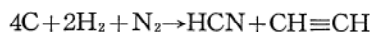
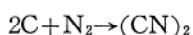
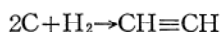


合成化学最近の動向

大阪大学工学部 堤 繁

最近 plasma jet を中心として炭素を原料とする合成法が活発に展開されていることは、有機化合物の主成分が炭素であることを考えると、今後の新しい合成法の方向を示すものであるまいか。

炭素の気化温度は 3800~4200°C といわれ、それ以上の温度に加熱することによって、炭素はいわゆる Hot carbon となり、これは水素、窒素とつぎのような反応を行なう。

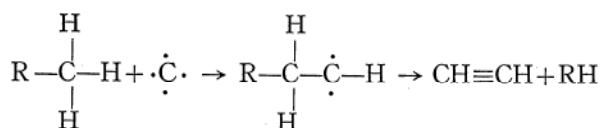
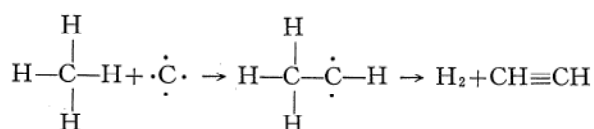


しかしながら、化学結合は低温度であることが好ましいわけで、高エネルギーの Hot carbon は深冷された有機化合物と容易に反応するわけである。たとえば、Hot carbon はベンゼンと反応してトルエンとシクロヘプタトリエンを与える。

一方エチレンとの反応によってアレンとメチルアセチレンとを生成する。

上記の反応は Hot carbon が π -bond 容易にそう入されることを示すものであろう。

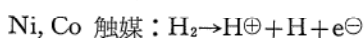
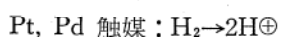
一方 Hot carbon はメタンのようなパラフィン系炭化水素に対しては C-H 結合へそう入される。



つぎに水素の反応について最近の進歩を述べてみる。

水素添加は長らく、Pt, Pd, Ni, Co, Cu などの触媒を用いることによってなされてきた。

そして水素の活性化形式はつぎのように大別される。



しかし、ベンゼンの水素添加のとき、Pt, Pd, Ni, Co を用いると、水素添加生成物は完全に水素添加されたシ

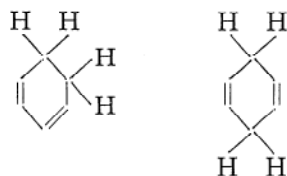
クロヘキサンであり、部分的に水素添加されたシクロヘキセン、シノロヘキサジェンは得られない。

これはベンゼンの6個の炭素が同時に触媒面上に吸着されて水素添加されるためとされている。これに対しては Balandin の Multiplet theory が適用されるのであろう。

それでは水素分子を適当な方法で活性化し、たとえば水素原子ができたとすれば、これは Hot carbon のときと同様に、ベンゼンに付加される可能性が考えられるであろう。

水素の解離は水素放電管にみられるような減圧式によるか、または高周波を用いる Electrodeless discharge (減圧)あるいは常圧の下に行う Silent electric discharge などの方式が考えられる。

上記のような方式によってつくられた水素原子はベンゼンと反応して

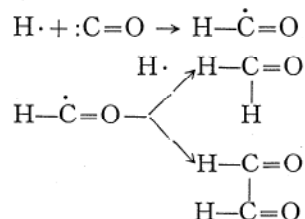


のような部分的に水素添加されたものを生成し、一方金属ナトリウムの蒸気と反応して NaH を生成するといわれている。

しかして触媒の存在下の場合とは違った生成物を与えることは、吸着の現象がないことによると考えられる。

最近ベンゼンの部分的水素添加が、高分子重合の重要成分として要望されていることを考えると、水素原子のよりよき製造方式の出現が切望される。

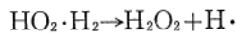
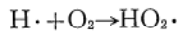
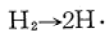
水素原子は一酸化炭素と反応して



