

# 酸化反応の国際会議に出席して

大阪大学工学部 堤 繁

サンフランシスコにおいて8月27日から9月1日まで Stanford Research Institute 主催の酸化反応の国際会議が行われた。筆者は「無声放電によるオレフィンの自動酸化」という題目での講演のため渡米した。

日本からの講演のための出席者は小生を加えて5名で、現地からの日本人の出席も少し見られた。

羽田から約8.5時間を費してサンフランシスコに到着したわけであるが、8月の終わりだということに日本の中秋位の低温で、10月頃まで雨が降らないのが当地の特徴らしい。

渡米7回の経験を有する筆者にとって、別に米国らしい感じはあまり感ぜられなかったが、このような国際会議に出席して常に感ずることは、日本人が Practical english Speaking にあまりにも慣れていないことである。

Preprint は別にこのような会議に出席しなくとも、手に入れる手段はいくらかもあるし、これからの知識だけではこのような会議に出席した価値は半減することであろう。

このような会議への出席を価値づけるものは、ここに述べるまでもなく、講演者に対する遠慮のない質問であると考えられる。

これを実行するためには日頃からの英語の会話の練習が非常に必要であることが痛感される。この点では大学の学生諸君に対して、化学の勉強はさること乍ら、英語の会話の練習が、化学のそれよりも、もっと重要であることを話したことも、必ずしも筆者の失言ではないと信ぜられる。

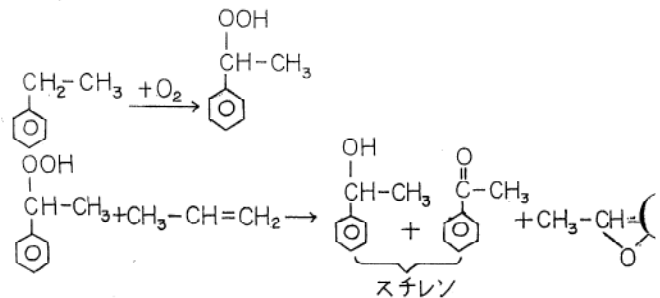
Reception における日本人同志の会場の隅みこにおける集まりも誠に困ったものである。このようなときに、できるだけ方々の席に分散するようにした筆者のやり方も決して非難されるものでもないであろう。

さて、この会議における講演は物理化学的研究と応用的のそれとに大別され、別に生化学的酸化反応も付加えられていたわけであるが、筆者が興味を覚えた代表的なものを、ここに紹介してみたい。

## I O-Heterocycle 化合物の合成

エチレンの酸化による酸化エチレンの製造は既い工業的に行われ、プロピレンの酸化による酸化プロピレン

(PO) の合成が、各方面から検討されつつあるが、本年の4月にメキシコで行われた第7回世界石油会議ではプロピレンとエチルベンゼンの混合物を酸化し、つぎの反応によって



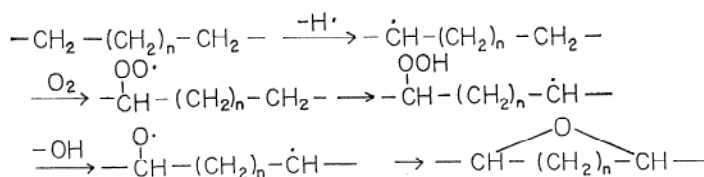
スチレンと酸化プロピレンを同時に得ることが提案され、これと類似の方法としてエチルベンゼンの代りにアセトアルデヒドまたはシクロヘキサノールを用いることも公表されている。このような O-Heterocycle の合成について C<sub>4</sub> ~ C<sub>6</sub> の連鎖パラフィンを酸化した結果をつぎの Table 1 に示す。

Table 1. C<sub>4</sub> ~ C<sub>6</sub> 連鎖パラフィンの酸化-燃焼による O-Heterocycle の合成 (T. Berry et al, Imperial College, London)

	正ブタン	正ペンタン	正ヘキサン
圧力(mmHg)	240	141	138
温度(°C)	318	300	245
HC/O <sub>2</sub>	0.29	0.75	1.25
用いた原料当り O-Heterocycle の収率	2.3-dimethyl-oxiran 1.8(3.5) 2-ethyloxiran 0.5(1.0)	2-ethyl-3-methyl oxiran 14 2.4-dimethyl oxetan 14	2-methye-3-oxiran 1.2 2-methyl-4-ethyl oxetan 4.0
	2-methyl oxetan		2.3. dimethyl tetrahydrofuran 5.0
	tetrahydrofuran 0.4(0.2)		
	合計3.1(4.9)	合計 28	合計 10.9
消費された原料当り収率 (O-Heterocycle)	5.2(8.3)	43	11.8

