



Title	重合及び異性化觸媒反應の機構
Author(s)	堀内, 壽郎
Citation	觸媒, 1, 67-82
Issue Date	1946-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22383
Type	departmental bulletin paper
File Information	1_P67-82.pdf



重合及び異性化觸媒反應の機構*

堀 内 壽 郎

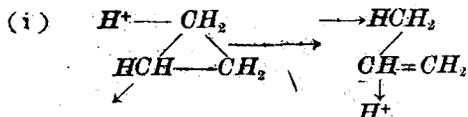
1. 緒 論

本稿の目的は炭化水素の重合及び異性化の新機構を提出し、これを量子統計力學的反應速度理論に據つて、從來提出されてゐる機構と比較検討して、その妥當なる事を結論し、次にこの機構と本所員提出の⁽¹⁾水素添加反應の機構との理論的關聯を明かにした上、これ等を前提として實驗事實を説明し、且つ未經験事實を豫想するにある。

第2節に先づ提出機構を述べる。この機構は觸媒表面に陽子が露出してゐることを前提とする。そして提出機構による反應速度を定量的に論ずる爲には、陽子が土臺に如何に結合されてゐるかが問題となる。第3節に從來の提出機構に於て、最も多く問題にされてゐる硫酸の電子状態を計算によつて決定する。第4節に前節の結果に據り第2節の提出機構が實際起り得ることを計算によつて結論し、第5節に同じく第3節の結果を基礎とする計算によつて、從來の Whitmore 機構が實際的に起り得ざることを同様にして、第6節に從來唱へられたるエステル生成は起り得るも、異性化及び重合に必要ならざること、及び少くとも硫酸觸媒の場合に、第2節の提出機構が妥當なることを結論したる後、この機構による反應が一般に陽子を安住せしむる觸媒に於いても進行すべきこと、及び陽子の代りに中性水素原子、又は電離水素分子を中間體とする同様の重合異性化反應に比して、この機構による反應が最も容易に起るべきことを論じ、第7節にこの機構と從來提出したる水素添加反應との關聯を明かにして、これ等を統合し、第8節に主として管孝男氏のアセチレンの部分水素添加、並びに重合の實驗事實を説明し、且つ未經験事實を豫想する。

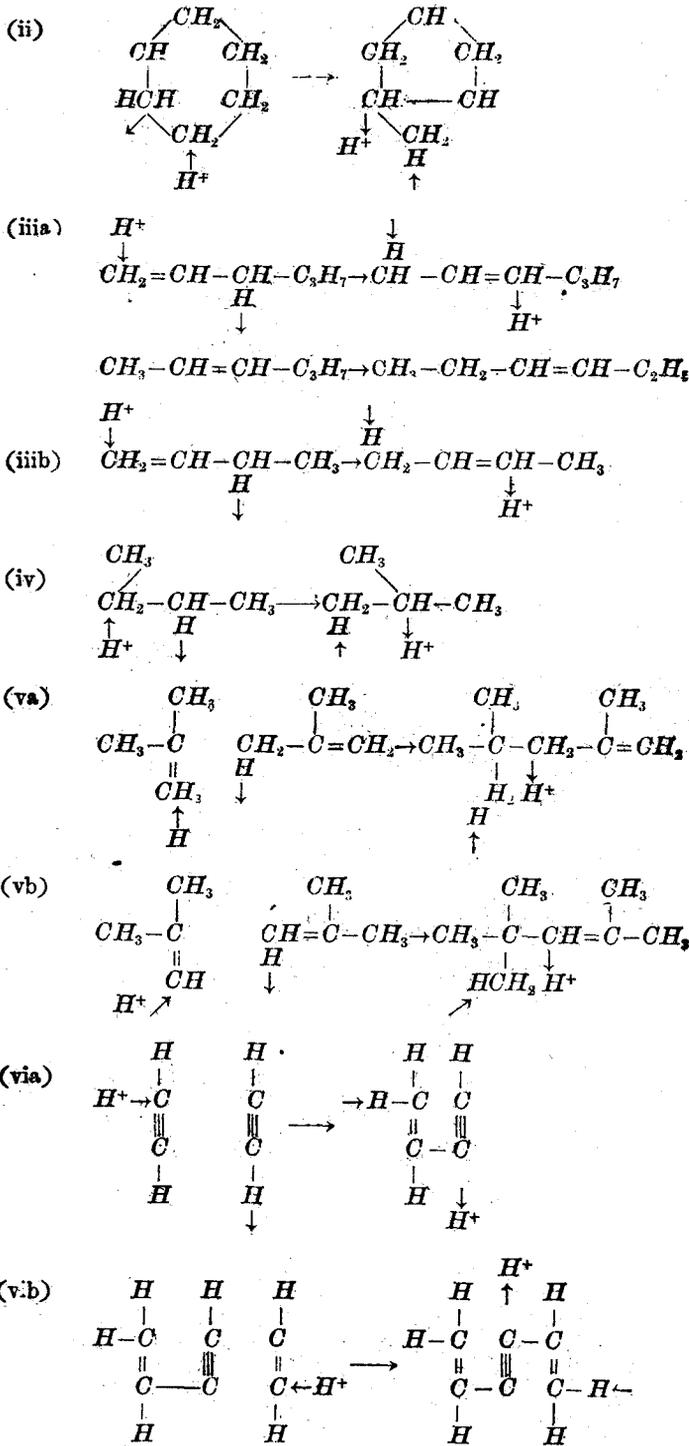
2. 提 出 機 構

ここに提出せんとする機構はFの諸圖式に示す如く、觸媒上の一陽子が一つの炭素原子に近附き、一方他の炭素原子に結合せる他の水素原子が、 H^+ を安住せしむべき觸媒上の場所に近附いてゐる状態から量子力學的共振によつて、その陽子及び水素原子が役割を取換へたる状態に移行することによつて、重合又は異性化が起るとするものである。



(1) 堀内壽郎；學振十三小委員會講演集第1輯15頁

(*) 觸媒研究所報告第9號



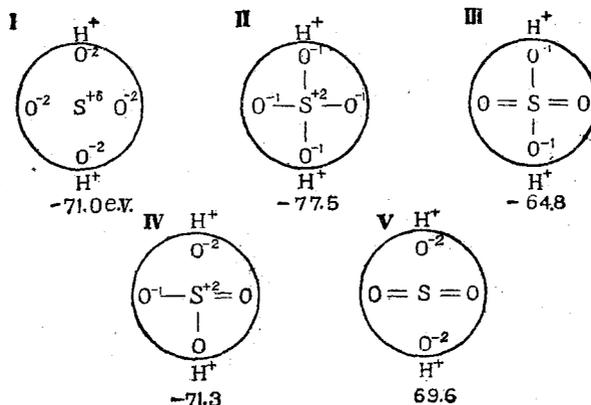
この機構は重合及び異性化反応に就いて形式的に同様であるが、前者は炭化水素に就いて二分子的であるし、後者は単分子的であるから、これ等が反応速度論的に異なるのは勿論である。この機

