(日本化学会誌, 1978, (10), p. 1426~1430)

芳香族ニトロ化合物の酸化鉄触媒によるヒドラジン還元¹⁾²⁾

(1978 年 6 月 22 日 受理)

宮田敏行*・石野義夫*・青木昌彦**・平島恒亮*

芳香族ニトロ化合物の活性炭-塩化鉄を用いたヒドラジン還元機構を解明するために種々の状態のものが調製できる酸化鉄、水酸化鉄を触媒として *p*-ニトロトルエンの *p*-トルイジンへのヒドラジン還元を研究した。その結果、無定形水酸化鉄がもっともすぐれた触媒効果を示し、その量も *p*-ニトロトルエン 0.1 mol (13.7 g) に対して 1 g 程度で十分であるばかりか、多数回反復使用が可能であった。

酸化鉄-水酸化鉄の粒度、結晶度と *p*-トルイジン収率との関係を検討した結果、無定形水酸化鉄あるいは酸化鉄で結晶構造を有しないものほど収率が高いことが判明した。

1 緒 言

さきに著者らはヒドラジンを還元剤とし、触媒に遷移金属（とくに鉄）塩と活性炭との組み合わせを用いて芳香族ニトロ化合物を高純度の相当するアミノ化合物に還元する方法を見いだした^{2)~4)}。しかしこの方法では活性炭の種類により目的物の収率が大きく変化する欠点がみられ、また使用済み活性炭を放置し、乾燥状態になると発火する危険が生じるなど触媒の廃棄にともなう問題点がかなり明らかとなってきた。

そこで本報では初期の目的（排水、廃棄物などによる産業公害をとまわらないニトロ化合物の還元法）に沿ってこの活性炭-塩化鉄系にかわる触媒を種々検索した結果、酸化鉄粉体を反応系に共存させることにより、非常に高収率でしかも高純度なアミノ化合物を得る還元法を見いだしたので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

p-ニトロトルエンおよび *p*-トルイジン：試薬一級品（東京化成製）をそれぞれエタノールから 2 回再結晶し、TLC およびガスクロマトグラフィーにより単一物であることを確認した。

ヒドラジン水和物：100% ヒドラジン水和物（試薬一級品、関東化学製）を用い、純度は JIS K-8871 により分析した。

酸化鉄粉体：以下に示す 10 種類を用いた。

無定形酸化鉄 (A), (B) および (C), ゲータイト (A), (B), ヘマタイト (A), (B), α -酸化鉄, マグネタイト, γ -酸化鉄
これら酸化鉄の製法はつぎのとおりである⁵⁾。

i) 無定形酸化鉄⁶⁾：硫酸鉄(III)水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を理論量加えて調製した。

生成した沈殿を濾別、水洗、乾燥後粉碎した(A)。

(B)は(A)を 300°C で加熱処理したもの、(C)は(B)をさらに 150°C で水素処理したものである。

ii) ゲータイト：硫酸鉄(II)水溶液に硫酸、過酸化水素、アンモニアガスの順に加え、ゲータイトシードをつくり、ついで酸素ガス、アンモニアガスを吹き込んでイガグリ状ゲータイトをつくる。これを濾別、水洗、乾燥した(A)。

(B)は(A)を 320°C で 4 時間加熱脱水したもの。

iii) ヘマタイト：上記(ii)において、シード量を 10 倍にした場合のもの(A)。

(B)は(A)を 400°C で 4 時間加熱脱水処理したもの。

iv) α -酸化鉄：硫酸鉄(II)水溶液に過酸化水素、アンモニアガスを加えゲータイトシードをつくり、ついで酸素ガス、アンモニアガスを吹き込んで酸化加水分解を行ない、沈殿物を濾別、水洗、乾燥後粉碎してゲータイトを得る。これを 300°C で脱水したもの。

v) マグネタイト： α -酸化鉄を水素ガス中で 330°C で還元したもの。

vi) γ -酸化鉄：マグネタイトを 80~250°C で空気酸化したもの。

それぞれの酸化鉄の BET 法により求めた比表面積ならびに粒子径⁷⁾は表 1 のとおりである。

溶媒：メタノール（市販一級品、関東化学製）を用いた。

1) この報文を“芳香族ニトロ化合物のヒドラジン還元（第 4 報）”とする。

2) 前報(第 3 報)、宮田敏行、遠藤嘉則、平島恒亮、日化、1978, 858.

