細構造は、エチレンの場合と同様に、 $\bar{v}(I_b) \ll \bar{v}(II)$  ならば  $\Omega \ll 1$  であつて重パラフィン分布は減少的であり、 $\bar{v}(I_b) \gg \bar{v}(II)$  ならば  $\Omega \gg 1$  であるから d<sub>2</sub>-パラフィンを極大とする分布となるはずである。減少的分布の実験状況から重水素分圧を増加させれば、d<sub>1</sub>-パラフィン、次で d<sub>2</sub>-パラフィンが極大の分布となる。しかし、反応径路が会合機構をとる以上、絶対に d<sub>3</sub>-パラフィン以上のものが極大となることはない\*) 重オレフィンの分布は常に d-オレフィンに対して、d<sub>2</sub>-パラフィン以上の分布と類似の減少的分布でなければならない。また  $\dot{Y}^{H_2}: \dot{Y}^{HD}$  は 1: 2Ω であるから、 $\dot{Y}(d_0\text{-パラフィン}): \dot{Y}(d_1\text{-パラフィン})$  に略等しく、従つて、d<sub>0</sub>-パラフィンを最大とする減少的分布の場合以外には、すべて  $\dot{Y}^{H_2} < \dot{Y}^{HD}$  となるべきであることが予期される。次に、“half-hydrogenated state” の構造異性については、先ず定性的に次のことが云える。反応径路(45)、(46)、(47)から見て、イソ型が存在しないとすれば、d<sub>2</sub>-パラフィン以上の重パラフィンが生成しないはずであること、正型が存在しないとすれば、プロピレンからは d<sub>3</sub>-プロパン、2-ブテンからは d<sub>5</sub>-ブタン以上の重ブタン、1-ブテンからは d<sub>4</sub>-ブタン以上の重ブタンが生成してこないはずであることが予期しうる。

### 3. 2. 各種実験結果との比較

これらの諸オレフィンと100%重水素との触媒反応の微細構造の実験結果は、その大部分が反応終了時におけるものであつて、著者の理論との比較に都合がわるい。初期生成速度についての報告としてはプロピレンの場合<sup>2)</sup>、白金5%珪藻土触媒、18°C、プロピレン分圧102 mmHg、重水素分圧91 mmHg、よりの重プロパン分布

$$d_0: d_1: d_2: d_3: d_4: d_5: -$$

$$= 1.00: 2.21: 1.91: 0.94: 0.45: 0.24: 0.0: - \quad (54)$$

および、プロピレン100 mmHg、重水素307 mmHgのとき、d<sub>1</sub>-プロパンが約50%、d<sub>2</sub>-プロパンが約30%、という2つがある。また、この2実験分圧のはぼ中間の状況であるところの、プロピレン98 mmHg、重水素140 mmHgのとき、 $\dot{Y}^{H_2} < \dot{Y}^{HD}$  であることが見出されている。(54)の分布は、d<sub>2</sub>-プロパンに対する、それより重水素原子数の多いものの生成比が、はぼ0.5を公

\*) I<sub>a</sub>の正逆素反応速度が他のどれよりも大きい場合に限る。IIのそれよりより小さい場合にはこのことは成立しない(この議論は改めて考察する)。

比とする等比級数的減少であつて、(49)と矛盾はしない。

また、 $\dot{Y}^{C_3H_6} < \dot{Y}^{C_3H_6D}$ であるから、 $\dot{Y}^{H_2} < \dot{Y}^{HD}$ という予想とも調和している。(48)が成立していると考え、 $0(R) \sim 0.5$ とし、 $s=1$ と仮定して、

$$\dot{Y}^{C_3H_6D} / \dot{Y}^{C_3H_6} \simeq 2(\Omega + 0(R))$$

より、 $\Omega$ を定めると、 $\Omega \sim 0.60$ となる。この $\Omega$ と $0(R) \simeq 0.5$ とによつて、

$$\dot{Y}^{C_3H_6D_2} / \dot{Y}^{C_3H_6} \simeq \Omega^2 + 20(R)(\Omega + 0(R)) \simeq 1.47$$

となり、これは実測値1.91に近く、しかも

$$\dot{Y}^{C_3H_6D_2} < \dot{Y}^{C_3H_6D}$$

なる実験的關係を満している。また

$$\dot{Y}^{HD} / \dot{Y}^{H_2} = 2\Omega \simeq 1.20 > 1$$

も同様に実験と一致している。 $s=0$ とすれば、 $\Omega \simeq 1.71$ となり、

$$\dot{Y}^{C_3H_6D_2} / \dot{Y}^{C_3H_6} \simeq \Omega^2 + 0(R)(\Omega + 0(R)) \simeq 4.11$$