構が起る爲に必要な陽子は、硫酸及び正磷酸の場合には、それぞれの液相表面に露出してゐることが、山口氏の電子線廻折による研究によつて示された。鹽化アルミニウム及びアルミナの場合、如何にして觸媒表面に陽子があり得るかに就いては、筆者は現在根據ある主張をなし得ない。山口氏の研究の進展によりこの問題は次第に明かになるであらう。

3. H_2SO_4 の電子状態

前述の如く山口所員の電子線による研究によれば、硫酸の H 原子は陽子となつて硫酸イオンに附着したまま、自由表面に露出してゐることが示された。

又硫酸イオンの構造に就いて、 S は原子を中心とする正四面體の各頂點に O 原子が坐つてをり $S-O$ 間の距離は 1.51 \AA であつて、この構造は周圍の如何に関せず殆ど變らないことが知られてゐる*。この實驗事實によれば、自由表面のみならず硫酸中に溶け込んだ炭化水素の如き、特に酸素原子に吸引せらるる傾向なき分子に對しても陽子に向けてゐるとしてよささうであるし、又硫酸イオンの構造が周圍によつて殆ど變らないことから、硫酸の電子状態を箇々の分子に切離して取扱つてよささうである。さういふことにして、硫酸觸媒による反應の活性化熱を推測する爲に、先づ硫酸の各電子状態のエネルギーを計算する。一般的には各原子に種々な形式荷電を與へ、それ等の間を種々の共有結合で結んで書表はさる多くの電子状態の共鳴によつて、安定な相對位置が上記の構造に於けるものになつてゐるとしなければならぬ。然しその量子共鳴に於いて、實際的にすべてを占めてゐるやうな電子状態があつたならば、硫酸による接觸反應の取扱ひは甚だ簡單になる。著者は實測せられた構造に於けるエネルギーを、各電子状態に就いて計算比較し、その中エネルギーの著しく低きものあらば、これを實際的に單一な硫酸の電子状態を表すものとして採ることとした。考慮した電子状態を第1圖に示し、それぞれ單離してゐる $2H^+ + S^{+2} + 4O^{-1}$ なる6箇の原子を、標準状態として計算せるエネルギーの値を附記する。



第 1 圖

* Pauling "Nature of Chemical Bond" New York 1939, 222 頁

第1圖の O^{-2} は酸素の2價の陰イオンを、 S^{+6} は硫黄の6價の陽イオンを、各原子記號間に引きたる短線、または=それぞれ一重または二重の共有結合を示し、他はこれに準ずる。

但し、水素は SO 結合線の延長上にあつて、 O 原子の中心より O^{-1} 又は O^{-2} の半徑、それぞれ $R_{O^{-1}}=1.25$, $R_{O^{-2}}=1.40 \text{ \AA}$ ⁽²⁾ として推定せらるる距離にあるものとし、各原子間の反撥ポテンシャルは、原子の接近と共に甚だ上昇するものとして、その H_2SO_4 のエネルギーに對する貢獻を無視した。^{**} 即ち各電子状態に屬する原子系のエネルギーの準位、これに含まるる共有結合のエネルギー、及び電荷間のクーロムポテンシャルの總和として、 H_2SO_4 1 箇分子のエネルギーを計算した。

ここに原子系とは、それぞれ單離して止つてゐる1組の原子 ($2H^+ + 4O^{-1} + S^{+2}$), ($2H^+ + 4O^{-2} + S^{+6}$) 等を意味し、そのエネルギー準位とは ($2H^+ + 4O^{-1} + S^{+2}$) を基準とし、この状態より指定せられたる状態、例へば ($2H^+ + 4O^{-2} + S^{+6}$) なる状態に持來すに要するエネルギーをいふものとする。

従つて、例へば ($2H^+ + 4O^{-2} + S^{+6}$) のエネルギー準位は S^{+5} , S^{+4} , S^{+3} 及び S^{+2} の電離電位 $I_{S^{+5}}$, $I_{S^{+4}}$, $I_{S^{+3}}$, $I_{S^{+2}}$, 即ち硫黄の第6, 5, 4 及び3電離電位の總和より O^{-2} の電離電位 $I_{O^{-2}}$ の4倍を差引いて得られる。又共有の結合のエネルギーとは、問題の單離2原子を平衡の位置まで近附けて、共有結合を作るに要するエネルギーを指すものとする。その値が未知なる場合には多くの場合、同種原子間の同型結合のエネルギー幾何平均を用ひ、⁽³⁾ イオンとイオン又は中性原子との結合エネルギーは、各イオンとこれと等電子的な中性原子を置換へた場合のものと同じとした。

以上の計算に用ひられた結合エネルギー及び電離電位の數値、及びその出所又は推定法を以下に示す。

(i) 共有結合のエネルギー D

$$D_{O^{-1}-S^{+2}} = D_{F-Si} = (D_{F-F} \cdot D_{Si-Si})^{1/2} = 52.0 \text{ Kcal} = -2.2, 5 \text{ e.v.}$$

但し $D_{F-F} = -63.5$ ^{*} $D_{Si-Si} = -42.5$ ^{*}

$$D_{O^{-1}-S} = D_{F-S} = (D_{F-F} \cdot D_{S-S})^{1/2} = -63.6 = -2.76 \text{ e.v.}$$

$$D_{S-S} = -63.8$$
 ⁽⁴⁾

$$D_{S-O} = (D_{S-S} \cdot D_{O-O})^{1/2} = -110 \text{ kcal} = -4.76 \text{ e.v.}$$

(*) 水素結合をなせる2箇の O^{-1} 原子間の距離として、山口氏に見出されたる値 2.5 \AA を折半したるもの。

(2) Smithsonian Physical Table 8 版第1 改訂版 1934, 491 頁

(**) 2 原子を接近せしむる時、反撥ポテンシャルが或距離から十分急激に上昇する時は、平衡の位置に於ける反撥ポテンシャルは無視し得る。

(3) Pauling and Sherman; J. Am. Chem. Soc. 59 (1937) 140

(*) Pauling; Nature of the Chemical Bond. New York 1939 P 13

(4) Bichowsky and Rossini; "Thermochemistry of Chemical Substances". New York 1936

重合及び異性化觸媒反應の機構

但し $D_{O-O} = 80.1^{(5)}$ $D_{S-S} = D_{S-S} \frac{D_{O-O}}{D_{O-O}} = 150 \text{ Kcal.}$

