炭化水素の液相空気酸化における均一系触媒

武 上 善 信*

On the Catalysts in Liquid Phase Air Oxidation of Hydrocarbons.

Yoshinobu TAKEGAMI

は し が き

炭化水素の液相空気酸化に関してはこれまでもすでに多くの総説が書かれているので、実用的な面については他にゆずり、ここでは均一系の酸化触媒の作用機構を中心にまとめたところを述べよう。本稿では均一系触媒を、i) 可変原子価をもつ金属の有機酸塩系と、ii) 有機あるいは無機臭素化合物系の2種類に大別して扱うことにする。触媒作用についての可能性を列挙したに止まるような点も少なくないが、現段階においては止むを得ないところであり、今後の研究にまつところが少なくない。

A. 金属塩触媒による酸化

I. 金属塩触媒

各種金属塩の中で最も広く用いられているものはコバルト、マンガンおよび鉄などの重金属塩である。これらの触媒が存在する場合の特長は無触媒での自働酸化の場合よりも誘導期間が短縮され、かつヒドロペルオキシド(以下 HPO と略記する)の蓄積量が低下する¹⁾ことである。すなわち金属イオンは HPO の分解に役立つものであり、この分解反応が酸化反応の起鎖をなすものであるとして次のような反応機構が提案されている²⁾。なおこの場合の反応初期における HPO の生成は光あるいは熱の作用によるものと考えられている。

ここで $[\text{R}\cdot]$ および $[\text{RO}_2\cdot]$ が定常状態にあるとし

て速度式をたてると

$$-d[\text{O}_2]/dt = k_2(2k_1/k_4)^{1/2}[\text{M}]^{1/2}[\text{ROOH}]^{1/2}[\text{RH}] + k_1[\text{M}][\text{ROOH}] \cdots \cdots [5]$$

がえられる。そして酸化の最大速度は

$$-d[\text{O}_2]/dt_{\text{max}} = 4k_2^2[\text{RH}]^2/k_4 \cdots \cdots [6]$$

で与えられ、たとえばテトラリンを 50°C で、酢酸 Co(II) を触媒に用いて酸化した場合にこの式が成立つことが確かめられている³⁾。

実際に用いられた各種金属塩による炭化水素酸化の若干をまとめて表 1 に示した。

この表からわかるように金属塩の種類によっていちじるしく反応の挙動が異なっている。すなわち金属イオン自身の活性の差違はもちろん、金属塩のアニオンの影響、異種の金属イオンを混合させたときに現われる相乗効果あるいは触媒濃度が高すぎる場合に逆に触媒能の低下をもたらす濃度効果などがみられる。

種々の金属のナフテン酸塩を *p*-キシレン酸化における活性の点から分類すると次のような3群にわけられ^{3), 32)},

ここで(A)は触媒としての作用をもたないものであり、(B)は触媒として有効であり、(C)はむしろ抑制効果を示すこともあるものである。(○印は可変原子価をもたないもの)

II. 酸基(アニオン)の影響

酸基としてはギ酸をはじめとする低級および高級脂肪酸から芳香族カルボン酸まであらゆる有機酸が用いられているが、この酸基の選択の主眼は被酸化炭化水素と触媒との親和性を増し、触媒を可溶にすることにある。し

* 京都大学工学部(京都市左京区吉田本町)

表 1 (A) ア ル キ ル ベ ン ゼ ン 類 の 酸 化

炭 化 水 素	触 媒	触 媒 濃 度	反 応 条 件	主 生 成 物	結 果	文 献
トルエン	Co, Mn-naphthenate	—	120~70°/1.6~11.5 atm	ベンズアルデヒド その他	誘導期間の短縮	4)
p-キシレン	Co, Mn, Cu-naphthenate	—	120~70°/1.5~11.5 atm	安息香酸 その他	反応溶液内への O ₂ の溶解が律速	5)
m-キシレン	Co, Mn 塩	—	130~80°	p-トルイル酸	それそれの触媒単独では有効。混合すると触媒活性なし	6)
m-キシレン	Co-naphthenate	—	50~130°	—	促進剤として HRR'-C-O-R'' 型のエーテル使用。RH; エーテル=0.1~10:1	7)
m-キシレン	Fe, Co-phthalocyanine	1~5×10 ⁻⁴ mol%	135~6°	フタル酸	Co-naphthenate が最も有効	8)
エチルベンゼン	各種ナフチン酸塩	—	沸 点	—	混合触媒：転化率 34%, 選択率 10%	9)
エチルベンゼン	Co-naphthenate	—	50~100°	—	鉄量単独： 〃 32%, 〃 5%	10)
エチルベンゼン	Co-phthalocyanine	—	—	—	触媒は開始剤として作用。酸生成にともない活性低下。	11)
エチルベンゼン	Co-acetate	—	—	—	連続開始剤との作用	12)
エチルベンゼン	Ni-stearate	—	80°	HPO	触媒は HPO と錯塩形成	13)
エチルベンゼン	Cu-stearate	—	90~120°	—	低濃度では誘導期間のいじりし短縮。高濃度では酸化速度に影響せず HPO 分解を促進。	14)
エチルベンゼン	Mn 塩	—	—	—	開始剤としての作用と同時に O ₂ 吸収速度を増大させる。	15)
エチルベンゼン	Cu, Co, Mn-naphthenate	5×10 ⁻⁵ mol%	120°	HPO	最も有効： Mn, Pb-stearate, -butyrate	16)
エチルベンゼン	Mn, Co, Pb-formate, acetate, -butyrate	0.25~1.0%	95°	HPO	活性低い： Mn, Co-formate	17)
エチルベンゼン	Mn, Co, Cu-toluene	—	170~2°	p-トルイル酸	無効： Pb-formate	18)
エチルベンゼン	Co-oleate	0.25%	130~60°	—	最良： Mn-toluene, 最低： Cu-toluene	19)
エチルベンゼン	Mn-cumate	—	200°/300~400 lb/in ²	テレフタル酸	160°C で誘導期間なくなる。	20)
エチルベンゼン	Co-resinate	0.3%	150°	p-AcC ₆ H ₄ CH(CH ₃) ₂	酢酸溶液, 20~90% 収率	21)
エチルベンゼン	Co-i-Pr-toluene	1.0 mol%	120°	3,3-ジメチルブタリド誘導体	35~40% 収率	22)
エチルベンゼン	Mn-resinate	—	110°	—	25.6 モル% 収率	23)
エチルベンゼン	Mn-resinate	—	95~7°	HPO	21.7 モル% 収率	24)
エチルベンゼン	Co-benzoate	0.2~1.5%	170~200°	テレフタル酸	アルカリ添加により HPO 増加。47.5% 70% 収率	25)

