— ノ — ト —

鉄(II)-デカモリブドシバナドリリン酸二元触媒と過酸化水素による フェノールから *p*-ベンゾキノンへの選択的酸化反応

(1997 年 11 月 10 日受理)

陸 新紅・水野 哲孝・御園生 誠*

1 緒 言

低濃度の過酸化水素を酸化剤とする有機物のヒドロキシル化反応は将来的に望ましい工業プロセスとされている¹⁾。近年、過酸化水素を酸化剤とするフェノールの酸化反応が種々の触媒で検討されている²⁾⁻¹⁰⁾。その報告例を Table 1 にまとめた。フェノール酸化反応の生成物はいずれの場合でもヒドロキノン、ピロカテコールである。

ヘテロポリ酸は酸化能と酸の性質を持ち合わせ、種々の有機反応に用いられている¹¹⁾⁻¹³⁾。バナジウムを含む混合配位ヘテロポリ酸を触媒としてベンゼンからフェノールへの酸化反応を低濃度の過酸化水素を用いて行くと高活性、高選択性を示すことを前報¹⁴⁾で報告した。本研究では、この研究の一環としてバナジウムを含むヘテロポリ酸に金属イオンを添加する複合触媒を用い、低濃度の過酸化水素を酸化剤とするフェノールの酸化反応を検討し、Fe²⁺ イオンを添加した場合、フェノール転化率 49%、ベン

ゾキノン選択率 94% (収率 46%) で得られることを見いだした。

2 実 験

2.1 試薬と触媒

バナジウム置換ドデカモリブドリン酸 ($H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO_{40}$, $n=1-4$, $PMo_{12-n}V_n$ と略す) は日本無機化学工業(株)製のものをエーテルで抽出後、再結晶して用いた。これらヘテロポリ酸の赤外吸収スペクトルは文献¹⁵⁾と一致した。しかし、NMR の結果によると単一種ではなく、バナジウム置換量の異なるヘテロポリ酸を少量含んでいる。フェノール、30% 過酸化水素水、FeSO₄·7H₂O、Fe₂(SO₄)₃、CuSO₄、SnCl₂、CH₃COOAg などの無機試薬は市販品(特級)をそのまま用いた。

2.2 反応と分析方法

反応は冷却管、温度計、サンプリング部を有する三つロフラスコを用いて行った。まず、三つロフラスコに一定量のヘテロポリ酸と硫酸鉄(II)七水和物を加え、ついで一定量のフェノール水溶

Table 1 Activity of various catalysts for oxidation of phenol with hydrogen peroxide

Catalyst	Solvent	Reaction temperature/ °C	Reaction time/h	Phenol conversion/%	H ₂ O ₂ selectivity/%	Product distribution/% ^{a)}			Ref.
						HQ	CAT	PBQ	
Fe ²⁺ /Co ²⁺				10	50	24	56	0	2
FeSO ₄	water	55	0.25	34	38	24	48	0	3
FeAPO-11	water	80	15	26	31	50	50	0	4
CuCl ₄ Pc-Na-Y(0.26)	acetonitrile	80	8	21	43	49	48	3	5
La ₂ CuO ₄	water	70	2	51	—	40	58	2	6
TS-1 ^{b)}	water	80	4	15	34	50	50	0	7
TS-2 ^{c)}	acetone	69	24	27	70	50	49	1	8
V/(V+Si) ^{d)}	water	80	8	28	63	44	52	4	9
TAPO ₄ -11 ^{e)}	water	80	5	32	—	33	66	0	10
Ti-H-ZSM-5	methanol/water	80	4	9	13	34	66	0	7
H ₅ PMo ₁₀ V ₂ O ₄₀ /Fe ²⁺	chloroform/ water/acetic acid	55	4	49	5	tr.	tr.	94	This work

a) PBQ: *p*-benzoquinone, HQ: hydroquinone, CAT: pyrocatechol.

b) Si/Ti: 46.

c) Si/Ti: 29.

d) V/(V+Si): 0.0127.

e) R: x TiO₂; Al₂O₃; P₂O₅: 40H₂O, R is dibutylamine or dipropylamine, x : 0.02–0.125.