$D_{S-S} = 64.4^{(5)}$ $D_{O-O} = 34.4^{(5)}$

$D_{S_2-O} = D_{Si-O} = (D_{Si-Si} \cdot D_{C-O})^{1/2} = -75.4 \text{ Kcal,} = -3.27 \text{ e.v.}$

但し $D_{Si-Si} = D_{Si-Si} \frac{D_{C-C}}{D_{C-C}} = -71.4$

$D_{Si-Si} = 40.5^{(5)}$, $D_{C-C} = 125^{(5)}$, $D_{C-C} = -71^{(6)}$

(ii) 電離電位 I

$I_S = 10.31 \text{ e.v.}^{(7)}$, $I_{S^+} = 23.29^{(7)}$, $I_{S^{2+}} = 34.88^{(7)}$, $I_{S^{3+}} = 47.08^{(7)}$

$I_{C^+} = 63^{(7)}$, $I_{S^{3+}} = 87.65 \text{ e.v.}^{(7)}$

$I_{O^-} = 2.38 \text{ e.v.}$, $I_{O^{2-}} = -9.28 \text{ e.v.}$

I_{O^-} 及び $I_{O^{2-}}$ は次の如く推算した。無撞着場の方法によれば、電子軌道の電離電位 W_i は原子番號 Z 、その軌道の主量子数 N_i 、遮蔽恒數 S_i 及びその電子軌道の外側の電子軌道の主量子数 N_j 及び遮蔽恒數 S_j によつて次の如く表される。^(*)

$$W_i = -\frac{(Z - S_i)^2}{N_i^2} + \sum_j \frac{2(Z - S_j)}{N_j^2}$$

従つて等電子的な各原子がイオン化せらるる時、電子がエネルギー最高なる同一番號の軌道より取出さるるものとすれば、その場合の W_i 即ち I は原子番號 Z 、或ひはこれに任意の正又は負の整数を加へて、得らるる整数 Z' の二次函数として表さるる筈である。

即ち $I = a(Z')^2 + bZ' + c$

そして $Z' = Z - 8$ と選べば $Z' = 0$ なる時 $I = c$ となるから、(1) 式を實測に適合するやうに定めて得らる c によつて、 I_{O^-} 又は $I_{O^{2-}}$ が與へられることになる。 O^- と等電子的なる諸原子 I の實測値、(1) 式による I の計算値及び a, b, c の値を第 1 表に、 O^{2-} に就いて同様の諸値を第 2 表に示す

第 1 表 O^- と等電子的なる諸原子の電離電位 e.v.

$Z'(=Z-8)$	1	2	3	4	5	6
等電子的原子	F	Ne ⁺¹	Na ⁺²	Mg ⁺³	Al ⁺⁴	Si ⁺⁵
電離電位 實測 ⁽⁵⁾	18.6	40.91	71.31	108.77	153.11	203.84
電離電位 計算	18.33	41.35	71.43	108.58	12.80	204.08

$a = 3.3 \text{ e.v.}$ $b = 12.42 \text{ e.v.}$ $c = 2.38 \text{ e.v.}$

(5) Landolt "Tabellen" IIIc 2867 (Pauli g)

(6) Landolt "Tabellen" IIIc 2867 (Grimm and Wolff)

(7) Landolt "Tabellen" IIIb 871

(*) 例へば Slater and Frank "Introduction to Theoretical Physics. 447 頁.

(8) Landolt "Tabellen" IIIb 871 頁

觸 媒

第 2 表 O⁻² と等電子的なる諸原子の電離電位

Z'(=Z-ε)	2	3	4	5	6
等電子的原子	Ne	Na ⁺¹	Mg ⁺²	Al ⁺²	Si ⁺⁴
電離電位 實測 ⁽⁸⁾	21.47	47.07	79.74	119.39	165.66
電離電位 計算	21.47	47.18	79.78	119.27	165.65

a=3.445 e.v., b=8.485 e.v., c=-9.28 e.v.

第 1, 2 表の示す如く, 電離電位の實測値と計算値とはよく一致してゐる. しかも第 1 表の O によつて與へらる I₀₋₁ の計算値は, Lozier⁽⁹⁾ の實測値とよく一致し, 第 2 表の O によつて與へらる I₀₋₂ の値は, Born 輸業によつて定めらる O² の全電離電位の値約 -7 e.v. 及び I₀₋₁ の實驗値より推定せらるる値約 -9 e.v. とよく一致してゐる.

上記諸値を用ひて算出せる各電子状態に於けるエネルギー準位, 共有結合のエネルギー, 静電氣的ポテンシアル, 及びそれ等の總和として與へらる H₂SO₄ の各電子状態に於けるエネルギーを第 3 表に示す.

第 3 表 H₂SO₄ 分子のエネルギー

電 子 状 態	a	b	c	d	e
原 子 系	2H ⁺¹ +4O ⁻² +S ⁺⁶	2H ⁺⁺ +4O ⁻¹ +S ⁺²	2H ⁺¹ +2O ⁻¹ + 2O+S	2H ⁺¹ +2O ⁻¹ + O ⁻² +O+S ⁺²	2H ⁺⁺ 2O ⁻² +2O+S ⁺²
原子系の エネルギー準位	Is ⁺² +Is ⁺³ +Is ⁺⁴ Is ⁺⁵ -4I ₀₋₂ =269.73e.v.	0	2I ₀₋₁ -Is-Is ⁺¹ =-28.84	I ₀₋₁ -I ₀₋₂ =11.66	2I ₀₋₁ -2I ₀₋₂ =23.32
共有結合の エネルギー	0	4D ₀₋₁ -s ⁺² =-9.00	2D _{s=0} +2 ₀₋₁ -s ⁺² =-14.02	D _{s=0} +2D ₀₋₁ -s ⁺² =-7.77	2D _{s⁺²} =0 =-6.54
静電氣的 ポテンシアル	-340.74 e.v.	68.502	21.89	-75.21	-86.41
合 計	-71.01 e.v.	-77.50	-64.75	-71.32	-69.63

第 3 表の「合計」は b 模型のエネルギーのが最低であつて, 一つ上の d のよりも約 6 Volt 低いことを示してゐる. b の模型のエネルギーがこのやうに最低なることは, エネルギー計算の基礎假定をいろいろ替へても變つて來ない. このことにより, 硫酸の電子状態及び其エネルギーとして b のものを探ることとした.