(B) そ の 他 の 炭 化 水 素 の 酸 化

デカリン	Co, Mn, Zn, Ce-oleate	25%	170°/2.5~3 atm	ナフトール	最良： Co-acetate, -butyrate	23)
α-ピネン	Co, Mn, Pb-formate, acetate, Fe-stearate	1%	—	HPO	Co, Mn-stearate	24)
シクロヘキセン	Co, Mn-stearate	—	40, 51, 60°	—	開始剤として Co は Mn の 2 倍有効	26)
1,3-シクロヘキセン	Co, Mn-stearate, acetate	—	—	ペルオキシド型のポリマー	Ni, Fe-stearate, Mn-formate 活性なし	27)
シメンテン	Co-caprylate	—	—	—	Co：開始剤として作用	28)
シメンテン	Mn-stearate	0.8%	55°	HPO	Mn：禁止剤として作用	29)
デカリン	Co, Mn-laurate, -stearate	—	—	—	誘導期間なし。反応回数 1.5 次	30)
パラフィン炭化水素	K-Mn-naphthenate 0.025; 0.035%	—	125°	HPO	起鎖および最大速度は [Mn] と共に増加。最大速度でステアリン酸 Co>Mn。ステアリン酸 Co は Pb, Fe, Ni, Cu より 30~50 倍も有効。	31)
		—	—	—	Co 塩は両者とも活性等しい。Mn-laurate 有効でない。K は Mn の valence stability を増大させる。	32)

しかし実際には酸化触媒活性は触媒の酸基によっていちじるしく影響されるものであり、たとえば *p*-シメンを 95°C で Mn(II)-ギ酸塩、酢酸塩、酪酸塩あるいはステアリン酸塩の存在で酸化したときに¹⁵⁾、最も有効な触媒はステアリン酸 Mn(II) であり、最も有効でないものは formate であった。同様にシクロヘキセン酸化²⁶⁾でも Mn(II)-stearate は触媒として有効であるが、Mn(II)-formate は無視できる程度の活性しかもたない。またクメン酸化における Fe(II)-formate も特有な作用を与えるので反応中に生成する酸も加わって formate-complex を形成するのではないかと考えられている³³⁾。酸化速度に対する影響としては³⁴⁾クメン酸化(95°C)において Mn(II)-acetate の存在での酸化速度(*V*)と触媒濃度との関係が $V = a[\text{catalyst}]/(c + [\text{catalyst}])$ で示されるのに対して Mn(II)-formate および *n*-butyrate の存在では $V = (a[\text{catalyst}]^2 + b[\text{catalyst}])/(c + [\text{catalyst}]^2)$ であらわされるといわれている。ここで $[\text{catalyst}]$ は mmol/mol RH で与えられ、*a*, *b* および *c* は $b = 2(V_m - a)[\text{catalyst}]$, $c = \{(V_m - a)/V_m\} - [\text{catalyst}]^2$ の関係にある定数である。ただし *V_m* は最大速度である。

これらの現象の原因としては i) 触媒の炭化水素への溶解度が低下して不均一相になり、そのために触媒活性が低下する。ii) 触媒の酸基が金属イオンの redox potential に影響する。iii) 触媒-HPO の complex 生成を酸基が妨害する³⁵⁾などが考えられるが、現在その原因は明らかでない。

III. 金属塩触媒の役割

金属塩触媒の役割としては先に述べた i) 酸化反応中に生成する HPO の分解による活性ラジカルの生成ということ以外に ii) 炭化水素との直接反応 または iii) 酸素分子を含む反応などによるラジカル連鎖反応の起鎖への寄与などが考えられている^{35,36)}。

1. 金属塩による HPO の分解 第1級、第2級および第3級の各種 HPO の金属塩による分解に関しては数多くの報告がなされているが、HPO の分解を促進する金属塩はすべて酸素酸化反応を促進する作用を有している。cumyl-HPO を Fe(II) の水溶液中で分解したときの生成物の分布は次のようであり³⁷⁾、

これに対して同じ HPO を強酸あるいはルイス酸で分解したときの主反応は次式で示される。

これらの比較から金属塩の存在での HPO の分解では、まずラジカルが生成しこれが連鎖反応を行なって種々の生成物を与えるものと考えられる。連鎖開始段階としては、

による RO $\cdot$ ラジカルの生成が考えられる。この RO $\cdot$ の反応性はその構造によっていちじるしく異なり、したがって HPO の種類によって反応の挙動が異なることになる。たとえば水素供与体としてヒドロキノンあるいはピロガロールなどを共存させて分解を行なうと cumyl-HPO は主生成物としてクミルアルコールを与え、 α -tetralyl-HPO では RO $\cdot$ による水素引抜きが行なわれないので通常の分解生成物すなわち α -テトラロンが多量に生成する。[9] の反応に続く段階として

[10] および [11] が考えられる。ここで酸化される Fe²⁺ の濃度と分解される HPO のその比をとると、この $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{HPO}]$ の値は禁止剤を用いて [9] の反応のみを行なわせた場合には 1.0 であり、[9] と [10] の反応のみが起ると仮定した場合には 2.0 であり、また [11] の反応が比較的速やかに進行する場合には小さい値となるはずである。実際にえられた数値は cumyl-HPO では 0.47, *t*-butyl-HPO では 1.25, *t*-amyl-HPO では 1.00 であり、第3級 HPO に対しては [11] の反応が重要であることが示されている。なお反応系の pH が低く、かつ酸素の共存するときはこの比は 2.0 以上 4 あるいは 5 という値を示すので [10] の段階の代りに

