有機合成化学への電気的方法の導入

石油成因に対する私見

堤

繁*

Electrical Techniques in the Fields of Organic Syntheses.

On the Origin of Petroleum

Shigeru TSUTSUMI*

有機化合物の主体は炭素と水素とであり、よってこれらの元素そのものを用いて、さらに副原料を加えていろいろの有機化合物を合成することは、われわれ有機合成化学者の将来の夢であることは何人も否定しないところであろう。

ところで Plasma-jet の発達とともに 1~3 万°C の超高温が比較的容易に得られるようになり、つぎのような元素間の反応を可能ならしめた。

これに続いて

などの反応が確認された。

これらの成功は Plasma-jet によって炭素の固体からガス体への移行を可能ならしめたことが大きな原因と考えられる。炭素の昇華温度は 3,800~4,200°C といわれ、よってこれ以上たとえば 5,000~6,000°C の熱を与えるると炭素はガス状となる。

このような炭素のガス体化は必ずしも Plasma-jet による必要はない。High intensity の arc でも十分であり、また上記のような高温の発成法としては Laser,

Electron beam などの電気的方法がクローズ・アップされていた。さらに従来行なわれていた無声放電、グロー放電なども一役を演ずることになるであろう。

さて上記のように高温においてガス体となった炭素は、いわゆる Hot carbon の化学として脚光をうけることになった。

以下 Hot Carbon の化学を中心として合成化学への電気的方法の導入について最近の情勢を概説する。

もちろんこれらの電気的方法の工業化は将来原子力発電によって電力の価格がコスト・ダウンすることを前提としている。

I. Hot carbon の化学

Hot carbon の化学は Carbon suboxide の光化学分解に初まったように思われる。

このときエチレンが共存すると

すなわち、アレンを生成することが認められた。その後原子炉からの C^{11} を用いて反応機構の研究が行なわれ、アレンと同時にメチルアセチレンが得られた。しかしこのときには上記のような C-C bond insertion と並行に C-H bond insertion が進行する。

* 大阪大学工学部応用化学科 ()

* Faculty of Engineering, Department of Chemical Technology, Osaka University ()

C-H bond insertion: $\text{CH}_2=\text{C}-\text{H} + \text{C}^1$

ところで 1955¹⁾~1957²⁾年に 図 1 に示すような

図 1 Hot carbon の発生装置

Hot carbon の生成研究が行なわれている。炭素電極からの炭素蒸気は 10^{-4}mmHg の減圧の下に -196°C に液体窒素で冷却されたフラスコ壁に衝突するようになされ、器壁はペンタンを用いてマトリックスをつくり、炭素蒸気を平均自由行程 (Mean free path) 5 cm 位に保つようにされた。

これによって Hot carbon の寿命は 10^{-6}sec とされている。

Skell-派³⁾は図 1 の装置において Hot carbon の相手たとえばオレフィンの導入口を設け、この方面の進歩に積極的な寄与を行なった。

さて上述の方法によって得られる Hot carbon のスペクトル分析の結果は

4,100°K において¹⁾ $\text{C}_1:\text{C}_2:\text{C}_3:\text{C}_4:\text{C}_5=1:2.8:4.5:0.35:0.5$

2,000°K において²⁾ $\text{C}_1:\text{C}_2:\text{C}_3=3:1:6$

ここに興味あることは C_3 がかなり多いことである。しかもこれらの Hot carbon は

のように Di-Carbene 型をとり、特に C_6 は黒鉛結晶構造への移行の一步手前ということができよう。しかし、スペクトルの精度を考えると C_6 以上のものも存在することが推測され、これらは水素添加によって、パラフィン系炭化水素を生成する公算が大で、筆者の提案する石油成因説と結び付いてくるであろう。