となつてしまふが、 $d_3$ -プロパン以上の重プロパン生成はかなり多く、公比0.5はエチレンのTurkevich等の結果<sup>9)</sup>とほとんど同じ大きさであることから、 $s \simeq 1$ を採るべきである。

ブテンの場合には興味のある議論ができる。Wagner等<sup>10)</sup>の報告によれば、ニッケル珪藻土触媒、 $-46^\circ\text{C}$ 、ブテン分圧約3 mmHg、重水素分圧約30 mmHgより、イソブテンからの反応20分後のブタンは、 $d_2$ が90%、 $d_3$ が9%、 $d_4$ が1%であつた。しかも、その $d_2$ -ブタンは $\text{CH}_2\text{D}-\text{CD}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ なる構造のものであつた。同状況での、シス-2-ブテンからの反応15分後のブタンの組成は

$$\begin{aligned} d_0 : d_1 : d_2 : d_3 : d_4 : d_5 : d_6 : - \\ = 11 : 22 : 33 : 16 : 10 : 14 : 1.6 : - \% \end{aligned}$$

であつた。ともに、 $d_2$ -ブタンを極大とする分布ではあるが、数値的には著しく異なる。この差異に関する著者の見解は次のごとくである。(45)の反応経路において、 $s \simeq 0$ である。すなわち、イソブテンの場合にはイソ型吸着ブチル基がほとんど出来ないこと、これに反しシス-2-ブテンの場合には、径路(46)からわかるように、イソ型吸着ブチル基が多い、として説明できる。イソブテンの場合には、 $s \simeq 0$ ならば、 $d_3$ -ブタン以上がほとんど零であるとともに、 $d_0$ -、 $d_1$ -ブタンもまたほとんど見出されなかつたという事実が、(48)、(49)、(52)によつて説明できる。

その他の実験との比較は、次章に、他の諸説と本説との比較検討のさい、おこなうことにする。

#### 4. 他の諸説とくに Random 分布機構と本説との比較

##### 4.1. Turkevich 等の実験に対する定性的諸説明の批判

Turkevich 等の実験が報告されるや、多くの研究者がいろいろな解釈、説明を試みた。Trapnell<sup>16)</sup>は、エチレンの吸着は次のような解離吸着



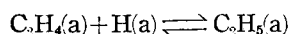
であると断じ、“故に $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ および $\text{C}_2\text{D}_4$ 以外の重エチレンが交換によつて生成してくるはずがない、質量分析譜解析の誤りである”と述べた。エチレンの吸着が解離吸着でないことはすでに述べたところであるが、いまかりにそのような吸着であるとしても、Trapnellのこの議論

は誤りである。何故ならば一度生じた  $C_2H_2D_2$  が再吸着するさい放出すべき二つの水素原子がともに H 又は D でなければならぬ理由がなく、H と D とであつてもよい、そうすれば、 $C_2H_3D$  や  $C_2HD_3$  が生じてよいはずだからである。

Eley<sup>10)</sup> は、“初期に  $C_2H_6$  が最大で時間の経過とともにその生成速度が低下することを示している Turkevich 等の結果は、Beeck 機構を非常に強く支持するものである。”すなわち“Beeck 機構では、初期に吸着したエチレンは、アセチレン複合体  $C_2H_2(c)$  をつくり、H(a) を放出するとする。初期生成エタンは、この H(a) にエチレンが衝突して出来るものであるから、ほとんど  $C_2H_6$  である。H(a) はすぐ消費されてしまうから、 $C_2H_6$  の生成速度の低下となつて現われる”と述べた。この Eley の見解は次の点で自己撞着に陥つている。彼は同時に、Beeck 説の紹介をしているのであるが、そこではタングステン触媒の場合には、吸着水素原子 2 箇へのエチレン分子の衝突、ニッケル触媒の場合には吸着水素原子 2 箇と吸着エチレンとの会合、を夫々律速素反応とするものなり、と正しく述べている。Turkevich 等の実験はニッケル触媒であるから後者の場合である。故に、吸着水素原子は事実上気相重水素ガスと平衡にあるとしなければならない。とくに H(a) が表面上の大部分であるなどということはできないはずである。この様な Eley 自体の考えのなかにおける混乱は別として、Eley の説明によつては、先に引用した Wagner 等の結果のごとき、 $d_2$ -エタン極大の分布を説明することはできない。