4. 提出機構の活性化熱

著者の提出機構に於ける活性化熱を硫酸觸媒に就いて推算する. この機構に於いては, O⁻¹

(9) Lozier; Phys. Rev. 46 (1934), 268

(*) O⁻² より電子 2 箇を取去つて, 中性の O にするに要する仕事 Seitz "Modern Theory of Solid" 1940. 448 頁参照.

に附いてゐる陽子は中性の水素原子となつて C 原子に付き替り、一方の C 原子に附いてゐる中性水素原子は、陽子となつて入替りに O^{-1} に附く。陽子と中性水素原子のそれぞれの附近の O^{-1} からの距離が與へられてゐるとき、それ等が役割を取替へた時のポテンシャルエネルギーは、取替へる前のと一般に違ふ。前後のエネルギーがほぼ一致してゐる特殊構造に於いて、量子力學的共振が著しく起つて、一方の電子状態から他への移行が起り得る。そして陽子のポテンシャルと中性水素原子のも、平衡の位置からの偏倚と共に單調に増大すべきことを考慮すれば、臨界状態を與ふべきポテンシャルエネルギーの極大乃至峠は、この量子力學的共振の起る構造になければならない。更に陽子も中性水素原子も O^{-1} にその半徑以内に接近すれば、反撥ポテンシャルは急激に上昇すべきことを考慮すれば、臨界状態に於いては、陽子も中性水素原子も O^{-1} の半徑の外にあるべきことを推論し得る。しかるに、CH 距離は 1.13 \AA 、C の一重結合、半徑は 0.77 \AA であるから、始原及び臨界状態を通じて、C 原子は常に O^{-1} 原子から十分遠くに保たれてゐるから、それ等の中の相互作用は無視して差支へない。従つて全體のポテンシャルエネルギーは、近似的に陽子のポテンシャル ϵ_{H^+} と中性水素原子のポテンシャル ϵ_H との和

$$\epsilon = \epsilon_{H^+} + \epsilon_H \quad (2)$$

とし、従つて H^+ と O^{-1} 原子との距離 r_{H^+} と H ともう一つの O^{-1} との距離 r_H との函数として表される。(*)

ϵ_{H^+} を平衡の位置に於けるポテンシャルを基準として、次の Morse 函数によつて表した。

$$\epsilon_{H^+} = 9.925 \left\{ 1 - e^{-1.293(1.25 - r_{H^+})} \right\}^2 \quad \text{e.v.} \quad (3)$$

但し r_{H^+} は Angstrom 單位である。

(*) このことは單純な陽子移行の反應に就いて、その活性化熱を陽子のエネルギー (例へば O^{-1} の如き陰性原子との相互作用によつて來るポテンシャル) と、それが中性水素原子となつた時の反撥ポテンシャルのみを考慮して、決定せられといふ主張を含んでゐる。その活性化熱を決定する爲に、著者は先年 Polanyi と共に H^+ の附いてゐる陰性原子と、例へば C 原子の如き中性水素原子の附くべき原子との距離が、Van der Waals 距離に固定されてゐるものとし、 H^+ のポテンシャルをこれと陰性原子との相互作用によつて定るものとし、H のポテンシャルをこれと、例へば C 原子との共有結合のエネルギーに等しいものとして活性化熱を計算した。(Horiuti and Polanyi; Acta Physicochimica U. R. S. S. 2 (1935) 505) 然し H が C から引出されて行く時、これを引出すに要する力よりも遙かに弱い力を以つて保たれてゐる筈の Van der Waals 距離が、そのままに保たれてゐる筈はない。著者は單純な陽子の移行に就いても前のやり方を取消し、上記の如く改めることにする。このやり方は後に (第 33 頁脚註参照) アセチレンに就いて述べるやうに、水素原子の陽子化の難易を説明するのに都合がよい。

(*) Morse 函数の De を、 H^{+1} の O^{-1} に附いてゐる位置に於けるポテンシャルの絶對値に等しいとし、 O^{-1} の半徑 1.25 \AA をそのまま r_e に等置し、水化物に對する Morse の規則 $W_e^2 = 6 \times 10^{21} \text{ cm}^2 \text{ (J vons)}$; "Report on Band Spectra" London 1932, 29 頁) 及び Morse 函数に關する關係

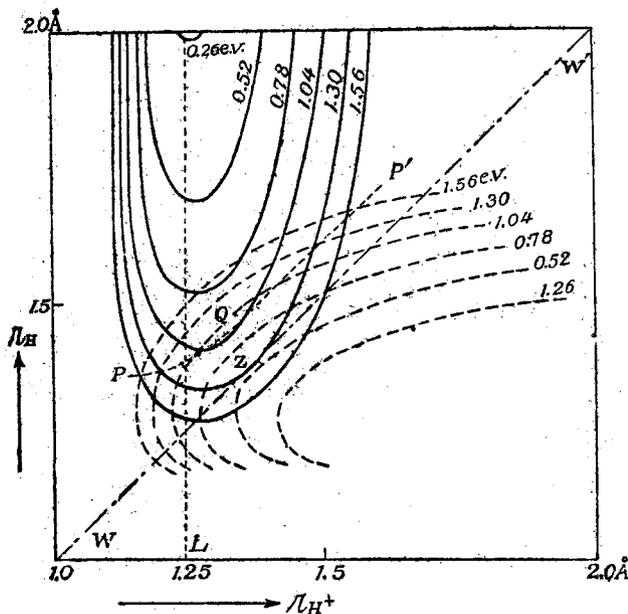
$$XeWe = \frac{We^2}{4De}, \quad a = 2.442 \times 10^7 \sqrt{XWe \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}} \quad \text{(Jevons; "Report" 27 頁)} \text{ を用ひて } a \text{ を算出し}$$

た ところには M_1, M_2 は H^+ 及び O^{-1} の g 原子量を示す。

e_H は中性水素原子が O^{-1} から十分遠くにある時にエネルギーを基準とし、次の表式によつて表した。

$$e_H = \frac{4.06 \text{ e.v.}}{r_H^4} \quad (**)$$

(8) 及び (4) 式を (2) 式に入れ r_{H^+} を X 軸、 r_H を Y 軸、 e を Z 軸にそれぞれ採れば、原系のポテンシャル曲面が得られる。第 2 圖の實線はこの曲面の等高線を表す。



第 2 圖

この機構による反応の生成系に於いては、 H_1 と H_2 とがその役割を替へるだけであるから、平衡の位置に於けるポテンシャルエネルギーから測つた各構造に於けるポテンシャルエネルギーの値は、元のポテンシャル曲面の縦横軸を取替へて與へられる。従つてかくして得らるるポテンシャル曲面を、生成系の平衡の位置に於けるポテンシャルエネルギーの原系のものとの差だけ、上げることによつて生成系のポテンシャル曲面が得られる。

