

## 博士論文要旨

農学博士, 角 田 博

(取得昭和41年9月27日, 京都大学)

P C P 塩安系肥料の製造法と  
施用効果に関する研究

主要P C P 剤であるP C P 粒剤, P C P 尿素に施用上の重要な問題点のあることが指摘された。そのP C P 形態 (PCP-Na) に起因する不安定な除草効果, 顕著な魚毒害及びP C P と肥料の最適施用部位の不一致である。かかる問題点を解決するためP C P 塩安系肥料に注目した。

まずP C P 塩安系肥料の製造上の問題点である有効な造粒法及びP C P の昇華を回避する製造法として, 前者では造粒促進剤の添加により, 後者では有機溶剤を用いて熱乾燥工程を必要としない製造法を確立した。

次にP C P 塩安系肥料中のP C P 形態が殆ど遊離のP C P であること及びその硝化抑制作用の顕著であることを明らかにし, その表層施用 (或は表面施用) によって安定した除草効果をあげるとともに, 魚毒害の懸念を減少せしめること, 及び満足すべき除草効果と肥効を同時に期待できることを実証した。

## 学会発表要旨

(昭和40年度)

4月2日 日本化学会第18年会 (吹田市)

ヒノキチオールの銅(II)錯体とカドミウム(II)

錯体のポーラログラム法による研究

生成定数の決定

○藤井 一・田中信行\*

50重量%エタノール水溶液中においてヒノキチオールの銅(II)錯体, およびカドミウム(II)錯体の電極反応が可逆であることを知って, Nernst の式を適用して配位数, 生成定数を求める。又拡散電流も検討する。

直流, 交流, Kalouseh ポーラログラムを測定し, 緩衝液には酢酸-酢酸ナトリウムを用い, 溶液中の酸素は十分に除去した。両錯体とも2電子還元であり, 限界電流は錯体の濃度に比例し, 水銀柱の高さの平方根に比例するので拡散支配である。しかし拡散電流値はヒノキチオール濃度を変化(5 mM~20 mM)させた場合に幾分変化し, ヒノキチオール濃度が増加すると小さくなる。限界電流より求めた活性化エネルギーは3.2 kcal/molである。配位子の陰イオン濃度と半波電位の変化の関係より配位数を求めると  $\text{CuHi}_2$ ,  $\text{CdHi}^+$  が生成しており,

それぞれの濃度生成定数は  $0.1\text{mol/l KNO}_3$ ,  $0.1\text{mol/l}$  酢酸-酢酸ナトリウム混合溶液中で,  $\text{CuHi}_2$  は  $9 \times 10^{16}$ ,  $\text{CdHi}^+$  が  $8 \times 10^5$  となった。

\* 東北大学理学部

4月2日 日本化学会第18年会(京都)

アリルおよびプロペニルベンゼンの重合

○清水明彦・大津隆行\*・井本稔\*

さきに, ブデン-2の異性化重合によりポリブデン-1が生成することを報告したが, 本報ではプロペニルベンゼンの異性化重合の検討結果を報告する。

アリルベンゼン(A)(純度97.5%), およびプロペニルベンゼン(B)(純度99.4%, トランス86.3)の重合は大部分  $80^\circ\text{C}$  封管中で行なった。未反応モノマーの異性化および重合体の構造の確認は, それぞれガスクロマトおよび IR スペクトルにより行なった。

$\text{AlBr}_3$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  触媒では (I)  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$  および (II)  $\text{シス} \rightleftharpoons \text{トランス(B)}$  の異性化はみられず, Bから粘稠および粉末状B重合体を得た。  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{AlR}_3\text{-VCl}_3$  触媒では (I), (II) の異性化はみられず,  $\text{AlR}_3\text{-VCl}_3$  系ではAから粉末状A重合体を得た。  $\text{TiCl}_3$  触媒では (I), (II) の異性化がみられ, Aから油状, 粉末状A-B重合体, Bから油状B重合体を得た。  $\text{AlEt}_3\text{-xCl}_x\text{-TiCl}_3$  系触媒では(II)の異性化がみられ, Aから粉末状A重合体, Bからは  $x=2$  の場合のみ粉末状B重合体を得た。しかし, いずれの触媒系もブデン-2の異性化重合の場合と異なり, (I)の異性化は認められなかった。これらの結果を既報のブデン-2の異性化重合結果と比較考察する。

