グロー放電中における芳香族炭化水素と窒素(またはアンモニア)との反応

(昭和43年3月6日受理)

松田 住雄^{*1}・吉川 彰一^{*1}・岡 慎一^{*2}・田中 義行^{*1}

グロー放電中にベンゼンを通過させて放電反応を行なわせると、ビフェニル同族体が生成することは Kraaijveld らによって既に報告されているが、著者らの検討した結果によると、それら以外の液状生成物として、トルエン、ナフタリン、ビフェニルメタン、フェニルアセチレン、エチルベンゼン、スチレン、テトラリンも同時に生成し、トルエンを原料とした場合には、ビベンジルなどの二量体のほかにエチルベンゼンやナフタリンなどが生成することを確認した。また、これらの原料芳香族炭化水素を窒素と共にグロー放電中に通じたときには、ベンゾニトリル、トルニトリルなどの含窒素化合物が、またアンモニアと共に通じたときには、ベンゾニトリル、トルニトリルのほかにほぼ同量のアニリンも生成することを認めた。

芳香族炭化水素の反応におけるガス状生成物の中には、アセチレン、エチレン、エタンならびに $C_3 \sim C_4$ と推定される炭化水素の存在が認められ、窒素やアンモニアなどと同時に反応させたときは、これらの成分のほかに多量のシアン化水素を含むガス状生成物が得られた。

今回はトルエンと窒素との反応を中心に検討し、反応条件と生成物との関係について考察した。

1 緒 言

弧光放電によるアンモニアやアセチレンの合成、無声放電によるオゾンの製造など、放電反応は古くから合成化学的に利用されていたが、光化学、放射線化学などのラジカル反応、プラズマ化学の発展などに関連して、一般の有機合成化学への応用が注目されるようになってきたのは最近のことである。

芳香族炭化水素のグロー放電反応はすでに Kraaijveld ら^{1,2)}によって行なわれ、脱アルキル生成物と二量体とが主として生成することが報告されている。

芳香族炭化水素と窒素との反応についての詳細な報告はまだなされていないが、Nishi³⁾、Schüler ら⁴⁾のエミッシェンスペクトル測定結果によると、芳香族炭化水素のグロー放電陽光柱中に、フェニル-、ベンジル-、およびベンザル-ラジカルの存在が認められており、また窒素が共存する場合にはシアノラジカルの相当量が生成することを Kiess, Broida⁵⁾が報告しているので、適当な条件下で反応を行なえば、これらラジカルの再結合によりニトリルの生成することも予想される。

芳香族炭化水素とアンモニアとの反応は高橋ら⁶⁻⁸⁾が行っているが、これはシアン化水素の製造のみを目的としたもので他の液状ならびにガス状の生成物については何ら追求しておらず、また杉野ら⁹⁾はベンゼンとアンモニアからアニリンの生成することを認めているが、他の生成物については何ら言及していない。同様な反応を試みている他の研究者¹⁰⁾も、低分子量の分解生成物を

調べたのみで原料よりも分子量の大きいニトリル、アミン、二量体などの生成物については何も報告していない。

本研究では予備実験として Kraaijveld らの実験と類似の反応条件下でベンゼンを反応させたが、その結果では、アセチレンや重合物が主として生成するが、彼らの報告していないフェニルアセチレン、ナフタリンなども相当量生成していることを認めた。

次にベンゼン、トルエン、*p*-キシレンなどと窒素(またはアンモニア)との反応について検討した結果、トルエンを原料とした場合にはベンゼンや *p*-キシレンを用いた場合とくらべると液状化合物(ベンゼンからビフェニルに至る留分)の生成量が最も多く、窒素とともに反応させたときにはベンゾニトリルやトルニトリルなどの含窒素化合物の生成すること、アンモニアと反応させたときはベンゾニトリルとともに相当量のアニリンが生成することを認めた。

