

石油成因と植物生長の夢を探ぐる

大阪大学工学部
応用化学科

堤

繁

敗戦後における日本の工業の躍進ぶりはまことに著しく、鉄鋼業、自動車工業、さらに筆者の専門である石油化学工業など世界の第2位に位することになった。そして日本の巨大化工業を中心とした本誌の記事も正さい新春にふさわしいものであろう。

このような技術の進歩にもかかわらず、石油化学工業の主原料である石油がどうしてできたかの成因については未だに明らかにされていない。

ここにこれに対する筆者の私見を述べてみたい。ただし Nobody knows の分野だけに、筆者の私見が正しいか否かは、何人も判断し得ないところであろう。

I. 石油成因に対する私見

石油の成因については古くから低温-Enzyme による分解説が唱えられてきた。その原料としては魚のエサとなるプランクトンがあげられ、これが海または湖の底に蓄積し、これが Enzyme によって低温分解されたという考え方である。

その理由としては原油中に含まれている窒素化合物中に光学的に活性なものが見出されたことである。

一方この考え方と並行に Carbide 説が提出されている。Calcium carbide はコークスと石灰石とからつくられ、アセチレンの主原料であることはここに述べるまでもあるまい。カルシウム以外の Carbide も多数存在し、水との作用によってアセチレン以外の炭化水素を生成するものが見出されている。

アセチレンは700°C附近でベンゼン、トルエン、ナフタレンなどの芳香族を与え、またそれより低い温度では鎖状の飽和、不飽和化合物を与える。

したがって、アセチレンも一つの石油成因に大きな関係があることは否定できない。

ところで最近に至って Plasma-jet, Arc, Spark などの電気的高温、高エネルギーの発生技術が進歩し、いわゆる Hot carbon の化学を出現せしめた。

炭素の昇華温度は3800~4200°Cといわれ、これ以上の温度たとえば5000~6000°Cの温度を炭素に支える手段として Arc 法がよく用いられる。

黒鉛電極を用い、High intensity の Arc を採用する

と炭素はガス体となり、その組成は、マスペクトルによって C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆ からなることが確かめられるに至った。

もちろん C₆ 以上のものが存在するものであろうが、現在の測定方法では検出が不正確ようである。

その組成割合は

4,100K°において C₁:C₂:C₃:C₄:C₅ = 1:2.8:4.5:0.35:0.5

2,000K°において C₁:C₂:C₃ = 3:1:6

これからみると C₃ のものか一番多い。

しかもこれら炭素の中間的構造は

$\cdot\dot{C}\cdot$, $:\dot{C}=\dot{C}:$, $:\dot{C}=\dot{C}=\dot{C}:$, $:\dot{C}=\dot{C}=\dot{C}=\dot{C}:$, $:\dot{C}=\dot{C}=\dot{C}=\dot{C}=\dot{C}:$, $:\dot{C}=\dot{C}=\dot{C}=\dot{C}=\dot{C}=\dot{C}:$

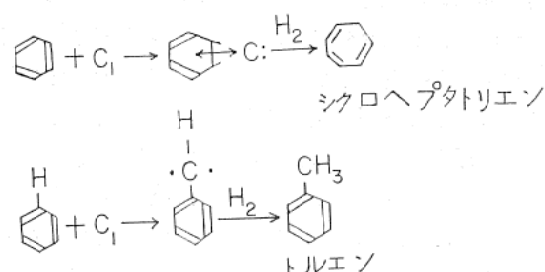
のように Dicarbene 型であり、その Life は 10⁻⁶ sec といわれている。

このような炭素の中間不安定構造から判かることは、これらはパラフィン系炭化水素に相当するものとみられる。すなわち水素の附加によってパラフィン系炭化水素を生成する可能性がある。

純粋にした炭素と水素とからメタン、エタン、プロパン、ブタンを少量ながら生成せしめた実験例も、これを裏書きするものであろう。

つぎに前記のいわゆる Hot carbon の反応例をあげてみたい。

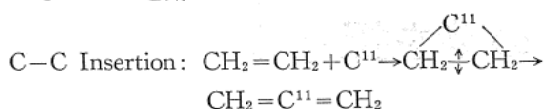
まず C₁ はベンゼンと反応せしめると



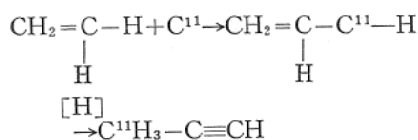
すなわち、6角のベンゼンから7角のシクロヘプタトリエンに角が Expansion され、一方炭素の1つ多いトルエンを生成する。これは化学的には C-C および C-H Insertion と呼ばれる。