(**) 先づ $O^{-1}H$ の一重共有結合のエネルギーを FH のに等置し、後者を Pauling に従つて $D_{F-H} = -64.6 \text{ Kcal}$ 及び $D_{H-H} = -102.4 \text{ Kcal}$ (Landolt "Tabellen" III C. 1868 頁) の幾何平均 -81.2 Kcal とし、平衡の位置に於ける O^{-1} と H との距離を O^{-1} の半径 1.25 Å と、 H の共有結合半径 0.30 Å との和 1.55 Å とした。

次に Topley 及び Eyring (J. Chem. Phys. 4 (1936) 178) がハロゲンと水素との反応の活性化熱計算に用ひて、好結果を得たクーロムエネルギーの全體に對する割合 0.20 を用ひて、平均の距離 1.55 Å に於ける反撥ポテンシャルを

$$-81.2 \times \left\{ \frac{1}{2} (1.00 - 0.20) + 0.20 \right\} \text{ Kcal} = -16.2 \text{ Kcal} = 0.70 \text{ e.v.}$$

とし r_H の指數を Neon 型イオンの反撥ポテンシャルの指數 5 と水素同志のものとの平均を採つて 4 とし、(4) 式の分子の値を定めた。

重合及び異性化觸媒反應の機構

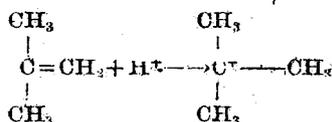
しかるに、生成熱を各種結合に就いて加成的なりとする限り、第2節 I, iii a 及び iii b の如き二重結合の移動の場合には、平衡の位置に於けるポテンシャルエネルギーの差はないとしてよい。従つてこの近似を採る限り、原型のポテンシャル曲面と生成系のものとは、 ϵ 軸を含み、XY 軸の間の角を二等分する平面に就いて對稱的である。従つて兩曲面の交線はこの平面内にある。その交線を第2圖の WW' を以つて、その上の ϵ 極小なる點を Z を以つて示す。

一方 Va, Vb の如き重合反應に於いては、同じく生成熱の加成的性を認むる限り、1 箇の二重結合の消滅と、2 箇の一重結合の生成に相應する $2 \times (-71) - (-125) = -17 \text{ Kcal} = -0.74 \text{ e.v.}$ だけのポテンシャルエネルギーの増加であることになる。従つてこの場合の生成系のポテンシャルエネルギーは、(2) 式の r_{H_1} と r_{H_2} とを取替へ、右邊に -0.74 e.v. を附加へたものによつて與へられる。この式の表すポテンシャルエネルギーを第2圖の破線群を以つて、この面と原型の面との交線を PP' を以つて、その上の ϵ 極小なる點を Q を以つてそれぞれ示す。兩電子状態間の量子共振によるポテンシャルエネルギーの低下は、兩曲面の交線附近の構造に於いて最も著しいから、原子の電子状態から生成系へ移つて行く途中、越えなくてはならない交線附近の高いポテンシャルエネルギーは、共振エネルギーだけ大なり小なり削られる。しかるに反應速度の理論によれば、反應の活性化エネルギーは、大體かく削られた交線上のポテンシャルエネルギーの極小に、その構造に於ける零點エネルギーを加へたものと、原系の平均の位置に於けるポテンシャルエネルギーに、その構造に於ける零點エネルギーを加へたものとの差として與へられる。しかるにこの交線上に於いては零點エネルギーが小さいことが豫想されるから、交線上の最低ポテンシャルエネルギーと原系のものとの差は、活性化熱の上限を與へる。

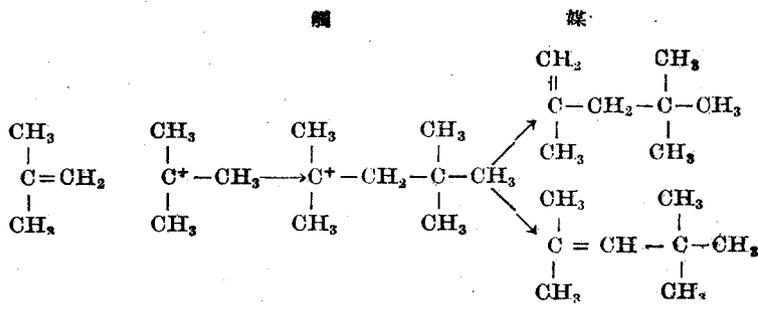
第2圖に於ける交線の極小位置を、點線 L を以つて示す H^{+1} の平衡の位置と比較すれば明かなる如く、何れの場合に於いても、臨界状態に於いては H^+ は O^{-1} から幾分引離され、H はもう一つの O^{-1} に幾分押附けられて、それ等の原系に於ける位置から生成系のものに近附いてをり、上記エネルギー差はこの變型するに要する仕事を與へる。かくして第2圖より定めらるる活性化熱の上限は、二重結合の移動の場合に 31 Kcal となり、重合の場合に 23 Kcal となる。従つて反應速度の理論により、これ等の反應は常溫乃至數百度に於いて十分進み得る反應であるといふことが出来る。

5. Whitmore の機構

(10) Whitmore によれば、硫酸觸媒による重合反應は次の機構によつて進行する。



(10) Whitmore; Industrial and Engineering Chemistry 26 (1934) 94



即ち陽子がオレフィンに付く段階、陽子を付けて電離し炭素原子 C⁺ を生じたものが、更にオレフィンと結合する段階、及び結合して出来たものが陽子を捨て、重合物を作る段階が逐次的に起るとする機構である。

この機構の第一段階が起り得る機構なるか否かを検討する爲に、この段階に伴ふ平衡の位置に於けるポテンシャルエネルギーの増加を計算する。この段階のポテンシャルエネルギーの増加は、この變化を更に次の數段に分け、各段に要する仕事 A、即ちこれに伴ふポテンシャルエネルギーの増加を次の如く推算し、これ等に加へ合はせて得られる。

- (1) H₂SO₄ 分子の陽子 1 箇を遠く取去る。A₁ = 9.896 e.v.
- (2) H₂SO₄ から遠くにあるオレフィンのメチレン基 1 箇メチル基 2 箇を中心の C 原子より取去る。

$$A_2 = -D_{\text{C}-\text{C}} - 2D_{\text{C}-\text{C}} = 5.43^{(6)} + 2 \times 3.09^{(6)} = 11.58 \text{ e.v.}$$
- (3) 中心の C 原子をイオン化する。A₃ = I_C = 11.10 e.v.⁽⁷⁾
- (4) (3) のイオン化によつて生じた電子を (1) によつて生じた陽子に付けて H 原子を作る。

$$A_4 = -I_{\text{H}} = -13.58 \text{ e.v.}^{(7)}$$
- (5) H 原子をメチレン基に付けてメチル基を作る

$$A_5 = I_{\text{C}-\text{H}} = -4.04 \text{ e.v.}^{(6)}$$
- (6) 3 箇のメチル基を C⁺ 附ける。

$$A_6 = 3D_{\text{C}^+-\text{C}} = -2.515 \times 3 = -7.545 \text{ e.v.}$$
- (7) C⁺ を O⁻ 原子に接觸するまで持來す。A₇ = -6.645 e.v.