2 実験方法

2.1 原料試薬

ベンゼン、トルエン、*p*-キシレンは市販品を常法により十分精製脱水して用いた。窒素およびアンモニアはボンベ入りの市販品をそれぞれ塩化カルシウム、ソーダ石灰で乾燥して用いた。

2.2 標準試薬

成分の確認に利用した市販の標準試薬は常法に従って精製し、入手できなかった次の試薬は文献記載の方法によって合成した。

$C_6H_5C \equiv CH$ ¹¹⁾: bp 60°C/50 mmHg, $n_D^{20} = 1.5500$

p- $CH_3C_6H_4C \equiv CH$ ^{12,13)}: bp 63°C/20 mmHg

$C_6H_5CH_2CN$ ¹⁴⁾: bp 107°C/10 mmHg

2.3 実験装置および実験方法

図1に示したような放電電源装置を使用した。最大電圧は4500 V, 出力 2 kVA である。放電反応管は内径 3.5 cm, 長さ 30 cm

*1 Sumio MATSUDA, Shōichi KIKKAWA, Yoshiyuki TANAKA 大阪大学工学部応用化学教室: 吹田市市山田上。

*2 Shin-ichi OKA 株式会社化成水島: 倉敷市水島。

1) H. J. Kraaijveld, H. I. Waterman, *Brennstoff-Chem.*, 43, 1 (1962).

2) H. J. Kraaijveld, H. I. Waterman, *Brennstoff-Chem.*, 43, 33 (1962).

3) M. Nishi, *Jour. Sci. Hiroshima. Univ.*, 24, 216 (1960).

4) H. Schüler, *Z. Naturforsch.*, 12 a, 334, 507 (1957).

5) N. H. Kiess, H. P. Broida, "The Symposium on Combustion", Butterworth Publications (1959) p. 207.

6) 鈴木桃太郎, 宮崎正蔵, 高橋サク, 日化, 76, 1345(1955).

7) 鈴木桃太郎, 宮崎正蔵, 高橋サク, 日化, 77, 134(1956).

8) 高橋サク, 日化, 81, 987 (1960).

9) 杉野喜一郎, 井上英一, 有機合成化学, 7, 198 (1949).

10) B. M. Mikhailov, *Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., Div. Chem. Sci.*, 1955, 544.

11) K. N. Campbell, B. K. Campbell, "Organic Syntheses", Coll. Vol. IV, 763 (1963).

12) C. R. Noller, *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 1889 (1924).

13) J. R. Johnson, W. L. McEwen, *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 475 (1926).

14) R. Adams, A. F. Thal, "Organic Syntheses", Coll. Vol. I, 107 (1956).

図 1 放電電源装置

A: 交流電流計, B: スイッチ, C: 交流電圧計, D: 静電電圧計
 T_1 : 可変抵抗, 0~240 V, T_2 : トランス, 2 kVA, 4500 V, R: 抵抗
 器, 3 kVA, 50 kΩ, R_1 : 10 kΩ, R_2 : 1 kΩ

図 2 放電反応装置

$A_1 \sim A_3$: 流量調節毛細管, B: 乾燥管, C: 恒温槽, D: 原料炭化水素
 容器, E: ガス混合用トラップ, R: 放電反応管, G: 流量測定器,
 H_1, H_2 : 流量測定用差圧計, $P_1 \sim P_3$: 圧力計, T_1 : トラップ(氷-食塩),
 T_2 : トラップ(ドライアイス-アセトン), T_3 : トラップ(液体窒素)

のテレックス製で、電極線はタングステン線を、電極板はアルミニウム製で、直径 1.6 cm、厚さ 0.3 cm のものを使用した。用いた流通系反応装置の概要は図 2 に示すとおりである。