これのよき例はエチレンと C₁ との反応であろう。

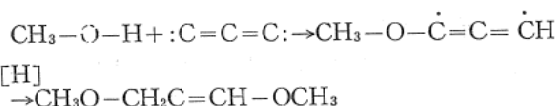
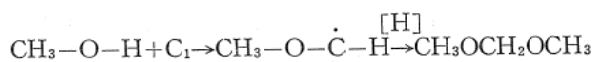
Label した C¹¹ を用いると



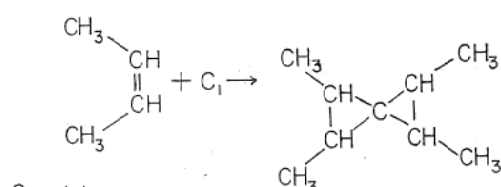
C-H Insertion:



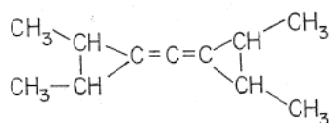
さらにメタノールと C₁, C₃ との反応をあげてみたい。このときは Carbon が O-H の結合間に Insert される。



またオレフィンとの反応では



C₃ のときには



このような三角の Cyclo propane 環をもったものは、将来 Jet fuel として使用される公算が大きい。

Hot carbon の化学は上述のように極めて興味ある分野を開拓してくれたが、Hot carbon の化学と石油の成因説とを結びつけるためには、地殻中の炭素源について深く考える必要がある。

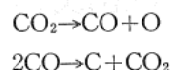
地球の中心の温度はどれ位であろうか、また岩石に密封されている地球の中心の圧力はどうか。Nobody knows の分野ではあるが、5000~6000°C の比較的低温を推定する人々もある。これは太陽の表面温度が 5000°C 位との推定からかもしれない。それでは圧力はいかに。これは超高压と推定するしかないであろう。

一方最近の News によれば金星は焦熱地獄で、周囲は炭酸ガスで取りかこまれているという。もちろんわれわれが住む地球上には、空気中の含存量は僅かながら、炭酸ガスは無尽蔵に近く存在するといっても過言ではあるまい。

そして地殻中には種々の金属の Carbonate として存在するであろう。

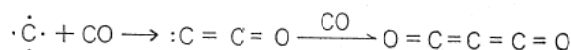
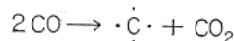
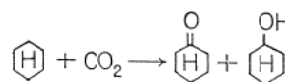
これらの Carbonate は常圧下では比較的低温度で炭酸ガスを放出する。

ところでこの炭酸ガスは Arc. Glow などの放電によって



のようにして結局は Hot carbon となるのである。

たとえば無声放電を用いると

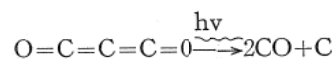


Carbon suloxide

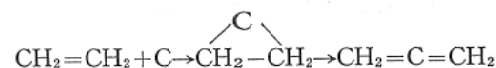
これは筆者の研究室で確かめられた。

すなわち、CO₂, CO は Hot carbon を生成するわけである。

また Carbon suboxide は光照射によって Hot carbon を生成することも確認されている。



このときエチレンが共存すると

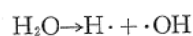


Allene

以上石油の中の炭素は大部分炭酸ガスが原料であることを推定したが、つぎに水素が何から来たかを考えなければならぬ。

しかも原油中にはほとんどオレフィンが含まれておらず、パラフィン、ナフテンおよび芳香族からなっていることも十分に考えなければならぬ。

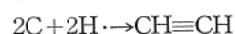
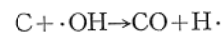
筆者はここに水が水素源であることを提案したい。水蒸気を Arc によって分解すると



このとき黒鉛を電極に用いるとアセチレン、CO、H₂ が得られることが確認されている。

その組成は 25~32% CO, 25~35% H₂, 25~36% の CH≡CH である。

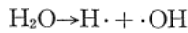
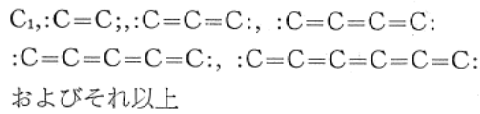
この反応は