(1) 及び (7) 式は、H⁺ 又は O⁻ の一つに對する残り 6 箇の荷電の靜電氣的ポテンシャルを計算して直ちに得られる。(7) の靜電氣的エネルギーを算出するに必要な C⁺ の半徑 R_{C⁺} は、第 3 節 (i) に於ける R_{S⁺} と同様に、C⁺ と等電子的な B の半徑 R_B = 0.88^(**) と求むる R_{C⁺} とが、それぞれ B 及び O の原子番號 Z と遮蔽恒數 S との差 (Z-S)_B = 2.6 及び (Z-S)_{C⁺} = 3.6 に反比例するものとして R_{C⁺} = 0.64 を算出した。

D_{C⁺-C} はこれを D_{B-C} と等置して次の如く推定した。週期律表第 2 周期の各元素と、水素又は炭素との一重結合のエネルギーは次表の如くである。

(**) Pauling; "Nature of the Chemical Bond" New York 1939, Table 21-2

重合及び異性化觸媒反應の機構

第 4 表 H 及び C との結合エネルギー Kcal/Mol

相手 \ 原子	Li	Be	B	C	N	O	F
H	-58(*)	-74(*)	-80(*)	-93(6)	-82(6)	-109(6)	-148(6)
C	—	—	—	-71(6)	-58(6)	-76(6)	-114(6)

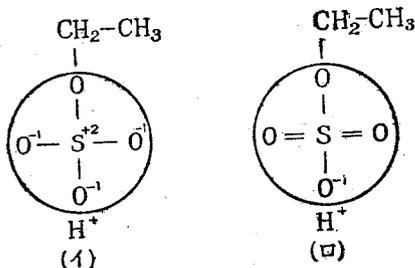
上表に示す如く H を相手とする第 2 周期, 各元素の結合エネルギーと C を相手とするものとはよく並行して, その周期の元素から元素へ變つてゐる. このことより D_{B-H} と D_{B-C} との差が D_{C-H} と D_{C-C} との差に等しいものとして, $D_{B-C} = -58 \text{ Kcal} = -2.515 \text{ e.v.}$ を推測した. 如上推算せらるる各段のポテンシャル増加を加へ合はせて, Whitmore 構造の第 1 段階に於けるポテンシャルエネルギー増加として $0.8 \text{ e.v.} = 18 \text{ Kcal}$ を得る. この計算に用ひた "Landolt Tabellen" 所載 Grimun 及び Wolff の値の代りに, Pauling 及び Shermoun の値を用ふれば, エネルギー増加は更に 1 e.v. ぐらゐ高くなる. 更に水素結合に於ける 0^{-1} 原子同志の距離 2.5 \AA の半分として採つたな 1.25 \AA の値は, 明かに露出してゐる陽子と 0^{-1} との距離として大き過ぎるから (1) のエネルギーと (7) のとの差, 従つてエネルギー増加の計算値は小さ過ぎるとしなければならない. しかもこのエネルギー増加の値はこの段階の吸熱量とほぼ等しく, 従つてこの段階の活性化熱はこれに等しいか, 又はそれ以上でなければならない. この段階の臨界状態に於いては, 著者の提出機構に於けると同様に出来た中性水素原子は, 生成系に於けるよりも 0^{-1} 原子に押附けられており, メチル基は O^+ 原子よりも引離されてゐるから, 臨界状態のエネルギーはその變型に要する十數 Kcal のエネルギーだけ生成系のよりも高く, 従つて活性化熱は, ここに算出せられたエネルギー増加よりもそれだけ高いことが推測せられる. 従つてこの段階は少くとも 40 Kcal 程度の活性化熱を持ち, これを第 1 段階とする Whitmore の機構は, 20 Kcal 程度の活性化熱を持つ著者の提出機構に比べて, 殆ど起らないといつてよい. 然しながらこの機構と, 例へば著者提出の機構に於いて, 電子がトンネル効果によつて, 水素原子から陽子に移る途中の種々相を解説的に描いてゐるものとすれば, 強ち否定し去るにも及ばない. けれども, 途中に描かれてゐる種々相を, 原子核の安定な相對位置を與ふるものと混同せらるべきではない.

6, エスター機構

ここにエスター機構とは硫酸によるオレフィンの重合反應に於いて, オレフィンこの 1 箇分子が先づ硫酸とエスターを作り, 次のそのエスターが他のオレフィン分子と反應して重合體を作る一方, 硫酸分子が再生せらるるとする機構である.

(*) Bichowsky & Rossini "Thermochemistry of Chemical Substance" New York 1936 に擧げられたそれぞれの生成熱より算出してその負値を結合エネルギーとした.

この反應の可能性を、著者提出のものと比較検討する爲に、この反應の第1段階によつて出来るエステルのエネルギーを、考へられる次記2種の電子構造に就いて計算する。



但し、原子系の標準状態を $(2\text{H}^+ + 4\text{O}^- + \text{S}^{+2} + \text{CH}_2 = \text{CH}_2)$ とし、 O^- はすべて H_2SO_4 の場合と同様に、S 原子から 1.51 \AA の距離にあるとし、各模型のエネルギーを H_2SO_4 の場合と同様に原子系のエネルギー準位、共有結合のエネルギー及び静電氣的ポテンシャルの總和として次表の如く算出した。

$\text{D}_{\text{C-O}}$ 、 $\text{D}_{\text{S-O}}$ 及び $\text{D}_{\text{S}^{+2}\text{-O}}$ は前1節に於けると同様に、それぞれ $\text{D}_{\text{C-O}} = (\text{D}_{\text{C-C}} \cdot \text{D}_{\text{O-C}})^{\frac{1}{2}} = -2.22 \text{ e.v.}$ 、 $\text{D}_{\text{S-O}} = (\text{D}_{\text{S-S}} \cdot \text{D}_{\text{O-O}})^{\frac{1}{2}} = -2.11 \text{ e.v.}$ 、 $\text{D}_{\text{S}^{+2}\text{-O}} = -(\text{D}_{\text{Si-Si}} \cdot \text{D}_{\text{O-O}})^{\frac{1}{2}} = -1.68 \text{ e.v.}$ 、と推算した。但し $\text{D}_{\text{C-C}} = 7.1 \text{ Kcal.}$ 、 $\text{D}_{\text{O-O}} = -37 \text{ Kcal.}$ 、 $\text{D}_{\text{S-S}} = -64 \text{ Kcal.}$ 、 $\text{D}_{\text{Si-Si}} = -40.5$ とした。