反応系を完全に脱気した後、窒素（またはアンモニア）は毛細管 A_1 をへてガス混合器 E に導かれ、D から毛細管 A_3 をへて導入した炭化水素と混合器 E において混合され、混合ガスは放電管 R でグロー放電中を通過し反応を行なうことになる。生成ガスは冷却トラップ T_1 (-20°C)、 T_2 (-78°C)、 T_3 (-196°C) をへて系外に排出した。

窒素（またはアンモニア）のみがグロー放電中を通過し、放電処理をうけた活性種と炭化水素とが反応する実験形式の場合には、炭化水素は図 2 の点線部に従って放電管の下方に導入し、放電処理をうけた窒素（またはアンモニア）と混合するように操作した。

2.4 反応生成物の処理、分析

得られた反応生成物は反応管に付着した物質、原料炭化水素とともにトラップに捕集された液状生成物およびガス状生成物に大別し、本研究ではトラップに捕集された液状生成物とガス状生成物の成分分析を主として行なった。

液状生成物は常圧蒸留によって低沸点物を分留したのち、高沸点物はさらに減圧蒸留を行ない、沸点にもとづいて分留した後、主としてガスクロマトグラフィーによって成分の検索を行なったが、留出量が少ないので十分な単離確認を行なうまでには至らなかった。炭化水素とアンモニアとの反応の場合には、反応時間が短いため生成物が少量で蒸留を行なうことができなかったで、

トラップに捕集した液状物を分留することなくただちにガスクロマトグラフィーによって分析した。各留分の成分検索はガスクロマトグラフィーのほか必要に応じてカラムおよびペーパークロマトグラフィー、赤外吸収スペクトルなどを併用し、また種々の化学的方法を用いて含有成分の推定と確認を行なった。

検出した主要成分の定量にはベンゼンまたはナフタリンを標準物質としたガスクロマトグラフィーを利用し、ナフタリン、ビフェニルなど結晶として得られるものは粗結晶を秤量した。

ガス状生成物に対しては、ガスクロマトグラフィー、マススペクトルを利用した。

3 実験結果と考察

ベンゼンのみをグロー放電中に通じた反応、および、原料炭化水素としてベンゼン、トルエン、 α -キシレンを用い、これらの炭化水素と窒素あるいはアンモニアとの反応を行ない、トラップに捕集された液状生成物のうち常圧下 $220 \sim 260^\circ\text{C}$ までに留出する反応生成物の組成分析を行なった。反応条件と反応生成物の組成を表 1 に示す。放電開始電圧は系内圧力、電極間距離、流速などの関数であり、圧力、流速はポンプの排気量に依存するためそれぞれを独立の因子として取扱うことができず、便宜上圧力-流速の組合せを 1 因子として取扱った。またグロー放電中では、その電極間を均一反応の場とみなし、電極間距離を 1 因子として取扱った。生成物中の炭化水素の分析については 3.1 で、窒素（またはアンモニア）との反応生成物の分析については 3.2 でそれぞれ述べる。

3.1 ベンゼンの反応

予備実験として Kraaijveld らの結果と比較するために行なったベンゼンの放電反応の条件と成分検索の結果を表 1 の実験 No. 1 および 2 に示す。実験 No. 1 の成分検索を行なうためトラップ中の液状生成物を分留し、各留分中の成分含有量を測定した。結果は表 2 のとおりである。表中の値は $S_{1-1} \sim S_{1-5}$ にいたる各留分中の各成分の重量百分率を示す。

表 2 の成分のうち、トルエンやビフェニルがベンゼンの反応によって生成することはすでに Kraaijveld らが報告しているが、著者らはフェニルアセチレンやナフタリンも同時に生成することを確認した。

ビフェニルおよびナフタリンは結晶として相当する留分から分離し、再結晶によって精製したのち、融点測定、元素分析、標準試薬との混融試験、赤外吸収スペクトルの測定などを行なって確認した。フェニルアセチレンの存在はガスクロマトグラフィーでの同定や赤外吸収スペクトルから推定されたが、この留分に臭素を吸収させるとガスクロマトグラム中の相当するピークの消失することや、赤外吸収スペクトルでのアセチレンの吸収が消失することから、さらにヨウ化カリウム水銀 K_2HgI_4 溶液を加えるとフェニルアセチレンの水銀塩が mp $123 \sim 123.5^\circ\text{C}$ の結晶として得られることから確認した。