1. C_1 の反応 まず C_1 の反応について述べると

1,2,1',2'-テトラメチルスビロペンタン

原料としてシスおよびトランスのブテン-2が用いられ、生成物の立体異性体について詳細な検討がなされている⁴⁾。

C_1 と種々のオレフィンとの反応はつぎの表 1 に示す。

表 1 C_1 とオレフィンとの付加反応速度の比

オレフィン	C_1 + オレフィン → シクロプロピレン中間体	シクロプロピレン中間体 + オレフィン → スビロペンタン誘導体
$\text{=}/\text{=}$ (ブタジェン)	1	20
$\text{=}/$ (プロピレン)	5	7
$\text{=}/\text{=}$ (シス-ブテン-2)	15	10
$\text{=}/$ (イソブテン)	30	6
$\text{=}/\text{=}$ (トランス-ブテン-2)	32	1

つぎに C_1 とメタノールとの反応では

ベンゼンとの反応では C-C, C-H bond insertion によってシクロヘプタトリエンとトルエンとが得られる⁵⁾。

C-Halogen への C_1 の insertion は興味深い。

C₂~C₆ またはそれ以上:

つぎに地球の中心の温度はどうであろうか。また圧力はいかに。太陽の表面温度が 5,000~6,000°C であることから地球の中心の温度は 5,000~6,000°C の比較的低温説を唱える人々が多い。また岩石に封ざられている地球の内部は正に超高压という他はない。石油が地球のどの部分でできたか、またできつつあるかは No body knows の分野だけに何も判らないが、現在の油井の深さは地球のほんの薄皮とみる他なく、よって地殻のある深さのところで生成し、岩石の割れ目を通じて湧出たのであろう。また地球が極めて徐々に冷却しつつある今日、地球ができてからある時期を経過したときに最大の生成量を示したかもしれない。よって石炭の生成以前に大部分ができたとするのが適当であらう。

ただし石油の主成分は芳香族、ナフテン、パラフィンからなり、オレフィンがほとんど含まれていないことは注目すべき点で水素添加が完全に近くなわれていることを示すものである。

なお、石油成因説に関連した研究報告として、CO₂-H₂O-NH₃ の混合物を無声放電にかけると微量ながら、各種のアミノ酸が生成し、生命の起源と結びつけたものがあり⁹⁾、CO₂-H₂O の関与が植物の同化作用はもちろんこのような生命関係にまでおよんだことは、興味深い。

III. Singlet oxygen

普通の酸素は Triplet ³O₂ の状態にあり、これを高真空下で無極放電 (Electrodeless discharge 6.7 Mc) にかけると Singlet oxygen (¹O₂) になる。

この ³O₂ → ¹O₂ のエネルギー関係はつぎの 図 2 にて示される。

図 2 ³O₂, ¹O₂ のエネルギー関係

しかしこのような無極放電の代りに

の反応によっても ¹O₂ を発生し、また光増感酸化反応のときにも ¹O₂ の発生がみられる。

しかしこれに対しては G.O. Schenck⁹⁾ の考え方と C.S. Foote¹⁰⁾ のそれとが対立している。

Schenck によると

これに対し Foote の考え方は

前述の 3 つの方法によって得られる ¹O₂ は類似の化学的挙動を示す。

C.S. Foote による ¹O₂ の反応は

無極放電によって得られた ¹O₂ の反応例は

Singlet oxygen ¹O₂ は

の形をとり、オレフィンに対しては Electrophilic 的反応を行なうとされている。

これに対し光増感剤の存在下では

Singlet oxygen は N_2 との反応によって $\text{NO}_3^\ominus$, $\text{NO}_2^\ominus$ を生成することが明らかにされた¹¹⁾。

このとき N_2 の活性化は考えられていないようで、 N_2 は $\cdot\text{OH}$ または $\cdot\text{OOH}$ では酸化されない由である。

なお ${}^1\text{O}_2$ の発生活法としては $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Br}_2$, $\text{Ca}(\text{OCl})_2\text{-H}_2\text{O}_2$ などの組合せが提案されていることを付記しておく。

