国際酸化シンポジウムに出席して

篠 原 弘 之*

Summary on the International Oxidation Symposium.

Hiroyuki SHINOHARA*

昨年8月28日から9月1日までの5日間、国際酸化シンポジウムが San Francisco (California) の Jack Tar ホテルにおいて開催された。

本討論会には、世界各国から約300名の酸化関係化学者・技術者が参加し、日本からも筆者を含めて11名が出席した〔堤(阪大)、松浦(京大)、長(東大)、松浦(東大)、神谷(東大)、井上(旭化成)、畑中(丸善石油)、北畠(昭電)、赤林(日産化学)、鈴木(三菱化成)、筆者(三菱油化)の各氏〕。なお、出席を予定されていた生化学分野の京大、北大グループの各氏の参加は不明である。

本会開催の通知は、公式表示をされないで世界の代表的な酸化関係の化学者・技術者を通じて行なわれたと聞く。筆者は堤教授から今回の催しを知り出席する機会に恵まれた。

討論会の取り進め方式は General chairman を務めた S.R.I. の Dr. Mayo が中心となって企画され、以下のような特徴ある討論会の実現をみた。すなわち、大前提として討論の内容を酸化反応分野の1 Section に限定しないで、現在重要視されている11の Section を定め、それぞれについての研究発表を行なう。これらの発表を異なる Section の研究者が聴講討議し、現在未解決の共通問題を総合的に解決しようという試みが打ち出された。

1. 各 Section 相互間の討議を可能にする 討議を通じて

- イ) 酸化反応の分野で現在残された問題点を抽出し
- ロ) 今後の重点とすべき研究指向を明確化し
- ハ) 均一酸化反応の知見ならびにその機構などを不均一系反応あるいは生化学の面に関連づけるかなどのごとく、異種分野間の討論を通じて問題点解決の端緒をつくる。

* 三菱油化(株)中央研究所 ()

* Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd. ()

2. Chairman に各 Section の運営を一任する

申し込まれた講演を内容別に分類し Chairman を選出する。ここで、Chairman の特徴を生かすために、分類別内でのプログラムの配置ならびに運営が一任された。

3. 参加者の相互親睦をはかる 具体的には、討論会を通じて希望者のみ Luncheon 3回、Dinner 1回、Yosemite 国立公園へのバス旅行が準備され、相互親睦の機会が作られた。などの項目がうたわれた。しかし、実際には Mayo らにとっては必ずしも満足すべき結果ではなかったと思われるが、きわめて密度の高い充実した討論会であったと考える。

研究発表の一部を概略紹介するに先だって本討論会の概要把握の一助として、研究発表者および聴講者の所属機関別分類ならびに研究発表者の国籍別分類を行ない、表1,2のごとく取りまとめた。

表1 国籍別分類

米 国	英 国	日 本	ソ 連	カナダ	フ ラ ス	その他	計
41	16	9	6	5	3	1	81(件)

表2 発表者および聴講者の所属機関別分類

	大 学	公 共 研 究 機 関	会 社	計
発表者数	39	24	18	81
聴講者数*	約 100		約 210	約310(名)

注) * 登録者総数 315 名

表1,2から、地域差による不合理を考慮すれば化学工業の盛んな国(ドイツを除く)の発表数が多いこと、会社の研究機関に所属するものの聴講者数が全聴講者の2/3以上と予想以上に多いことである。このことは、化学工業特に石油化学工業では酸化反応の手法が企業に相当程度寄与していることと関連して、化学工業会社の研究機関が現在直面している世界的に共通の問題点を解決するべく、多くの会社が努力していることを示すものと興味深い。

発表論文は上述したように11のSectionにのり分けられ、総計約80件であった。わが国から提出された論文は、長(The Liquid Phase Oxidation of Acrolein), 神谷(Autoxidation of Hydrocarbons Catalysed by Cobalt and Bromide ions), 北畠(The Kinetics of the Vapor-Phase Ammoxidation of Xylenes Over Vanadium Catalysts), 功刀, 松浦ら(Formation of Hydrogen Peroxide by the Vapor-Phase Oxidation of Propane), 堤ら(Autoxidation of Olefins accompanying a Novel Hydrogen Transfer in a Silent Discharge), 松浦(京大), 早石ら(京大, 3件), 山崎ら(北大1件)であり、この中後者の4件の発表は、筆者が聴講しなかったので不明である。

