

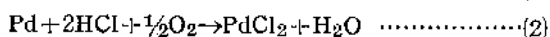
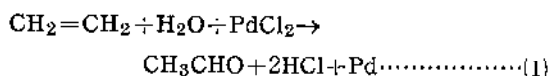
2.1 石油化学における新しい合成法

1. アセチレンかエチレンか

アセチレンを原料として長い間にわたって合成されていたアセトアルデヒドは、最近ドイツの Smidt 法の出現によつてエチレンにおき代えられんとしている。

すなわち、塩化パラジウムの酸性溶液中にエチレンと空気または酸素とを 50~60°C の温度で導入するとアセトアルデヒドが合成できる。

反応式はつぎのようである。



式 (1) によつて金属パラジウムを析出し、触媒としての活性がなくなる結果、式 (2) によつて再び塩化パラジウムに変化せしめることがこの方法のキー・ポイントである。

この反応へ連続的に行わせるため塩化銅を共存せしめられている。

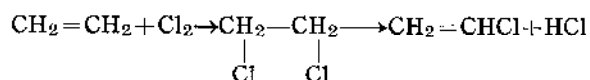
この方法は近くわが国でも具体化される段階にある。

さらにアセチレン—青酸の反応によつて合成されていたアクリロニトリルは米国の Sohio 法の出現によつてプロピレン—アンモニア—空気からも 1 段で合成されるようになった。この 1 段法に対し 2 段法、すなわち、プロピレンをまず酸化してアクロレインとなし、これにアンモニアを作用せしめてアクリロニトリルとする 2 段法—Distillers 法がある。この両者何れが有利かは本格的な工業化の上において決定されるであろう。

筆者の研究室ではエチレンと青酸アンモニウムを作用せしめてプロピオニトリルとなし、これを脱水素してアクリロニトリルを合成する方法の具体化を急いでいる。

つぎに塩化ビニルは稀薄エチレン（8%またはそれ以上のエチレン含有量）を用いて有利に製造でき、わが国でも具体化が近く実現する。

反応式はつぎのようである。



このときに副生する塩化水素をいかに利用するかが、大きな問題となる。

このようなアセチレンかエチレンかの現状に対処するためにはこの原料の廉価な生産をどのようにしたらよいであろうか。

アセチレンは従来カーバイド工業によつて独占され、一方エチレンはわが国では米国の Stone & Webster 方

式 (SW) によつてナフサ分解によつて製造されており、このときには可成りの量のプロピレンを副生する。

ここに新しい方法として石油アセチレンが登場した。

この石油アセチレン法はこれを 2 つに大別することができる。

その 1 つはメタンを原料とするもの、他の 1 つはナフサを原料とするものである。

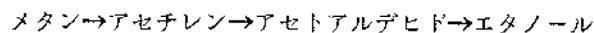
メタンを酸素で部分燃焼せしめて アセチレン—CO—H₂ の混合ガスを製造する方法はすでに可成りの規模で工業的に実施されつつあるが、これにはドイツの BASF、ベルギーの SBA、イタリアの Montecatini、米国の UCC の方法などがある。

この方法の特徴はアセチレンのみを生成し、エチレンの生成が極めて少いことであるが、欠点として CO—H₂ の生成が極めて多いことである。すなわちメタンの炭素の約 30 wt% がアセチレンとなり、残りの 70 wt% が CO—CO₂ となる。従つてこの副生 CO—H₂ をいかに利用するか、またその評価をどのようにするかによつてアセチレンのコストが決定される。

よつてこの欠点をなくするため酸素消費量を極力減少せしめる努力が要望されている。因みに 1 t のアセチレンを製産するのに約 4.6 t の酸素を必要とするのである。

メタンはわが国では 1 m³ 当り 6 円といわれているが米国では 2~3 円、イタリアでは 4.8 円、近く 2.4 円のものも採取可能となりつつある。わが国では天然ガス以外に製鉄工場から出る COG 中からもメタンが抽出される段階にあり、もしメタンが廉価に入手できるようになれば、メタン→アセチレン→エチレンの線が打ち出されるであろう。

現にイタリアでは



↓
ブタジエン

のようにして合成ゴム用ブタジエンを大規模に製産しており、今後メタンを一元的な原料として大きな石油化学工業が計画されているようである。ただこれを実現するためにはアセチレン 1 t 当りの酸素消費量を極力節減することが必須の条件となる。

つぎにナフサ法について述べてみよう。

これは 2 つに小別することができる。その 1 つは適当な燃料、たとえばメタン、プロパン、水素の多い COG ガスなどを酸素を用いて完全に近く燃焼せしめ、そのときの高熱を利用してナフサをアセチレンとエチレンとの混合物に分解するもので、1 名火炎分解法といわれてい

る。これにはドイツの Hoechst, イタリアの Montecatini, ベルギーの SBA, 米国の Eastman, Phillips 法などがある。他の1つはナフサを酸素をもつて部分燃焼せしめる方法で筆者の TVC 法 (Tsumumi Vacuum Cracking) がこれに相当する。

