酸アミド類の固相光分解^{*1}

(昭和46年5月4日受理)

荒木 峻・鈴木 繁喬・北野 大^{*2}

紫外線を用いる表面分析法の基礎的研究として、酸アミド類を試料に選び 2500~4000 Å の波長の紫外線を固体試料表面に収束照射する方法による固相光分解を行なった。分解生成物としては、遊離基の解離過程より生ずるアルキルおよびフェニル遊離基などが試料から水素を引きぬいて生成するアルカン、ベンゼンなどがあり、これらを光分解装置に直結したガスクロマトグラフで分析した。その結果、これらの光分解生成物が試料の構造の一部をかなりよく表わすものであることを確認し、紫外線を用いることにより物質表面からの情報を得ることが可能であることを知った。

1 緒 言

著者らは光分解法を分析化学的に応用することを目的として一連の研究を行なっている。すなわち、脂肪族カルボニル化合物(ジアルキルケトン、アルキルアルデヒド、酢酸およびプロピオン酸エステル類)を気相状態で光分解し、その光分解生成物と試料のアルキル基との関連につき検討を行なった。そして光分解反応の一次過程で生成したアルキル遊離基は、その結合および不均等化反応などが、たとえ試料圧を低圧に、または分解率を低くおさえても防ぎえず、これらの二次反応を防ぐためには遊離基捕獲剤が必要であり、この研究目的の面からは硫化水素が遊離基捕獲剤として有効であることを報告した。

しかしながら、既報^{*3}においては気相で光分解反応を行なっているために、試料は少なくとも室温において液体であることが必要とされ、固体試料には適用できない欠点があった。

一般に光分解反応は主として気相、液相において行なわれており、固体試料については光分解に用いる波長の光を吸収しない溶媒に溶解した状態で、または特別な場合としてけん濁した状態で光分解反応を行なっており、固体試料の表面に直接、紫外線を照射している例はほとんど見あたらない。なお剛性溶媒法^{*4}による光分解も固相光分解と考えられないこともないが、この場合は液相光分解法の変形とすべきであろう。

固相光分解法が、気相、液相光分解法にくらべて行なわれにくいのは、固相光分解の場合、光が吸収されても後続反応が起こりにくいこと、紫外線が試料表面から反射することなどのために量子収率の測定が困難なことなどによると考えられる。

しかしながら、試料表面に直接紫外線をあてる固相光分解法は分析化学の見地から見れば、有効な方法になりうることが期待される。なぜならば、物質表面の光分解生成物を見ることにより、表面状態の分析に応用できることが十分に考えられるからである。この見地より、著者らは固体物質の構造とその固相光分解における光分解生成物との関係を知ることおよび物質表面から情報

を得るための基礎的研究として、固相光分解法を選びまず酸アミド類について検討を行なった。

2 装置と試薬

2.1 装置

既報^{*3}において使用した反応セルは、固体試料の分解に使用できないため図1に示すセルを新たに製作した。そしてセルの正面には、既報同様に石英板を市販のエポキシ系接着剤で接着し、後面はシリコンゴムをパッキングとしてガラス板でふたをし、金具により締めつけ気密を保たせるようにした。またセルの加温はセルの円筒部にニクロム線を巻き、これに電流を流すことにより行なった。なお後述するように、セル後面のガラス板はセルを気密に保つことと試料保持の両方の役目を果している。

光分解生成物の分析にはガスクロマトグラフを用い、脂肪族酸アミドの光分解時には既報と全く同一のガスクロマトグラフ条件および流路系を用いた。また芳香族酸アミドの分析においては、既報の定容積試料管を用いる方法ではベンゼンなどの高沸点物質のピークのテーリングが防ぎえず、そのためバックフラッシュ法を応用した装置を新たに製作した。概要を図2に示す。