第5表 $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ のエネルギー
(標準原子系 $2\text{H}^+ + \text{S}^{+2} + 4\text{O}^- + \text{C}_2\text{H}_4$)

原子状態	(イ)	(ロ)
原子系	$\text{H}^+ + \text{S}^{+2} + 3\text{O}^- + \text{O} + \text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$	$\text{H}^+ + \text{S} + \text{O}^- + 3\text{O} + \text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$
原子系のエネルギーの準位	$\text{I}_{\text{O}^-} - \text{I}_{\text{H}} = 2.38 - 13.53 = -11.15 \text{ e.v.}$	$3\text{I}_{\text{O}^-} - \text{I}_{\text{S}^{+2}} - \text{I}_{\text{S}} = 3 \times 2.38 - 23.29 - 10.31 = -26.46 \text{ e.v.}$
共有結合のエネルギー	$-\text{D}_{\text{C-C}} + \text{D}_{\text{C-C}} + \text{D}_{\text{C-H}} + \text{D}_{\text{C-O}} + \text{D}_{\text{S}^{+2}\text{-O}} + 3\text{D}_{\text{S}^{+2}\text{-O}^-} = 5.32 - 3.08 - 4.03 - 2.22 - 1.68 - 3 \times 2.25 = 17.76 \text{ e.v.}$	$-\text{D}_{\text{C-C}} + \text{D}_{\text{C-C}} + \text{D}_{\text{C-H}} + \text{D}_{\text{C-O}} + \text{D}_{\text{S-O}} + 2\text{D}_{\text{S-O}} + \text{D}_{\text{S-O}^-} = 5.32 - 3.08 - 4.03 - 2.22 - 2.11 - 4.76 = -118.40 \text{ e.v.}$
静電氣的ポテンシャル	-48.35 e.v.	-11.44 e.v.
總計	-77.26 e.v.	-56.30 e.v.

第5表に示す如く、(ロ)の模型は問題にならぬほどエネルギーが高いが、(イ)の模型即第3節模型(II)の誘導體のエネルギーは、(II)のよりも幾分高いだけであるから十分生成し得る。けれども第4節に於けると同様に、この模型が出来る反應の臨界状態に於いては、硫酸の H^+ から出来た中性水素原子は O^- に押付けられてゐなくてはならないし、 O^- から出来たO原子とC及びS原子との距離は、平衡に於けるよりも大きくなつてゐなければならないこと、及び變型によるポテンシャルエネルギーの上昇は、著者提出機構に於けるものと同程度なることを推論し得る。しかるに生成系のエネルギーは、この場合原型のものより高いから、この関係が逆にな

つてゐる重合反応の場合に比べて、10 Kcal 程度活性化熱が高く、二重結合移動のと同じくらいか、或ひは少し高いことが豫測せられる。

しかるに、二重結合の移動の如き異性化反応の場合には、エステル生成に於いても、著者提出の機構に於いても、それぞれの臨界状態への移行に伴ふエントロピー増加に差異はないから、活性化熱の大小によつて直ちに反応速度を比較し得る。即ち著者提出機構による反応は、エステル生成による反応と、この場合大體同じ速度は又は少し速く進む、重合単量體に就いて、二分子的である。著者提出の機構によれば、單量體が常溫常壓附近にある時臨界系生成によるエントロピー増加 ΔS^* は、單量體に就いて一分子的であるエステル生成のものに比べて、約7單位ぐらゐ少い。しかるに反応速度 V を支配する活性化遊離エネルギー ΔF^* は、活性化熱 $\Delta X^* - \Delta S^*$ 及び反応速度と次の關係にあるから

$$\Delta F^* = \Delta X^* - T\Delta S^* = RT \log v + \text{恒數}$$

著者提出の機構に於いて、 $-T\Delta S^*$ が $7 \times 400 \text{ cal} = 3 \text{ Kcal}$ ぐらゐエステル生成のものより大きくても ΔX^* が十數 Kcal も小さいから、結局反応速度はエステル生成のよりも速いことになる。従つて、エステル生成による重合及び異性化反応は起り得るかも知れないが、重要な徑路ではないことになる。

7. 著者提出の機構と他の可能なる機構との比較

著者提出の機構を他の機構と比較して、これを次の 2-3 觀點より論ずる。

(1) この機構に於いて、重合反応の活性化熱がエステル生成のものより小さくなるのは、陽子の中和、その逆操作中中性水素原子の陽子化とを同時に起すことにより、陽子中和が單獨に起るとき要すべき大きな仕事を、或程度まで對稱するにあるといひ得る。更に著者提出の機構に於いては、觸媒の電子状態に變化を生ぜず、反応の惰性は陽子若しくは中性水素原子と、これを付けてゐる陰性原子との相互作用のみにあるのであるから、界面の陰性原子の上に陽子が坐つてゐるやうな觸媒に於いては、何れも同じ機構で同じくらい活性化熱で反応が起るといひ得る。

(2) 著者は先に酸鹽基接觸反應の理論を構成し、(i)變化を受くる分子が陽子を受取る段階 (ii) 放出する段階及び (iii) 陽子を受取ると同時に放出する段階に、この接觸反應を解拆する方法を提出した。(1) この方法を酸鹽基接觸反應の實驗結果に應用して、(1) 及びその逆のみよりなる反應を捕へた。ここに提出した機構は (iii) の型に屬し、Whitmore の機構の第1段は (i) に屬する。前諸節に於いては、特に硫酸觸媒の場合に (iii) が進行して、(i) が實際的に進行しないと示した。しかも界面の陽子授受の反應に於いては均一系のものと異り、(iii) のみが實際的に進行し得ることは次の如く推論される。即ち均一系に於いては、(i) の反應によつて生じた陽イオンは水和によつて安定化されるが、界面に於いてはさうは行かない。従つて (i) の反應によつて生じた中間状態のエネルギーが、著しく高くなつて實際的に進み得ないこ

となる。又(ii)の反応によつて生じた陰イオンと、均一系に於いては陽イオンと同様に水和によつて安定化されるが、表面に陽子が安定にあり得るほど、陰性の原子が界面に並んでゐる觸媒の表面に於いては、到底陰イオンは安定に存在し得ない。従つて(ii)は更に起り難いからである。