\* 大阪市立大学工学部

4月3日 日本化学会 第18年会(吹田市)

超高分子量直鎖ポリエチレンの固体動的粘弾性

○佐藤昌利\* 高柳素夫\*\*  
楠本 直\*\* 藤山光美\*\*

1. 直鎖ポリエチレン(PE)の固体粘弾性吸収に及ぼす分子量の影響, とくに超高分子量の場合の特異性を検討する。
2. 分子量500万に至る分子量の異なる数種の直鎖PEを試料とし, 晶結化条件を変えて, 結晶化度の異なる試料を得, 動的粘弾性の測定を行なった。
3. 分子量10万程度の線状PEが  $110\text{c/s}$  で  $-120^\circ\text{C}$  付近に  $\text{Ba}$ ,  $+80^\circ\text{C}$  に  $\text{ac}$  の粘弾性吸収を示すに対し, 超

高分子量PEの急冷試料では、 $\alpha c$ の吸収が縮小し $+20^\circ$ 付近に幅広い吸収が現われ、熱処理試料では、高温側に $\alpha c$ 吸収が増大するとともに、 $+20^\circ$ の吸収が分離された。また、 $\beta a$ 吸収の強度は分子量の増大、および結晶化度の上昇にもなって低下する。分子量の巨大化するとともに、 $+20^\circ$ に粘弾性の吸収の出現することは、非結晶域分子鎖の運動性が、分子の巨大化により抑制されてくることによる。

\* 九州大学派遣

\*\*九州大学工学部

4月4日 日本化学会第18年会(大阪)

ベンズアルデヒド共存下でのクメン、

テトラリンの自動酸化の速度論的研究

○武藤 実・新谷孝司

1. ベンズアルデヒド共存下でのクメン、テトラリンの自動酸化をクロルベンゼン溶媒中で行ない、その酸素吸収速度より、ベンツアルデヒドとクメン、テトラリンとの共酸化機構を速度論的に検討した。

2. AH(ベンツアルデヒド)とBH(クメン、テトラリン)の共酸化は次式で示され、 $AH + O_2 \rightarrow AO_2 \cdot + HO_2 \cdot$  ( $k_1$ ),  $BH + O_2 \rightarrow BO_2 \cdot + HO_2 \cdot$  ( $k'_1$ ),  $AO_2 \cdot + AH + O_2 \rightarrow AO_2H + AO_2 \cdot$  ( $k_3$ ),  $BO_2 \cdot + BH + O_2 \rightarrow BO_2H + BO_2 \cdot$  ( $k'_3$ ),  $AO_2 + BH + O_2 \rightarrow AO_2H + BO_2 \cdot$  ( $k_{3B}$ ),  $BO_2 + AH + O_2 \rightarrow BO_2H + AO_2 \cdot$  ( $k'_{3A}$ ),  $2AO_2 \cdot \rightarrow$  inactive ( $k_6$ ),  $2BO_2 \cdot \rightarrow$  inactive ( $k'_6$ ),  $AO_2 + BO_2 \cdot \rightarrow$  inactive ( $k_7$ )

定常状態で $AO_2 \cdot$ の反応性が大きいことを考慮し、 $k_3 = k_{3B}$ ,  $k'_3 = k'_{3A}$ と仮定すれば、酸素吸収速度より $k_7$ が一定値になる。全酸素吸収速度の炭化水素(BH)濃度による増減現象は $AO_2 \cdot$ 反応性とchain termination速度の関係で同時に説明される。

4月4日 日本化学会第18年会(吹田市)