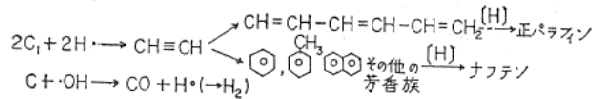
と考えられる。ここに生成したアセチレンは重合-水素添加される。

さらに炭酸ガスの分解によって得られる Hot carbon は上述のように C₁ の他 C₂-C₆ またはそれ以上の Carbon skeleton をもつことも考えられ、これらは水蒸気の分解によって生成する水素の存在下で重合-水素添加されて石油となるであろう。

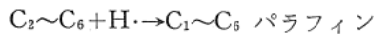
上記の考え方を総括するとつぎのようになる。



C₁:



C₂~C₆

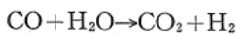
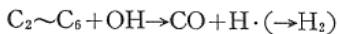


[H·] ↓ 重合

パラフィン

芳香族

ナフテン



結局筆者の提案する石油成因説では CO₂+H₂O が precursor の主体となる。

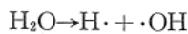
II. 植物生長に対する私見

上記において石油は CO₂+H₂O からできていることを提案した。

ところで植物は葉面において CO₂+H₂O とが太陽の光をうけて炭水化物たとえば澱物、糖類をつくり、生長しつつあるとされている。

そして光なしでは一般的に植物は生長しない。ここに葉中のクロロフィルの光増感作用による水の解離を考える必要がある。

すなわちクロロフィルは太陽の光エネルギーを吸収し、これによって水をつぎのように分解する。



この形式は前記に述べた放電分解と同じ形式をとるであろう。

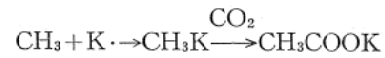
さて CO₂+H₂ を Ni 触媒上で 200~250°C で反応せしめるとメタンを迅速に生成することが知られており、メタン生成の中間に CH₂·, CH₃· のような Free radical の存在が仮定されるであろう。

このような Ni 触媒の存在下における反応はたして植物の葉上でおこるか否かは No body knows ということであるが、水の分解によって生成する H· が活性であれば、その可能性が充分であるとえられる。

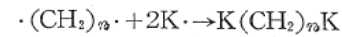
CH₂: (Carbene) は我々合成化学者の常識によれば容易に重合して直鎖状のポリメチレン (-CH₂-CH₂...) となる。

つぎに植物の肥料として不可欠であるカリウムの作用を忘れることはできない。

もしこれらの中間体にカリウムが結合すれば、いわゆるアルキル・カリウムとなるわけで、たとえば CH₃· は



となるであろう。さらに



ここに古くから提案されている植物生長の Cycle を図示してみる。

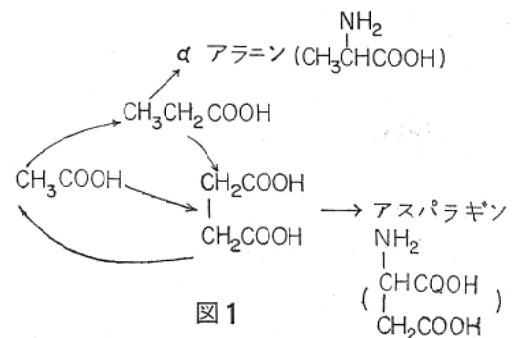


図 1

それでは酢酸がどうしてできたのであろうか。

植物がどうしてできたかについては人間、その他の動物がどのようにしてできたかと同じように神秘的なベールに包まれてなかなかわからない。

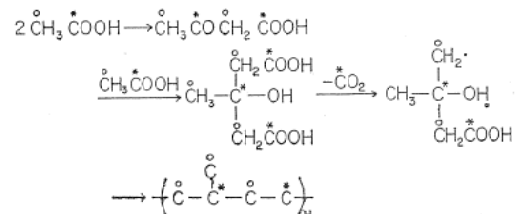
しかし植物が発生し、生長して葉、茎、果実などを形成し、これが地上に落ちたとき、腐敗して有機酸たとえば酢酸を生成することが考えられる。最も手近な例はブドウの実であろう。放置することによって容易にブドウ酒、すなわちアルコール化することは古くから知られ、いわゆる「サル酒」の元祖として周知である。しかしてアルコールは酸化されて酢酸となる。