などの複雑な反応機構を考えて $[\text{Fe}^{2+}]$ の減少速度式および [9] の速度定数 *k₁* が求められた³⁹⁾。

$$-d[\text{Fe}^{2+}]/dt = 2[\text{Fe}^{2+}]\Sigma k[\text{ROOH}]$$

初期段階では $= 2k_1[\text{Fe}^{2+}][\text{ROOH}] \dots\dots\dots [13]$

0~25°C では

$$k_1 = 3.9 \times 10^9 e^{-11,100/RT} \text{ l/mol}\cdot\text{sec} \dots\dots\dots [14]$$

cumyl-HPO の核置換体その他について同様の実験を行ない、反応の frequency factor および活性化エネルギーを求め、ハメットの σ 値と比較すると⁴⁰⁾、表 2 のごとくである。

表 2⁴⁰⁾

HPO	A	E kcal/mol	σ
	8×10^{10}	13.1	0.778
	1×10^{10}	12.0	0
	6.3×10^9	11.0	—
	4.0×10^9	10.8	-0.151
	2.4×10^9	10.6	—
	1.8×10^9	9.9	-0.197

活性化エネルギーと σ の値がほぼ対応しているので σ 値の知られている置換基をもつ cumyl-HPO の反応性の予測が可能である。

ここで用いた Fe^{2+} は還元剤として HPO に作用したわけであるが、次に酸化剤として HPO に作用する場合を考えよう。 Ce(IV) および Pb(IV) 塩は

のように作用して金属イオン 2 mol 当り 1 mol の酸素を発生させるが、 Co(II) 塩は

のような連鎖反応によって金属イオン 1 mol 当り数モルの酸素を発生させる⁴¹⁾。すなわちコバルトイオンは還元剤としてもあるいは酸化剤としても作用することが可能であり、いいかえればコバルト塩は HPO 分解触媒として最も活性なものの 1 つであるといえる。

一般に第 2 級 HPO の分解に対する各金属イオンの反応性を順位づけると

であり、*p*-xylyl-HPO の分解に対しては次のようであ

るといわれている⁴³⁾。

コバルトイオンが HPO を酸化分解および還元分解することを示す事実としては *t*-butyl-HPO の分解が Co(II) および Co(III) 塩いずれによっても可能であるという結果を挙げることができる⁴⁴⁾。*t*-butyl-HPO を分解した場合の酸素生成速度と HPO 消費速度との両方によって追せきして求めた分解速度 (V) が

で示され、 Co(III) による分解速度は Co(II) による場合の 250~300 倍であった。なお Co(II) による分解においては分解生成物として O_2 、*t*-ブチルアルコール、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、アセトン、ホルムアルデヒドおよび水がえられたが、 Co(III) を用いた場合には水の生成は認められない。

この場合コバルトイオンが錯塩を形成しやすい傾向をもつということから

の平衡が成立つと考え、この錯化合物の 1 分子的分解が [16] の代りに起ると考えることもできる。

また α -tetralyl-HPO をテトラリン溶媒中で $\text{Co(II)-naphthenate}$ で分解させた場合⁴⁵⁾およびキシレン溶媒中で $\text{Co(II)-2-ethylhexanoate}$ で分解させた場合⁴⁶⁾に、分解率 90% まで HPO 濃度に関して 1 次であり、触媒濃度の低いところでは触媒濃度についても 1 次であった。したがって触媒は HPO 分解の起鎖にのみ作用するとみなして反応機構をたて、定常状態の条件をいれて速度式を求めると HPO 濃度および触媒濃度に関してそれぞれ 1 次の式がえられる。最後に金属塩触媒の存在における炭化水素の酸素酸化の速度式については、金属イオンが [16] および [17] の段階で HPO に作用すると導かれる次のような反応機構について速度式を求めると [25] 式のようなになる³⁵⁾。

$$\{k_4 + k_5\}^{-1} k_7^{-1/2} \dots \dots \dots [25]$$

さらに [23] における錯化合物の分解によって連鎖開始が起るとする場合の速度式は次のようである。

$[\text{ROOH}] > [\text{M}]$ のとき

$$-d[\text{O}_2]/dt = k'_4 k'_5 [\text{M}] (k'_4 + k'_5)^{-1} + k_3 [\text{RH}] (2k'_4 k'_5 [\text{M}])^{1/2} (k'_4 + k'_5)^{-1/2} k_7^{-1/2} \dots \dots \dots [26]$$

$[\text{ROOH}] < [\text{M}]$ のとき

$$-d[\text{O}_2]/dt = k'_4 k'_5 [\text{ROOH}] (k'_4 + k'_5)^{-1} + k_3 [\text{RH}] (2k'_4 k'_5 [\text{ROOH}])^{1/2} (k'_4 + k'_5)^{-1/2} k_7^{-1/2} \dots \dots \dots [27]$$

2. 金属塩と炭化水素との直接反応 Cu(II) 塩でシクロヘキセンを酸化する場合、酸素吸収量の増加すなわち酸化の進行に伴って活性化エネルギーは図1に示

図1 シクロヘキセン酸化における活性化エネルギーの変化³⁵⁾

Cu(II): 500 ppm (heptateとして)
温度: 30~60°C

したように 25.7 から 17.5 kcal/mol まで減少する³⁵⁾。この差は

なる2つの反応を考えた場合、これら両反応の差としてあらわされる

[28] の反応の活性化エネルギーが約 8.1 kcal⁴⁷⁾ であるのに相当している。いいかえると酸化の進行にともなって触媒とオレフィンとの反応による連鎖開始

から触媒と HPO との反応による連鎖開始

に変化したと考えられるわけで、酸化の初期段階ではオレフィンと金属塩との相互作用が重要であることを示している。ここで金属イオンはすべて高原子価状態で作用

しているものとして取り扱われているから、たとえばコバルトの場合について考えれば Co(III) $\rightarrow$ Co(II) の移行にともなう水素引き抜きが酸化の開始反応ということになる⁴⁸⁾。実際には Co(II) 塩からの Co(III) の生成速度は前節に述べたごとく非常に小さいので炭化水素との直接反応による連鎖開始は考慮しなくて良い。事実アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤に用いたクメンの酸化において⁴⁹⁾ Co(II) 塩は 0~0.004 M の範囲内では全酸化速度に対しては若干の促進効果を示すが連鎖開始速度には影響しない。つまり触媒は起鎖には関与しないで、 $\text{RO}\cdot + \text{RH} \longrightarrow$ あるいは $\text{R}\cdot + \text{O}_2 \longrightarrow$ の反応を促進するということから、炭化水素と Co(II) 塩および酸素を含めた直接反応の可能性は考えられない。