さてナフサ法の欠点としてエチレンを副生することで、その含有量は8~10%程度である。

さてこの両者をいかに合成方面に利用するかが大きな問題である。

アセチレンをまず濃縮することは従来よく行われているのであるが、後に残った稀薄エチレンをいかに利用するかが問題である。アセチレンとエチレンの濃縮に対しては可成りの費用を要することはここに述べるまでもない。

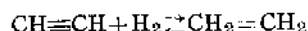
よつてこの稀薄エチレンを二塩素化して二塩化エタンとなし、これを脱塩化水素して、このときに生成する塩化水素を上述の濃縮アセチレンに附加して塩化ビニルとすることが具体的に進められている。

つぎに稀薄アセチレンとエチレンとを塩素化して二塩化エタンと四塩化エタンとなし、これから塩化ビニルとトリクレンをつくることも可能である。

筆者はナフサ分解によつて得られたアセチレン-エチレンを含むガスを白金触媒上に通し、アセチレンを選択的に水素添加してエチレンとなし、ナフサから約47%のエチレンを得る方法を提案している。

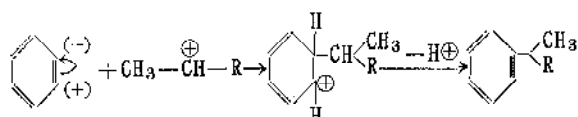
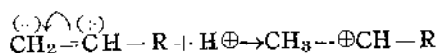
要するにメタンからアセチレン、ナフサからエチレンという考え方が妥当であるとも考えられる。

しかしてアセチレンとエチレンとの合成原料としての評価は近い将来1対1とすべきものと考えられ、つぎのような反応を適当な方法によつて自由に互に変えられるような体制をとる必要があることが痛感される。



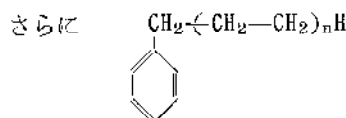
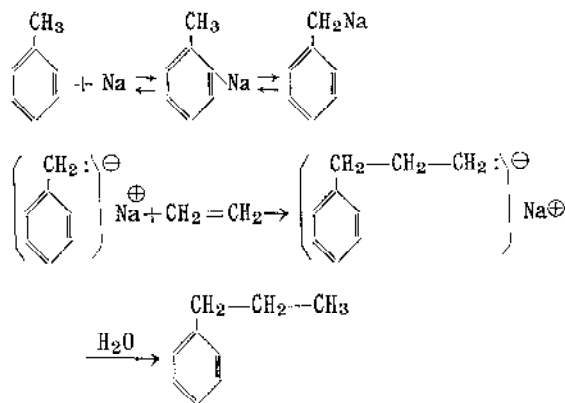
2. 芳香族炭化水素の新しい反応

ベンゼン核をもっている芳香族化合物は酸触媒の存在の下にオレフィンと反応してアルキルベンゼンとする。そのときの反応型式はつぎのようである。



このようなカチオンの反応の代りにアニオンのまたは遊離基的反応が登場した。

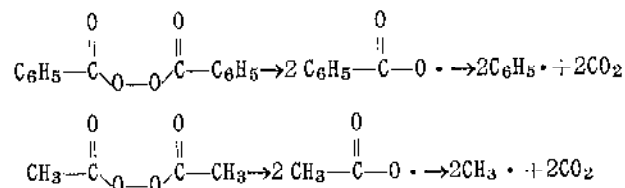
まずアニオンの反応について述べると、トルエンとエチレンとは金属ナトリウム、カリウムの存在の下に側鎖がアルモル化される。



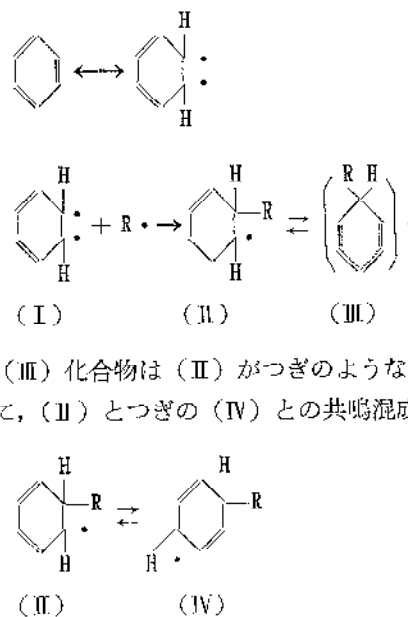
型の n を種々に異にするものが得られる。

ところで、芳香族炭化水素中で過酸化ベンゾイル (BPO)、ジアセチルパーオキシド (APO) などのパーオキシドを分解するとフェニル化とメチル化が行われる。

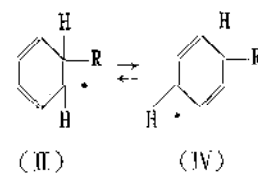
すなわち、BPO, APO はつぎのように分解して、それぞれフェニル基とメチル基とを生成する。