ホルムアルデヒドとグリオキザルを与える。

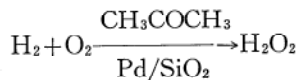
つぎに水素と酸素との反応による過酸化水素の工業的製造法が検討され初めた。

水素と酸素との熱的反応によって過酸化水素が生成することは古くから知られていた。



しかしながら、爆発性の混合気である点で実用化はなかなか難しく、ただ減圧法の採用がやや上記の危険性を緩和したようである。

ところで



のような方法が英国の I. C. I 社から特許として提出され、今後このような方法の具体化の色濃くなってきたように思われる。

一方電解方面でも、この方面への検討がなされている。

水の電解を100ボルト以上、200ボルトから1000ボルトまたはそれ以上で行うと、電極の周囲で Discharge が認められる。これは一方の電極の表面積を他のそれに比べて極度に小さくしたときに認められ、これによって電流密度が大となり、発生した、酸素または水素による水の薄膜を伴った気泡と電極との間に放電がおこるとされている。

そしてこの方式は Contact discharge electrolytic process と呼ばれている。

この場合反応生成物として過酸化水素が検出されている。これは発生水素または酸素は Discharge によって活性化され水素原子または酸素原子となるためであろう。

過酸化水素がもし安く工業的に製産されるようになれば、酸化方面に大きな革命をもたらすことは必須であろう。

たとえば接着剤の主原料として貴重な Epoxide の製造に必要な過酢酸は硫酸の存在下で酢酸と過酸化水素との反応によって容易につくられるし、またエチレン・グリコールなども、エチレンとの反応によって直接合成が可能である。さらに重合促進剤として用いられている R—OOH, R—OO—R 型の過酸化物の製造も著しく簡略化されるであろう。

このように考えてくると、電解槽そのものを反応槽として用いる傾向となるのではあるまいか。

食塩または塩化物の電解槽中にエチレンを吹込みエチレン・クロロヒドリンを得たとの報告もあり、従来電極方式の欠点であった反応速度が遅いことは高電圧の採用によって解消されるかもしれない。

つぎに酸素分子の活性化について述べてみる。

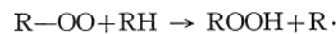
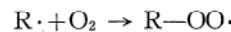
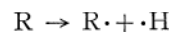
現在エチレンは銀触媒上に空気または酸素とともに 230°C 前後の温度で送られて、酸化エチレンとされ、ま

たナフタレンは V₂O₅ 触媒上に 450°C 前後で空気とともに送られて、無水フタル酸とされている。さらに V₂O₅ 触媒上でベンゼンは無水マイレン酸とされている。

上記のような気相法とともに液相吸化法も工業的に実施されている。たとえばパラキシレンのときは Mn, Co などの酢酸塩またはナフテン酸塩が触媒として用いられ、液相空気酸化の形成がとられている。

しかし上記の酸化反応のときに、酸素がどのように活性化されるかは不明の点が多い。たとえば V₂O₅ のときには5個の酸素のうち、2個が反応に関与するといわれるのみで、この酸素かどのような活性状態であるかはわからない。

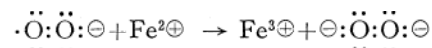
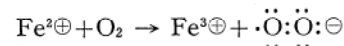
また液相酸化のときには、むしろ原料炭化水素の活性化に役立つともいわれている。そして炭化水素の酸化行程は、つぎのように表わされ、酸素は依然として普通の O₂ として作用するとされている。



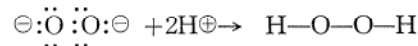
ここに生成した R—OOH (Hydroperoxide) の分解に対して Co, Mn などの金属イオンが分解を促進することは確実であるか、その分解生成物である RO· が酸化促進の主体であるとされているのみである。

ところで、Redox 方面では最近酸素分子のアニオン化が提唱されてきた。

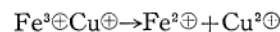
たとえば



しかし、ここに生成した Di-anion は水と作用し過酸化水素を与える。

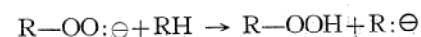
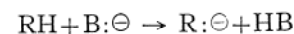