* 大阪市立工業研究所, 530 大阪市北区扇町

** 近畿大学工学部, 577 東大阪市小若江

3) T. Hirashima, O. Manabe, *Chem. Lett.*, 1975, 259.

4) 平島恒亮, 真鍋 修, 日化, 1975, 1223.

5) 日本化学会編, “新実験化学講座”, 丸善 (1976) 8, p. 288; 9, p. 334.

6) 川端 旭(堺化学工業株式会社), 特開 昭 51-83891; 52-17382.

7) 電子顕微鏡写真により求めた。

8) 島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-4 BM 型。

分析条件—— カラム: SE-30. 1 m 3 mm ϕ , キャリヤガス: N_2 0.9 kg/cm², 検出器: FID, H_2 : 0.6 kg/cm², 空気: 0.8 kg/cm², カラム温度: 120°C, 検出器温度: 280°C, 注入口温度: 280°C, 内部標準: ビフェニル, 積分器: 島津製作所製クロマトパック-4 B.

Table 1 Particle size and surface area of various iron oxides

Iron oxide	Particle diameter (μ)	Surface area(BET) (m^2/g)
Amorphous iron oxide (A)	0.01	203
Amorphous iron oxide (B)*	0.01	—
Amorphous iron oxide (C)**	0.01	—
Goethite (A)	0.02 ^{a)} , 0.05 ^{b)}	76
Goethite (B)*	0.02 ^{a)} , 0.05 ^{b)}	66
Hematite (A)	1.5~2.5	22
Hematite (B)*	1.5~2.5	104
α -Iron oxide	0.05~0.06 ^{a)} , 0.4~0.5 ^{b)}	73
Magnetite	0.05~0.06 ^{a)} , 0.4~0.5 ^{b)}	21
γ -Iron oxide	0.05~0.06 ^{a)} , 0.4~0.5 ^{b)}	16

a) Shorter diameter. b) Longer diameter.

* Treated (A) by heating at 300°C.

** Treated (B) with hydrogen gas at 150°C.

2.2 実験方法

還流冷却管, 温度計および滴下漏斗をつけたかきまぜ式四つ口フラスコに *p*-ニトロトルエンと酸化鉄を精秤してとり, これにメタノールを加えてかきまぜ, 所定の温度でヒドラジン水和物を加え5時間反応した。反応液をガスクロマトグラフィー⁹⁾により定量した。

3 結果および考察

3.1 種々酸化鉄の触媒能

前述の実験方法にしたがって *p*-ニトロトルエン 0.01 mol (1.37 g), 酸化鉄 1g または 0.1g, メタノール 30 ml, ヒドラジン水和物 0.78g (0.015 mol)⁹⁾ を用いて 60°C で5時間反応した。

反応液をガスクロマトグラフィー (内部標準: ピフェニル) により定量した。結果を表2に示した。

触媒量を 1g とした場合, ヘマタイト(B)を除いてほぼ定量的に *p*-トルイジンが得られる。触媒量 0.1g の場合は無定形酸化鉄が非常に有効であり, 一方, ゲータイト(A), (B), ヘマタイト(A), (B), を比較するとゲータイト(A)およびヘマタイト

(A)をそれぞれ熱処理し, 脱水したゲータイト(B)およびヘマタイト(B)はいちじるしい *p*-トルイジン収率の低下 (約 1/5) を示している。このことは加熱脱水することにより触媒能が低下することを意味している。