分類された11のSectionは以下の通りである。

- 1) Liquid Phase Oxidation
- 2) Base-Catalyzed and Heteroatom Compound Oxidation
- 3) Gas Phase Oxidation
- 4) Radical Initiation and Interactions
- 5) Inhibition
- 6) Homogeneous Catalysis
- 7) Heterogeneous Catalysis
- 8) Applied Oxidation and Synthetic Processes.
- 9) Ozone Chemistry
- 10) Photo and Singlet Oxidation
- 11) Biochemical Oxidation

全発表論文の題目は省略するが、各論文中には世界石油会議の石油化学部門にみられるような現在既に企業化されつつあるもの、あるいはパイロットプラントの建設段階にあるものなどはなく、むしろそれぞれの領域の基本的問題点を解決するための努力、あるいはある領域の諸事実をsystematizeしようとする試みが含まれ、この意味で興味深いものが多かった。したがって、基礎的問題の発表内容からその狙いが何辺にあるか、得られた事実をいかに発展させ応用していくかなどを判断することが重要であろう。このことは、大部分の発表論文が近くJ. of Physical Chemistryに掲載されるはずになっているから、これに基いて判断して頂くとし、本稿では1つの領域をsystematizeしようとする試案的なものおよび一般論文4部を選んでそのまま紹介する。

I. Nitric Acid Catalysis in the Air Oxidation of Aromatic Hydrocarbons.

K.L. Olivier

芳香族炭化水素の液相酸化反応で、*p*-キシレンから1段でテレフタル酸を製造する方法にはMid-Centuryの方法、企業化段階には到っていないが臭素化合物を添加する代りにM.E.K.を添加するOlien-Mathiesonの方法などが知られている。本報告は、M.C.あるいはO.M.の方法と同様*p*-キシレンからテレフタル酸を1段で製造する添加剤に関するものである。M.C.法に比べて経済性が優るかどうかは判断できないが、硝酸がM.E.K.と類似の働きをすることに興味がある。

M.C.法と比べての本反応の特徴は、臭素化合物の代りに硝酸を加えること、圧力が低いこと、5wt%程度の水の存在が好ましいことである。硝酸が添加剤として有効であることはUSP 2,839,575に示されているが、水の重要性を付与して演者らは特許(USP 3,227,752)を提出している。

本報告の狙いは反応促進剤として硝酸を用いることにある。一般にアルキル芳香族の自動酸化は次式にしたがって進行する。

ここで重金属が存在すると式[5],[6]が導入され、フリーラジカル生成速度が増大する。

式[5],[6]のサイクルにはCoII→CoIIIを促進させるものを添加すればよい。従来明らかにされているこの種の促進剤は、オゾン、アセトアルデヒド、M.E.K.などである。

反応の概要:

CoおよびMnの当量濃度がよくPb,Vは不活性、金属イオン濃度は0.02M程度。硝酸濃度は5wt%が適当であり濃度が高いと反応は促進されるが選択率が低下する。酸素濃度は、低い場合未反応*p*-キシレンおよび*p*-メチルベンツアルデヒドが副生し、高いと*p*-トリル酸が減少しテレフタル酸が増大する。しかし*p*-トリル酸とテレフタル酸が高濃度酸素の反応条件下で一部分解するため収率はほぼ一定である。水は5wt%程度存在するのが最も好ましく、反応温度は200~210°Cでテレフタル酸の最高収率を示す。一方、酢酸の消費は175~220°Cまではほとんど変わらない。