液と有機溶媒を加えた。三つロフラスコを油浴に浸し、設定温度(室温から55℃)に達したのち水で2.5倍に希釈した過酸化水素水を加え、反応を開始した。

生成物の定量分析は液体クロマトグラフ(HPLC)によった。カラムはODS-2(4.6 mm×250 mm)、移動相にはアセトニトリル/水(40:60あるいは15:85)を使用した。反応後、溶液を有機相と水相に分離し、有機相をマイクロシリンジで採取しアセトニトリルで希釈したのち、水相をクロロホルムで3回抽出後(抽出率95%以上)HPLCで分析した。転化率および収率は、仕込みフェノール量(C₆基準)に対するピロカテコール(CAT)、ヒドロキノン(HQ)、レソルシノール(RES)および

-ベンゾキノン(PBQ)、マレイン酸(MA)、シュウ酸(OX)、*cis*, *cis*-ムコン酸(CCMA)の生成量の割合として求めた。

3 結果と考察

3.1 パナジウムを含むヘテロポリ酸とFe²⁺の混合効果

Table 2に示すようにFe²⁺(FeSO₄·7H₂O)を触媒として用いると、55℃において1h反応後のフェノール転化率は92%となった。この時、生成物としては多量のMA(23%)とOX(58%)が検出され、ベンゼンジオールとPBQは1%しか得られなかった。フェノールの酸化反応においてMA, OX, CCMAの有機酸が生成することはFenton試薬または鉄の化合物を用いた場合にすでに報告されている¹⁶⁾¹⁷⁾。一方、PMo₁₀V₂を触媒として反応を行うと、転化率は42%で、PBQが20%、ベンゼンジオールが約4%、MAが6%、OXが3%の収率で得られた。反応後の溶液にはタール状の生成物が見られた。他のヘテロポリ酸でも同様のタール状生成物が観察された。したがって、フェノール転化率に比べて生成物収率が小さいのはタール状生成物のためと推定される。このようなタール状物質の生成はTS-2(Si/Ti=29)触媒を用いたフェノール類の酸化で報告されている⁸⁾。

Table 2で最もPBQの収率が高かったPMo₁₀V₂を用いて各種の金属イオンの添加効果を調べた。結果をTable 3に示す。主生成物はいずれの場合もPBQであった。Fe²⁺(FeSO₄·7H₂O)をPMo₁₀V₂に添加することによりPBQ収率は20%から37%(フェノール反応量を基準にした選択率93%)へと増加した。この時、

Table 3 Effects of metal ion on oxidation of phenol^{a)}

Catalyst	Phenol conversion/%	Products yield/%					
		PBQ	HQ	CAT	RES	OX	MA
Fe ²⁺	40	37	tr.	tr.	0	2	tr.
Cu ²⁺	25	16	2	1	0	0	0
Sn ²⁺	49	12	2	1	0	0	0
Ag ⁺	50	22	6	tr.	1	0	1

a) H₂O₂: 4.0 mmol, reaction temperature: 55℃, reaction time: 3 h. Phenol: 0.188 mmol, H₂O/CHCl₃: 15/10(mL), PMo₁₀V₂: 0.05 mmol, metal ion: 0.016 mmol.

OX, MAの生成量はわずかであり、タール状生成物は観察されなかった。PMo₁₀V₂の系にFe²⁺を添加すると溶液のpHが増加することから酸性が低下して、タール状物質が抑えられたと推定される。Fe³⁺(Fe₂(SO₄)₃)を添加した場合のPBQ収率はFe²⁺添加の場合と同程度で、Cu²⁺(CuSO₄), Sn²⁺(SnCl₂), Ag⁺(CH₃COOAg)を添加した系のPBQ収率および選択性はFe²⁺を添加した系より低かった。PMo₁₀V₂/Fe²⁺触媒を用いた条件下(過酸化水素/フェノール=22)での過酸化水素の有効利用率は約5%であった。Table 1の他の触媒系(過酸化水素とフェノールのモル比=1:3-3:1)と比べて、本実験の過酸化水素とフェノールのモル比は22:1であり、かなり大きくなっている。ヘテロポリ酸上での過酸化水素の分解反応は過酸化水素濃度に対して二次反応であることが報告されている¹⁸⁾。したがって、本実験系では過酸化水素濃度が高いために、その分解が進行しやすくなったものと考えられる。添加する過酸化水素の濃度を下げることによって過酸化水素の利用率を向上できる¹⁴⁾。実際、過酸化水素のフェノールに対するモル比を1に下げると有効利用率は20%に向上した。この時、PBQとHQの収率は10%に減少した。さらに、過酸化水素/フェノールの比を0.5に下げ、添加する過酸化水素を希釈しつつ滴下する方法を用いて反応を行うと、過酸化水素の利用率は26%まで向上した(PBQとHQの収率は13%)。