IV. 無声放電反応

オゾン発生装置として Siemens 型のものが実用的に用いられていることはここに述べるまでもない。

筆者の研究室では $\text{H}_2 + \text{CO}$ を水銀増感剤の下に光化学反応を行なわしめると

のようにしてホルムアルデヒドとグリオキザルを生成することを認めたが、同様な反応は Siemens 型の放電管

を用いてもおこる。

さて酸素を無声放電せしめるとオゾンを生成するわけであるが、エチレンに対し酸素または空気を 5~10% 加えると、アセトアルデヒドとエタノールを生成し、一方酸素なしではアセチレンと正ブタンの混合物が得られる。

この反応は筆者らの見解によれば Hot molecule と Cold molecule との間の Molecular reaction として進行する。

エチレンの代りにプロピレンを用いると、酸素のないときにはつぎの表 2 のような生成物が得られる¹²⁾。

表 2 プロピレンの放電分解によって得られる C_6 の生成比

生成物	生成量 (%)
2,3-ジメチルブタン	28.0
2-メチルペンタン	5.6
4-メチルペンテン-1	40.1
1-ヘキセン	10.1
1,5-ヘキサジエン	12.6
未定量物	3.7

これら C_6 化合物の生成はつぎのように説明される。

これに対し酸素の存在下ではつぎの表 3 に示すようなものが得られる。

表 3 プロピレンの放電酸化物 (mmol/200 mmol C_3H_6)

$\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2$	CH_3OH	CH_3CHO	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2$ O	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	CH_3COCH_2	CH_3CHCH_2 OH
99/1	0.20	trace	trace	0.15	0.044	0.25	0.14	0.32	0.60
95/5	0.60	0.35	"	3.5	0.11	0.78	0.34	1.14	1.63
80/20	1.47	1.24	"	1.04	0.25	1.68	0.82	2.53	3.46
70/30	1.68	1.62	"	1.49	0.27	1.95	0.95	3.29	3.39

しかして C_3 の含酸素化合物は $CH_3-\dot{C}H-CH_3$, $CH_2=CH-\dot{C}H_2$, $CH_3-\dot{C}H_2-CH_2$ の 3 つのラジカルから生成すると思われる。なお、2 重結合のないアセトン、イソプロピルアルコールが生成したことは興味深い。

しかしてこれらの飽和ラジカルの生成は Hot molecule と Cold molecule との間の Molecular reaction により説明し得る。

シクロヘキセン- O_2 の放電酸化では¹²⁾

この他に Cyclohexanone がかなりの量 (7~12%) 得られる。これらのオレフィンの放電酸化反応の特長はいずれのときにも不飽和の含酸素化合物とともにかなりの量の飽和化合物が得られることで、Molecular reaction として進行したことを如実に示すものであろう。

なお、筆者の研究室ではつぎの反応が放電によっておこることを確めた¹³⁾。

V. 水素原子

水素原子は CO と容易に反応してホルムアルデヒドとグリオキザルを生成することは IV において述べたが、最近ヒドラジン、アセチレンの合成に水素原子が活用され初めた。

ヒドラジンをつくるためにはアンモニアの放電分解が考えられるが

このときには $NH_2 \cdot + H \cdot$ の反応による逆反応が進行し、ヒドラジンの収率はよくない。よっての反応が工業

的に採用され始め、水素原子はアンモニアからの水素引

き抜きに活用されつつある。このときは水素原子は分子状水素として脱離される結果逆反応が抑制されヒドラジンの収率が増加する。

またメタンからのアセチレンの製造法は

の代りに

この方法はドイツの Knapsack 社の Plasma-Arc-Process または Wasserstoff-Lichtbogen Pyrolyse (WLP)¹⁴⁾ 法として知られている。

水素原子はベンゼンの重合開始剤として用いられたが最近オレフィンの高分子重合に活用され始め、また金属の Hydride の生成にも有効である。

なお 図 3 に WLP 法を写示する。

図 3 WLP 法の装置

メタンの代りに高級な炭化水素を原料とすることも可能と考えられる。

むすび

以上 Hot carbon の化学について概述し、これから石油成因についての私見を述べた。

さらに酸素、水素の電気的活性化法の重要性を指摘した。将来上記の方法が有機合成化学方面に積極的に導入される可能性が大きい。

つぎにくるものは窒素の活性化、有機化合物への窒素の直接導入と考えられる。

ただしこれらの工業的価値は原子力発電によって電力費がコストダウンすることによって初めて大きくクローズ・アップすることを再記しておく。

(昭和42年12月18日受理)