助触媒としての硝酸の働きは次のことが考えられる。

イ) 硝酸分子が次式の如くラジカル的に分解してフリーラジカルが生成し、開始剤として働く。

ロ) $\text{Co(II)} \longrightarrow \text{Co(III)}$ への酸化の触媒として働き式〔5〕、〔6〕のサイクルを促進する。

o-キシレン以外の炭化水素の酸化結果を表3に纏めた

表 3

炭化水素類	温度 (°C)	生成物 (モル%収率)
<i>m</i> -キシレン	200	イソフタル酸 (61) <i>m</i> -トルイル酸 (19)
<i>o</i> -キシレン	200	無水フタル酸 (37) <i>o</i> -トルイル酸 (8)
プソイドキュメン	200	トリメリット酸 (23) メチルフタル酸 (39) ジメチル安息香酸 (14) 安息香酸 (47)
トルエン	200	テレフタル酸 (48) <i>p</i> -トルイル酸 (14)
<i>p</i> -サイメン	200	2,6-ナフタリル酸 (20)
2,6-ジメチルナフタレン	175	6-メチル-2-ナフトエ酸 (10)
アントラセン	90	アントラキノン (99)

注) 反応条件、酢酸 400g, 炭化水素 1 モル, 硝酸 1/3 モル $\text{Co(OAc)}_2 + \text{Mn(OAc)}_2$ の水和物各 1wt%

II. Hydroperoxide Oxidations Catalyzed by Metals 1 The Epoxidation of Olefins

M.N. Sheng.

オレフィンと有機ヒドロペルオキシド (以下 ROOH と略記) をある金属触媒下で反応させると、好収率でエポキシ環が生成することは、J. Kollar, N. Indictor らによってすでに報告されている。Sheng らはこの反応で、触媒、溶媒、温度、オレフィンの構造、ROOH の構造がこの反応にどのような影響をおよぼすかということ、併せて反応機構を提案したのが本報告である。反応は式〔1〕である。

1. 触媒 各種の触媒とエポキシドの収率との関係

表 4

触	媒	時間 (hr)	エポキシド収率 (%)
なし		15.5	29
Molybdenum dioxide		1.5	88
Na Silico-12-molybdate } Na Molybdate }		3/4	85
Molybdenum oxyacetylacetonate		3/4	86
Molybdenum hexacarbonyl		3/4	81

を検討し、Mo が最も適当である。特にエポキシド収率が高い触媒に対する結果を表4に示す。

2. 温度 90°C 以下では反応速度は遅いが、高温になると急激に増大し最適条件がある。

表 5 ROOH の転化率とエポキシドの収率におよぼす温度の効果

Na-Molybdate	Na-Silicomolybdate	温度 (°C)	時間 (hr)	転比率 (%)	エポキシド収率 (%)
0 1	—	100	30	92	92
0 1	—	130	8	100	74
0 01	0.04	100	2	96	98
0 01	0.04	110	3/4	94	98
0 01	0.04	128	1/4	95	75

3. 溶媒効果 ROOH の転化率、エポキシド収率に関しては、無極性溶媒は極性溶媒に優る。アセトンは特に好ましくない。

表 6

溶 媒	転化率 (%)	エポキシド収率 (%)
ベンゼン	75	92
メチルシクロヘキサン	72	84
エタノール	40	37
<i>t</i> -ブタノール	16	58

4. オレフィンの構造 2 重結合の炭素にアルキル置換基が多くついたものほど反応は速い。

表 7

オ レ フ ィ ン	%ヒドロペルオキシドの転化率
2-メチルペンテン-2	52
シクロヘキセン	30
オクテン-2	23

なお、エポキシド収率は ROOH 転化率基準で定量的である。

5. ROOH の構造 たとえばキュメンヒドロペルオキシドで、*p*-位にニトロ基のような電子吸引性の基があると反応速度が増大する。

表 8

ROOH	オレフィン	時間 (min)	H P 転比率 (%)
<i>p</i> -ニトロキュメン	オクテン-2	15 (30)	83 (92)
キュメン	"	15 (30)	60 (84)
<i>t</i> -ブチル	"	15 (30)	54 (78)