(3) 中性の吸着水素原子が陽子と同様の役割をして、重合異性化を起す機構に就いて考へる。中性水素原子は原子核の有効荷電が小さい爲に、遠くまで反撥力を及ぼすけれどもその爲に、著者提出の機構と同様のものによつて、重合異性化反応が起り得ないとする事は出来ない。著者提出の機構に於いても、中性水素原子の反撥力のポテンシャルは活性化熱に重要な貢献をしてゐるからである。

定量的計算の結果を俟たなければ確かなことはいへないが、中性水素原子はそれが吸着して居る原子に陽子ほど密着してゐない爲、これを引出すに要する仕事小さく、従つてこの理由よりは重合異性化が起り易いと豫想される。然し、一方中性水素原子は陽子と異り、荷電の變化を伴ふことなしに、従つてその條件に縛られることなしに一つの原子から他へ移り得る。重化や異性化の場合には多数の原子が渦中に捲込まれ、それ等の間の距離を壓縮したり、引伸ばしたりすることが必要になるが、水素原子の單純な移行の場合には、その程度が比較的少いから、この操作により第8節に述べるやうな機構によつて起る水素添加の方が、重合や異性化よりも速いといひ得る。一旦水素添加が起つてしまへば、重合反応や(iiia)(iib)の如き異性化に必要な不飽和結合がなくなるから、これ等の反応は抑へられてしまふが、不飽和結合を必要としない。第2節(i)(iv)の如き異性化反応は、依然として進行し得ることになる。然し複雑な炭化水素が同様の手續によつて、簡單なものになつて行く反応も同様に起り得るから、結局同反応は最も遊離エネルギーの低いメタン生成に向かつて流れ、選擇的な重合異性化には不適當なることが豫想される。

(4) 陽子と水素原子との性質を兼ね具へてゐるやうな H_2^+ が、陽子の役割をして重化異性化を起す場合を考へる。この場合には一方の炭素原子に同時に2箇の水素原子が著くと同時に、他方から2箇の水素原子が H_2^+ となつて抜けて行かなくてはならない。この操作によつて安定な生成系を生ずる爲には、 H_2^+ の著く炭素原子が三重以上の結合を持つものでなくてはならないから、この機構の起り得る場合はかなり限られてゐる。そのみならず、2本づつの結合が束になつて出来たり、切れたりする爲に、この反応の活性化熱がかなり大きくなることが豫想せられる。この機構による反応は起り得ないとはいへないが提出機構に比べて遙かに起り難いことは確かである。

以上述べた如く、著者提出の機構は考へ得る機構の中、最も起り易いものであるといへる。

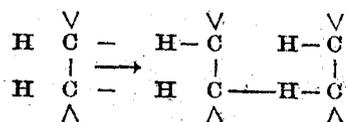
8. 重合異性化反応の機構と水素添加反応

重合及び異性化觸媒反應の機構

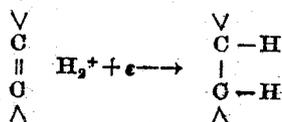
(1)(11)

今度は著者提出の機構及び前に發表した水素添加の機構を、何れも正しいものとして實驗事實を説明し、併はせて未經験事實を豫想する。その水素添加の機構は次の如きものである。

H_2 は H 又は H_2^+ なる中間體になつて添加する。 H が中間體なる時は次の如く



H_2^+ が中間體なる時は、次の如く水素添加が起る。



何れを中間體とする機構によつて水素添加が起るかは、何れが觸媒上で安定であるかによる。 H を H^+ 及び e に分け、 e を觸媒の中に入れ、 H^+ を觸媒の表面に持つて來るとき得らるる仕事（*）が小さい間は H が安定であるが、その仕事が大きくなると H_2^+ が最も安定となり、更にその仕事が増せば最も安定になることが推論せられる。そしてその仕事は次の諸因子によつて支配せられる。

1. 觸媒の仕事函數
2. 觸媒表面に露出してゐる原子の陰性度
3. 觸媒表面に露出してゐる原子の半徑
4. 觸媒表面の原子と水素の中間體を挟んで向ひ合つてゐる分子の陽子新和力

即ち（1）、（2）、（4）が大きいほど、（3）が小さいほど仕事が大きくなる。兩方の機構を一緒にして得らるる以上の見透しによつて、Ni の上に S の膜を持つた觸媒の作用に就いて論ずる。この觸媒の表面に S^{-2} が並んでゐることは山口氏の研究によつて明かになつた。又その仕事函數がニッケルのよりも大きいことも實測せられた。 S^{-2} にはもう H は着けないから、 H を中間體とする水素添加は起り得ない。 H_2^+ を中間體とする水素添加が起るとすれば、エチレンの陽子親和力はアセチレンのよりも小さく、従つてそのそばでは H_2^+ がより不安定になるからエチレンでは水素添加が起らないが、アセチレンでは起るといふこと、即ち部分水素添加が起り得る筈である。

(**)

このことは管孝男氏の實驗によつて確められた。しかるに同氏の實驗によれば、部分水素添加と共にアセチレンの 3—4 割が重合に費されることが認められた。それならば、觸媒の狀況は H_2^+ のみ安定である狀況と、 H^+ のみ安定である狀況との境目であつて、兩者が共存するもの

(11) Horiuti & Kwan, Proc Imp, Acad, 15 (1939) 105,

(*) 文献 (1) 43 頁参照

(**) 『理研彙報』 23 (1944) 205

でなければならない。そして第2節の機構により、アセチレンのイオン化し易い水素が放出され^(*)て、二量體・三量體が逐次生成せらるべき筈である。然しその逐次重合の途中で水素添加を受ければ、アセチレンの水素はなくなるから重合も止つてしまふことになる。従つて水素壓を大きくすると二量體の三量に對する割合が増す筈である。このことは管氏の實驗によつて確められた。

更にこの理論から皮膜を作る陰性原子の陰性度を硫黄のよりもへらしてやれば、 H^+ がなくなつて水素添加のみが起るやうになり、陰性度を増せば水素添加が起らなくて、その代りに重合はかり起るやうになることが豫想せられる。吾々はこの豫想を確むる爲に、硫黄より陰性度の小さい元素としてセレンを採り、陰性度の大きいものとしてハロゲンを探つて、重合及び部分水素添加に對する實驗を進めつつある。

(*) アセチレンに於いては、三重結合により電子密子が中央に集中される爲め、 \ominus の外側にある水素原子は裸の状態に近い。従つて、前述の陽子移動機構(73頁脚註参照)によれば水素原子と陽子收受者との反復ポテンシャルが小さくなる爲に陽子の活性化熱が小さくなり、陽子化が起り易くなる。アセチレンの水素原子が容易に金屬と置換されるのは、この機構によつて容易に説明される。