\* ( )内は全収率が最大のときの収率

このような O-Hetrocyclyle の生成は、つぎのように説明されている。



つぎに Amco Chem. Co. の M. N. Sheng et al により報告されたオレフィンからのエポキシドの合成は興味深い、

触媒としては V, Mo, W が用いられたが、反応の主体はヒドロパーオキシドとオレフィンとの間に集中されたようである。

たとえばクメン-HPO と 2-メチルペンテン-2 との反応をメタノール中で 110°C, 封管中で行った結果を つぎの Table 2 に示す

Table 2. クメン-HPO と 2-メチルペンテン-2 との反応に対する触媒の影響

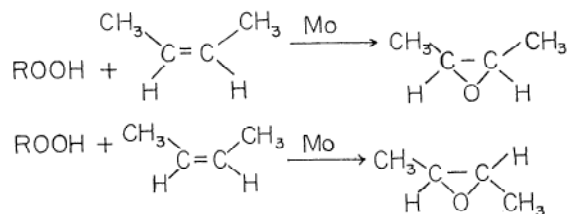
触 媒	エポキシド収率 (%)
なし	29
モリブデン酸ソーダ	70
タングステン酸ソーダ	35
バナジン酸ソーダ	52
硫化モリブテン	68
2酸化モリブデン	88
3酸化モリブデン	81
シリコモリブデン酸	53
燐モリブデン酸	59
燐モリブデン酸 } モリブデン酸ソーダ } 5 塩化モリブデン	86
オキシアセチルアセトネート(V)	75

この反応に対する溶媒の影響は可なり大で、その結果は Table 3 に示すようである。

Table 3. オクテン-1 のエポキシ化に対する溶媒の影響 (封管中に 1 g の TB-HPO, 3 ml の溶媒, 3 ml の オクテン-1, 0.005 g の Mo(CO)<sub>6</sub>)

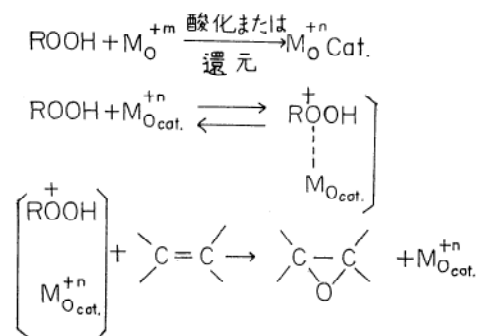
溶媒	変化率 (%)	エポキシド収率 (%)
ベンゼン	75	92
メチルシクロヘキサン	72	84
エタノール	40	37
t-ブタノール	16	58
アセトン	39	5

この表からみて、ベンゼンが最も適当な溶媒と思われる、ここに注意すべきは Mo(CO)<sub>6</sub> が良好な触媒であることが認められたことで、これがいかにして触媒として作用することは明らかにされていない。



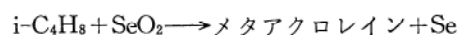
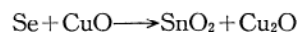
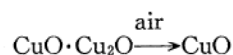
のような 2 つの立体異性体の生成が考えられるが、一般的にシスのオレフィンからはシス、トランスのオレフィンからはトランスのエポキシドが得られる。

反応機構はあまり明らかでないが、つぎのような考え方が提出された。



## II イソブチレンからのメタアクロレインの合成

プロピレンを CuO-Se で酸化するとアクロインが、既に工芸的に行われているが、この方法が R. S. Mann et al (University of Ottawa, Canada) によってイソブチレンに応用された。この研究はむしろ反応機構の解明のため行われたようで、同氏等によると反応はつぎのように進む。



O<sub>2</sub>/i-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> の Mole 比は 0.6~1.6, Se/Cu g 比 0~0.04, 温度は 350~425°C に変えられて、i-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> の変化率とメタアクロレインへの撰択率が検討されている。

## III 芳香族炭火水素の空気酸化における硝酸の触媒作用

O-キシレンからの無水フタル酸の合成は普通 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を触媒として空気酸化法が用いられ、一方 p-キシレンによるテトロンの原料であるテレフタル酸の製造は空

