液相におけるパラジウム触媒によるベンゼンのアセトキシ化反応

呉 季 紅・船 越 正 機
井 上 博 愛

東京大学工学部 化学工学科[†]

$\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-KNO}_3$ 系を触媒とする、酢酸中におけるベンゼンのアセトキシ化反応を密閉系で行った。本反応において、フェニルアセテートが主生成物として得られ、副生成物としてニトロベンゼンが生成した。反応の選択性はベンゼン濃度および $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ の添加量に強く依存することがわかった。これらの生成物の生成速度は、ベンゼン濃度および $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ の濃度に依存し、 KNO_3 の濃度によらないことがわかった。一方、最大収量は $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 濃度によらず、ベンゼン濃度および KNO_3 の添加量にのみ依存した。さらに、反応速度を定量的に解析し、速度式を求めた。得られたみかけの活性化エネルギーは、フェニルアセテートとニトロベンゼンについて、それぞれ 129 kJ/mol および 140 kJ/mol であった。また、ベンゼン濃度を一定にした場合の生成物の最大収率と触媒濃度の関係は、得られた実験式によって表された。実験範囲で得られたフェニルアセテートの Pd モルあたりの最大収率は約 32 であった。

緒 言

ワッカー反応の提案以降、その技術的展開において、パラジウム触媒を用いた数多くの反応が研究されてきた¹⁾。中でも、エチレンの酸化的アセトキシ化による酢酸ビニルの合成が、六十年代の後半に工業化された。これはワッカー法の展開の最も成功した例である²⁾。また、ブタジエンからのブタンジオールの合成を目的に、パラジウム触媒によるブタジエンのアセトキシ化反応も、種々検討された結果³⁾、1982 年に、工業運転に至った⁴⁾。

これらオレフィンの反応と相まって、パラジウム触媒による芳香族化合物の酸化反応も試みられた⁵⁾。その一つに、ベンゼンの直接酸化によるフェノールの合成⁶⁾、あるいは、フェニルアセテートを經由するフェノールの合成法に関する研究がある^{1,7)}。後者のルートにつき、フェニルアセテートの合成法のうち、液相および気相中で、酢酸パラジウムと硝酸塩を触媒とする興味ある反応が報告されている⁷⁾。その中で、酢酸パラジウムに各種の助触媒を添加したことによる反応の選択性と活性の向上が比較されており、硝酸カリまたは硝酸の添加が活性を上昇させ、ビフェニルの生成を抑えることが見出された。しかし、反応中における各成分の挙動およびそれらの反応に対する働き方と効果については、詳しく論じられておらず、また、この系において、フェニルアセテートの収率を向上させるための最適条件についても、まだ検討する余地があると考えられる。それと同時に、反応速度的な研究も、反応機構を解明し、反応条件を制御する上で必要であると思われる。したがって、本研究で

は、酢酸を溶媒とする液相反応系において、酢酸パラジウムの活性および硝酸塩の添加効果を明らかにするとともに、ベンゼンのアセトキシ化反応を効率よく行わせるための反応条件を種々の面から検討した。

1. 実 験

1・1 試薬および分析法

実験に使用した触媒および酢酸、ベンゼンは、すべて市販特級品をそのまま用いた。液相の生成物の分析は、液体クロマトグラフ (島津 LC-3A, カラム: ULTRON, N-C18, UV 検出器) を用いた。液相中の NO_3^- の定量は島津等速電気泳動分析装置 IP-2A を使用した。ガス成分の検出はガスクロマトグラフ (島津 GC-3BT) を使用した。

1・2 反応装置および反応条件

反応は、酢酸を溶媒とする液相反応である。酸素供給の有無による顕著な差異は認められなかったので、ほとんどの実験は密閉したガラス容器を用いて、回分式で行った。反応温度は 80~100°C の範囲であった。