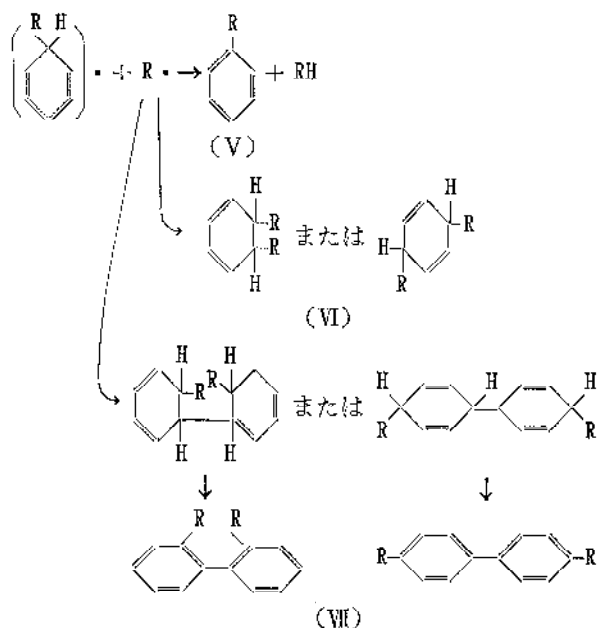
さてこのように生成したフェニル基とメチル基とはベンゼン核とつぎのように反応する。



(III) 化合物は (II) がつぎのような共鳴型をとるために、(II) とつぎの (IV) との共鳴混成体を意味する。



さて (II) または (III) に $\text{R}\cdot$ が作用するとつぎの3つのものが生成する。



すなわち、(V)のようなモノ置換ベンゼンの生成、(VI)のような2のRが芳香核に附加されたもの、さらに(VII)のような二量体の生成である。

ベンゼンのときには上述のようであるが、 C_6H_5-X において、これにアルキル基またはアリル基を導入したときのオルト、メタおよびパラ異性体の生成割合はどうであろうか。

一般に酸の存在の下に C_6H_5-X の置換反応をおこなうときには、たとえば硝酸を用いてニトロ化するときには、Xがメチル基、エチル基などのアルキル基、OH、 OCH_3 、 NH_2 のような電気陰性度の小さい正性のものでは、主としてオルトとメタの位置に配向され、これに対し NO_2 、 CN のように電気陰性度が大きいときには主としてメタ化合物が得られることが知られている。またXがCl、Br、Iのようなハロゲンのときにはオルトとパラの配向性を示す。

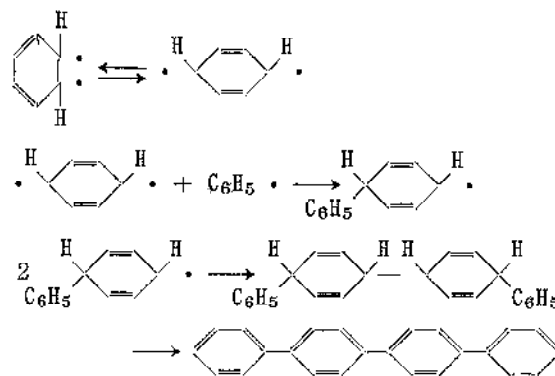
これに対し前記のような遊離基的附加反応のときにはオルトが最も多く生成し、一方的の生成量はイオンのときとは全く逆になる。すなわちXが NO_2 、 CN のときにはメタ異性体の生成は極めて少い。これに対しXがアルキル基、OH、 OCH_3 、 NH_2 、ハロゲンのときには多くのメタ異性体が生成する。このことはカチオンのときと遊離基的のときとは全く逆な附加型式を示すものと思われる。

すなわちカチオンのときは親電子的(Electrophilic)反応となり、一方遊離基的のときには親核的(Nucleophilic)な反応を進めるものと思われる。

つぎにXがかさの大きいもの、たとえば CCl_3 、 CF_3 、 $t-C_4H_9$ 、 $i-C_3H_7$ のようなときにはオルトの生成が極めて少い。これは、そのかさの大きいための立体障害によるものと思われる。

さらに(VII)に相当する二量体またはこれに類似する反応について述べてみよう。

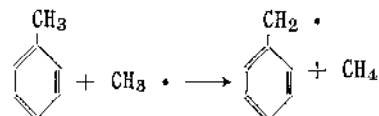
ベンゼン中でBPOを分解すると



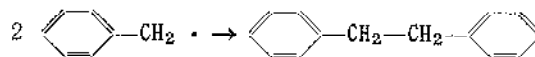
すなわち、4つのフェニルが結合したQuarter-phenyが生成する。

以上は芳香核に遊離基が附加するときについて述べたのであるが、アルキルベンゼンのアルキル基の水素が引き抜かれるときもある。すなわち、芳香核への附加反応と同時にアルキル基の脱水素反応がおこる。