気一液相酸化法が採用されている。K. L. Olivier et al (Union Oil Co. of Calif) は *p*-キシレンを触媒量のコバルトまたはマンガン塩の存在の下に酢酸を溶媒として空気酸化するときに硝酸の影響を検討している。

その結果 200~400 lb/in<sup>2</sup> で70~80%の収率でテレフタル酸を得ている。このときコバルトまたはマンガン塩がないと少量の *p*-トリル酸が得られるのみで、テレフタル酸は生成しない、これに対し硝酸がないと *p*-トリル酸とテレフタル酸の混合物が得られるが反応速度が遅い。また5%内状の水の存在が必要であるという。

*p*-キシレン以外の代表的な芳香族化合物の酸化結果をつぎの Table 4 に示す。

Table 4. 硝酸-空気酸化の結果

(Co または Mn 塩触媒)		
原料	温度 (°C)	収率 (mole %)
<i>m</i> -キシレン	200	イソフタル酸 (61)
		<i>m</i> -トリル酸 (19)
<i>o</i> -キシレン	200	無水フタル酸 (37)
		<i>o</i> -トリル酸 (8)
プソイドクメン	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)
トルエン	200	安息香酸 (47)
<i>p</i> -サイメン	200	テレフタル酸 (48)
		<i>p</i> -トリル酸 (14)
2,6-ジメチルナフトレン	175	2,6-ナフト酸 (20)
		6-メチル-2-ナフト酸 (10)
アントラセン	90	アントラキノン (99)

Table 5. デカリンとオゾンとの反応

	温度 (°C) 溶媒		生成物比					
			トランス-9-オル	シス-9-オル	トランス-1-オン	シス-1-オン	トランス-2-オン	シス-2-オン
トランス-デカリン	0	CCl <sub>4</sub>	100	2	27	—	35	—
"	-78	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	100	10	45	—	50	—
シス-デカリン	0	CCl <sub>4</sub>	4	100	—	5	—	35

Table 6 アルコールとオゾンとの反応

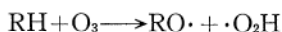
	反応生成物比						
	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>2</sub> O	RCOOH	RCOOH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
イソプロピルアルコール	100	—	17	11	11	18	11
"	100	—	16	14	8	18	27
エタノール	—	27	2	2	100	100	18
メタノール	—	—	15	—	100	100	10

代表的な例によると 1 mole の原料を 400 g の酢酸にとかし、これに 1 wt% の Co または Mn の酢酸塩を加え、さらに 1/3 mole の硝酸を加え 2 hn 所定条件で反応せしめる。このとき全圧 400 lb/in<sup>2</sup> で 10~20 lb/in<sup>2</sup> の酸素を加える条件である。

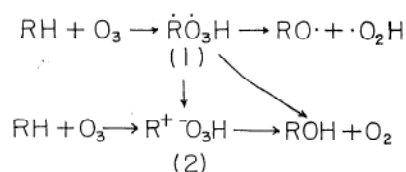
#### IV 飽和化合物とオゾンとの反応

飽和化合物としてのデカリンとアドマンタン、さらにアルコール類はオゾンと -78°C で反応する。

炭化水素のときには

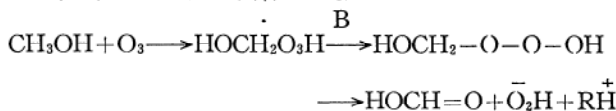


のように進むと思われるが、詳細に検討すると



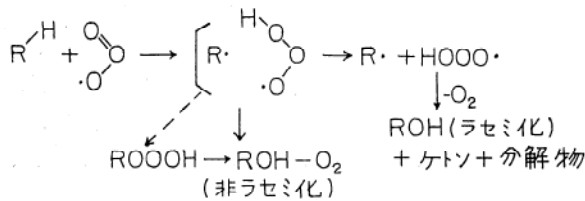
(1) のような Radical-pair がまたは (2) のような Ion pair の中間的の生成が考えられる。

一方アルコール類たとえばメタノールとエタノールはギ酸、酢酸と過酸化水素となる。



メタノールとオゾンとを -78°C で反応させると初め青色となり、直ちに無色となる。そして反応生成物を温めるとギ酸と過酸化水素とが 1 : 1 生成物が得られる。一方エタノールは酢酸 : 過酸化水素 = 1 : 1 を与える。