Table 1-a Effect of additives

	a-1	a-2
$\text{C}_6\text{H}_6/\text{HOAc}$	5 ml/20 ml	5 ml/20 ml
$\text{KNO}_3/\text{Pd}(\text{OAc})_2$	0 mmol 0.22 mmol	1.23 mmol 0.22 mmol
Reaction temp.	80°C	80°C
Reaction time	9.5 hr	9.5 hr
After reaction	Pb black precipitated	no Pd black precipitated
Yields (Normalized by mol of Pd)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$ 0.12	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$ 0.05 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OAc}$ 4.88 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 0.64 others

[†] 〒113 文京区本郷 7-3-1

Table 1-b Effect of additives (temp. 100°C, reaction time 3 hr C_6H_6 /HOAc=1 ml/24 ml)

Catalyst		Yield [mol/mol Pd]			
10 ⁻³ mol/l	10 ⁻³ mol/l	phenylacetate	nitrobenzene	biphenyl	
Pd(OAc) ₂ 1.78	KNO ₃ 4.95	3.20	0.90	—	
Pd(OAc) ₂ 1.78	LiNO ₃ 4.82	4.17	0.65	—	
Pd(NO ₃) ₂ 1.78		2.43	0.26	—	
Pd(NO ₃) ₂ 1.78	KNO ₃ 3.72	3.10	0.51	—	
Pd(OAc) ₂ 1.78		—	—	trace	
Pd(OAc) ₂ 1.78	KOAc 4.36	—	—	trace	

2. 実験結果

2・1 反応および生成物

Tables 1-a および b は、反応に及ぼす添加物の影響を反応生成物の面から示したものである。Table 1-a は反応物濃度の高い系であり、Table 1-b には、低濃度条件での結果を示している。高濃度系では、硝酸塩添加の場合は、反応生成物は非常に多く、液体クロマトの生成物ピークは十種以上にも達する。硝酸塩無添加の系では、ビフェニルのみ生成し、添加の系では、主生成物はフェニルアセテートおよびニトロベンゼンである。他のピークは、これらの生成物よりの逐次酸化物や分解物と考えられるが、微量のフェノール、4-アセトキシビフェニルを確認することができた。これらは、試料を合成して、クロマトグラフで比較・確認したもので、他に、*p-p'*-ジアセトキシビフェニル、ヒドロキノンジアセテート、ニトロフェニルアセテート等を合成して、調べたが、これらのものは生成していないことがわかった。酢酸中、ベンゼン濃度の高い系では、熱分解による遊離基反応過程が進行し、このように多くの生成物を与えたものと考えられる。Table 1-b に示されるように、反応物濃度の低い系においては、反応は非常に単純化され、硝酸塩無添加では、微量のビフェニルが、硝酸塩添加の場合には、フェニルアセテートとニトロベンゼンのみが生成物として得られ、他の副生物は非常に少ない。また、硝酸塩の金属種を変えた場合に、反応経過に顕著な差異は認められなかった。

これらの実験結果より、フェニルアセテート合成反応に硝酸塩が直接関与し、その反応に不可欠な反応物であることが明らかにされた。

さらに、硝酸塩無添加の場合、反応とともに、パラジウム金属の沈澱が認められるが、硝酸塩の存在する場合は、反応の終了近くまで、パラジウムの析出は認められない。また、フェニルアセテートの生成量が添加パラジウム量の数倍にも達することは、硝酸塩により、パラジウムの再酸化が行われ、パラジウムが触媒的に働いていることを示している。Fig. 1 には、図の中に記した反応条件下での、生成物濃度および液相中の NO_3^- 濃度の時間的変化を示す。 NO_3^- が充分存在する間では、フ

Fig. 1 Product concentrations and yields vs. time (Pd(OAc)₂ 0.713 mmol/l, KNO₃ 29.7 mmol/l, benzene 0.47 mol/l, temp. 100°C)