3.2 芳香族炭化水素と窒素（またはアンモニア）との反応

前述の芳香族炭化水素と窒素あるいはアンモニアとの反応の反応条件と反応生成物の分析結果は表 1 のとおりである。放電反応では、厳密な意味での生成率を示すことはできないから、一応トラップに捕集された液状化合物に対する重量百分率を各成分の生成率として算出した。

表 1 反応条件と反応生成物の生成率

実験 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
原料									
反応条件									
原料総量 (g)	535	44	950	42.5	108.6	218	655	25.1	457
原料流速 (mol/hr)	0.112	0.019	0.113	0.018	0.020	0.024	0.031	0.027	0.038
流速比 (HC/N2 or NH3)	—	—	1/3.0	1/3.3	1/3.0	1/2.5	1/2.5	1/2.5	1/2.5
電流 (mA)	100	20~40	100	100	100	100	60	100	100
電圧 (V)	800	600	800	600	600	800	1000	600	1000
管内圧力 (mmHg)	10.0	2.0	10.0	4.5~5.0	5.0	10.0	10.0	4.0	8.0
極間距離 (cm)	3.0	3.8	3.0	3.8	3.8	3.0	3.0	4.0	3.0
反応時間 (hr)	61	29	107.6	30	69	97.4	228.0	10.0	112.5
回収液体量 (g)	401.3	31.6	487.0	22.6	62.6	94.8	303.6	10.9	184.8
回収率 (%)	75.0	71.9	51.3	53.3	57.7	43.5	46.3	43.4	40.4
生成物	生成率 (回収液体量に対する重量%)								
	(93.9)	(55.2)	(92.7)	(1.25)	(19.5)	5.14	5.75	12.57	0.94
	0.06	2.59	0.04	0.24	2.33	(62.0)	(80.2)	(52.94)	3.43
	—	0.60	—	0.05	0.40	0.99	2.15	○	○
	0.42	0.64	0.28	0.10	0.41	0.86	0.36	1.74	○
	0.41	○	0.25	○	—	0.50	0.19	○	0.34
	—	0.23	—	0.04	○	—	—	0.55	—
	—	○	—	○	○	—	—	6.33	(80.7)
	—	—	0.34	3.51	4.07	0.99	0.96	8.35	0.48
	—	—	—	—	1.63	—	—	2.57	—
	—	—	○	0.15	0.29	0.49	0.36	1.19	0.55
	—	—	—	0.22	0.44	—	—	1.65	—
	—	—	—	0.29	0.63	—	—	2.57	—
	—	0.47	—	0.16	0.41	—	—	0.73	—
	0.49	0.70	0.36	0.46	1.04	0.98	0.61	2.11	1.03
	—	0.16	—	0.11	0.28	—	—	0.46	—
	—	0.17	—	0.39	0.39	—	—	0.55	—
	0.24	4.02	0.38	0.18	0.71	○	○	0.46	○
	—	0.68	—	0.09	0.09	—	—	0.45	—
未知物質	0.35	30.9*	0.36	82.0*	67.3*	1.00	0.48	4.77	1.95

—: 存在しない, ○: trace 量存在, *: 放電管付着物質も含む。

表 2 ベンゼンの反応における生成物 (実験 No.1)