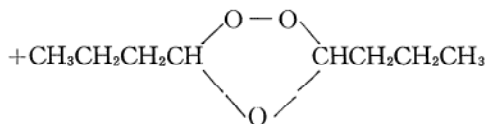
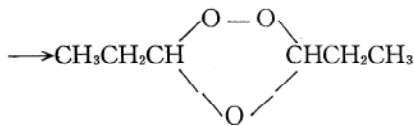
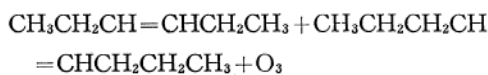
反応機構はさらに検討されて、つぎのように考えられている。



ラセミ化の件はシスおよびトランスの1,2-ジメチルシクロキサンを原料として検討され、たとえば22°Cでは100%のシス化合物からシス85、トランス15の第3級アルコールが得られた。一方-48°Cでは91%のシスと9%のトランスの第3級アルコール混合物を与える。

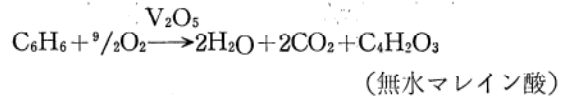
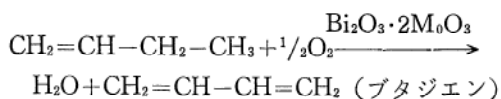
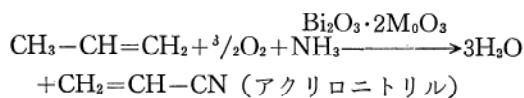
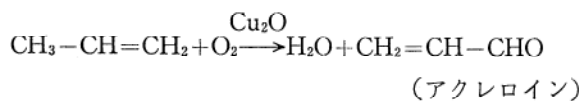
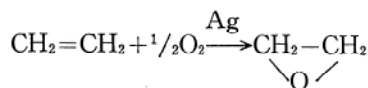
R. W. Murray et al (Bell Telephone Lab)は2種のオレフィンの混合物をオゾン化していわゆる Gross ozonide) の合成を試みている。

たとえば、ヘキサン-3とオクテン-4からはヘプテン-3-オゾナイドが得られる。

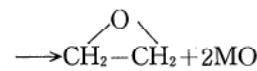
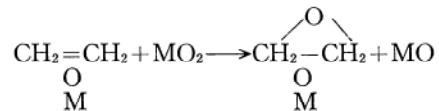
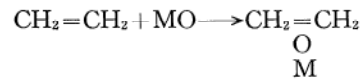
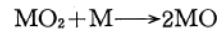
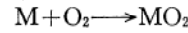


### V 不均一系酸化反応の一般

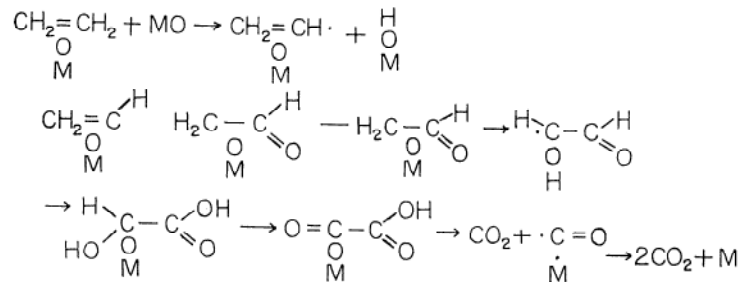
H. H. Voge (Shell Development Co.) によって一般不均一系酸化反応について概説があった。



いま Ag 触媒の存在下でエチレンの酸化による酸化エチレンの生成のときを考えると、Ag=M とすると



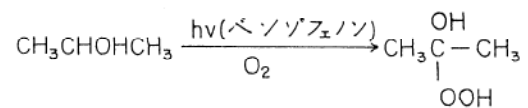
一方炭酸ガスの副生については



### VI 光酸化反応

光増感剤を用いる光酸化反応は最近機構的方面並びに応用方面から興味を中心となってきた。

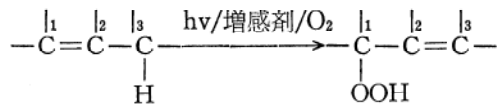
いまベンゾフェノンの存在下でイソプロピルアルコールを光酸化すると



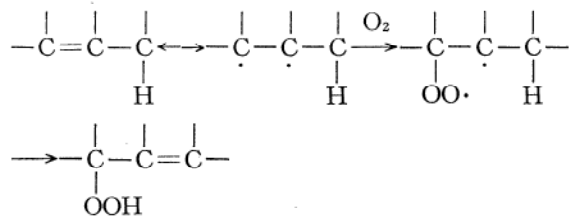
このときベンゾフェノンが電子的に活性化され、イソプロピルアルコールの第3級水素を引き抜き酸化が進むとされていたが(勿論酸素は活性化されない)、酸素が Triplet (<sup>3</sup>O<sub>2</sub>) から Singlet (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) に活性化されるという考え方が大きくクローズ・アップされてきた。