3. 金属塩と酸素との直接反応 Mn(II)-heptate は他の金属塩と異なって酸素の存在しない条件下でさえもジフェニルピクリルヒドラジルと作用してこれを脱色する³⁵⁾。すなわち Mn(II) から DPPH への電子移動が起るが、少量の heptic acid を添加すると Mn(II) が安定化して逆に DPPH の紫色と Mn(II) が再生する。酸素をビラジカルと考えると、上の DPPH との反応との類推から Mn(II) との直接反応によるモノラジカル生成により連鎖開始が可能である。また油脂の酸化に関連して $\text{RH} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{R}\cdot + \text{HO}_2\cdot$ の反応は最も反応性に富む α -メチレンの C-H 結合に対してさえも最低 40 kcal の活性化エネルギーを必要とするものであり⁵⁰⁾、Fe(II)、Co(II)、Mn(II) および Ce(III) 塩がこの段階を促進することを考え合わせて

の反応が考えられる⁵¹⁾。ここで生成した $\text{HO}_2\cdot$ が連鎖を開始するとすれば有機溶媒中での HPO 生成速度は

$$d[\text{ROOH}]/dt = k[\text{RH}][\text{catalyst}] \dots \dots \dots [31]$$

で与えられることになる。以前にも⁵²⁾酸化の起鎖を金属イオンによる酸素の活性化と考えた

のような反応機構が提案されている。

以上金属塩触媒を用いた場合の連鎖開始の機構を述べたがいずれの反応が重要であるかは用いられる炭化水素および触媒の種類に依存するわけである。

IV. 金属塩の負触媒効果

これは異常濃度効果とも呼ばれるもので、炭化水素の酸化を促進する金属塩触媒がその濃度によっては酸化反

応を促進しないばかりでなく、反対に全く禁止してしまうという事実がある^{8,53,54}。

酸素酸化におけるこれら重金属塩触媒の濃度の影響は濃度の非常に小さい範囲における正確な触媒効果が把握しにくいこともあってあまり研究されていないが、次に示すように一般に濃度の高いところで負触媒効果が認められている (図 2)。

図 2 *p*-キシレン酸化における金属塩濃度の影響⁵⁵⁾

反応温度 135~6°C, 常圧
反応時間 4 hr, 溶媒なし
× Cu-naphthenate
○ Mn-
● Ni-

なお、この濃度範囲では Co(II)- および Cr(III)-naphthenate は負触媒効果を示さない。鉄イオンに関しては表 3 のような結果が示されている。

表 3⁵⁶⁾ 鉄触媒の濃度効果

反応温度 °C	酸素圧 p. s. i. g	テレフタル酸収率					
		Fe ²⁺ 125 ppm	250	500	1000	1500	2000
130	50	90	88	83	82	39	0
200	250	91	90	87	86	18	0

酢酸 500 部, 臭化コバルト 1 部, *p*-キシレン 106 部,
臭化マンガン 1 部, 鉄は酢酸鉄として添加

また特殊な濃度付近においてのみ活性が低下するという事実もあり^{54,57)}, 図 3 に *p*-トリル酸化でみられた例を示した。さらに 2 種の金属を同時に使用すれば相乗効果を示して酸化速度が増大するが⁵⁷⁾, この場合最大酸化速度を示す触媒濃度は低くなる。いいかえれば単独のときよりも低い濃度で負触媒効果が現われ始めることになる⁵⁸⁾。

これらの負触媒効果を示す原因は現在のところ全くわかっていない。

図 3 *p*-トリル酸化における Br/Co の影響⁵⁷⁾

Co(OAc)₂ = 6.60 × 10⁻³ M 一定
NaBr の量を増加させる
反応温度 130°C
p-トリル酸 1 g, 酢酸 25 cc

V. 金属塩触媒の活性状態

金属塩触媒としては前述の通り、通常 2 つ以上の変換原子価をもつ金属の塩、特に有機一塩基酸の塩が用いられている。これを炭化水素の液相空気酸化に用いた場合、反応初期特に誘導期間の終り頃に反応混合物の変色することが知られている。たとえば Mn(II) 塩を用いたときにはほとんど無色の状態から暗カツ色に、Co(II) 塩の場合は赤紫色から暗緑色に変化する。この現象は金属原子が 1 価だけ高原子価状態になったものあるいは金属とすでに生成している HPO とが錯塩を形成したものと考えられている。さらにこの変色が起って後に炭化水素の酸化速度が急速に増大することを考え合わせて誘導期間とはこのような活性な中間体生成のための準備期間であり、その中間体錯塩の分解によって連鎖反応が促進されるという説明がなされている。

この中間体に含まれる金属の原子価状態を知る試みとして反応系から取り出した触媒物質と同じ金属塩から合成によって得られた外観的に類似した物質との比較が行なわれ、これによってこの中間体の構造の推定が行なわれている。すなわち Mn(II)-benzoate をエタノール溶液中で加熱しながら無水の過マンガン酸カリで酸化して得られる Mn(III)-benzoate と誘導期間末期における Mn-naphthenate との吸収スペクトルの比較により両者がよく一致した物質であることが示されている⁵⁹⁾。さらにアセチルアセトンと過酸化水素の共存下で硫酸コバル

トを重炭酸ソーダで分解して Co(III)-acetylacetonate を合成し、また Co(II)-acetate の水溶液に過酸化水素共存下で重炭酸ソーダを作用させて酢酸コバルトの緑色溶液を合成し、これらと反応系より得た触媒物質との吸収スペクトルの比較が行なわれ、これら三者の類似性とこれらの元素分析値などを基にして、この緑色の触媒物質が

$[\text{Co}_3(\text{st})_4(\text{OH})_4](\text{st})$ st は酸基を示す

の形をもった Co(III) と有機一塩基酸との多核錯塩であると結論されている。この問題についてはまた Co(II)-stearate のベンゼン溶液に安息香酸のような有機酸を添加し、過酸化水素で処理して得られた緑色物質（安息香酸などの不含有では緑色ではなくてカッ色の物質が得られる）について、これが Co(II):Co(III)=1:1 の組