6. その他 酸素は触媒寿命を低下させるが速度に影響をおよぼさない。一酸化炭素は、反応速度を低下させる。エポキシ環の生成反応は立体特異性である。反応速度式は、 $\text{Rate} = k [\text{t-BuHPO}] [\text{Olefin}] [\text{Mo(CO)}_6]$

7. 機構の推定

イ) 本エポキシ化反応はイオン反応であるかラジカル反応であるか——酸素の存在下でも速度に影響をおよぼさない、立体特異性である。ラジカル反応であれば、ペルオキシドをラジカルにかえる効果のある Co, Mn, Fe などの錯体が触媒になりえない。以上からイオン反応であろうと推定。

ロ) エポキシ化のイオン機構には親核的なものと親電子的なものがある。電子供給基をもつ ROOH によって反応が加速されるから、本反応の中間体は親電子的特性をもつはずである。

ハ) 動力学的結果

以上から次式の機構を推定している。

なお、活性錯体とオレフィンとの反応の遷移状態を次のように考えている。

III. The Role of Heteroatoms in Oxidation

C. Walling

有機化合物を自動酸化すれば如何なる反応が起るかについての研究は、炭化水素の自動酸化の研究におうところが多い。本報告は、炭化水素中に異節原子（以下Mと略記）が存在すれば炭化水素自身の反応に比べてどのように反応が変わってくるかを、実験事実に基いて、主として電子論的な見方と反応のエネルギー的な面から説明しようとしたものである。

1. 隣接した C-H 結合に及ぼすMの効果 一般に炭化水素の自動酸化で、その生長過程は式[1],[2]で示され、この中式[1]は酸化位置の決定と全速度に影響をおよぼすことから重要である。

ここでMが挿入されると、イ) 生成ラジカル共鳴安

定化、ロ) 遷移状態での極性を変える（支配的）ことが考えられ、隣接した C-H 結合の反応性が変ると予想される。具体的にはアルデヒド、エーテルなどの酸化ではたとえば過酸、ペルオキシド生成反応の場合M上の不対電子対の電子が寄与する位置で反応が起る。一方逆に、異節陰性原子はMの電子を利用しないように作用するので長鎖アルキルエステルの自動酸化位置はエステル基から離れた位置で起る。

2. M-H 結合への反応 C-H 結合で反応するか、炭素以外の原子と水素との結合点で反応するかは結合エネルギーが目安となる。D (ROO-H) は約 90 kcal/mol であるから、反応するためには水素との結合力が 90 以下でなければならない。表9に結合解離エネルギーを示す。

表9 結合解離エネルギー (kcal/mol)

CH ₃ CH ₂ -H 98	CH ₃ NH-H (102)	CH ₃ C-H 102
CH ₃ SiH ₂ -H 83	CH ₃ PH-H (85)	CH ₃ S-H 88

表9の1行目でD(N-H), D(O-H) はD(C-H) よりも大である。したがってアミノ、アルコール基への酸素による直接酸化が起りにくく、Mの隣の炭素にペルオキシラジカル（以下 ROO・と略記）が反応する。一方、芳香族アミン、フェノールなどは生成したラジカルが芳香核上の奇数電子が非局在化され安定化するため結合力が少となり、この結果容易に ROO・ と反応する。このことは、芳香族アミンやフェノール類は炭化水素の自動酸化の強力な禁止剤であることと一致する。表9の2行目の M-H 結合の結合エネルギーは少さい。したがって ROO・ と反応し易いはずである。例をあげると RSH は自動酸化によって容易に RS・ になる (ArO・ と同様酸素と反応しにくくジサルファイドになる)。オレフィン存在下では次式の如く連鎖反応が起る。ケイ素、スズなど