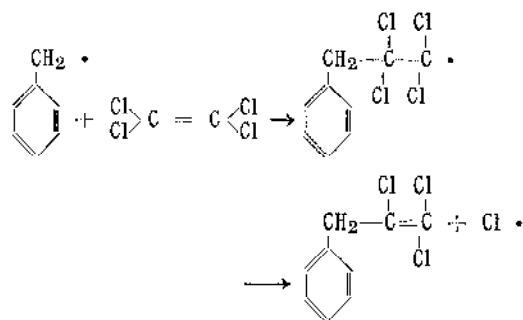
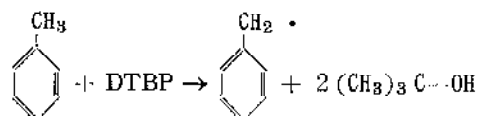
たとえばトルエンとメチル基との反応では前記の附加反応と同時にベンジル基が生成する。



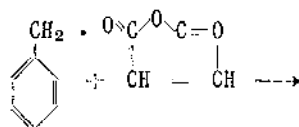
ここに生成したベンジル基は二量体化してジベンジルとなる。

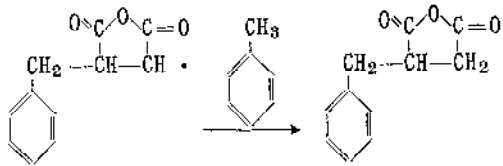


ところで、このときにオレフィンが共存すると附加反応がおこる。メチル基から水素をとるためにはDTBPがよく用いられる。



また二重結合をもっている無水マレイン酸を用いると

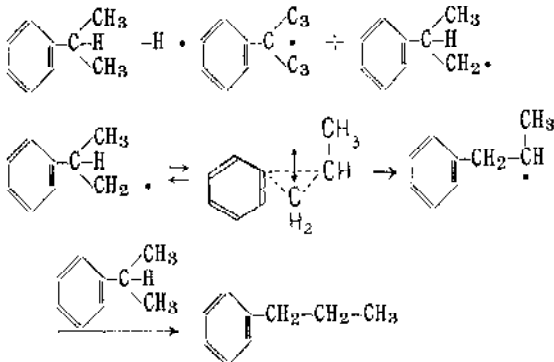




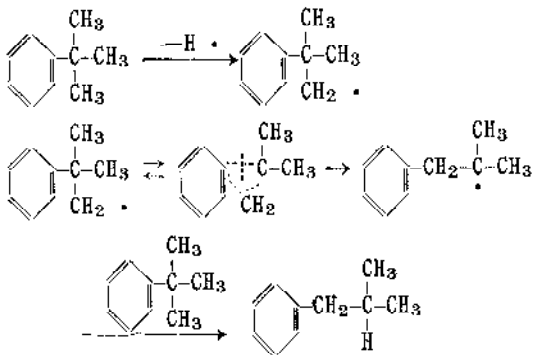
このような附加反応が現実的に進行したことはベンジル基が如実に生成したことを示すものであろう。

このようなアルキルベンゼンからの脱水素による遊離基の生成は、キューメン、第3級ブチルベンゼンの正プロピルベンゼン、第2級ブチルベンゼンへの異性化に応用された。

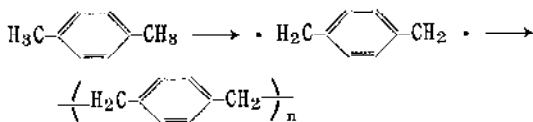
すなわち、臭化ベンジルの存在のものに 450°C、加圧下でキューメンを処理すると



一方第3級ブチルベンゼンはつぎのように第2級ブチルベンゼンに異質化される。



つぎにパラキシレンから生成した Diradical は重合して固体の重合物となる。



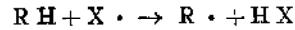
すなわち、パラキシレンを 500~600°C で高真空下で熱分解し、-50~70°C に冷却した正ヘキサンへ正ヘプタン中に捕集して、これを徐々に温めると上述の高分子が生成する。

3. ハロゲン原子の触媒反応

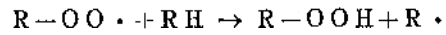
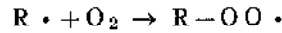
前記(2)においてキューメンと第3級ブチルベンゼンは臭化ベンジルの存在の下に正プロピルベンゼンと第2級ブチルベンゼンに異性化することを述べたが、これ

は臭化ベンジルから生成した Br・ によると思われる。

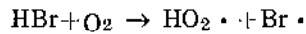
このようなハロゲン原子は化合物から水素を強く引き抜く作用をもっている。



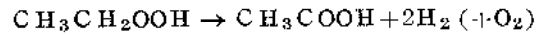
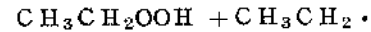
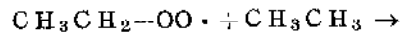
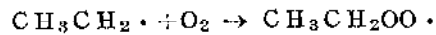
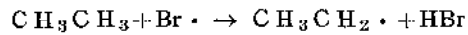
このようにして遊離基 R・ を生成すると、これに酸素が容易に附加される。