図4 シクロヘキセン酸化における触媒の作用機構のモデル⁶²⁾

図5 *m*-キシレン酸化における触媒の形態変化の影響⁶⁰⁾

	Co-stearate	安息香酸 (モル/モルキシレン)	H ₂ O ₂ 処理
①	5.3×10^{-3}	—	—
②	"	9.0×10^{-4}	—
③	"	9.0×10^{-3}	—
①'	"	—	処理
②'	"	9.0×10^{-4}	"
③'	"	9.0×10^{-3}	"

図6 Co(II) および Co(III)-acetate によるオレフィン酸化⁶⁵⁾

[オレフィン]=1.12 M
[Co]= 6.6×10^{-3} g-原子/l
曲線 I : Co(II)-acetate
II : Co(III)-acetate

成を有し、さらに水酸基とステアリン酸基とを有している物質であることが示されている⁶⁰⁾。すなわち Bawn⁶¹⁾ はこの色の変化が Co(II) と Co(III) の混合物生成のためであるとしたが、錯塩の形で存在を考えることは Bawn の考え方をさらに進めたものといえる。最近の報告⁶²⁾ではシクロヘキセン酸化の反応系から取り出した触媒物質について ESR による研究が行なわれ、図4のようなモデルが提案され、同時に HPO の分解による RO $\cdot$ および RO $_2\cdot$ の生成機構の説明も行なわれている。

次にこの緑色コバルトを実際に酸化反応に使用した場合の効果を調べてみるとまず図5に示したようないちじるしい誘導期間の短縮がみられる。

また硝酸コバルト6水塩および Co(II)-stearate のアルコール溶液を 65°C 以下で過酸化水素で処理して無定形の緑色粉末を調製し、これをピネンの酸化に使用した場合には、Co(II)-stearate の場合にみられた約 8 hr の誘導期間が観察されなかった⁶³⁾。Co(II) から活性な Co(III) への移行を促進する意味で MEK などのケトンを促進剤に用いて、*p*-キシレンを Co(II)-acetate 触媒の存在で酸化して約 90% の収率でテレフタル酸がえられている⁶⁴⁾。

ここで Co(II) と Co(III) の酸化反応性を比較してみると^{61, 65)}図6に示したように Co(III) の方が急速な酸素吸収を示すが 0.01 mol O $_2$ /mol xylene 程度の酸素吸収後は吸収速度は低下して Co(II) の場合と同じ定常速度を示すようになる。さらに表4に示したようにコバルト塩の全濃度を変化させても定

表 4⁶⁵⁾ Co(II) および Co(III) による酸化
[RH]=1.12M, 反応温度 40.5°C

Co 塩の全濃度 g-atom/l	酸素吸収速度 mol/l hr.	
	Co(II)	Co(III)
1.45×10^{-3}	11.2×10^{-3}	9.2×10^{-3}
2.9×10^{-3}	14.4×10^{-3}	15.3×10^{-3}
4.3×10^{-3}	17.6×10^{-3}	19.5×10^{-3}
6.6×10^{-3}	21.9×10^{-3}	20.5×10^{-3}
8.8×10^{-3}	25.4×10^{-3}	24.6×10^{-3}

表 5⁶⁶⁾300 cc/min O₂, 250 ml プロピオン酸
25 g mono acid

実験番号	時間 (hr)	温度 (°C)	mono acid (wt%)	diacid (wt%)
1. 12.5 g Co(OAc) ₂ ・ 4 H ₂ O	0	128	90	10
	6	128-127	89.5	10.5
	15	126-132	88	12
2. 6.25 g green solid + 6.25 g Co(OAc) ₂ ・ 4 H ₂ O	0	130	97	3
	6	130-120	93	7
	15.5	120-117	67	33
3. 12.5 g catalyst を green solution にし たもの	0	128	97	3
	6	128-123	82	18
	14	123-120	73	27

常状態での酸化速度は Co(II) および Co(III) についてともに類似しており, また酸化速度 (V) はいずれにおいても $V \propto [RH]^2 [catalyst]^{1/2}$ という関係式であらわされる。

表 5 は 6-メチル-2-ナフトエ酸を 2,6-ナフタリンジカルボン酸に酸化したときの結果を示したものであって, 0.2 mol/l あるいはそれ以上の濃度の Co(II)-acetate のプロピオン酸溶液に 120~135°C で酸素を吹込んで調製した緑色コバルト塩を用いている⁶⁶⁾。えられた緑色コバルト塩はポーラログラフ分析により Co(III) を含むものであることが示されており, 表 5 の実験番号 2 に見られるように Co(II) と Co(III) 塩の共存している条件下の方が, 反応温度の低下および転化率の増大に有効である。この場合緑色コバルト塩の原料に用いられる Co(II)-acetate の濃度を 0.2 M に限定しているが, 0.2 M 以下たとえば 0.05 M 程度では色の変化が起らない。またいずれの場

合にも緑色物質の調製にさいして有機酸を添加しなければならないが, この有機酸の作用は明らかでない。ただ酸化反応系内に安息香酸などを添加すると無触媒的な HPO 生成速度が増大することが知られているので^{8, 67)}, 酸の添加によって HPO の生成が促進され, ひいては触媒の形態変化への寄与が考えられる。

B. 臭素化合物触媒による酸化

炭化水素の液相酸化において最近重金属塩と臭素化合物を共触媒として用いる方法が有力となっている。この方法はベンゼンカルボン酸を得る S. D. 法として良く知られているものであって, 最近の重金属塩を触媒とする炭化水素の液相空気酸化に関する特許⁶⁸⁾においてはほとんどの場合, 臭素化合物の添加が記載されている。

I. HBr 系触媒

このように酸化における臭素の効果は非常に大きいものと考えられているが, このようなプロセスのさがけとして, Rust⁶⁹⁾ は臭化水素を触媒に用いてアルキルベンゼンの酸化を行なっている。

表 6 に見られるようにフェノール, アセトフェノン, 安息香酸のような目的物の収量が低く縮合物が多量に生成している。また副生成物として臭化物がかなり生成する。

その後 McIntyre らは^{70, 71)}この臭化水素を触媒として水溶性の芳香族化合物を水溶液中で酸化して好収率で相

表 6 HBr による酸化⁶⁹⁾
反応温度 195°C, 流速 (cc/min) O₂ 262, RH 212, HBr 131

炭化水素	反応率 (mol%)		収率 (反応した炭化水素に対する mol %)			
	酸素	炭化水素	フェノール	アセトフェノン	安息香酸	高沸点物
トルエン	44	45	3.8	—	27.8	18
エチルベンゼン	74	66	10.3	10.7	0.6	68
クメン	91	88	9.6	3.1	0.3	74