なお, 無定形酸化鉄(A)を加熱処理したもの(B), およびこれをさらに水素気流中で処理したもの(C)について同様な実験を行ない *p*-トルイジン収率を求めたが, いずれももとの処理のもの(A)とほとんど差異は認められなかった。

表1の BET 法による各酸化鉄の比表面積 (m^2/g) と *p*-トルイジン収率 b (%) (表2) とのプロットを行なうと図1となり, 表面積の大きなものほど収率も増大している。しかしゲータイト(B), ヘマタイト(B)および α -酸化鉄のように表面積が大きくても加熱脱水処理を行なうことにより収率が低下する。

マグネタイトおよび γ -酸化鉄は水素処理を行なっているため触媒活性が一部回復しているであろう。

これら酸化鉄について元素分析により水素含有量を求めた結果, 無定形酸化鉄については $FeOOH$ としての計算値 1.1% に対して実測値は 1.2% となり, よい一致を示した。他の酸化鉄についてもほぼ理論値と一致した。

無定形酸化鉄は加熱処理しても触媒効果が低下しないことか

Table 2 Yield of *p*-toluidine with several iron oxides

Iron oxide	Yield of <i>p</i> -toluidine (%)	
	(a)	(b)
None	0.2	0.2
Amorphous iron oxide (A)	100	93.2
Amorphous iron oxide (B)*	—	94.6
Amorphous iron oxide (C)**	—	94.9
Goethite (A)	99.8	55.2
Goethite (B)*	93.1	12.3
Hematite (A)	98.8	13.2
Hematite (B)*	51.0	2.7
α -Iron oxide	100	12.8
Magnetite	—	18.7
γ -Iron oxide	100	18.3

p-Nitrotoluene: 0.01 mol (1.37 g), React. temp.: 60°C, React. time: 5 hrs.

Amount of catalyst—(a); 1.0g, (b); 0.1g

* Treated (A) by heating at 300°C.

** Treated (B) with hydrogen gas at 150°C.

9) 100% ヒドラジン水和物を用いた。純度(98.7%)はジアゾ滴定により求めた。

Fig. 1 Yields of *p*-toluidine vs. surface area of iron oxides

1: Amorphous iron oxide A, 2: Goethite A, 3: Goethite B, 4: Hematite A, 5: Hematite B, 6: α -Iron oxide, 7: Magnetite, 8: γ -Iron oxide

Table 3 Effect of the amount of amorphous iron oxide on the yield of *p*-toluidine

Run	<i>p</i> -Nitrotoluene (g)	Hydrazine hydrate (g)	Amorphous iron oxide (g)	Yield of <i>p</i> -toluidine (%)
1	1.37(0.01 mol)	0.85(0.017 mol)	1.0	100
2	1.37	0.85	0.1	93.2
3	1.37	0.85	0.05	49.4
4	1.37	0.85	0.03	39.5
5	1.37	0.85	0.01	9.6

React. temp. : 60°C, React. time : 5 hrs.

Table 4 A result of repeated use of amorphous iron oxide

Run	<i>p</i> -Nitrotoluene (g)	Hydrazine hydrate (g)	Amorphous iron oxide ^{a)} (g)	Yield of <i>p</i> -toluidine (g)
1	13.70(0.1 mol)	8.5(0.17 mol)	2.00	100
2	13.70	8.5	1.70	100
3	13.70	8.5	1.58	100
4	13.70	8.5	1.40	100
5	13.70	8.5	1.39	100
6	13.70	8.5	1.27	100
7	13.70	8.5	1.22	100
8	13.70	8.5	1.12	99.7
9	13.70	8.5	1.06	93.1
10	13.70	8.5	0.98	86.5
11	13.70	8.5	0.95	74.7

React. temp. : 60°C, React. time : 5 hrs.

a) The catalyst was removed by filtration from the reaction mixture and washed sufficiently with water and methanol successively. After drying, the catalyst was weighed and reused for the next run.