文 献

- 1) W.A. Chupka, M.G. Inghram, *J. Phys. Chem.* **59** 100 (1955)
- 2) R.J. Thorn, G.H. Winslow, *J. Chem. Phys.* **26** 186 (1957)
- 3) P.S. Skell, L.D. Wescott, Jr., J.P. Golstein, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 2829 (1965)
- 4) P.S. Skell, R.R. Engel, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 1135 (1965)
- 5) J.L. Sprung, S. Winstein, W.F. Libby, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 1812 (1965); その他 Skell-派の文献は *J. Am. Chem. Soc.* **87** 2493, 4663, 5807 (1965)
- 6) 筆者, 未発表
- 7) Coupard, *FP* 883, 237 (1943)
- 8) S.L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 2351 (1955)
- 9) G.O. Schenck et al., *Ann* **884** 197 (1953); **618**: 185 (1958)
- 10) C.S. Foots et al., *J. Am. Chem. Soc.* **86** 3879 (1964)
- 11) M. Anbar, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 5924 (1966)
- 12) 1967年9月サンフランシスコで行なわれた酸化反応の国際シンポジウムにて筆者講演
- 13) 筆者未発表
- 14) *G.P.* 1, 012, 899 (1957); *USP* 2, 916, 534 (1959); *BP* 831, 522 (1960)

— 書 評 —

赤外線スペクトル

— 構造有機化学への応用 —

大 木 道 則 著

1,200 円, 228 ページ 東京大学出版会

有機化学の研究に種々の分光学的方法が取り入れられ、反応、構造の解析にきわめて大きな役割を果している。赤外線吸収スペクトルも、核磁気共鳴吸収とともに、有機化合物の構造決定に無くてはならない方法である。本書は赤外吸収の振動の細かい計算方法など基礎的な事柄には全く触れずに、赤外吸収を研究の手段に使用している人達に向けて書かれたきわめて平易な解説書である。したがって副題に示してあるように、種々の有機化合物の官能基の種類による吸収帯のシフトや、従来の書物には殆ど解説されていない吸収強度の変化等がていねいに説明してある。特に全ての振動をとりあげてをせず、振動とスペクトルとの関連について重点を置き、そこから有機構造化学上どのようなデータが得られまたいかにそれを解釈していけばよいかの考え方を各ペー

ジにわたり強調してある。したがって読者が関係している物質の同定の際利用するのをはじめとし、最初から順を追って読んでも大変有益な書物で、赤外吸収スペクトルに対する興味が倍増すると思う。内容を簡単に紹介すると、1. 序論では赤外吸収スペクトルの基礎的な事項、2. X-H 伸縮振動領域で、O-H, N-H, C-H, S-H の伸縮振動の吸収について、3. 3重結合と累積2重結合の伸縮振動領域、4. 2重結合の伸縮振動領域、C=O, C=C, C=N, N=O, N=N の伸縮振動、芳香族の骨格振動、N-H の変角振動、5. 1500 cm⁻¹ 以下の領域、C-H の変角、C-N, N-O, C-O の伸縮振動と分類されている。特に立体化学的構造の差についての説明がくわしくしてあるので、立体的に興味ある化合物を扱っておられる研究者が、赤外の吸収スペクトルの結果を解析する際に変大参考になると思う。吸収帯のシフトや強度について、共鳴、極性誘起効果など古典的有機電子論で定性的に解説がなされているが、本書の目的の範囲を越えるかもしれないが、量子化学計算による結合の強さや電子分布に基づいた定量的な説明を期待したい。全体を通じてこの書物は初学者にも大変わかり易く説明してあり、特に赤外吸収で構造決定を試みている研究者には座右に置いておきたい書物である。(荒井弘通)