フェニルアセテートはほぼ一定速度で生成し、ニトロベンゼンの生成量もこれに伴って増え、この区間において、触媒のリサイクルが定常的に行われていることがわかる。硝酸イオンが消失すると、Pd(II)が還元されて、パラジウム黒として沈澱し、反応が停止する。 NO_3^- 濃度の測定は室温で行ったので、KNO₃ が飽和して析出するため、約6時間までの測定値は室温下の KNO₃ の飽和濃度である。この反応経過の様子からも、硝酸塩はフェニルアセテート合成反応に直接関与しているばかりでなく、パラジウムを触媒として働かせるための再酸化反応を行っていることが明らかである。

2・2 反応の速度解析

1) 反応物濃度の影響 ベンゼン濃度を大きく変えると、反応の選択性が著しく影響されることが実験的に認められたが、これはベンゼンの多量の添加により、液相の物性が変わったためと考えられる。この影響をなるべく少なくするため、反応系が常に酢酸が大過剰に存在する条件下で (ベンゼン濃度 0.5 mol/l 以下)、反応速度解析を行った。この濃度範囲においては、フェニルアセテートが主生成物であり、ニトロベンゼン以外の副生物はほとんど認められなかった。Fig. 2 は 100°C における実験結果である。反応は、硝酸塩の存在する間は、ほぼ一定速度で進行し、フェニルアセテートとニトロベンゼンが生成される。その速度はベンゼン初濃度により

Fig. 2 Phenylacetate concentration vs. time (temp. 100°C, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 1.78 mmol/l, KNO_3 9.89 mmol/l)

Fig. 3 Effect of KNO_3 concentration (temp. 100°C, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 1.78 mmol/l, benzene 0.47 mol/l)

変化するが、この経時曲線から、フェニルアセテート生成速度も、ニトロベンゼン生成速度も、ともにベンゼン濃度に対して一次であることが明らかにされた。

さらに、ベンゼン濃度 0.47 mol/l (ベンゼン:酢酸 = 1 ml:24 ml) のところで、他の添加物の影響を調べるため、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 初濃度を一定にして、 KNO_3 添加量を変えた。その場合のフェニルアセテートおよびニトロベンゼンの濃度変化の一例を Figs. 3(A), (B) に示す。図に示したように、フェニルアセテート生成の初速度は KNO_3 濃度によって影響されず、同様にニトロベンゼ

Fig. 4 Dependence of production rates on $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ concentration (temp. 100°C, benzene 0.47 mol/l)

ンについても、多少データのばらつきはあるものの、初速度は KNO_3 濃度にはほぼ零次であった。2・1において、フェニルアセテートやニトロベンゼンの生成に硝酸塩が直接反応に関与していることが明らかにされているにもかかわらず、反応速度に硝酸塩濃度が関係しないことは注目値する。

Figs. 3(A) および (B) から、生成速度は KNO_3 濃度によらないことが確かめられたので、それに対する $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 濃度の影響を検討した。上記のベンゼン濃度において、種々の $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 濃度で得られた生成物の経時変化曲線から、反応が定常的に行われている間の濃度勾配を求めて、速度とした。このようにして求めたフェニルアセテートの生成速度を $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 初濃度に対してプロットすると、Fig. 4 のように、次式で表される曲線関係が得られる。

$$r^0_{\text{phenylacetate}} = \frac{9.26[\text{C}_6\text{H}_6][\text{Pd}(\text{OAc})_2]_0}{1 + 1.22 \times 10^3 [\text{Pd}(\text{OAc})_2]_0} \quad (1)$$

at temp. 100°C

$[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_0$: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 初濃度 [mol/l]

$[\text{C}_6\text{H}_6]$: ベンゼン濃度 [mol/l]

ニトロベンゼンについても、同様に、濃度の経時変化より速度を求めると、生成速度は $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 濃度に一次に比例することがわかった。

$$r^0_{\text{nitrobenzene}} = 0.64[\text{C}_6\text{H}_6][\text{Pd}(\text{OAc})_2]_0 \quad (2)$$