も自動酸化が起り、低級アルキルホスフィンなどは空气中ですぐ燃える。

3. 原子価殻の拡張 非占有 α-軌道をもつ元素の場合は原子価殻の拡張をする。たとえば

カッコ内のリン上にある電子は9個である。サルファイドの自動酸化は、スルホキンドへの酸化と α 位の水素への反応の両者が起り複雑である。

4. 電子不足の分子 炭素-ホウ素結合をもつ bor-oxine 類やホウ素のトリアルキル誘導体は酸素と容易に反応する。初期生成物は BOOR 結合をもつペルオキシ誘導体であるが、さらに反応してボレイトのエステルとなる。興味ある反応に酸素の存在下トリアルキルホウ素とビニル化合物で、ビニル重合が起る。このラジカル連鎖過程を Davies は次のように説明している。

式[10]はリンの場合と似ているが、 R_3B はホウ素のまわりの電子が6個の電子不足状態であるから原子価殻拡張の必要はない。

IV. The Reactions of Free Radicals with Oxygen in the Gas-phase

J.H. Knox

有機フリーラジカルと酸素との反応は、

イ) 有機化合物の光酸化

ロ) ジアルキルペルオキシドのように熱分解をうける化合物の酸化。

ハ) 100~200°C におけるアルカン、アルケン類の initiated oxidation

ニ) 低温 (200~400°C) 下および高温 (400°C 以上)

下での有機化合物の自触媒燃焼

ホ) 冷炎、爆発限界の現象

ヘ) 水素や単純な無機化合物の燃焼 (500°C) におよぼす添加物の効果。

ト) 炭化水素の酸化熱分解 (500~700°C)

チ) 炎中の反応

などのように広い領域にわたっている。しかも有機化学者、物理化学者、化学工学者などの研究者が異なる実験技術を用いて研究しているため、特定領域の研究者は他の領域で行なわれている仕事を無視しがちとなる。したがって関連ある領域でありながら提案される機構が一致しないことが時として見受けられる。しかも本反応の機構を確立することは、気相反応の動力学の面からみて重要な課題である。そこで、演者はこの反応を systematize

しあわせて、複雑な酸化反応の機構を単純化して考え易くするために、反応の主要中間体分子やラジカルおよびこれらの相互交換反応を示す3種のフローダイアグラムを提案した。

1. アゾールアルカン類の室温光酸化 (図 1)

図 1 25°C における光酸化機構

この反応はラジカル間の反応が主体の非連鎖過程で起る。

注) □ 反応中間体, 出発物質, 最終生成物 (T), 分岐中間体 (B)
 → 1つの中間体分子またはラジカルを消費する素反応
 ⇌ 2つの中間体分子またはラジカルを消費する反応
 -②- 1つの中間体が2つの中間体分子またはラジカルを生成する反応

photo. 光分解

OX. 酸素との反応

abs. 水素引抜き反応

Pyr. 熱分解

Wall. 器壁上の反応

機構(1)は酸化の分野では最も確立されているものの1つである。温度が上るにしたがって、 $\text{RO}\cdot$ や $\text{ROO}\cdot$ の主反応が異なってくる。300°C付近では $\text{ROO}\cdot$ の熱分解が主となり、恐らくアルキルラジカルと酸素とが直接反応してオレフィンが生成する。

2. 低温域におけるパラフィン酸化の初期段階 図2に示すように、より複雑となり太線は主要連鎖成長過程を示す。

図 2 単純なアルカンの“低温”燃焼——初期段階

ラジカル相互間の反応が関与しないごく初期においても複雑であり、多くの競争反応のうちどれが最も重要であるかについての議論が多い。たとえば、 $\text{R}\cdot$ が直接酸素と反応してオレフィンと $\text{HO}_2\cdot$ になるのか、 $\text{ROO}\cdot$ を経て反応するのかなどである。

3. 600°C におけるパラフィンの燃焼 温度がほぼ600°Cに上るとアルキルラジカルは酸素と反応するより

熱分解が優先する(ここではすべての $R\cdot$ は Et あるいは Me と適当なオレフィンに熱分解すると仮定)。ここで $R\cdot + O_2 = RO_2\cdot$ なる反応で平衡は逆向きであるから $HO_2\cdot$ 以外のペルオキシラジカルは重要でない。 $HO_2\cdot$