このとき Cu⁺ の存在は



のようにして Fe³⁺ を Fe²⁺ に戻し、過酸化水素の生成を促進する。

このような酸素アニオンの生成は酸化をアルカリ性で行うか、また塩基性の物質を酸化するときにも認められている。



それでは電気的方法による酸素分子の活性化はどうであろうか。

Electrodeless discharge (6.7Mc) によって酸素分子は Triplet から Singlet に活性化されるとされ、NaOCl + H₂O₂ を用いたときにも Singlet のものが生成するため、Electrodeless discharge によるも NaOCl-H₂O₂ を用いても反応生成物の収量とその種類は同様であると報ぜられている。

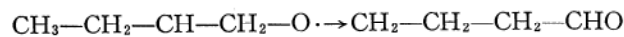
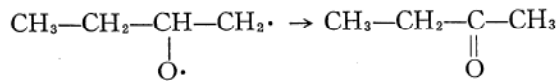
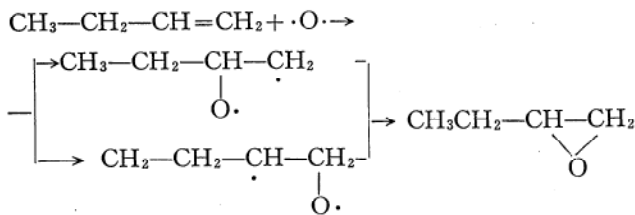
また色素増減剤を用いて紫外線照射の下に酸素で酸化しても同様な生成物を与える由で、このときにも酸素は Singlet 状態にあるといわれており、

¹O₂ で表される。

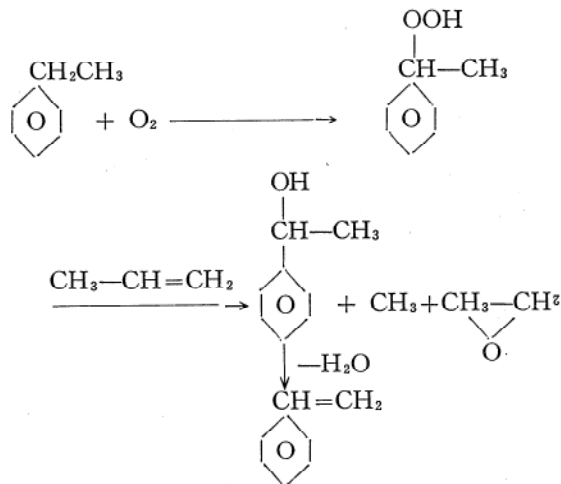
つぎに水蒸気、または酸素を高圧放電せしめると、高エネルギーの ¹O₁ に相当するものが得られ、一方 N₂O, O₂ を紫外線で分解すると ³O₁ が得られ、これら両者の反応性は異なる。

³O₁ はオレフィンをエポキシ化できる

たとえば1-ブテンのときには



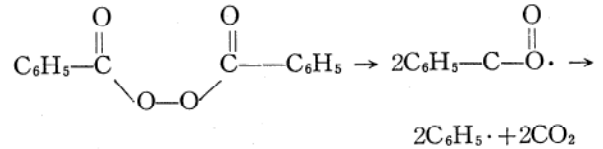
なお、エナチルベンゼンとプロピレンとの混合物を酸化すると



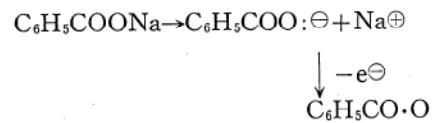
上記のように酸化プロピレンとスチレンの原料である α-フェニルエチルアルコールを生成する。

1. 有機電解法の発展

ビニルモノマーの重合に BPO がよく用いられる。この分解は



しかして BPO の分解生成物である C₆H₅-C(=O)-O[·] はまた安息香酸のソーダ塩の電解によっても得られるわけである。



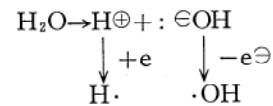
このようにして陽極面上に生成した C₆H₅COO[·] や、またこれの分解によって生成する C₆H₅[·] は重合促進剤として作用し難い。