Fig. 4 中の実線は上の二式より求めた計算値である。すでにこれらの速度がベンゼンに一次であることが示されたので、その項も含めた。

2) 温度の影響 濃度一定の条件下で、80°, 90°, 100°C で実験を行ったが、この二つの反応はいずれも温度の増加とともに、初速度が大きく増大する。アレニウスプロットの勾配から求めたみかけの活性化エネルギーは

フェニルアセテート: 129 kJ/mol

ニトロベンゼン: 140 kJ/mol

と比較的大きい値を示す。両者は数値的に大差はない

が、温度の低いほうが、フェニルアセテートの選択性により有利である。

2・3 反応の最大生成量

Fig. 3 の (A), (B) でわかるように、フェニルアセテートの生成反応の持続する時間は、硝酸塩添加量の増加とともに長くなり、生成物の最大生成量も硝酸塩の添加量にほぼ比例して、増大する。同様に、実験範囲では、到達するニトロベンゼンの最大生成量も、酢酸パラジウムの初濃度によらず、硝酸塩モル数のみで整理される。

ニトロベンゼンおよびフェニルアセテートの最大生成量を硝酸カリ濃度に関して図示したものが Fig. 5 である。ニトロベンゼンについては

$$C_{\text{nitrobenzene}}^{\text{max}} = 0.33[\text{KNO}_3]_0 \quad (3)$$

と表される。硝酸塩添加量の少ない範囲では、フェニルアセテートは、添加硝酸塩のモル数を超えるほど生成するが、高濃度では、硝酸塩の利用効率が著しく下がる。 $[\text{KNO}_3]_0 \leq 10 \text{ mmol/l}$ の濃度範囲における実験結果は、次式で整理できた。

$$C_{\text{phenylacetate}}^{\text{max}} = 0.17[\text{KNO}_3]_0^{0.61} \quad (4)$$

$[\text{KNO}_3]_0$: KNO_3 初濃度 $[\text{mol/l}]$

3. 考 察

ベンゼンのアセトキシ化反応において、パラジウム塩と同時に硝酸塩が必要であることが実験から示された。通常のオレフィンのアセトキシ化反応では、オレフィンとパラジウム塩との錯体が反応中間体であることが知られている。ベンゼンとの反応においては、さらに硝酸塩が関与しているはずであるが、酢酸溶媒中のパラジウム塩の UV 吸収スペクトル変化からは、硝酸塩とパラジウム塩との直接的な作用は認められず、どのような形で、硝酸塩が関与するかはまだ不明である。しかし、これまでに得られた知見から、この反応をオレフィンの反応と類似して考えれば、ある程度推察することができる。

Pd(II) がオレフィンの二重結合を活性化すると同様に、まず、反応物のベンゼンが Pd(II) によって活性化される⁴⁾。つづいて、 NO_3^- が次のように作用して、アセトキシ化反応および副反応のニトロ化を起こす。

Fig. 5 Dependence of maximum product concentrations on initial concentration of KNO_3 (temp. 100°C , benzene 0.47 mol/l)

フェニルアセテートおよびニトロベンゼンの生成速度がいずれも KNO_3 濃度に依存しないことは反応の律速段階が (5) であることを示している。ここで還元されてゼロ価となったパラジウムは硝酸イオンによって再び酸化される。

HNO_2 は常に次のような平衡反応のため、二酸化窒素と共存する。

反応実験において、気相中に褐色のガスの生成が認められ、反応初期から NO_2 ガスが発生していたことも、硝酸イオンが亜硝酸イオンに還元されることを支持している。また、既往の研究⁹⁾ から、パラジウム黒が亜硝酸塩によっても容易に酸化されることが知られている。したがって、硝酸塩を用いたこの反応系において、 HNO_2 によるパラジウムの再酸化も含まれていると考えられる。この場合、亜硝酸の還元は次の二通りが考えられる。

反応系の気相ガスのガスクロマトによる分析から、反応とともに、 N_2O および NO ガスが生成することがわかったので、(10) と (11) の反応がいずれも可能である。また、硝酸塩の低濃度範囲において、フェニルアセテ-