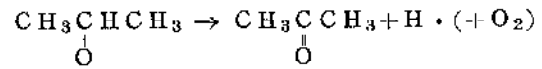
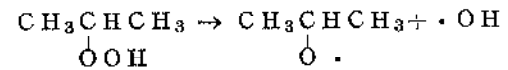
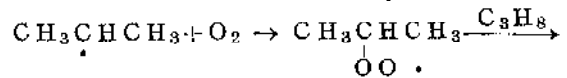
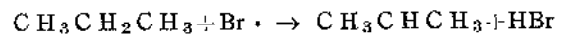
これによつて X・ は酸化促進剤として作用することになる。X・ の生成方式として用いられている1つの方法は



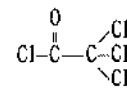
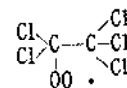
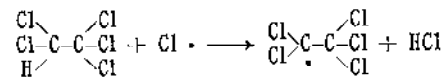
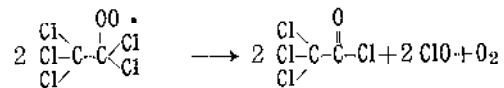
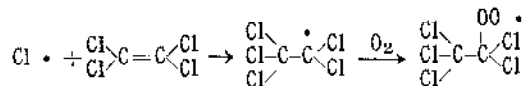
のようなもので、これによつてエタンは酢酸、プロパンはアセトンになる。



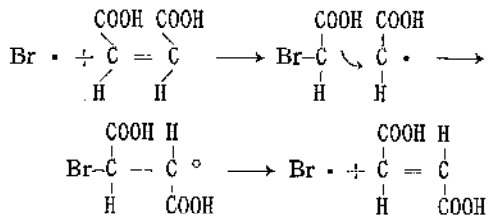
一方プロパンのときには



つぎに塩素原子の触媒作用によつてつぎのような化合物は酸塩化物となる。



さらに臭素原子によつてマレイン酸はフマル酸に異性化される。



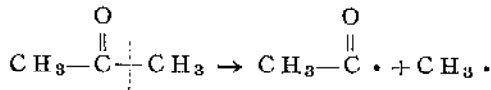
このようなハロゲン原子の触媒作用は筆者の提案になる "Catalystless Catalyst" に属するものであろう。

4. 新しい遊離基を生成せしめる方法

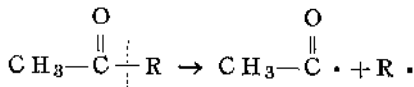
メチル基、フェニル基が APO, BPO の分解によつて生成することを前記 2 において示した。

しかし他の方法も色々と研究されている。

たとえばメチル基はアセトンの光化学的または熱的分解によつて生成する。

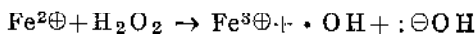


しかし不均衡ケトンのときには分子量の大きな基の方がとれ易い

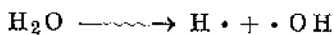


ところで、最近 $\cdot\text{NO}_2$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{NH}_2$, $\text{H} \cdot$ などを生成せしめる新しい方法が発表されている。たとえば $\cdot\text{NH}_2$ はヒドロキシルアミンにチタニウムまたはバナジウムの塩類を作用せしめることにより得られる。

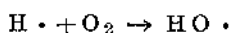
一方 $\cdot\text{OH}$ は従来 Fenten 試薬, すなわち, 第 1 鉄塩溶液に過酸化水素を作用せしめることにより得られていた。



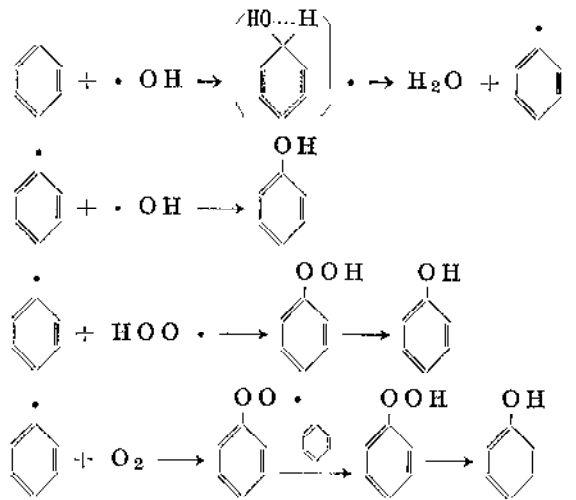
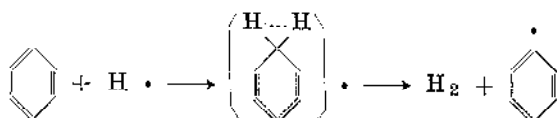
ところで最近になつて水に X 線, γ 線を照射することにより, さらに鉄イオンの存在の下に紫外線を照射することによつて生成することが判明した。



しかし, 生成した $\text{H} \cdot$ と $\cdot\text{OH}$ は直ちに再結合して水になり易く, 極めて不安定である, ところで酸素が存在すると, その再結合が妨げられ, $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot$ を生成する。

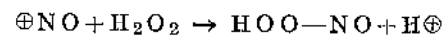
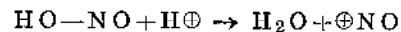