炭化水素のオキシクロル反応〔第2報〕

エチレンのオキシクロル化による塩化ビニル合成用触媒の探索

小坂勇次郎 ○早田正明

1. エチレン、塩化水素および空気を原料としてオキシクロル化一段反応により塩化ビニルを合成するための触媒系の探索実験を行なった。特に工業的見地および燃焼反応、高次塩素化などの副反応を抑制するために、できるだけ低温領域で塩化ビニルへの選択率が高い触媒系を見出すことを目的とした。

2. 一定温度に保持した熱媒体を循環できる外套を有する25mm $\phi$ ×700のステンレス製反応管に触媒粒を稀釈充填し、それぞれ計算した原料ガスを供給した。未反応塩化水素を洗浄し、生成物は深冷および活性炭吸着により捕収してガスクロマトグラフにより分析した。

3. Pd塩(PdCl<sub>2</sub>, PdSO<sub>4</sub>), Cu塩(CuCl<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>)およびNa塩(NaHSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)の三種の塩を組み合わせて得た触媒系は300°C以下の比較的低温領域において塩化ビニル、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタンを生成する。特に[PdCl<sub>2</sub>-CuSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]を活性アルミナに吸着させ得た触媒は低い反応温度範囲において塩化ビニルおよび1,1-ジクロロエタンへの選択率が大きい。これら各塩の添加効果、接触時間、反応温度の効果を検討し、さらに触媒機構を考察した。

7月10日 公衆衛生学会(山口)

アルカリ製品中のヒ素の含有量

○高木利治

食品添加物として使用されているソーダ工業の製品のヒ素含有量は、公定書でそれぞれ定められている。これらについて各製品ごとに原料、中間物最終製品のヒ素の分析を行なった。現在、食品添加物として出荷されている苛性ソーダ、ソーダ灰、塩酸に含まれるヒ素の量は公定書に定められた限度の $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{100}$ で、これらの製品が公定限度を越すことはあり得ない。もし限度以上のヒ素が存在する場合は出荷後異物混入以外に無いことを分析値を挙げて説明した。

7月10日 第11回高分子研究発表会(神戸)

ペンテンの異性化重合

○清水明彦・大津隆行\*・井本 稔\*

1. さきにNatta触媒によるブテン-2およびプロピルベンゼンの異性化重合について検討し、中間に $\sigma$ -アルキルチタニウムコンプレックスの生成を仮定した異性化機構を提出した。また、共重合、および触媒系へのピリジンの添加効果等の結果から、重合と異性化は別の活性点で行なわれていると推定した。今回は、異性化機構ならびに異性化と重合の関係をさらに詳しく検討するためペンテン-2および4-メチルペンテン-2のZiegler-Natta触媒による異性化重合を行なった。

2. 重合は $Et_{3-x}AlCl_x-TiCl_3$ からなる不溶性触媒ならびに $Et_{3-x}AlCl_x-Ti(OBu)_4$ からなる可溶性触媒の存在下、80°Cで封管重合により行なった。重合

終了後、未反応モノマーのガスクロマトグラフ分析および生成ポリマーの I R スペクトル分析を行ない、重合中の異性化の有無を確認した。

3.  $\text{Et}_{3-x}\text{AlCl}_x-\text{TiCl}_3$ 触媒によるペンテン-2 (P-2) の重合では  $x=0$  の場合 P-2  $\rightarrow$  P-1 の異性化およびペンタンの生成が認められ、同時にポリ P-1 を生成するが、 $x=1, 2$  では上記異性化およびペンタンの生成は抑制され、同時にポリマーは生成しない。上記触媒による 4-メチルペンテン-2 (4MP-2) の重合では、 $x=0$  の場合、4MP-2  $\rightarrow$  2MP の異性化および 2-メチルペンタンの生成が認められるが、4MP-1 への異性化は認められず、同時にポリマーは生成しない。 $x=1, 2$  では 2MP への異性化および 2-メチルペンタンの生成も抑制される。同様な傾向が  $\text{Et}_{3-x}\text{AlCl}_x-\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$  触媒による P-2 および 4MP-2 の重合においても認められた。特に 4MP-1 の異性化重合の結果から二重結合の移動が逐次的に起こっていることがわかった。また、Natta 触媒による P-1 の異性化重合において、シス P-2  $\rightarrow$  トランス P-2 およびシス P-2  $\rightarrow$  P-1 の異性化が同時に起こることから、さきに提出した異性化機構の妥当性を再確認した。