次にPMo₁₀V₂に対してFe²⁺の添加量の効果を調べた。結果をFig. 1に示す。Fe²⁺(FeSO₄·7H₂O)を9 μmol添加すると、PBQ選択性は無添加の場合の48%から90%に向上し、Fe²⁺添加量を25 μmolに増加すると、PBQのみが収率37%、選択率99%で生成した。Fe²⁺添加量をさらに50 μmolにしても、フェノール転化率の変化は小さかった。PMo₁₁V, PMo₉V₃, PMo₈V₄の場合もFe²⁺添加量の増加とともにフェノール転化率とPBQ選択率が増加する傾向が見られた。Fe²⁺を触媒として用いた場合、MA, OXがPBQのエポキシ化反応により生成することが報告されている¹⁷⁾。ヘテロポリ酸とFe²⁺の二元触媒を用いると、Fe²⁺のみの系に比べ溶液のpHが著しく低下し、その結果、PBQがプロトン化されて、C=C二重結合の電子密度が低下し、エポキシ化反応が進行しにくくなり、選択性が向上したものと考えられる。

3.2 反応条件(温度、溶媒)の最適化

PMo₁₀V₂/Fe²⁺触媒の活性、選択性の反応温度依存性を検討した。結果をFig. 2に示す。反応温度を15℃から35℃に上げるとフェノール転化率は約15%向上した。しかし、さらに温度を上げても変化しなかった。PBQの収率と選択率は温度の上昇とともに単調に増加し、共沸点(56℃)付近で収率は37%となった。

Table 2 Activity of PMo_{12-n}V_n and Fe²⁺ for oxidation of Phenol^{a)}

Catalyst	Phenol conversion/% ^{c)}	Product yield/% ^{d)}						
		PBQ	HQ	CAT	RES	OX	MA	CCMA
PMo ₁₁ V ₁	73	2	0	0	0	1	1	0
PMo ₁₀ V ₂	42	20	4	tr.	0	3	6	0
PMo ₉ V ₃	67	19	3	1	tr.	4	8	0
PMo ₈ V ₄	54	18	5	tr.	1	tr.	2	0
Fe ²⁺ b)	92	1	tr.	tr.	tr.	58	23	tr.

a) Catalyst: 0.05 mmol, phenol: 0.188 mmol, H₂O₂: 4 mmol, H₂O/CHCl₃: 15/10(mL), reaction temperature: 55℃, reaction time: 3 h.

b) FeSO₄·7H₂O: 0.016 mmol, reaction time: 1 h.

c) Phenol converted to benzenediols, quinones, dicarboxylic acid and tars.

d) PBQ: *p*-benzoquinone, HQ: hydroquinone, CAT: pyrocatechol, RES: resorcinol, OX: oxalic acid, MA: maleic acid, CCMA: *cis*, *cis*-muconic acid, C₆-basis.

Fig. 1 Effects of Fe^{2+} on oxidation of phenol catalyzed by $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$.

Phenol: 0.188 mmol, $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$: 0.05 mmol, H_2O_2 : 4 mmol, $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$: 15/10 (mL), reaction time: 3 h, reaction temperature: 55 °C. Phenol conversion: ●, selectivity: ○: PBQ, ▲: HQ, △: CAT, ■: OX, □: MA.

Fig. 2 Temperature dependencies of oxidation of phenol.

Phenol: 0.188 mmol, $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$: 0.05 mmol, Fe^{2+} : 0.016 mmol, H_2O_2 : 4 mmol, $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$: 15/10 (mL), reaction time: 3 h. Phenol conversion: ●, selectivity: ○: PBQ, ▲: HQ, △: CAT, ■: OX, □: MA.

一方、HQ, CAT, MA, OX などの選択率は温度上昇とともに単調に減少した。 Fe^{2+} と PMo_{11}V , PMo_9V_3 , PMo_8V_4 系いずれの場合でも共沸点付近で PBQ 収率が最大となった。

さらに溶媒効果について検討した。 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ を触媒とし、水溶液中で反応を行うと、タール状ものが観察された。次に、 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{Fe}^{2+}$ 二元触媒を用いて、水溶液にそれぞれ酢酸、アセトニトリル、クロロホルム、シクロヘキサンを加え混合溶媒の効果を検討した。結果を Table 4 に示す。いずれの混合溶媒の場合

Table 4 Effect of solvent on the oxidation of phenol^{a)}

Solvent added to water	Phenol conversion/%	Product yield/%					
		PBQ	HQ	CAT	RES	OX	MA
None	64	19	tr.	0	0	20	3
Acetonitrile	39	18	1	0	0	14	4
Acetic acid	55	23	0	12	0	4	6
Cyclohexane	73	16	2	0	0	2	tr.
Chloroform	40	37	tr.	tr.	0	2	tr.
Chloroform+acetic acid	49	46	tr.	tr.	2	0	0

a) $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$: 0.05 mmol, Fe^{2+} : 0.016 mmol, phenol: 0.188 mmol, H_2O_2 : 4 mmol, $\text{H}_2\text{O}/\text{solvent}$ added: 15/10 (mL), reaction temperature: 55 °C, reaction time: 3 h.