Trapnell, Eley の説明は、ともにエチレンの解離吸着を前提としている。解離吸着による機構は、Farkas のそれを含めて、一切オレフィン水素添加反応にあつては誤りであることが、Conn と Twigg の赤外分析、Bond と Turkevich の質量分析によつて実証されている。例えば、 $C_3H_6$  と  $C_3D_6$  とだけの触媒反応からは  $C_3H_5D$ , ...,  $C_3HD_5$  などが出来ない。もし、 $H_2$  または  $D_2$  が存在していれば交換がおこることが確められているのである。故にエチレンの解離吸着による説明は全く無効である。

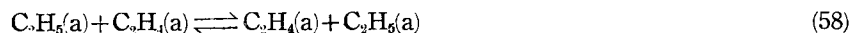
Twigg<sup>7)</sup> は、掘内構造論のとほとんど同じ反応径路を提出し、



なる素反応が平衡にあるとすれば、Turkevich 等の実験結果が説明できると述べている。これは大体正しいが、堀内の説明や著者の取扱いから見て不充分である。

#### 4. 2. Random 分布説の批判

著者とほとんど同時期に Wagner 等<sup>9)</sup> が、次いで Laidler 等<sup>13)</sup> が、Turkevich 等の実験<sup>9)</sup> および Wagner 等自身の実験<sup>9)</sup> を説明するために、新しい反応機構を提出した。彼等は、100% 重水素とオレフィンとから、各種重パラフィンを生ずる反応を“水素再分布反応 (hydrogen redistribution reaction)”と呼び、従来の諸反応機構からは説明できないものであると前提し、次の反応機構を提出した。



エタン生成の律速素反応は (59) であるとし、また同時に





によつても、エタンが出来るものとする。さて、(59)が最もおそい素反応であるため、触媒表面上の全化学種は平衡状態に達し、水素原子はどの化学種にあつても、その重水素含率は等しい。いまそれを  $q$  とかけば、(59)によつて生成してくるエタン中の、重水素原子数  $n$  箇の重エタンの生成確率は、次の Random 分布式

$$d_n = \frac{6!}{n!(6-n)!} q^n (1-q)^{6-n} \quad (61)$$

で与えられることになる。

Wagner 等は、 $-78^\circ\text{C}$ 、シス-2-ブテン(分圧約 3 mmHg)と 100% 重水素(約 30 mmHg)とからの反応末期のブタンについて(61)と比較した。全ブタンの 92%が、 $q=1/4$ とする(61)の分布をなし、残り 8%は  $d_2$ -ブタンであるとする。極めて実測値と一致することを認め、8%は(60)なる素反応によつて生じたものであらうと述べた。Laidler 等は Wagner 等のこの見解を支持し、さらに Turkevich 等の  $d_0$ -エタンと  $d_1$ -エタンとの存在比が、 $q \approx 0.077$ として(61)で説明できることを指摘した。更に、Wagner 等の  $q \approx 1/4$ と Turkevich 等の  $q \approx 0.077$ との違いは、前者が重水素過剰であることによるものであり、かつ前者が低温であるため表面上の吸着水素原子分布が非平衡であつて、D(a)ばかりの部分があり、そこで(60)がおこつたため8%の補正を必要とする、などの考察をなしている。これが Random 分布機構説である。

以下に、この新説の批判および実験事実に対する有効性を論ずる。

(61)は、水素原子数  $N$  なる生成パラフィン中の重水素原子数  $n$  なる重パラフィンについて、次のように書改めることができる。

$$d_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} Q^n (1-q)^N \quad (62)$$

または

$$d_n/d_0 = \frac{N!}{n!(N-n)!} Q^n \quad (63)$$

ここで

$$Q \equiv q/(1-q)$$

$Q$  は、彼等の定義に従えば、表面上の D と H (化学種を問わず)との比という意味をもつ。(62)は、 $Q=1$ のときには、 $n=N/2$ なる重パラフィンが極大で  $n \geq N/2$ なるものは極大を中心に対称的減少という分布となることを要求する。また  $Q \geq 1$ のとき、極大は  $n \geq N/2$ のところにあることになる。部分平衡にあるとされている(55)乃至(58)によつて、オレフィン、水素ガスも夫々パラフィンと同様の分布、すなわち Random 分布をなしているべきであるから、