すなわち電極面に吸着状態にあると考えられるこれらラジカルは BPO の分解によって得られるものとは、その状態が異なるかもしれない。陽極に吸着されたラジカルは実質上カチオンの色彩が濃いとも考えられ、また周囲をとりまくアニオン群によってビニルモノマーの拡散が妨げられることも考えられるであろう。

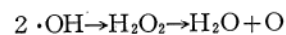
もちろん酢酸ソーダを電解して CH₃COO[·] を生成せしめ、これを重合促進剤として塩化ビニル、酢酸ビニル高分子重合に成功した例はないでもない。

この方面の検討は今後の興味ある分野であろう。

つぎに水の電解によって得られるの挙動について考えてみる。

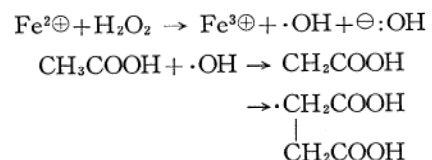


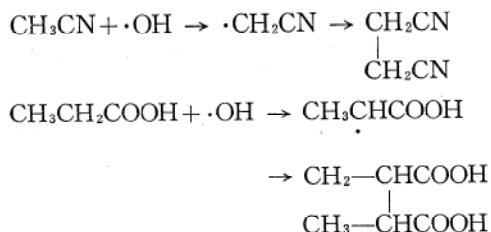
・OH はついで酸素に分解するわけであるが、



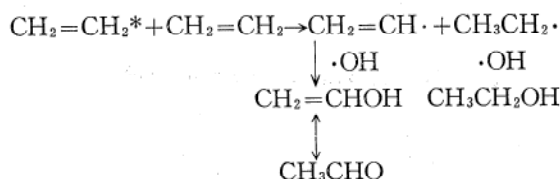
のようにして酸素を発生するという考え方に対して未だ疑問が残されている。

一般に ・OH は Fenton 試薬によってつくられているがこれは動き易い水素をもっている化合物から水素を引き抜く能力をもっている。





それでは、このような $\cdot\text{OH}$ を電解法によってつくり、これを水素の引き抜きと $\cdot\text{OH}$ の付加に用いることは可能であろうか。エチレンの酸化によるアセトアルデヒドの合成は $\cdot\text{OH}$ によって進行するものと筆者らは考えている。



また $\cdot\text{OH}$ は過酸化水素の光化学分解によっても得られる。水の電解生成物である $\cdot\text{OH}$ または $:\ominus\text{OH}$ の利用は興味ある研究問題であろう。

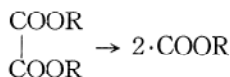
かくて反応速度が遅く、実用化されなかった電解酸化法も新しい観点から再検討の時期に到来したように考えられる。

2. 光を用いる新しい合成法

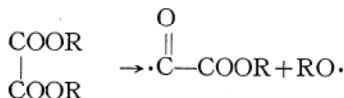
$\text{H}_2 + \text{CO}$ の混合物に光を照射すればホルムアルデヒドとグリオキザルを生成することは前述したが、一方東洋レーヨンKKの手によってシクロヘキサノールと塩化ニトロシルとの光化学反応によってシクロヘキサノール・オキシムの工業的製造が進められ、光化学反応は漸く工業化の段階に入ってきたようである。

ここに興味ある1例として $\cdot\text{COOR}$ の直接導入について述べてみる。

蓚酸エステルの光化学分解は従来



のように考えられていたが、筆者の研究室においては

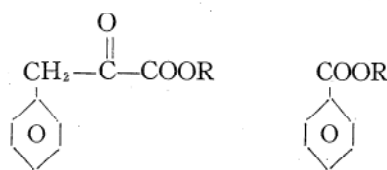


が第1段階の分解であることを確認した。

よってベンゼンの存在下では

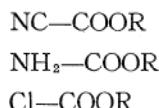


の2種の生成物が得られ、またトルエンのときには、



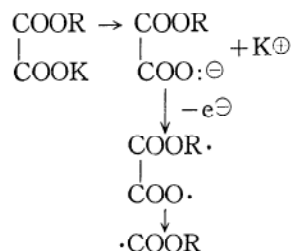
の2つが得られ $\cdot\text{C}-\text{COOR}$ (oxalyl radical) の直接導入が可能となったわけである。