また光源には超高圧水銀灯を用い、石英レンズにより直径 50 mm の平行光束としたのち、フィルターにより 2500~4000 Å の波長の紫外線のみにし、さらにもう1枚の前後に可動な凸レンズにより試料面にその焦点が合うようにした。なお上記紫外線の照射される部分は直径約 5 mm 程度である。

2.2 試薬

市販の特級またはこれに準ずるものを使用し、必要に応じて再結晶法により精製して用いた。

図1 固体試料用光分解セル

A：試料保持用ガラス板、B：石英板、C：光分解生成物取出し口

*1 この報文を「光分解法の分析化学的応用研究(第2報)」とする。

*2 Shun ARAKI, Shigetaka SUZUKI, Masaru KITANO 東京都立大学工学部：東京都世田谷区深沢。

*3 荒木 峻、鈴木繁喬、北野 大、工化、74、1120 (1971)。

*4 低温で凍結させても透明である溶媒(たとえばエーテル、イソペンタン、アルコールを5:5:2の体積比で混合した溶媒など)に試料を溶かし、低温下(液体窒素の温度など)で光照射などを行ない、生成した遊離基その他を分光学的に、または他の手段により研究する方法。

図2 流路図

1: 精製ヘリウムガス入口, 2: セル, 3: ガスクロ用試料注入口, 4: 光分解生成物捕集用U字管, 5: 分離カラムへ, 6: キャリヤーガス入口, 7: 塩化カルシウム, 8: 真空ポンプへ

3 実験方法

3.1 試料の装着

図1に示したセルの後ぶたとして用いているガラス板(直径40 mm, 厚さ2 mm)を試料保持体として兼用した。このガラス板に固体試料を保持させる方法としては、(i) 試料をその融点まで加熱して液状になってからガラス板上に滴下する方法、(ii) 試料を溶媒に溶解またはけん濁させたのちガラス板上に滴下する方法、などが考えられるが、(i)の方法では試料によっては融解時に熱分解する恐れがあるので、今回の実験では(ii)の方法、すなわちメタノールに試料をけん濁させたのち、ガラス板上に滴下する方法を用いた。すなわち、試料数mgを少量のメタノールにけん濁したのち、よく洗浄したガラス板の中央に滴下し、風乾してメタノールを揮散させてから実験に供した。

なお、ガラス板に試料を保持させる際の溶媒としてメタノールを用いたのは次の理由による。すなわち、(i) 沸点が低く風乾が容易なこと、(ii) たとえ少量のメタノールが光分解時に試料中に残存していても、今回用いた波長においてはメタノールは安定であること、のためである。

3.2 光分解方法

3.1の方法により試料を保持したガラス板を、試料のついている面をセルの内側に向けて、シリコンゴムをパッキングとして取りつけたのち、セル内を既報で述べた操作にしたがって注意深く真空にし、残存メタノールおよび酸素を取り除く。その後、系を密閉した状態で外部より一定時間*5 試料面に紫外線をあて光分解反応を行なわせる。

脂肪酸族アミド類についてのその後の操作は既報同様であるので、ここでは芳香族アミド類の光分解生成物の分析についてのみ記す。

光分解終了後、図2中のU字管(内径4 mm, 長さ10 cm, ガスクロマトグラフの分離カラムと同じ充てん剤が詰めてある)を液体窒素で冷却した状態でコックcをあげ、f, g, 8 方向から真空に引き光分解生成物をU字管に捕集する。なお光分解時のセルの温度は室温とし、光分解生成物の捕集の場合にのみ、セルを

*5 照射時間は光源の強度、分析計の検出感度により異なるが、今回の実験では15~25分の照射で十分に定量しうる生成量を得ることができた。

90~100℃に加熱し光分解生成物の捕集を完全にした。また流路は当然のことながら十分に加熱して流路中における凝縮のないように心がけた。捕集終了後、U字管を冷却していた液体窒素のジュワーびんをはずし、電気炉により120~130℃に加熱する。そしてキャリヤーガスをコックの操作により6, e, f, 4, c, 5と流し捕集されていた光分解生成物をガスクロマトグラフに送る。なお、キャリヤーガスは通常6, e, 5と流れている。