さてこのときベンゼンが存在するとフェノールを生成し, 酸素の存在はフェノールの収率をます。これはつぎのように説明されている。



これによつてベンゼンと水とからフェノールが合成される可能性が見出された。

つぎに亜硝酸に過酸化水素を作用させると, 過亜硝酸となる。

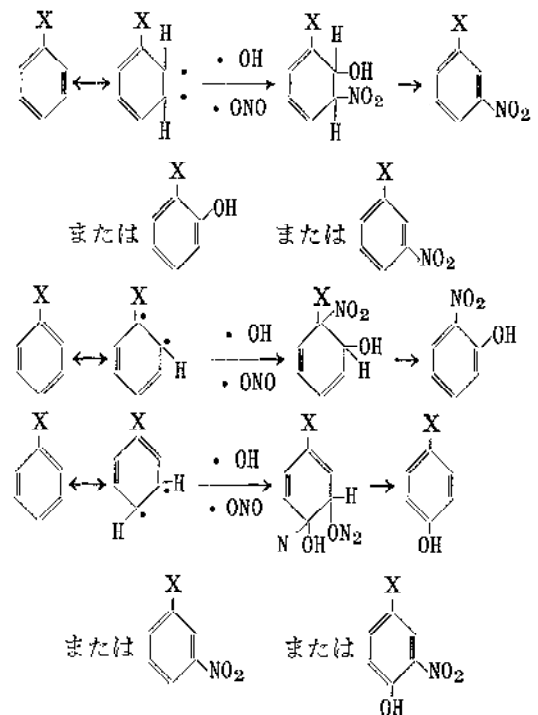


この過亜硝酸は分解して $\cdot\text{OH}$ と $\cdot\text{NO}_2$ となる。



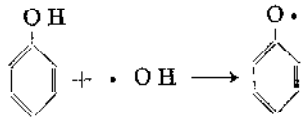
従つて芳香核に $\cdot\text{OH}$ と $\cdot\text{ONO}$ とを附加せしめることができる。

反応の一般式はつぎのようである。

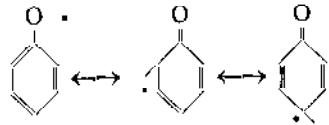


このように $\cdot\text{OH}$ または NO_2 または両者が芳香核に導入される。

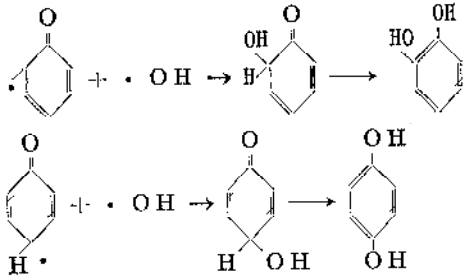
ところで $\cdot\text{OH}$ をフェノール類を作用させると OH の H がとれる。



ここに生成した遊離基はつぎのような共鳴を行う。

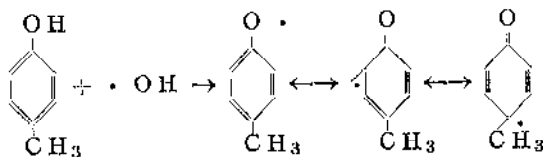


このような共鳴型の遊離基に、 $\cdot\text{OH}$ が作用すると

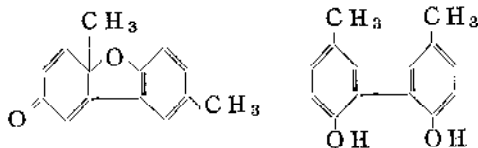


のようなものが生成される。

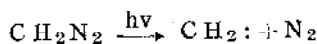
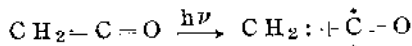
つぎに p-クレゾールに $\cdot\text{OH}$ を作用させると



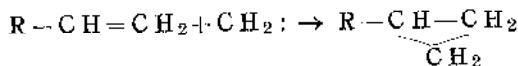
このような遊離基は互に結合してつぎのようなものを生成する。



新しい遊離基としてはカルベン (Carbene) があり、その利用が期待される。これの代表的なものはメチレン基 (CH_2) で、ケテン、またはジアゾメタンの光化学的分解により生成する。