しかして、 $\cdot\text{COOR}$ の導入は

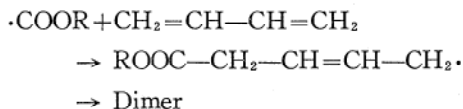


を用いてなされる、しかしこのときには、 $\cdot\text{COOR}$ の導入されたものと、 CN NH_2 または Cl の導入されたものが副生する。

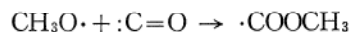
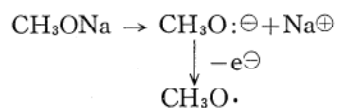
光化学反応と並行し電解によっても $\cdot\text{COOR}$ の導入が可能である。



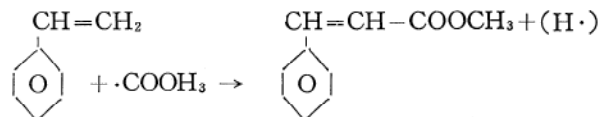
このときブタジエンが共存すると



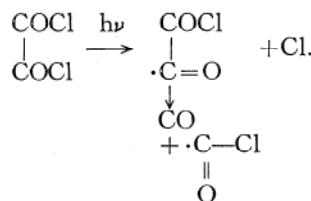
一方 CH_3ONa の電解のとき CO 加圧下で行えば



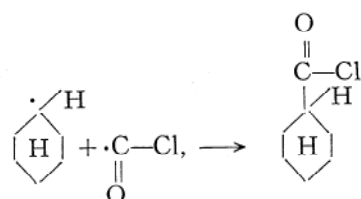
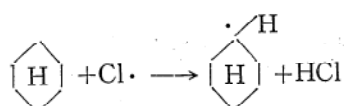
このときスチレンが共存すると



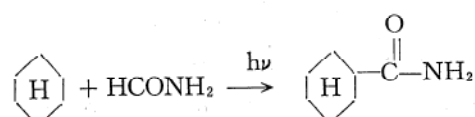
つぎに $\cdot\text{COCl}$ の導入について述べる。



このときシクロヘキサノールが存在すると



その他この方面の興味ある反応は



$\cdot\text{COOR}$ またはこれと類似の $\cdot\text{COCl}$, $-\text{CONH}_2$ の直接導入は実用的合成法として、今後とり上げられる可能性がある。

む す び

以上、炭素、水素、酸素の活性化を中心とした最近の合成化学の動向について、代表的な反応例をあげて概説した。そしてこれらの分野では光、放電、電解、プラズマなどの電氣的技術が積極的に導入されてきたことは否定できない。化学と電気との間に新しい合成分野が開拓されることは必須であると考えられる。

(14 より続く)

13. E. J. Land, G. Porter, E. Strachan, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1885 (1961)
14. L. I. Grossweiner, E. F. Zwicker, *J. Chem. Phys.*, **33**, 35 (1960)
15. G. Dobson, L. I. Grossweiner, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 708 (1965)
16. G. N. Lewis, J. Bigeleisen, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 520, 2424, (1943)
17. N. K. Bridge, G. Porter, *Proc. Roy. Soc. A* **244**, 276 (1958)
18. 坪村, 木村, 山田, 加藤 *Tetrahedron Letters*, **47**, 4217, (1958),
19. 坪村, 山本, 木村, 佐藤, 山田, 加藤, 山口, 中戸, *Bull. Chem. Soc. Japan*, (1965) **38**, 2021 (1965).
20. K. Cadogan, A. C. Albrecht, *Abstracts of Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy*, Ohio State University (1965)