3.3 ガスクロマトグラフ操作条件の検討

芳香族アミド類の光分解生成物の分析においては、表1に示すごとくガスクロマトグラフ操作条件を設定した。また光分解生成物の同定は主として保持値により行なった。

表1 ガスクロマトグラフ操作条件

カラム: $\phi 2\text{ mm} \times 2\text{ m}$	シリコン DC 高真空グリース 15%/セライト 545
	40~60 メッシュ
カラム温度: 50~150℃ 昇温	
昇温速度: 6℃/min	
キャリヤーガス: ヘリウム	流速: 40 ml/min
検出器: 水素炎イオン化検出器	

4 光分解条件の検討

4.1 光源および波長の選択

酸アミド類はカルボニル酸素の非結合性2P電子のカルボニル基の反結合性 π 軌道への遷移、いわゆる $n \rightarrow \pi^*$ 遷移による吸収を2600 Å以下に持ち、この波長はケトンおよびアルデヒド類の $n \rightarrow \pi^*$ 遷移の吸収帯より400 Å程度、短波長側にずれている。これはエステル類にも見られたことであり、この場合にはカルボニル基への電子供給性のアミノ基の結合によるためと考えられている。そこで光源としては光の収束が可能であることより超高圧水銀灯を選んだ。

また超高圧水銀灯よりの全波長を石英レンズにより収束させた場合、焦点の温度がかなり高くなり、試料によっては融解または熱分解の恐れがあったので長波長部のみをカットするフィルターが必要であった。しかしながらこのようなフィルターは入手困難であったため、既報同様に東芝製 UVD-25 フィルターを用い、2500~4000 Åの波長域の紫外線のみを試料表面に照射した。

4.2 分解率の影響

プロピオンアミド、イソブチルアミド、それぞれ数mgを試料

図3 分解率の影響

試料: プロピオンアミド, ○: エタン, ●: プロパン

図4 分解率の影響

試料：イソブチルアミド，○：プロパン，●：プロピレン

として，照射時間を変化させた時，光分解生成物の組成の変化をみた。その結果を図3，図4に示す。図3，図4より明らかなごとく，生成物の組成は発生ガス量に対しほとんど変化がないことがわかる。

5 実験結果

次に光分解生成物量をガス量として数 μl とした時，得られた結果を表2，表3に示す。なお，表3においては2～3の未同定ピークがあるため，生成割合は面積百分率で表わした。

表2，表3において，アセトアミドからはメタンのみが，またプロピオンアミドからはエタンが生成されており，カルボニル基に隣接してメチルおよびエチル基があることが容易に理解される。また炭素数が4である酸アミド類については，イソブチルアミドからはプロパンが，また *n*-ブチルアミドからはプロパンの

表2 光分解生成物（その1，脂肪酸アミド類）

試料	骨格	光分解生成物（モル百分率）						
		メタン	エタン	エチレン	プロパン	プロピレン	<i>n</i> -ブタン	1-ブテン
アセトアミド	$\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	100						
プロピオンアミド	$\text{C}-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$		95.6		4.4			
<i>n</i> -ブチルアミド	$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$			14.0	86.0			
イソブチルアミド	$\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$				97.4	2.6		
<i>n</i> -ヴァレルアミド	$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$					32.1	65.2	2.7
<i>n</i> -カプロンアミド	$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$							100

表3 光分解生成物（その2，芳香族酸アミド類）

試料	構造式	光分解生成物（面積百分率）				
		ベンゼン	トルエン	ニトロベンゼン	フェニル	その他
ベンツアミド	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	98.2				1.8
<i>p</i> -ニトロベンツアミド	$\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	3.2	1.2	92.5		3.1
<i>o</i> -エチルベンツアミド	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	2.4			96.2	1.4
α -フェニルアセトアミド	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	2.6	93.0			4.4