トの生成量が KNO_3 の添加量より上回るケースも多く、 NO_3^- が一度還元されてできたより低い酸化数の窒素の酸化物もパラジウムの再酸化に働いていることを証明している。

今までの結果から、触媒の効率については、硝酸塩は濃度の比較的小さい領域において、より有効に使われていることがわかる。また反応速度の面から、実験範囲では、フェニルアセテートの生成速度が $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ の濃度にあまり強く依存しないので、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 濃度が低いほど、効率がよいことになる。実際、 $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_0 = 0.71 \text{ mmol/l}$ において、フェニルアセテートの最高収率は Pd あたり 32 に達しており、そのとき、 KNO_3 に対しては $1.2 \text{ mol/mol KNO}_3$ であった。

結 言

1) ベンゼンのアセトキシ化反応は、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ - KNO_3 の系において接触的に進行する。パラジウムのターンオーバー数は硝酸塩の添加量によって決まる。

2) 本反応は条件によっては、複雑な生成物を与えるが、ベンゼン/酢酸の割合を小さくすることによって、フェニルアセテートが主生成物として得られる。

3) 反応速度はベンゼンに1次であり、 KNO_3 濃度に関係せず、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 濃度のみに依存する。これらの

結果は実験式で定量的に表された。

4) 種々の反応条件に対する検討から、この系では、ベンゼン濃度および $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 濃度をうすい範囲に保持することが、フェニルアセテートの選択性を上げ、パラジウムを有効に利用する上で有利である。

Nomenclature

C^{max} = maximum concentration [mol/l]
 r° = production rate [mol/l·hr]

Literature cited

- 1) von Arpe, H. J. and L. Hörnig: *Erdöl. Kohle*, **23**, 79 (1970)
- 2) Jap. Kokai 45-11787, 42-10972
- 3) Nakamura, S. and T. Yasui: *Yukigosekagaku*, **34**, 969 (1976)
- 4) Parshall, G. W.: "Catalysis", Vol. 1, 335, Burlington House, London (1977)
- 5) Takehira, K., H. Minoun and I. Sérée De Roch: *J. Catal.*, **58**, 155 (1979)
- 6) Tamura, N.: *Shokubai*, **21**, 168, 379 (1979)
- 7) Tamura, N.: Preprints of the 10th Oxidation Discussion Meeting (1976)
- 8) Tisue, T. and W. J. Downs: *Chem. Commun.*, 410 (1969)
- 9) Yasui, A.: *Kagakutokogyo*, **35**, 84 (1982)

(1985年5月31日受理; 化学工学協会第50年会(横浜, 1985年3月)にて発表)

Palladium-Catalyzed Acetoxylation of Benzene in Liquid Phase

Jihong Wu, Masaki Funakoshi and Hakuai Inoue

Dept. of Chem. Eng., Univ. of Tokyo, Tokyo 113

Key Words: Acetoxylation, Benzene, Acetic Acid, Palladium Acetate, Phenylacetate, Reaction Rate, Catalyst

Acetoxylation of benzene in acetic acid, using $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ - KNO_3 as catalysts, was carried out in ampoule tubes. In this catalytic reaction the main product was phenylacetate, with nitrobenzene as by-product. It was found that the selectivity of the reaction was strongly affected by the concentration of benzene. The production rates of phenylacetate and nitrobenzene were found to be first-order with respect to benzene. At a fixed benzene concentration these rates depended only on the initial concentration of $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, while the maximum yields of these products were determined only by the amounts of KNO_3 added, independent of $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. The rates were analyzed quantitatively and the rate equations were derived. The apparent activation energies were 129 KJ/mol and 140 KJ/mol respectively. The relationships between the maximum yields of phenylacetate and nitrobenzene and the catalyst concentrations were also expressed by experimental equations. The highest yield of phenylacetate normalized by mole of palladium added was found to be about 32.