以上、得られた結果と、既報のブテンおよびプロピルベンゼンの異性化重合の結果から、異性化と重合との関係について考察する。

\* 大阪市立大学工学部

8月27日 溶融塩委員会にて(神戸)

#### 有機含酸素化合物の電解フッ素化に

よるペルフルオルカルボン酸の製造

井本利一郎 ○木佐木尚・真淵俊介・  
迫村寿男

無水フッ酸浴中で各種の有機含酸素化合物を電解的にフッ素化し、トリフルオル酢酸を主とするペルフルオルカルボン酸の製造を行った。できる限り全電解生成物を捕集し分子裂断の状況をしらべた。収率低下の主な原因はアルデヒドの場合カルボニル基のフッ素化が主であり、他の化合物では炭素間結合のフッ素化切断が主であった。アセチルフルオリドはトリフルオル酢酸の原料としてすぐれているが、電流密度の影響が大きく、本実験では  $5.3\text{A}/\text{dm}^2$  において最高収率約 83%、電流効率約 71%、消費電力量約  $14\text{kWh}/\text{kg}$  であった。電導性付与のための添加剤は必要でなかった。

炭素数の多い酸フルオリドからペルフルオルカルボン酸をうる時の収率低下は炭素間結合の切断も原因の一つ

であるがペルフルオロシクロエーテルの生成も大きな原因であった。

10月7日 第14回高分子討論会(京都)

#### $\beta$ -オレフィンの異性化重合

○清水明彦・大津隆行\*・井本 稔\*

1.  $\beta$ -オレフィンの異性化重合における異性化機構、異性化と重合の関係、およびオレフィンの構造と異性化重合の可能性について検討した結果について考察した。
2. Natta 触媒存在下で相当する  $\alpha$ -オレフィンの熱力学的平衡濃度が比較的高い直鎖状  $\beta$ -オレフィンは異性化重合するが、その平衡濃度が低い分岐鎖状  $\beta$ -オレフィンは異性化重合しなかった。この触媒、および Van-derberg 触媒への VIII 族遷移金属化合物の添加は  $\beta$ -オレフィンの異性化重合を促進、および可能にした。また、 $\beta$ -オレフィンの異性化共重合も可能になった。これらの結果から異性化と重合は別々の活性点で起こっているものと推定される。Natta 触媒存在下におけるブテン-2 の異性化機構について検討し、Positional 異性化と Geometrical 異性化が同時に起こることからこれらの異性化が中間に  $\sigma$ -アルキルチタニウムコンプレックスを経て行なわれるものと推定した。

\* 大阪市立大学工学部

11月4日、化学工学協会主催(徳山)

#### 加圧下における塩化ビニルモノマー～

二塩化エタン系の定圧気液平衡

○堀 恭一・小林正治

Othmer 改良型平衡蒸留器を用い、 $6\text{kg}/\text{cm}^2$  abs における塩化ビニルモノマー～1, 2-二塩化エタン系の気液平衡を全域にわたって測定し、熱力学的に健全なデータが得られた。

この研究により、液化ガスを含む系の加圧下における定圧気液平衡を求める上に、装置の設計からデータの検討に至るまでの一連の秩序立った手法が確立された。

11月11日、腐食防食討論会(名古屋)

#### 有機酸溶液中におけるステンレス鋼の

腐食に関する研究(第4報)

マレイン酸水溶液中の Fe-Cr-Ni 合金について

○崎山和孝・林茂太郎

18%Cr-8%Ni を中心とする Fe-Cr-Ni 三元合金の