表 7⁷¹⁾

反応温度 180~200°C, 酸素圧力 30~50 atm, 反応時間 2~4 hr

原料	生成物	原料組成 wt%		収率 %
		被酸化物	臭化水素	
ナトリウム酸	テレフタル酸	10	1	92
m- "	イソフタル酸	10	2	97
o- "	フタル酸	10	2	86
α-ヒドロキシメチルベンジル酸	テレフタル酸	5	5	91
α-ニトロトルエン	α-ニトロ安息香酸	5	5	84
α-イソプロピルベンジル酸	テレフタル酸	10	2	24

当する酸を得ている。

p-トリル酸の場合酸素吸収速度は温度、圧力および臭化水素濃度が高い程大きくなる。水に不溶性の炭化水素はこの方法では酸化されない。またイソプロピルのようなこの方法では酸化されにくい基のある場合には五酸化バナジウムを添加⁷²⁾すれば相当する酸が得られているが同時に臭素化合物も副生しており、恐らく気相酸化の場合と類似の反応経路をたどるものと考えられる。

II. 金属塩—臭素化合物系触媒

臭素化合物と重金属塩とを組合わせた場合としては Scientific Design 社の特許が著名である⁷³⁾。これは酢酸を溶媒として使用し可溶性臭素化合物をマンガン塩およびコバルト塩と共に用いてアルキルベンゼンを加圧酸素酸化しようとするものである。この方法で *p*-キシレンを酸化した場合の酸化生成物を表 8 に示した。

表 8⁷³⁾

生 成 物	収 率 (wt%)	
テレフタル酸	90.0	反応温度 195~205°C
<i>p</i> -トリル酸	2.4	圧 力 400 psi (27.6 atm)
<i>p</i> -メチロール安息香酸	0.2	反応時間 1.5 hr
<i>p</i> -アルデヒド安息香酸	2.3	酢 酸 150 g
未知物質	0.5	<i>p</i> -キシレン 75 g
炭 酸 ガ ス	2.8	
回 収 率	98.2	

目的物であるテレフタル酸以外には予想される中間酸化生成物である *p*-メチル、*p*-メチロール、*p*-アルデヒド安息香酸などが少量認められ、未知物質の量はきわめて少なく、また脱炭酸も少ない。さらに表 9 に原料炭化水素の構造の影響についての結果を示した⁷⁴⁾。

表 9⁷⁴⁾

酸化条件は表 8 に同じ

原 料	生 成 物	収率 (%)
トルエン	安息香酸	88
エチルベンゼン	〃	79
ク メ ン	〃	57
<i>p</i> - <i>tert</i> -ブチルトルエン	<i>p</i> - <i>tert</i> -ブチル安息香酸	87
1,3,5-トリ- <i>tert</i> -ブチルキシレン	<i>tert</i> -ブチルイソフタル酸	82

メチル基以外の側鎖では収率が幾分低くなっているがメチル基が容易に酸化されることからメシチレンはトリメシチン酸に、1,2,4-トリメチルベンゼンはトリメリト酸にさらに 1,2,4,5-テトラメチルベンゼンはピロメリト酸にまでそれぞれ酸化される。

ナフタリンのアルキル置換体も同様の方法でナフタリ

ンポリカルボン酸に変換することができる。

次に重金属塩とハロゲン化合物の共触媒の組成と活性の関係について述べる⁵⁴⁾。

金属成分としては可変原子価金属の組合わせが考えられるが単独ではコバルトが最もすぐれており、マンガンがこれに次ぐ。他の金属、銅、ニッケルおよびクロム等は活性を示さない。使用に当ってはナフテン酸塩のような液相に可溶の形で用いるのが適当である。

ハロゲン成分としては表 10 にみられるように臭素が最もすぐれており、塩素も効果をもつがヨウ素はまったく効果をもたない。

表 10⁵⁴⁾ *p*-トリル酸酸化

反応温度 150°C, 反応時間 7.5 hr
p-トリル酸 20 g, 正酪酸 100 g

触 媒	使 用 量 g 原子×10 ³ モルトリル酸	テレフタル酸 収 率 wt%
なし	—	4.2
ナフテン酸コバルト	4.0	10.2
ナフテン酸コバルト	4.0	13.1
塩化アンモニウム	8.1	
ナフテン酸コバルト	4.0	0.0
ヨウ化アンモニウム	8.1	
ナフテン酸コバルト	4.0	0.0
ヨウ化ナトリウム	7.7	
ナフテン酸コバルト	4.0	5.45
臭化ナトリウム	8.0	
臭化アンモニウム	4.0	0.0

臭素化合物としては表 11 が示すように元素のままでも有効であるが、無機化合物あるいは有機化合物いずれの形であっても反応条件下で液相に可溶であれば有効である。

表 11⁷⁴⁾ *p*-キシレンの酸化

反応条件は表 9 に同じ

触 媒	触 媒 添加量	酢酸マ ンガン 使用量	<i>p</i> -キシ レ ン (g)	テレフタ ル酸収率 (mol %)
臭化ベンジル	1.0	1.0	75	67
臭 素	1.0	1.0	75	75
臭化アンモニウム	0.5	0.6	49	75
臭 化 カ リ	1.0	1.0	75	80
四臭化アセチレン	1.0	1.0	75	81

一方、臭素と金属の比率については 0.1~10 というような記載の特許⁷⁷⁾も見受けられるが、ナフテン酸コバルト—臭化アンモニウム系触媒による *p*-トリル酸酸化では図 7 に示すように Br/Co の比が大きくなるにつれて触媒活性が増大している⁵⁴⁾。ところが酢酸コバルト—臭