留分 No.	S ₁₋₁	S ₁₋₂	S ₁₋₃	S ₁₋₄	S ₁₋₅	分析方法
成分						
	2.6	—	—	—	—	RT*
	11.1	—	—	—	—	RT*, IR**
	70.5	2.5	—	—	—	RT*, IR**, Hg-塩
	11.0	34.7	7.9	—	—	RT*, IR**
	—	11.9	76.0	—	—	RT*, 結晶
	—	—	—	29.0	19.5	RT*, 結晶
留分量 (g)	2.2 ₇	3.5 ₉	2.2 ₃	2.3 ₃	3.5 ₉	
沸点 (°C/mmHg)	40/55	76~93/52	88/18	94/5	~80~3	

—: 存在しない。

*: ガスクロマトグラフィーによる分析。

**: 赤外吸収スペクトルによる分析。

表 3 ガス状生成物

実験 No.	2	4	5	8
原料				
生成物	生成率 (生成ガスに対する mol%)			
H ₂	42.97	7.68	27.70	38.30
N ₂	—	77.12	27.60	38.20
CH ₄	24.80	1.03	9.30	○
CH ₃ -CH ₃	1.57	0.65	2.65	5.39
CH ₂ =CH ₂	2.63	2.01	5.95	5.66
CH≡CH	22.19	10.90	22.01	11.85
CH ₃ CH ₂ CH ₃	○	○	0.93	0.27
C ₃ ~C ₄ **	5.84	0.61	3.78	0.27
HCN	—	*	*	*
生成ガスモル数	0.383	2.634	5.056	0.371

—: 存在しない。

○: trace 量存在する。

*: 分析せず。

**: プロパンは含まない。

ベンズニトリル, トルニトリル類は相当する沸点留分のガスクロマトグラムによってその存在が推定されたが, その留分の赤外吸収スペクトルでは 2230 cm⁻¹ にシアノ基の吸収が認められることや, その留分を加水分解 (2 N KOH-MeOH, 20 hr) するとガスクロマトグラム中のベンズニトリル, トルニトリルに相当するピークが消失すること, 3% 過酸化水素水で酸化するとベンズアミド, トルアミドが生成することなどから確認した。またアニリンの沸点に相当する留分の赤外吸収スペクトルでは 3400 cm⁻¹ 付近にアミノ基の特性吸収が認められ, ナトリウム溶液による定性試験でも窒素の存在が認められることや, ガスクロマトグラフで標準品と同定できることなどからアニリンの存在が推定されたが, その留分に乾燥塩酸ガスを冷却下にふき込むとアニリンの塩酸塩が mp 179°C の結晶として析出し, 遠心分離によってその結晶を除去した母液のガスクロマトグラムにはアニリンに相当するピークが消失していることや, 赤外吸収スペクトルのアミンの特性吸収が消えることから考えてもアニリンの存在は確実のように思われたが念のため塩酸塩を標準品と混融し, その融点降下がみられないことにより確認した。

沸点 200°C 以上の留分については十分な成分検索は行なえなかったが, その赤外吸収スペクトルでは 3400~3450 cm⁻¹ にアミンの特性吸収が現われ, またペーパークロマトグラムに対するニンヒドリン, N-エチルナフチルアミンなどの発色試験や他の定性試験 (窒素試験, Ehrlich test など) の結果からもアミンの存在が推定されたが微量のため単離できなかった。

た。

またガス状生成物の分析結果の一例を表3に示す。表中の値は各成分の生成モル百分率である。実験 No. 12, 16 (表4) におけるガス状生成物のうち、シアン化水素の含有量をマススペクトルで測定したが、原料トルエンに対する生成モル百分率はそれぞれ 3.72%, 12.1% であった。

3.3 トルエンと窒素またはアンモニアとの反応における反応条件の影響

以上の結果をみると、トルエンを用いた場合はベンゼンや *o*-キシレンを用いた場合とくらべて液状生成物、含窒素化合物の生成量が比較的多いので、原料炭化水素はトルエンに限定し、トルエンと窒素、トルエンとアンモニアとの反応を中心に、トルエン流速、反応管内圧力、電極間距離、電流などいろいろ変更して、反応生成物との関係を調べてみた。その結果を表4に示す。