ら、その無定形状は 300°C の高温でも変化しないと思われる。またゲータイトについては 1 分子の水を含有している¹⁰⁾ため、これが熱処理により脱水されてより結晶性が増大するため触媒としての効果が低下したものと考えられる。

3.2 無定形酸化鉄(A)量と *p*-トルイジン収率

触媒として用いる無定形酸化鉄(A)量がどの程度必要かを調べるために(A)の量を種々かえて *p*-トルイジン収率をガスクロマトグラフィーにより定量した。結果を表 3 に示した。

この結果から、*p*-ニトロトルエン 0.01 mol (1.37 g) に対して無定形酸化鉄(A)は 0.1 g 程度加えることで十分触媒効果を発揮できることが判明した。この結果は反応温度 60°C で 5 時間反応したときの値であり、反応時間を長くすることによりさらに少量の触媒量でも *p*-トルイジン収率を向上できる¹¹⁾。

3.3 無定形酸化鉄(A)のくり返し使用

無定形酸化鉄(A)の触媒効果がくり返し実験においてどの程度活性を持続するかを調べるために *p*-ニトロトルエン 0.1 mol (13.7 g) に (A) 2 g を加えて反応を行ない、反応終了後この触媒を濾別、乾燥¹²⁾してそのままつぎの反応に使用した。これを 11 回くり返し、それぞれの反応液をガスクロマトグラフィーにより定量した。結果を表 4 に示した。

無定形酸化鉄(A)の量が減少しているのは、反応終了後反応液から酸化鉄を分離するさいに濾紙に付着し失われるためである。

この結果から、8 回まで触媒(A)をそのままくり返し使用しても 100% 収率で *p*-トルイジンが得られることを示している。

表 3 の結果が示すようにこの反応条件で 100% 近い *p*-トルイジン収率を得るには *p*-トルイジン 0.1 mol に対して触媒(A)量が 1 g 以上必要である。9 回目以後は触媒量が初期量 2 g からみて半減しており、触媒の絶対量が不足するためにこのような結果になったものと考えられる。したがって反応液から酸化鉄を分離するさい、高い回収率で分離できればさらに長期にわたって酸化鉄(A)が触媒効果を発揮できるものと考えられる。しかし 10 回目と 11 回目の *p*-トルイジン収率の差はいちじるしいので触媒量の減少以外の原因も考えられる。そこで酸化鉄(A)の使用前(a)と 11 回使用後(b)の状態がどのように変化しているかを調べるために電子顕微鏡写真¹³⁾および IR スペクトル測定¹⁴⁾を行なった。

電子顕微鏡写真は図 2 に示すとおり、(a)では粒子の先端が鋭くとがっているが(b)では円みを帯びている。この変化は α -酸化鉄を水素処理してマグネタイトを調製する場合に起こる現象とよく似ている。

また IR スペクトルの結果から、(a)および(b)はいずれも 3350 cm^{-1} に ν_{OH} の吸収が認められるが、明らかに(a)の方が

10) 日本化学会編, “実験化学講座”, 丸善 (1958) 9, p.339; O. Glemser, *Ber.*, 70, 2117(1937).

11) 無定形酸化鉄(A)を 0.03 g 用いて 15 時間反応した結果、*p*-トルイジン収率は 72% であった。

12) メタノールで 2 回洗浄後、一夜風乾した。

13) 日本電子製 JSM-2 型走査型電子顕微鏡。

14) 島津製作所製 IR-27 B 型赤外分光光度計, シクロヘキサブタジエンを用いて測定した。

Fig. 2 Electron microphotograph of amorphous iron oxide ($\times 1000$)

(a) : Before use as a catalyst.

(b) : After eleven times repeated use.

Intensity of (110) X-ray diffraction (cm)

Fig. 3 Yields of *p*-toluidine vs. intensity of X-ray diffraction

1: Amorphous iron oxide A, 2: Goethite A,
3: Goethite B, 4: Hematite A, 5: Hematite B

その吸収が大きいことを示した。この両者の変化は酸化鉄(A)の状態の変化に原因があるものと考えられたので、(a), (b)の両者とさらに他の4種類の酸化鉄(ゲータイト(A, B), ヘマタイト(A, B))についてX線回折スペクトルの測定を行なった¹⁵⁾。

15) 理学電機製X線回折装置を用いた。

測定条件—— Cr 管球: 30 kV, 10 mA, スリット: 1° - $0.2-1^\circ$, 1000 Hz, Time const.: 2 sec, $2^\circ/\text{min}$.