図3 600°C でのアルカンの低燃焼 (Sampson により提案) による引き抜きは連鎖が分れるが一方 H_2O_2 と別のラ

ジカルとの反応あるいは器壁上での反応は連鎖停止過程である。両反応のバランスがとれたところで定常反応速度がきまる。機構(3)は相当簡略化しており、アルキルラジカルの酸化と熱分解の相対速度に関しては若干問題がある。

以上紙面の都合で4件の紹介にとどまったが、その他自動酸化の絶対速度定数を求める報告、自動酸化の禁止の問題、ケイジ反応、液相酸化反応の触媒活性に影響をおよぼす因子、エチレンからエチレンオキサイド製造を例にとって、不均一系気相酸化反応の問題点と今後解決しなければならない問題など興味ある報告が多かった。これらは近々発表されるはずの J. of physical Chemistry の誌上で一読されたい。(昭和43年5月16日受理)

——書 評——

高分子の合成(II)

—“化学”増刊33—

鶴田禎二・結城平明・大津隆行 共編
発行 化学同人

423 ページ, ¥ 1,500

本書は“高分子の合成”—化学増刊7号(1961年)の続刊とされているが、“新しい高分子合成化学”—化学増刊13号と併わせて眺めると学問発展の経緯を追う場合に大変に参考になる。

最近の高分子化学の眼まぐるしい発展の中で、とかく本書のような企画は“最近の進歩”だけの紹介に陥入り易いが、本書では新たに高分子化学を手掛ける人達を無理なく問題点にひきずり込むような編集者・執筆者の配慮が随所に見られる。惜しむらくは世の流れに従って価格が前記二号の倍近くなったことだ。しかし、この様に誰にでも読めるように巧みに構成された総説集がたとえペーパー・バックであるにせよ \$ 4.00 で買えるとは非常な恩恵である。多少でも高分子化学の研究に関与する方々のご一読をお薦めする。

本書は大別して三つの部分からなっている。最初の“総論”は全体の導入部で、高分子を専門としない人にも興味深く気楽に読めるように書かれてある。ここでは高分子合成の最近の問題、高分子の構造と物性、高分子合成の基礎理論の三つが論じられている。構造と物性は広範囲な話題を鮮やかな要領でまとめ上げ、導入部でありながら多くの再発見の喜びを与えてくれる。合成の基礎理論ではビニル重合の理論の最近の話題を紹介してくれている。また、モノマーの反応性と分子軌道法によ

る計算結果との対応も興味深くまとめられ収穫が多い。

第2部は各論となっていて個々の問題について最近の進歩を中心に紹介されている。項目を列举するとラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合、遷移金属触媒による重合、ヘテロ多重結合モノマーおよび α, α -付加型モノマーの重合、開環重合、重付加、重縮合、付加縮合、特殊な形成の高分子合成、高分子の化学反応。何れも斯界の第一線の研究者の執筆によって論じられている。このような分類にしたがった関係上多少内容の重複が見られるがポリマーと光学活性の問題は扱われていない。

第3部は“トピックス”で近年はやりの耐熱性高分子を扱った熱と高分子、放射線重合、電解重合、分子生物との境界領域の4つが取り上げられている。最近の問題は今後とも重要な高分子関連分野であるが問題の提起というよりは現在までにわかっていることの紹介が中心で、改めて自然の奥義の巧みさを学び、今日の人工高分子化学との距離を自啓の礎にという編集者の意図がうかがえる。

高分子の世界では将に“合成”と“物性”という言葉が“化学”と“物理”という代りに用いられている。本書のように高分子の“合成”とありながら、高分子生成の反応機構とかモノマーの特性と高分子生成反応とかにかなりの論議がなされるのであれば“高分子の化学”と標題されるべきで、化学の中の一手段である合成が今日の高分子化学を代表しているとは思わない。高分子化合物を造る場合にはその生成機構をより正しく理解しようという学問的な目的もあれば、社会的に有用な性能を備えた材料を開発するところに目的がある。その意味で高分子の化学的構成と性質(物性ではない)に関する知識についてももう少し紙面が欲しかったように思う。

(小沢周二)