3.3.1 トルエンと窒素をともに放電中に通じた場合 実験 No. 6, 7, 16 は、トルエンと窒素をともに放電中に通じた場合の結果である。トルエンの流速、放電電流の影響について検討すると次のようになる。

a) トルエンの流速の影響 トルエン-窒素のモル比をほぼ一定 (1:2.5) にした場合のトルエン流速と液体生成物の生成率の関係を図3に示す。液体生成物の生成率は 40% 程度で流速による影響は小さい。液体生成物中のベンゼン、フェニルアセチレン、エチルベンゼン、ナフタリン、ベンゾニトリルの生成率を図4に示す。トルエンの流速を増すと各成分の生成率が増加し、総転化率とは逆の傾向を示すが、流速が小さくなれば原料の単位量がう

図3 トルエン流速と液体生成物の生成率の関係

図4 トルエン流速と生成物の関係

けるエネルギーが大きくなり、分解、重合が進むため、炭素分および重合物の生成量が多くなるからであろう。

b) 放電電流の影響 Kraaijveld ら

のメタンの分解では高分子量物質の生成量は電流に比例して増加し、総転化率も同様に増加するが、低分子量物質 ($C_2 \sim C_3$) を有効に得るための電流は 50 mA 前後が適当であると述べている。本研究では、図5の電流-電圧関係に示したように、定常状態では電圧が一定である。実験 No. 7 と 16 との電流はそれぞれ 60 mA, 100 mA と異なっているが、他の条件は同一に保ったもので、両者を比較すると液体生成物の量は電流の増加とともに増加し、液体生成物中の各成分の含量は図6のように増加している。しかしエチルベンゼン、フェニルアセチレン、ナフタリンの増加率にくらべて、ベンゾ

図5 放電電流と電圧の関係

1: トルエン+窒素, 2: 窒素のみ

表4 トルエンの反応における反応条件と生成物の生成率

実験 No.	11	12	13	14	15	16	8
実験方法*	原料	原料	原料	原料	原料	原料	原料
反応条件	A	A	A	A	A	B	B
原料トルエン量 (g)	128	120	170	120	98.4	74	25.1
トルエン流速 (mol/hr)	0.021	0.041	0.054	0.064	0.054	0.037	0.027
流速比 (トルエン/N ₂)	1/2.5	1/2.9	1/2.5	1/2.5	1/2.5	1/2.5	1/2.5
電流 (mA)	100	100	100	100	100	100	100
電圧 (V)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	600
管内圧力 (mmHg)	8.0	7.0	5.0	10.0	5.0	5.5	4.0
電極間距離 (cm)	3.0	3.0	3.0	3.0	6.0	3.0	4.0
反応時間 (hr)	65.6	31.8	34.8	20.6	20.0	21.4	10
回収液体量 (g)	80.3	85.5	136.7	95.4	69.3	34.6	10.9
回収率 (%)	62.7	71.3	80.4	79.5	70.4	46.8	43.4
転化率** (%)	38.8	31.6	21.9	21.0	31.4	71.1	77.0
生成物	生成率 (回収液体量に対する重量%)						
<chem>c1ccccc1</chem>	0.036	0.03	0.25	0.02	0.58	7.75	12.57
<chem>c1ccc(cc1)CH3</chem>	(97.7)	(96.0)	(97.1)	(99.3)	(97.5)	(61.8)	(52.94)
<chem>c1ccc(cc1)CH2CH3</chem>	0.24	0.21	0.22	0.07	0.16	4.65	○
<chem>c1ccc(cc1)C#CH</chem>	0.06	0.05	0.07	0.02	0.22	1.50	○
<chem>c1ccc(cc1)C#N</chem>	0.31	0.23	0.19	0.04	0.52	1.39	8.35
<chem>c1ccc(cc1)NH2</chem>	—	—	—	—	—	—	2.57
<chem>c1ccc(cc1)C#N</chem>	0.44	○	0.25	○	0.43	○	1.19
<chem>c1ccc(cc1)C#N</chem>	○	○	○	○	○	○	○
<chem>c1ccc2ccccc2c1</chem>	○	○	0.09	○	0.10	3.53	2.11