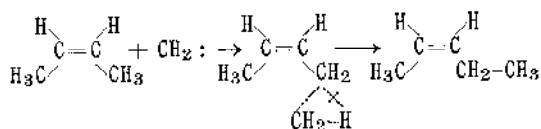


このメチレン基をオレフィンに作用させるとシクロプロパン環をもつた化合物が得られる。



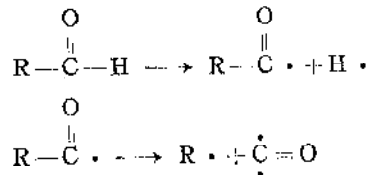
しかしメチレン基の反応はこれだけではない。

シスのブチレン-2 にメチレン基を作用させると、シスのペンテン-2 が得られる



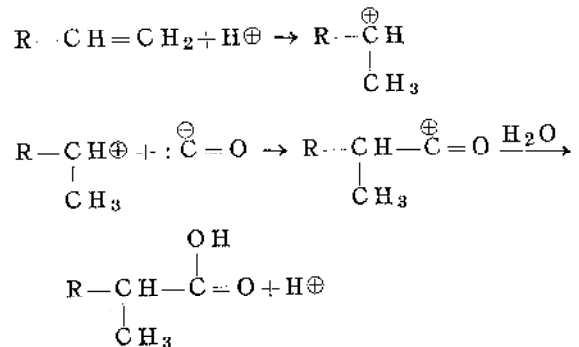
5. 一酸化炭素の活用

一酸化炭素の構造はつぎのようなアルデヒドの分解型式から $\dot{\text{C}}=\text{O}$ と考えることができる。

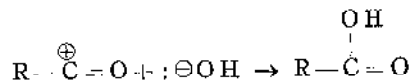
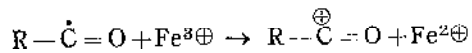
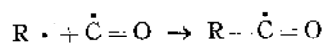
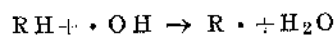
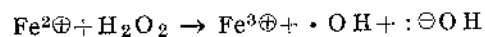


しかしこれは Diradical かまたは $:\ominus\text{C}=\text{O}$ として作用する。Diradical の形では他の遊離基と作用するわけで、また $:\ominus\text{C}=\text{O}$ は正イオンたとえばカルボニウム・イオンと作用することになる。

たとえばオレフィンに硫酸の存在の下に一酸化炭素と容易に反応するが、このときには一酸化炭素は $:\ominus\text{C}=\text{O}$ として作用するわけである。



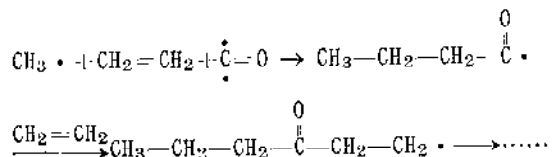
一方遊離基的附加反応の例を示すと、Fenton 試薬の存在の下に RH と一酸化炭素とは反応して RCOOH を生成する。



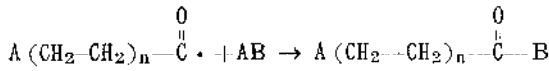
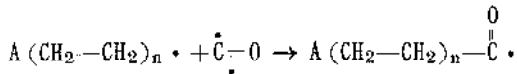
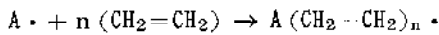
R としては必ずしもアルキルである必要はなく、動き易い水素をもっている RH であればよいわけである。

つぎに一酸化炭素はオレフィンと DTBP などの反応開始剤の存在の下につぎのように附加する。

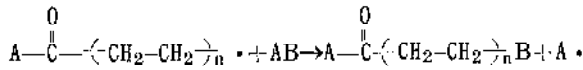
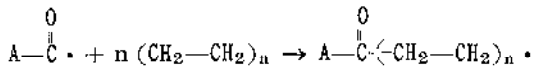
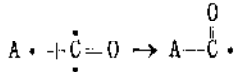
DTBP の分解によつて生成した CH_3 はつぎのようにエチレンに附加される。



つぎにエチレン—酸分炭素に加えて第3成分を組合せるとつぎの2つの Telomer を生成する。

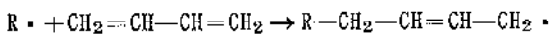


または

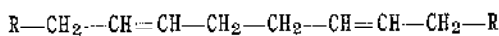
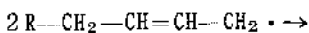
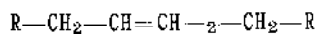


6. ブタジエンの新しい反応

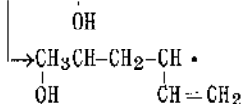
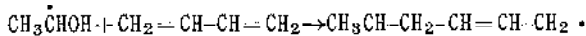
ブタジエンは遊離基 R· と附加される。



ここに生成した遊離基は R· と附加するか、または二量体化する。



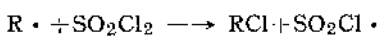
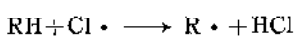
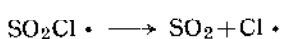
ところで、R· としてエタノールから水素が引き抜かれた $CH_3\dot{C}HOH$ とすれば



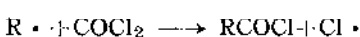
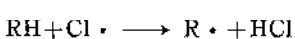
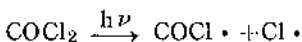
上式で生成した2つの遊離基はエタノールから水素をとつて不飽和のアルコールとなる。

7. 光化学反応と放射線の利用

ハロゲンが関与する光化学的反應については数多くの研究がなされており、たとえばホスゲン、塩化スルフィルの光化学的反應は興味深い、そして塩化スルフィルは炭化水素 RH から RCl を合成するのに用いられる。