他にさらにエチレンが生成されてくるのでそれらの区別が可能であり，前者はカルボニル基に隣接してイソプロピル基が，後者は *n*-プロピル基が存在していることがわかる。

また芳香族酸アミドに関しては，たとえば *o*-エチルベンツアミドにおいてフェネトールが，また *p*-ニトロベンツアミドに関してはニトロベンゼンが生成している。このことは，それぞれカルボニル基に対しエトキシフェニル基，ニトロフェニル基が隣接していることを示す。しかしながら，これらの置換ベンツアミドに関しては，その置換基のカルボニル基に対する位置は不明であり，今後の研究が必要である。

6 考察

表2，表3の結果より考えると，固相光分解においても酸アミド類の光分解一次過程は他のカルボニル化合物の光分解と同様に次式で示しうる。

Rをアルキル基または置換および非置換フェニル基とする。

さらに脂肪酸アミドの場合，カルボニル基に対し γ の位置に水素がある場合，上記の遊離基的解離過程に加えて次の分子の解離過程により不飽和炭化水素の生成がみられる。

Rをアルキル基または水素原子とする。

そこで，*n*-ブチルアミド，*n*-ヴァレルアミド，*n*-カプロンアミドの光分解時にそれぞれエチレン，プロピレン，1-ブテンが生成しているが，これらは上記の分子の解離過程より生成したと結論しうる。

次に反応(1)および反応(2)で生成した遊離基の二次過程について若干の考察を試みる。まず，反応(1)で生成した $\cdot\text{R}$ ，たとえばアセトアミドの場合はメチル遊離基であるが，この場合はメタンのみが，またエチル遊離基が生成されるプロピオンアミドからは大部分エタンが生成している。そこでこれらの遊離基はそのほとんどが水素引きぬき反応を行っているのがわかる。

一般にアルキル遊離基の結合反応の活性化エネルギーは0であり，また水素引きぬき反応の活性化エネルギーは10～15 kcal/mol程度であるので，遊離基どうしの結合反応が水素引きぬき反応に優先して起こることが十分に考えられる。事実，著者らは既報の気相光分解において，アルキル遊離基の結合反応を防ぐ意味で硫化水素を用いた。

しかしながら，固相光分解においてはこれら遊離基どうしの結合反応はたとえ遊離基捕獲剤が存在しない場合において

も起こっていないことが確認され、この点において気相光分解時と大いに異なっており大変に興味深い。

またベンツアミドの場合、反応 (1) により生成する遊離基はフェニル遊離基であり、それらの結合反応により生じると考えられるビフェニルが、今回の分析条件においては定量が困難であるため、ビフェニルの生成の有無に関しては断言できないが、フェニル遊離基が水素引きぬき反応に関してはアルキル遊離基よりもより活性であることを考慮すると、ビフェニルの生成は恐らくないであろう。そしてフェニル遊離基の大部分が水素引きぬき反応を行なってベンゼンになっていると言えよう。

次にこれら遊離基の水素引きぬき反応の水素供与体について考察する。これらについては、

- (i) 試料中に残存しているガラス板に試料を保持させる際に用いたメタノール
- (ii) 試料表面の吸着水
- (iii) 未反応の酸アミド

などが考えられる。

(i) については、試料としてプロピオンアミドを用いガラス板に試料を保持させる方法として、メタノール法および融解法と 2 種類について行なったが、いずれの場合にも *n*-ブタンの生成がないことより否定される。また (ii) については、 $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \cdot\text{H} + \cdot\text{OH}$ の結合解離エネルギーが 119 kcal/mol と非常に大きいことより、たとえ試料に水が共存していても、水からの水素引きぬき反応は試料の酸アミドからの水素引きぬき反応よりも起こりにくいであろう。これらの点を考慮すると、(iii) の試料からの水素引きぬき反応の可能性が十分に考えられる。