図 7 *p*-トリル酸酸化における Br/Co の影響⁵⁴⁾

[Co-naphthenate] = 4×10^{-3} g 原子/モル トリル酸
[NH₄Br] を変化させた。

反応温度 150°C, 常圧

反応時間 3.5 hr

p-トリル酸 20 g, 正酪酸 40 g

○ テレフタル酸

× トリル酸

● *p*-メチロールおよび *p*-アルデヒド安息香酸

化ナトリウム触媒による *p*-トリル酸酸化の場合⁵⁷⁾(金属塩の負触媒効果の項参照) Br/Co が 3 の近辺で活性のいちじるしく減少する点が存在するがさらに Br/Co 比を増大させると反応速度は再び増大している。これは後述するように臭素が Co(III)→Co(II) に関与すると考えれば当然のことである。しかし臭化カリや臭化ナトリウムのような強アルカリの臭化物では濃度により急に活性が失われる点が存在するので臭化アンモニウムのような弱アルカリの臭化物の方が適当と思われる。

さらに臭化ナトリウム, 臭化アンモニウムといった無

表 12⁷⁵⁾ 臭素化合物による *p*-トリル酸酸化

添 加 物	添 加 量 ml	反応時間 hr.	テレフタル酸収率 wt %
ブ ロ モ ホ ル ム	2.0	4.8	78.3
ブ ロ モ エ チ ル ベ ン ゼ ン	2.0	4.6	51.5
ブ ロ モ メ チ ル ベ ン ゼ ン	2.0	2.0	81.7
ブ ロ ム 酢 酸	2.0 (g)	3.0	30.9
ブ ロ モ ア セ ト フ ェ ノ ン	2.0	2.5	21.2
(ブ ロ モ メ チ ル ベ ン ゼ ン*)	0.5	3.0	93.2
ブ ロ モ ホ ル ム	0.5		

反応時間: 酸素吸収が停止するまでの時間

反応温度: 185°C, 酸素分圧: 6.0 kg/cm²

(*p*-トリル酸 10.0 g * は *p*-トリル酸 15 g
ジ-*p*-チルベンゼン 10.0 g (o-ジクロルベンゼン 20 g

機化合物単独では効果がない(表 10)といわれているが, 筆者らの実験⁷⁵⁾ではジ-*p*-チルベンゼンを溶媒として用い有機臭素化合物のみを添加して *p*-トリル酸を加圧酸素酸化して好収率でテレフタル酸が得られた。

また芳香族炭化水素を亜硫酸ガスで酸化するさい(200~260°C, 100~400 atm)に臭素, ヨウ素, 臭化水素, ヨウ化アルキルあるいはブロモホルムを炭化水素の 0.1~1.0 wt% 添加すれば反応が 10 倍も速くなる(特に臭化水素)という特許⁷⁶⁾が提出されており, 臭素化合物が酸化反応一般に特異な働きをすることがうかがわれる。

III. 触媒の作用機構

このように臭素化合物を用いる酸化の特許は多いが, 臭素の作用機構については不明な点が多く基礎的な研究が少ない。Ravens ら⁵⁷⁾が酢酸コバルト-臭化ナトリウム触媒による *p*-トリル酸の酸化について触媒の作用機構を明らかにしている。A に述べた金属触媒による酸化とは異なっているところも多いので詳しく説明しよう。

反応条件は温度 130°C, 酸素分圧 1280~2650 mm Hg, 1 回の反応に 1 g の *p*-トリル酸と 25 cc の酢酸を使用している。反応速度は *p*-トリル酸濃度が 0.550~0.145 mol/l の範囲では *p*-トリル酸濃度に無関係にほぼ一定である。また反応速度はコバルトイオン濃度に比例し, 臭素イオン濃度の 1/2 乗に比例しさらに酸素分圧の 1/2 乗に比例する。(ただし Br/Co の比が 2 以内の場合に限る)。したがって次のような速度式が成立する。

$$-d[O_2]/dt = k[Co(II)][NaBr]^{1/2}[O_2]^{1/2} \dots [34]$$

反応速度が [NaBr]^{1/2} および [O₂]^{1/2} に比例することは臭化ナトリウムと酸素とが連鎖開始段階に含まれており, また連鎖停止はラジカル-ラジカル間の 2 分子反応であることを意味している。

連鎖開始段階として $Br^- + O_2 \longrightarrow Br\cdot + O_2^-$ のようなイオン反応を考えることはエネルギー的に見て不適当であり⁷⁸⁾, Rust⁷⁹⁾ や Kharasch⁸⁰⁾ の提出している次の反応が適当と考えられる。

また酢酸溶媒中では

なる可逆反応によって臭化水素が生成すると考えられるから [HBr] は [NaBr] に比例することになり, したがって [Br·] は [NaBr]^{1/2} に比例することになる。

連鎖の生長段階としては次の 2 つの反応が考えられる。

ただし $\phi' = \text{---} \langle \text{---} \rangle \text{---COOH}$

ここで [36] はトルエン側鎖の臭素化において起る反応である。また速度式に原料の ϕ -トリル酸濃度が含まれていないので

のような反応は考えることができない。その代りに Co(II) イオンと HPO ラジカルとの間の電子授受反応による生成物の生成が考えられる。

Co(II) の再生は次の [39] によると考えられ、これは Bawn のような Co(III) と水との反応に類似のものである⁶¹⁾。

酸化反応中の溶液の色は Co(III) の示す濃緑色を全く示さないことから Co(III) の濃度は Co(II) の濃度よりずっと小さいと考えられる。

連鎖停止段階は一般の酸素酸化のときと同様である。

酸素圧が高い場合には $k_3[\phi'CH_2\cdot][O_2] \gg k_4[\phi'CH_2OO\cdot][Co(II)]$ となるから [40] の k_6 の停止反応のみが重要である。

定常状態では連鎖開始と停止の速度は等しいから

そこで次式が導かれる。

連鎖が長いときには開始反応による酸素吸収は無視できるので

となる。この式は先に実験的に求めた式と一致している。

このようにして一応の速度式は得られたのであるが、図 3 に示したような特殊な濃度効果のような現象は説明不可能であり、活性触媒の状態の解明などを含めて今後の研究にまっところが非常に多い。

(昭和 38 年 8 月 8 日受理)

文 献

- 1) C. Walling, "Free radicals in solution" p. 427 (1957)