*: A: 窒素のみを放電中に通じた場合, B: トルエンと窒素あるいはアンモニアをともに放電中に通じた場合。

—: 存在しない。

○: trace 量存在する。

** : 放電管1回通過あたりの原料と反応した物質 (反応して減った原料) の比。

図 6 放電電流と生成率の関係

ニトリルのそれは小さい。

c) 与えたエネルギーの影響 放電では電子との衝突により分子の励起, 再結合等の反応がおこるため, 電子のもつエネルギーが問題となるが, 形式的に与えたエネルギーを電極間電圧と電流の積として計算し, 生成率との関係を検討すると, エネルギーの増加とともに総転化率は増加するが, 液体生成物の生成率は減少している。これは液体生成物がさらに分解あるいは重合したためと考えられる。

3.3.2 窒素のみを放電中に通じた場合 実験 No. 11~15 は窒素のみを放電中に通じ, 生成した活性種とトルエンとを反応させた場合の結果である。電圧, 電流を一定にして, トルエンの流速, 電極間距離を変え生成物に与える影響を調べた。

a) トルエンの流速の影響 トルエンと窒素のモル比をはば一定 (1:2.5) にし, 原料トルエンの流速を変えると, 図 7, 8 のようになる。

液体生成物の生成率はトルエンの流速 0.05 mol/hr 付近で最高となるが, 総転化率 (液体および固体生成物) は流速が増加するに従って直線的に減少する。ベンゼン, $C_6H_5-C_2$ 成分は流速 0.05 mol/hr 付近で増加するが, 含窒素化合物は減少する。

図 7 トルエン流速と生成率の関係

b) 電極間距離の影響 実験 No. 13 と 15 は電極間距離をそれぞれ 3 cm および 6 cm の放電管を用いて一定の流速のもとで行なった結果である。液体生成物の各成分の生成率を比較すると図 9 のように, 電極間距離の増加につれて各成分の生成率は増加している。これは窒素のグロー放電中に滞留する時間が長くなり, より多くの活性種が生じるためと考えられる。

3.3.3 トルエンと窒素とをともに放電中に通じた場合と窒素のみを放電中に通じた場合との比較 図 3 と図 7 を比較すると,

図 8 トルエン流速と生成物の関係

図 9 電極間距離と生成率の関係

トルエンと窒素とをともに放電中に通じた場合, 液体生成物の生成率は非常に大きく, 各成分の生成率も同様な傾向を示すことがわかる。また原料トルエンに対するアセチレン, シアン化水素の生成率 (モル%) を比較すると, 表 5 に示すようにトルエンと窒素とをともに放電中に通じた場合のほうが多い。

表 5 アセチレン, シアン化水素の生成率*

実験 No.	12	16
成分	(窒素のみ励起)	(トルエンと窒素とも励起)
CH≡CH	0.88	8.1
HCN	3.72	12.1

*: 表中の値は原料トルエンに対する生成率 (mol/トルエン mol) × 100 (%)

3.3.4 活性窒素源としての窒素ガスとアンモニアとの比較

実験 No. 16 と 8 を比較すれば, 窒素源としてアンモニアを用いる場合のほうが含窒素化合物 (ベンゾニトリル, アニリン, トルニトリル類) の生成率が大きく, ベンゼンの生成率も大きい。これは窒素分子よりもアンモニアのほうが励起エネルギーが小さいため, 放電エネルギーが有効にアンモニアの分解に働き, 窒素よりも多くの活性種が生じ, 放電処理をうけて生じた炭化水素活性種と反応するためであると考えられる。

3.4 反応機構の考察

活性窒素の活性種については多くの研究がなされており¹⁵⁾, Winkler¹⁶⁾ と Evans^{17,18)} とは $A^3\S$ 状態の活性窒素分子は, あ

15) C. J. Hoffman, R. G. Neville, *Chem. Rev.*, 1962, 1.