そこで次に酸アミドのどの位置の水素が引きぬかれているかについて考察する。一般にカルボン酸ではカルボキシル基に対し α 位の水素が、またアミンでは N-H 結合の水素が引きぬかれることが知られている。さて、問題の酸アミドの場合、たとえばアセトアミドにおいて、水素の引きぬかれる結合が C-H でも N-H でもいずれにおいても不対電子-孤立電子対の共役が形成されないため、この場合には共鳴安定化エネルギーは考慮されなくてもよく、C-H、N-H の水素の引きぬかれやすさはそれらの結合エネルギーによるであろう。そこでアミノ基の水素が引きぬかれることが考えられる。このことは、他の脂肪族アミドについても言える。また芳香族アミドの場合、ベンゼン核に特に水素の引きぬかれやすい置換基のある場合を除けば、この場合にも当然アミノ基から水素が引きぬかれるであろう。これらの点より、今回実験検討した試料については、いずれもアミノ基から水素原子が引き抜かれている可能性が強いと言える。

次に反応 (1) で生成するもう一方の遊離基 $\cdot\text{CONH}_2$ は恐らく $\text{CO} + \cdot\text{NH}_2$ に分解するものと思われる。アミノ遊離基のその後の反応について、たとえばベンツアミドを試料とした時、フェニル遊離基とアミノ遊離基の結合反応より生成すると考えられるアニリンが検出されていないことより、反応 (1) 中の $\cdot\text{R}$ との結合反応はほとんどないと言える。

また、R が大きくなるにしたがい反応 (2) のおこる可能性は当然少なくなるが、 $\cdot\text{RCO}$ について考察する。たとえばベンツアミドが試料の場合、 $\cdot\text{RCO}$ がそのままの形で試料から水素を引きぬくとしたらベンツアルデヒドが生成されるはずであるが、この場合にもベンゼンのみが検出されてくることより、

の反応の可能性は否定できない。

以上、主として脂肪族酸アミドおよびベンツアミドを試料とした場合の結果より考察を行ってきたが、*o*-エトキシベンツアミドの光分解時にフェネトールが大部分生成され、ベンゼンがほとんど検出されていない。この事実はとりも直さず、エーテル結合が本光分解条件においては安定であることを示しており、著者らの研究目的の面からは非常に好都合であると言える。

同様に、*p*-ニトロベンツアミドの光分解において、光分解一次過程より *p*-ニトロフェニル遊離基が生成すると考えられるが、この場合にもベンゼンがほとんど検出されていないことより、

の反応は起こっていないと思われる。また上記 *p*-ニトロフェニル遊離基の会合反応に関しても、*p*-ニトロフェニル遊離基がフェニル遊離基よりも、より電子吸引性であることを考えると、水素引きぬき反応においてはより活性であると予想され、その結果としてこの遊離基どうしの結合反応の起きている可能性は非常に少ないものと思われる。

なお、プロピオンアミドの光分解において、少量のプロパンが検出されているが、これは不純物、たとえば *n*-ブチルアミドの混在のためであろう。なぜならば試料のプロピオンアミドをメタノールから再結晶を行なって精製したのちに試料として用いた場合、プロパンの生成割合が減少してくることからも言える。

またイソブチルアミドの光分解において、大量のプロパンの他に少量のプロピレンが検出されている。この生成理由を考えるにあたって、もしもこのプロピレンがイソプロピル遊離基の不均等化反応で生ずるならば、たとえ固相においても硫化水素の添加による不均等化反応抑制の効果が、若干は期待できるはずである。しかしながら図 5 に示すごとく、硫化水素圧を 40 mmHg 程度にまで増しても生成物の組成には何らの変化もなく、したがってイソプロピル遊離基の不均等化反応から生ずるとは考えられない。そこでこの場合も不純物の混入によるのであろう。