- 2) A. V. Tobolsky et al., *J. Am. Chem. Soc.* **72** 1942 (1950)
- 3) A. E. Woodward et al., *ibid.* **75** 6189 (1953)
- 4) 太田ら, 東工試報告 **51** 189 (1956)
- 5) 太田ら, 工化誌 **59** 71 (1956)
- 6) 太田ら, 工化誌 **63** 798 (1960)
- 7) *Belg. P.* 617,080 (1962)
- 8) 太田ら, 工化誌 **58** 798 (1955)
- 9) *USP* 3,004,066 (1958)
- 10) Z. G. Kozlova et al., *C.A.* **56** 1368a
- 11) R. F. Vasilév et al., *C.A.* **56** 10970f
- 12) C. E. H. Bawn et al., *J. Inst. Petrol.* **44** 290 (1958)
- 13) O. A. Kolmakov et al., *C.A.* **54** 5224d
- 14) 太田ら, 有機化 **15** 567 (1957)
- 15) B. V. Erofeev et al., *C.A.* **51** 11276g
- 16) M. I. Khmura et al., *Zhur. Obshchei Khim.* **25** 1418 (1955)
- 17) M. Y. Tikhvinskaya, *Zhur. Prikl. Khim.* **35** 1584 (1962)
- 18) *USP* 2,833,817 (1958)
- 19) V. V. Korsak, *C.A.* **58** 469f
- 20) R. N. Volkov et al., *Zhur. Obshchei Khim.* **31** 3090 (1961)
- 21) S. V. Zavgoroduii et al., *C.A.* **57** 8462f
- 22) *USSR* 137,514 (1953)
- 23) *Ger. P.* 956,949 (1957)
- 24) B. V. Erofeev et al., *C.A.* **51** 5734b
- 25) B. V. Erofeev et al., *C.A.* **51** 5731b
- 26) B. V. Erofeev et al., *ibid.* **51** 1708h
- 27) A. I. Chirko et al., *ibid.* **54** 5224a
- 28) B. V. Erofeev et al., *ibid.* **58** 3284e
- 29) B. V. Erofeev et al., *ibid.* **51** 5730i
- 30) D. G. Kuorre et al., *Zhur. Fiz. Khim.* **29** 710 (1955)
- 31) B. G. Freidin, *Zhur. Priklad Khim* **32** 1849 (1954)
- 32) 太田ら, 東工試報告 **51** 215 (1956)
- 33) R. V. Kucher, *C.A.* **56** 14977b
- 34) B. V. Erofeev et al., *Zhur. Fiz. Khim.* **36** 1717 (1962)
- 35) A. J. Chalk et al., *Trans. Faraday Soc.* **53** 1214 (1957)
- 36) 小方ら, 化学の領域 **14** 384 (1960)
- 37) M. S. Kharasch et al., *J. Org. chem.* **15** 763 (1950)
- 38) A. V. Tobolsky et al., "Org. peroxides" p. 101 (1954)
- 39) W. L. Fordham et al., *J. Am. Chem. Soc.* **72** 4465 (1950)
- 40) R. J. Orr et al., *J. Phys. Chem.* **57** 925 (1953)
- 41) M. S. Kharasch et al., *J. Org. Chem.* **17** 207 (1952); **18** 322 (1953)
- 42) W. Pritzkow et al., *Chem. Ber.* **89** 2321 (1956)
- 43) 太田, "最近の触媒化学" 第 1 回 p. 17 (1961)

- 44) M. H. Dean et al., *Trans. Faraday Soc.* **54** 849 (1958)
 45) A. Robertson et al., *J. Chem. Soc.* **1948** 1578
 46) E. Dyer et al., *J. Org. Chem.* **23** 1464 (1958)
 47) L. Bateman et al., *Proc. Roy. Soc.* **1952** 4594
 48) 小方, 化学の領域 **12** 489 (1958)
 49) H. S. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 2014 (1960)
 50) N. Uri, *Chem. & Ind.* **1956** 515
 51) N. Uri, *Nature* **177** 1177 (1956)
 52) P. George et al., *Trans. Faraday Soc.* **42** 217 (1946)
 53) 秋吉ら, 工化誌 **59** 444 (1956)
 54) 太田ら, 工化誌 **65** 1353 (1962)
 55) 加々美, 有合化 **20** 284 (1962)
 56) *BP* 851,562 (1962)
 57) D. A. S. Ravens, *Trans. Faraday Soc.* **55** 1768 (1959)
 58) 加々美, 日化第 16 年会 (1963)
 59) B. G. Freidin, *Zhur. Priklad. Khim.* **30** 768 (1957)
 60) 武上ら, 日化第 10 年会 (1957)
 61) C. E. H. Bawn et al., *Discuss. Faraday Soc.* **14** 181 (1953)
 62) E. Ochiai, 日化第 16 年会 (1963) *J. Phys. Chem.* 投稿中
 63) R. Lambard et al., *Bull. soc. chim. France* **1956** 36
 64) W. F. Brill, *Ind. Eng. Chem.* **52** 837 (1960)
 65) C. E. H. Bawn et al., *Discuss. Faraday Soc.* **10** 282 (1951)
 66) *USP* 3,055,839 (1959)
 67) Y. Matsuki, 東北大化研報告 **A 7** 99 (1955)
 68) *USP* 3,069,462 (1962), *G.P.* 1,132,115 (1962), *Belg. P.* 624,708 (1963) etc.
 69) F. F. Rust, *Ind. Eng. Chem.* **41** 2612 (1949)
 70) J. E. McIntyre et al., *Belg. P.* 550,529
 71) J. E. McIntyre et al., *J. Chem. Soc.* **1961** 4082
 72) *Ger. P* 1,143,507 (1963)
 73) *USP* 2,833,816; *Belg. P.* 546,191
 74) D. E. Burney et al., *Petr. Refiner* **38** 186 (1959)
 75) 武上ら, 日化第 14 年会 (1961)
 76) *Belg. P* 624,291 (1963)
 77) *Belg. P* 624,708 (1963)
 78) M. G. Evans et al., *Quart. Revs* **6** 186 (1952)
 79) F. F. Rust, *Ind. Eng. Chem.* **41** 2595 (1949)
 80) M. S. Kharasch et al., *J. Org. Chem.* **2** 288 (1937)

協会誌専用

フ ァ イ ル

協会誌専用の保存ファイルを準備しております。

ご希望の方は実費でお頒け致します故代金を添えてお申込み下さい。

定 価 1 部 1 5 0 円 (12 冊 綴 り)

送 料 1 部 6 0 円

ただし東京都内23区の場合のみ7部迄は小包で送付致しますので50円で可

〔本会会員に限り定価の2割引〕