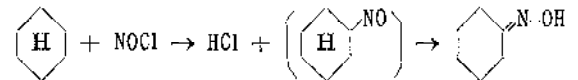
一方ホスゲンは



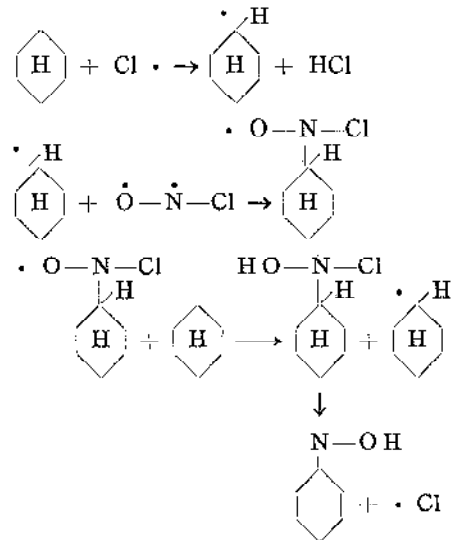
すなわちホスゲンは RH から RCOCl を合成する興

味ある試薬となる。

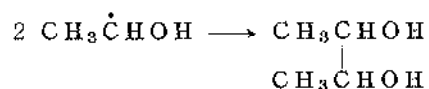
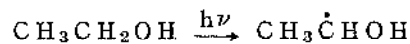
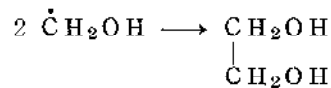
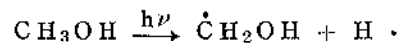
最近塩化ニトロシルを用いてシクロヘキサンから1段の方法でシクロヘキサノン・オキシムが合成されるようになった。



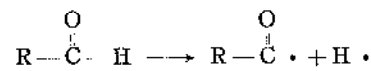
この方法は $\text{NO} + \text{Cl}_2$ を紫外線照射の下に作用せしめてもよい、反応はつぎのように進むと説明されている。



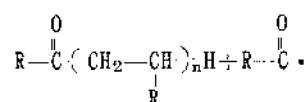
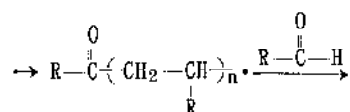
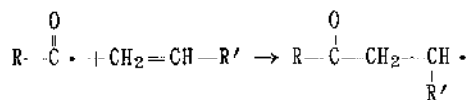
光化学反応はアルコールからのグリコールの製造に対しても有効である。



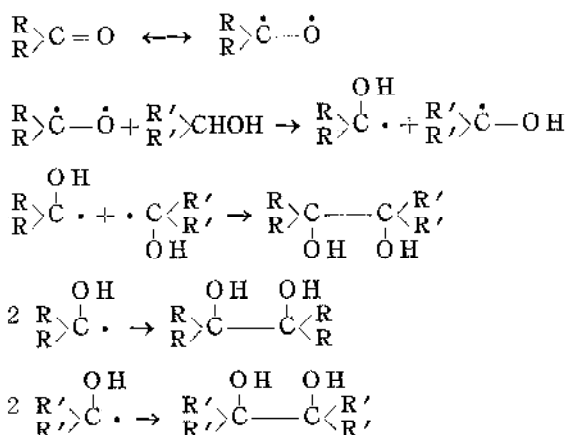
つぎにアルデヒドは紫外線照射によつて脱水素されてアシル基を生成する。



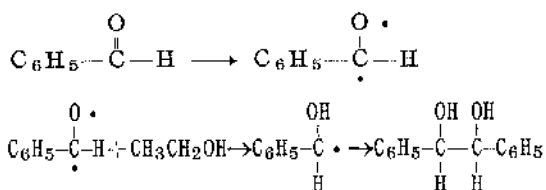
よつてこのときオレフィンが共存すると Telomer を生成する。



またケトンとアルコールとの光化学的反応はつぎのよ
うに進む。



ケトンの代わりにアルデヒドを用いても同様な反応がお
こる。



つぎに γ 線または加速電子の炭化水素に対する作用
は、つぎのように遊離基の生成を促進するとされてい
る。



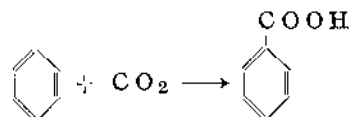
しかしてここに発生した水素原子は、さらにRHと作
用して R \cdot を生成する。



このようにして生成した R \cdot は炭酸ガスと反応して
カルボン酸を生成する。



例を示すと



アミン + CO₂ → アミノ酸

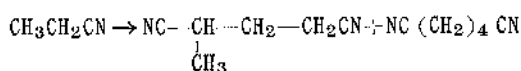
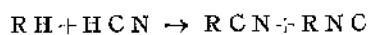
エチルアミン + CO₂ → β および α -アラニン

(7:3)

重曹の水溶液 + アセトアルデヒド $\xrightarrow{\text{X線}}$ ピバリン酸

シクロヘキサン + CO₂ → シクロヘキサンカルボン酸

エタノール + CO₂ → 乳酸



むすび

以上石油化学において今後工業的に発展する可能性の
ある新しい合成法について概説した。しかして合成反応
は次第にイオン反応から遊離基的の反応に移りあることは
否定できない。しかしてこの方面の進歩に寄与するもの
は筆者の提案する Catalystless Catalyst の活躍による
ものであろう。 γ 線、X線、加速電子もこの部類に属す
る。