また、芳香族アミドの場合にも少量のベンゼンが検出されているが、これも系内の残存ベンゼンなどに由来する不純物の混入の

図 5 硫化水素量の影響

試料：イソブチルアミド、生成量：2 μl

○：プロパン、●：プロピレン

ためであろう。

7 結 論

酸アミド類の光分解を固相状態で行ない、生成したアルキル遊離基、フェニル遊離基などが固相の場合にはこれら遊離基の結合反応、不均等化反応などに優先して試料からの水素引きぬき反応

を行なっていることを確認した。そして、この光分解生成物を見ることにより、カルボニル基に隣接したアルキル基または置換フェニル基の確認が容易に行なえることを知った。本方法をさらに発展させていくことにより、物質の表面からの情報を得ることが可能となり、表面分析の一つの方法となりうることを期待される。

水素-メタン混合ガスプラズマジェットによる天然ガスおよびナフサからのアセチレンの製造^{*1}

(昭和46年7月3日受理)

岡林次男^{*2}・内藤龍之介^{*2}・東崎嘉博^{*2}・加藤洋明^{*3}

500 kW の容量のプラズマ反応装置を用い天然ガス及びナフサを原料としたアセチレン製造試験を行なった。

プラズマガスとしては水素ガスを主体として、これにメタン、エタンなどの炭化水素、一酸化炭素、炭酸ガスなどの酸素化合物及び窒素、アルゴンを含む混合ガスを用いた。

アークの安定性に及ぼす陽極ノズルの形状、作動ガスと原料ガスとの混合効果を増大するためのガス吹込口の形状などの装置条件およびガス予熱の効果を検討した。

450 V×1000 A (450 kW) の電力条件で、作動ガス、ナフサ共に 300°C に予熱した場合の最適ガス流量の組合せは作動ガス量 370 Nm³/h、ナフサ供給量 40 l/h であり、このときアセチレンの生成量は 41.7 kg/h、電力必要量として 10.8 kWh/kg-C₂H₂ の値を得た。

1 緒 言

第1報では 60 kW の規模の試験装置を用いて水素ガスプラズマ中でメタンを分解してアセチレンを製造する基礎試験を行ない、主として作動水素ガス中に存在するメタン、一酸化炭素、炭酸ガスの反応に及ぼす影響を検討すると共に反応条件について若干の考察を行なった。

本報では 500 kW の大型試験装置を用いた実験結果を報告する。大型装置の製作には 60 kW の試験で得られた結果が大いに参考になったが、大型装置による試験の目的は 60 kW の装置では測定できなかった因子の反応に及ぼす影響を検討することにあるため

- (1) 予熱炉を設置して作動ガスおよび原料ガスを予熱することによる反応への効果
- (2) 陽極ノズルやガス吹込口の形状を変化した場合の影響
- (3) 原料ガスとしてナフサを使用した時の反応状況

の測定を中心としてさらに 60 kW の試験装置で明確な結論の得られなかった因子について詳細な検討を行なった。

2 装置および実験方法

2.1 実験装置の概要

緒言において述べたように本実験では原料としてメタン（天然

ガス）のほかにナフサを使用し、また原料ガスの予熱を行なったため 60 kW の場合に比べて

- (1) ナフサタンクおよびナフサ蒸発装置の設置
 - (2) 予熱炉の設置
- を行なったことおよび大型装置による連続実験を行なうため
- (3) 電源設備の大型化（高電圧、高電流）
 - (4) ガス流量、冷却水流量、電気関係の制御計測装置の設置
- などが主な変更点である。

またアーク部、ガス混合部などは 60 kW の試験の結果を参考

図1 実験装置のフローダイアグラム

^{*1} この報文を「プラズマジェットによるアセチレンの製造に関する研究（第2報）」とする。第1報は工化，74，1631（1971）。

^{*2} Tugio OKABAYASI, Ryunosuke NAITO, Yoshihiro TOZAKI 株式会社クラレ本社：大阪市北区梅田。

^{*3} Yomei KATO 株式会社日立製作所日立研究所：茨城県日立市久慈町大甕。