K. Gollnick (University of Arizona) によるとアントラセン、テトラセンおよびペンタセンのような芳香族さらにシクロヘキサジエン、シクロヘキサ-1,3-ジエン、シクロヘプター-1,3-ジエンおよびフランは酸素と1,4-Cycloaddition を行う。

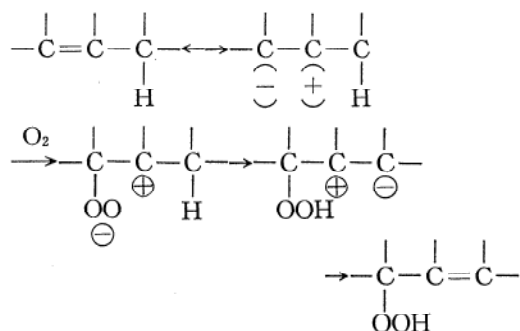
また少なくとも1つのアリル性水素をもっているオレフィンするときにも2重結合が移動した HPO が生成さる。



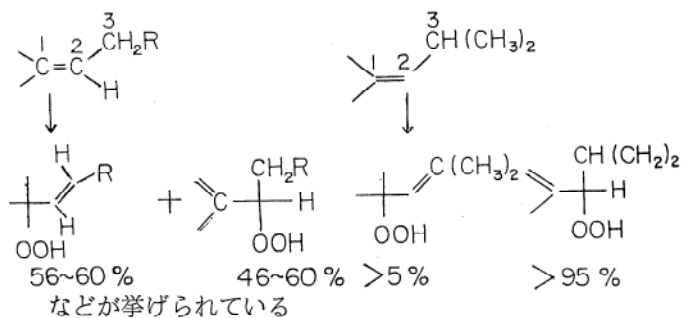
このことは



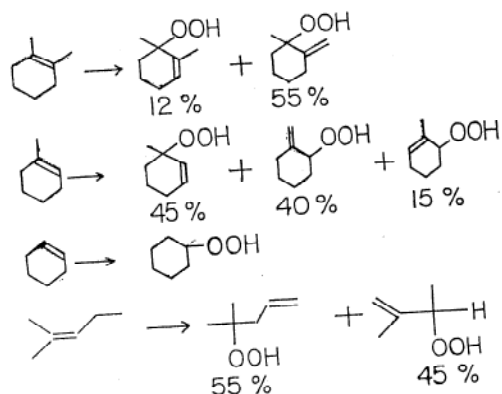
のように Radical 的に進行するか、または



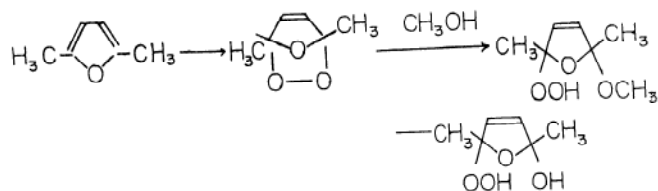
のように ion 的に進むかはあまり明らかでない  
しかし実験例として



他の例は

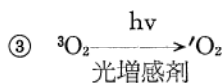
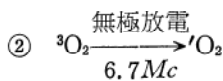
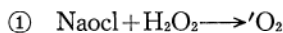


さうに興味ある例は



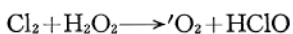
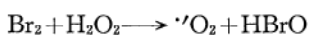
このときには明かに1,4-additionの形式をとったものと考えられる。

Singlet oxygen ( $^1O_2$ ) の製法については



①②③何れの方法をとっても酸化生成物の種類と収率とがよく似ているところから3者とも Singlet oxygen を発生するとされている。

最近では



などの反応も研究され、この  $^1O_2$  は  $N_2$  と作用して  $[N_2O_2]$  を作り、これは水と作用して  $NO_3^-$  をつくるともいわれている。

Triplet と Singlet の酸素分子に関する議論は、本酸化反応の会議における最も大きなものであったと考えられる。