水素ガス

$$\dot{Y}^{\text{H}_2} : \dot{Y}^{\text{HD}} = 1 : 2Q \quad (64)$$

オレフィン

$$d_n = \frac{(N-2)!}{n!(N-2-n)!} Q^n (1-q)^{N-2} \quad (65)$$

が同時に成立していなければならない。

3. 2. に引用した Bond と Turkevich の実験<sup>12)</sup>(50)などは、 $d_1$ -プロパン極大の分布であつ

て、しかも  $H_2$  より HD が多いことを示している。 $d_1$ -プロパン極大なるときには、(63) より  $1 < 8Q > 28Q^2$ 、従つて、 $1/4 < 2Q < 4/7 < 1$ 、でなければならないことを Random 分布説は要求する。これは(64)から、 $H_2$  が HD より多いという、実験結果と反対の結論を導く。また、いままで報告されたすべての実験結果は、 $d_0$ 、 $d_1$ 、 $d_2$ -パラフィンのどれかが極大であつて、 $d_3$  以上の重パラフィンが極大である分布は一つも見出されない。 $d_2$ -パラフィンが極大のとき、(63) より、プロパンの場合

$$4/7 < 2Q (= Y^{HD}/Y^{H_2}) < 1 \quad (66)$$

ブタンの場合

$$4/9 < 2Q ( \quad // \quad ) < 3/4 < 1 \quad (67)$$

いずれも、常に  $H_2$  が HD より多くなければならないという結論を、Random 分布説は導く。この結論は、実験的にプロパンの場合<sup>13)</sup>に恰つていない。また、(66)は(65)とともに、重プロピレンについて  $d_1 < d_2 > d_3$ 、という誤まつた結論を同時に導いていること、を指摘しておく。凡ての重オレフィンの分布は  $d_1$  から減少的であることが実験的に確認されている。

その他、イソ-ブテンとシス-2-ブテンという構造異性体から、同一反応条件下でも、異なる分布が観測されている事実などに対しても、この Random 分布説は全く説明を与えることができない。

以上、微細構造の実験事実のみによつて、Random 分布説が著者の理論に較べ劣るものであることを示した。水添反応知見についてこれ以上議論を進める必要はないであろう。というのは、もともと、この Random 分布説は、実験式(61)を導き出すために想定されたものであつて、従来の水添反応の諸知見を土台として堅められたものではないからである。しかも、彼等が出発点とした実験式そのものが実験式として見た著者の理論式より実験結果を表現する能力に欠けているのである。<sup>16)</sup>

### III. 結 論

軽エチレンと重水素との触媒反応によつて見出された、各重エチレン、重エタン、重水素ガスの初期生成速度比は、堀内構造論機構によつて説明できること、他のオレフィン(プロピレン、各種ブテン)についての同様な実験結果も同様であることを理論的に示した。

他の機構、とくに Random 分布説による説明は妥当でないことを指摘した。

触媒反応の研究上、重水素トレーサーを使用したことに次ぐ重要な意義を与えるものと評価されているところの、質量分析計使用によつて得られたこれらの実験結果(微細構造)の正しい意味は、かくて明かにされたものと思う。

終りに長年著者が御指導いただき、また本研究において重要な御示唆を多くいただいた堀内寿郎教授に心から御礼を申し上げます。(昭和31年2月)

### 文 献

- 1) Farkas, Farkas and Rideal, Proc. Roy. Soc. London A **146**, 6301 (1934).
- 2) Horiuti and Polanyi, Trans. Faraday. Soc. **30**, 1164 (1934).
- 3) Farkas, Trans. Faraday. Soc. **35**, 17 (1939).
- 4) Twigg and Rideal, Proc. Roy. Soc. London, A **171**, 55 (1939).
- 5) Beeck, Rev. Mod. Phys. **17**, 61 (1945).

- 6) 堀内, 触媒 第2輯, 1 (1948).
- 7) Twigg, Trans. Faraday. Soc. General Disc. No. 8, 159 (1950).
- 8) Turkevich, Schissler and Irsa, J. Phys-Colloid Chem. 55, 1678 (1951); Trans. Faraday. Soc. General Disc. No. 8, 352 (1950).
- 9) Wagner, Wilson. Otvos and Stevenson, J. Chem. Phys. 20, 338 (1952).
- 10) Wilson, Otvos, Stevenson and Wagner, Ind. Eng. Chem. 45, 1480 (1953).
- 11) Taylor and Dibeler, J. Phys-Colloid Chem. 55, 1036 (1951).
- 12) Bond and Turkevich, Trans. Faraday. Soc. 49, 281 (1953).
- 13) Markham, Wall and Laidler, J. Chem. Phys. 20, 1331 (1952).
- 14) Horiuti, J. Research Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 1, 8 (1948).
- 15) Keii, J. Research Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 3, 36 (1953); J. Chem. Phys. 22, 144 (1954).
- 16) Keii, J. Chem. Phys. 23, 210 (1955).
- 17) Twigg, Trans. Faraday Soc. 35, 934 (1939).
- 18) Trapnell, Trans. Faraday Soc. General Disc. No. 8, 365 (1950).
- 19) Eley, *ibid*, No. 8 (1950).
- 20) Twigg, *ibid*, No. 8, 90 (1950).