(a)では回折ピークがまったく現われず、(b)では8本のピークが認められた。解析(ASTM カードを使用)結果から、このものは α -酸化鉄であることがわかった。したがって使用前の触媒(a)は無定形状態で存在し、くり返し実験中にリジッドな結晶構造に成長してゆくにつれて触媒活性が低下するものと考えられる。この結晶化の進行はおそらく温度と主としてヒドラジンの分解で発生する水素によるものと考えられる。そこで各種酸化鉄の回折スペクトルをこの観点から検討すると、他の酸化鉄では回折ピークが6~12本現われ、それらピークのうち共通のピークである(110)面のピーク強度を用いて定性的ではあるが表2に示したカトルイジン収率との関係をプロットすると図3のようになった。熱処理を行なわない無定形酸化鉄、ゲータイト(A)、ヘマタイト(A)についてはほぼ直線関係が得られ、一方、これらを加熱脱水したものは(110)面のピーク強度が増大しているが、カトルイジン収率は非常に大きく低下している。

本実験で使用した酸化鉄、とくに無定形酸化鉄はその無定形部分の結晶化が非常に遅いので乾燥にも耐え、長期使用してその活性を失わなかったものと考えられる。

4 結 論

カニトロトルエンのヒドラジンによる還元において酸化鉄粉体を触媒に用いると高収率で高純度のカトルイジンが短時間の反応で得られることがわかった。とくに無定形酸化鉄においては9回くり返しこの触媒を使用してもその活性は低下せず、触媒としての必要量も少量(カニトロトルエン 0.1 mol(13.7 g)に対して0.1 g)で十分であることが判明した。

種々酸化鉄について BET 比表面積とカトルイジン収率、X線回折スペクトルの定性的解析により、酸化鉄が微少粒子のものほど、無定形状態のもの、すなわち加熱脱水処理を行なわないものほど本還元反応の触媒として有効であることが確認された。

最後に多大の資料、試供品を御提供下さった堺化学工業株式会社に深謝の意を表します。

(1978 年 4 月, 日本化学会第 37 春季年会発表)

Catalytic Reduction of *p*-Nitrotoluene with Hydrazine Hydrate in the Presence of Iron Oxides†

Toshiyuki MIYATA*, Yoshio ISHINO*, Masahiko AOKI**
and Tsuneaki HIRASHIMA*

* Osaka Municipal Technical Research Institute; Ogimachi,
Kita-ku, Osaka-shi 530 Japan

** Faculty of Engineering, Kinki University; Kowakae,
Higashiosaka-shi 577 Japan

The reduction of *p*-nitrotoluene to obtain *p*-toluidine with hydrazine hydrate catalyzed by iron oxides or iron hydroxides (amorphous iron oxide, α -iron oxide, γ -iron oxide, goethite, hematite and magnetite) was studied. Despite above any iron oxides were effective for the reduction, amorphous iron oxide gave the best result.

From the results of repeated use of amorphous iron oxide, it was found that its catalytic activity was maintained up to nine times and no by-products were formed.

From the comparison of the data of X-ray diffraction and of electron microscope observa-

tion of the catalyst before use with those of finally recovered one (No.11), the former showed the absence of crystal structure (amorphous) and the latter showed evidently the presence of α -Fe₂O₃ structure and each particle in the latter was enlarged and lost the sharpness of its edge.

It was concluded that the gradual change of amorphous FeOOH into crystalline α -Fe₂O₃ brought about a decrease in the yield of *p*-toluidine.

† Catalytic Reduction of Aromatic Nitro Compounds with Hydrazine Hydrate. IV.