ここに酢酸またはその塩類が植物に吸収されるか否かを裏書きする実験例をあげてみたい。

1961年に F. Lynen および U. Henning [Agew. Chem., interret Ed. May 1961) によって研究発表されたのによると、

イソプレン (C=C-C=C) の高分子重合体とみられる天然ゴムの precursor は酢酸であるとのことである。

C¹⁴ で Label した酢酸 (CH₃C¹⁴OOH) を天然ゴムの木に与えると (ただし C* は C¹⁴ C⁰ は C¹² を意味する)



すなわち、C¹² と C¹⁴ とが交互に連がった skeleton をもつポリイソプレンが得られる。

しかし筆者の実験によれば遊離の酢酸はその濃度が余程低くない限り、植物に対して有害のようであり、むしろ中性に近い塩類の状態においてのみ効果的であると考えられる。

A. 筆者の提案する植物生長の Cycle

筆者は前述した植物生成の Cycle (図1) を合成的立場から、つぎのように変更したい。

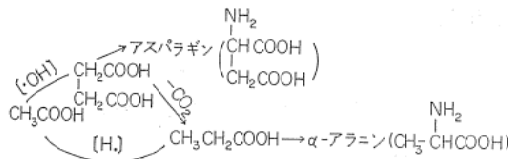
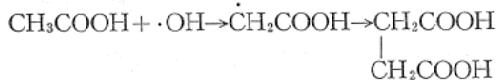


図 2

この理由として、つぎの実験例をあげてみる。

まず酢酸は Fenton 試薬($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH}$) の作用によって、つぎのようにして

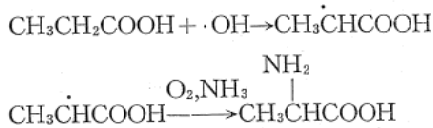


コハク酸を生成することが確かめられている。またブクゼンバーナー中の火炎中に酢酸の水溶液を滴下することによってもコハク酸が生成することも周知である。これは火炎中の $\cdot\text{OH}$ に基因すると考えられる。

一方コハク酸は加熱脱炭酸によってプロピオン酸を生成することはここに述べるまでもあるまい。

ただプロピオン酸からの酢酸の生成は、いわゆる Hydrocracking を意味するわけで、高エネルギーの H \cdot の作用を必要とするであろう。

一方プロピオン酸からの α -アラニンの生成は



コハク酸からのアスパラギンの生成も同様に考えられるであろう。

なお、図1における難点は酢酸からのプロピオン酸の

生成であろう。

B. 工業形態をとりつつある農業

農業は従来の土栽培から次第に砂または礫耕栽、さらに水耕栽培に変わりつつあることは否定できない。そして水平面を必要とした稲作も山の斜面を利用する礫耕栽培がその緒にっかんとしている。これは水ポンプを用い、水肥を斜面に薄層状態で流下させ、その間に酸素を溶解せしめんとするもので、従来の空気吹込み、または時間的な水肥の礫面への補給に比べてより効果的なものである。

しかしながら土は、たとえ肥料がそうよくなくても、その中の有害なものを巧みに吸着してその害を防ぎ、また有効成分は長時間保持するなどの特長をもち、肥料の良否はそう著しく表面上に表われない。

ところで砂、礫耕となれば、肥料の良否は速かに植物の生長に影響し、いったん害をうければなかなか快復しない欠点をもっている。そしてその鋭敏さは、水耕に至って最高となるであろう。

したがって肥料の良否の決定は水耕法に限ると唱える人が多い。

N, P, K を主成分とし、それに Ca, Mg を加え、さらに微量元素として極少量加えられた Fe, Zn, Cu, Co, Mn などに限られている水肥を用いる水耕栽培では、土栽培のときのように有機物、たとえば前述の酢酸基のはいる余地はない。また Si のはいることも考えられないであろう。

これらの欠如成分の補給法については、合成化学者と農学関係の人々との間の密な研究協力が必須となるであろう。

水耕栽培法が積極的に工業的態勢をとりつつある今日、肥料の抜本的な改良の必要性が痛感される。

むすび

以上、石油の成因と植物生長についての筆者の想像を逞した夢を書いてみた。これに対し専門筋の人々から手厳しい批判をうけるかもしれない。

しかし何事も忘れ新春を祝うための記事としてはふさわしいものと自負している。 (42. 12. 10)