も主生成物は PBQ であった。中でも水/クロロホルムの混合溶媒を用いた場合、PBQ が高収率、選択率で得られた。水/クロロホルム系にさらに 0.5 mL の酢酸を添加すると PBQ 収率は 46% (選択率 94%) に達した。水、水/アセトニトリルおよび水/酢酸溶媒は反応溶液は均一系である。一方、水/クロロホルム(/酢酸)、水/シクロヘキサン溶媒は反応溶液は二相に分かれている。触媒はほとんど水(あるいは水を含む)相に溶解しているのでフェノールの酸化反応はベンゼンの酸化反応の場合¹⁴⁾と同様に水相で進行すると考えられる。生成物の PBQ は水よりもクロロホルムやクロロホルム/酢酸に溶解度が高いため(シクロヘキサンへの溶解度は低い)、大部分が水相から有機相に移り、PBQ の逐次酸化が抑制されたと考えられる。このようにフェノールを酸化して PBQ を選択的に生成する触媒系は本触媒系が最初の例である (Table 1)。 Fe^{2+} と PMo_{11}V , PMo_9V_3 , PMo_8V_4 系の場合においても酢酸の添加により PBQ の収率が 6–10% 増加し、選択率はいずれも 89% 以上に達した。

- 1) E. M. Lee, *Catal. Today*, **18**, 207 (1993).
- 2) B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **37**, 413 (1987).
- 3) I. Yu. Litvintsev, Yu. V. Mitnik, A. I. Mikhailyuk, S. V. Timofeev, V. N. Sapunov, *Kinet. Catal.*, **34**, 71 (1993).
- 4) P. E. Dai, R. H. Petty, C. W. Ingram, R. Szostak, *Appl. Catal.*, **143**, 101 (1996).
- 5) R. Raja, P. Ratnasamy, *Appl. Catal.*, **143**, 145 (1996).
- 6) C. B. Liu, Z. Zhao, X. G. Yang, X. K. Ye, Y. Wu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 1019.
- 7) C. Ferrini, H. W. Kouwenhoven, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **55**, 53 (1990).
- 8) J. S. Reddy, S. Sivasanker, P. Ratnasamy, *J. Mol. Catal.*, **71**, 373 (1992).
- 9) P. R. Hari Prasad Rao, A. V. Ramaswamy, *Appl. Catal.*, **93**, 123 (1993).
- 10) N. Ulagappan, V. Krishnasamy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 373.
- 11) M. Shimizu, H. Orita, T. Hayakawa, K. Takehira, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 471 (1989).
- 12) M. Shimizu, H. Orita, T. Hayakawa, Y. Watanabe, K. Takehira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1835 (1990).
- 13) M. Shimizu, H. Orita, T. Hayakawa, Y. Watanabe, K. Takehira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 2583 (1991).
- 14) R. D. Huang, X. H. Lu, B. J. Zhang, E. B. Wang, *Chinese Chem. Lett.*, **4**, 319 (1993); 陸 新紅, 水野哲孝, 御園生誠, 日化, **1998**, 23.
- 15) G. A. Tsigdinos, C. J. Hallada, *Inorg. Chem.*, **7**, 437 (1968).

- 16) I. Yu. Litvintsev, S. V. Timofeev, V. N. Sapunov, *Kinet. Catal.*, **37**, 193(1996).
17) M. Krajnc, J. Levec, *AIChE J.*, **42**, 1977 (1996); A. Sorokin, L. Fraisse, A. Rabion, B. Meunier, *J. Mol. Catal.*, **117**, 103(1997); J. R. Monnier, "3rd World Congress on Oxidation Catalysis", San Diego (1997), P-6.
18) Y. Wu, S. H. Qu, H. M. Ma, S. K. Ye., *Catal. Lett.*, **23**, 195(1994).

—Note—

Oxidation of Phenol with Hydrogen Peroxide Catalyzed by the Combination of Decamolybdodivanadophosphoric Acid and Fe^{2+}

Xinhong LU, Noritaka MIZUNO and Makoto MISONO*

*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo;
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656 Japan*

The oxidation of phenol with hydrogen peroxide was catalyzed by the combination of $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ with Fe^{2+} in a water-chloroform-acetic acid biphasic system at 55 °C, resulting in a yield of benzoquinone of 46% with 94% selectivity.

~~~~~