る種の化学反応では重要な働きをするが、分子状の活性窒素と炭化水素との反応は無視できる程度であると考えられ、基底状態 (4S) の原子状窒素が主な活性種であると述べている。

また Szwarc と Roberts¹⁹⁾, Schüler ら⁴⁾ はグロー放電中のエミッションスペクトルの測定によって、 $C_6H_5C\cdot$, $C_6H_5CH\cdot$, $C_6H_5CH_2\cdot$ を発見し、Meyer²⁰⁾ は $C_6H_5CD_3$ を用いてトルエンの熱分解を行ない、 $C_6H_5CD_2\cdot$ の生成はメチルラジカルによる側鎖の重水素の引きぬきではなく、他のラジカルによる引きぬきであり、メチルラジカルはベンゼン環の水素原子を引きぬき CD_3H となることを示している。また窒素が共存する場合は、Kiess, Broida⁵⁾ がシアノラジカルの存在を示し、他の研究者ら²¹⁾ がアンモニアは放電処理をうけると $NH_2\cdot$, $NH\cdot$, N^* 等の活性種となると述べている。これらのことを考えあわせ、著者らはトルエンの反応で新たに発見した反応生成物から、その生成機構の可能性について次のように推定した。

フェニルアセチレンの生成機構としては、

ニトリルに対しては

- 16) G. R. Freeman, C. A. Winkler, *J. Phys. Chem.*, 59, 371 (1955).
- 17) H. G. V. Evans, G. R. Freeman, C. A. Winkler, *Can. J. Chem.*, 34, 1271 (1956).
- 18) R. Kelly, C. A. Winkler, *Can. J. Chem.*, 38, 2514 (1960).
- 19) M. Szwarc, J. S. Roberts, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 625 (1950).
- 20) R. A. Meyer, *J. Chem. Soc.*, 1963, 479.
- 21) J. C. Devins, M. Burton, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 2618 (1954).

等が考えられ、またアニリンに関しては、

のような反応過程を経るものであらうと思われる。ナフタリンの生成機構その他については、Fields²²⁾ が述べているとおりであると考えている。

4 総 括

グロー放電を用いて窒素やアンモニアとベンゼンまたはトルエンあるいは *p*-キシレンとの反応を行ない、ガス状生成物としては、アセチレン、エチレン、エタン、少量のメタン、 $C_3\sim C_4$ と推定される炭化水素およびシアニ化水素が、液状生成物としては、ベンゼンからはトルエン、フェニルアセチレン、ベンズニトリル、アニリン、ナフタリン、ビフェニルが、トルエンからはベンゼン、エチルベンゼン、フェニルアセチレン、アニリン、ベンズニトリル、トルニトリル、ナフタリン、ビフェニル、ビベンジルが、*p*-キシレンからはベンゼン、トルエン、フェニルアセチレン、ベンズニトリル、トルニトリル、テレフタロニトリル、ナフタリン、ビフェニル等が生成することを確認した。

窒素とトルエンとをともに放電中に通じた場合、液体生成物の生成率は回収液体量に対して 20~40% であり、ベンゼンの生成率が最も高く、ニトリル類は 1~1.5% であった。

窒素のみを放電中に通じ、放電処理をうけた窒素をトルエン中にふき込んで反応させた場合には、トルエンの総転化率は低く、1~10% であったが、液体生成物中のニトリルの割合は前者にくらべて大きかった。

(1964 年 4 月、日本化学会第 17 年会講演)

- 22) E. K. Fields, S. Meyerson, *Tetrahedron Letters*, 6, 571 (1967).