

京都大学工学部 正 岩井重久
同上 正 北尾高嶺
京都大学大学院 〇学 井田正也

1. はじめに

筆者らは湿式酸化の効率を解明するうえで、その反応経路を把握することの重要性を指摘し、その一部についてはすでに報告した¹⁾。ここでは共通した構造を有する一連の化合物の例として、芳香族炭化水素な²⁾はその類似化合物を対象として取り上げ、それらのアルカリ存在下での酸化過程における主要な反応生成物を明らかにし、これらと酸化率との関係について検討を加えた。その結果、これらの化合物群の酸化率を支配する因子について若干の知見を得たので報告する。

2. 実験方法

使用した反応器は先に報告したのと同じ容量1Lのオートクレーブで、その内部にはオートクレーブ器壁に密着するビーカーが入れられており、反応液がオートクレーブのステンレス器壁に直接接しないような構造になっている。操作方法、原料の添加方法および反応液採取方法は先に報告したのと同様である。

酸化生成物の分析は、おおむね、図-1に示す方法による。ベンゼンカルボキシ酸類の構造はペーパークロマトグラムのR_F値および昇華によって得られた結晶の融点測定によって同定した。すなわち、トリメリット酸(1,2,4-ベンゼントリカルボキシ酸)の場合を例にすると、得られた結晶の融点は214~217℃、R_F値は0.0~0.04、トリメリット酸について文献値は融点が218℃、R_F値が0.03である。(ペーパークロマト展開液、EtOH : NH₃ : H₂O = 80 : 4 : 16, メチルレッド指示薬)

3. 結果と考察

アルカリが自動酸化の触媒となることは石炭酸化などにおいて認められている²⁾。芳香族化合物は一般に通常の酸素酸化の条件下では酸化されにくい³⁾。水酸化ナトリウムを添加して酸化を行なった。図-2は水酸化ナトリウム添加の酸素吸収量に及ぼす影響をナフタリンの場合について示したものである。これより、水酸化ナトリウムの添加量が増大するほど酸素吸収量が増加することを認められ、水酸化ナトリウムが水中に存在するナフタリンの酸素酸化を促進することがわかる。表-1は各種芳香族化合物の酸素酸化の結果であるが、すべての場合に酸化が進行しており、水酸化ナトリウムが通常の酸素酸化の条件下ではほとんど酸化されない芳香族の酸化促進作用をもつことが認められる。未反応量からみた各芳香族の被酸化性は、いずれの場合においてもベンゼンカルボキシ酸であり、その他に芳香族の分解により生成したと思われるシュウ酸がかなり存在する。ナフタリンの場合、量的には(1)のような芳香族被破壊のスキームが考えられ、一方芳香族に置換基としてメチル基の

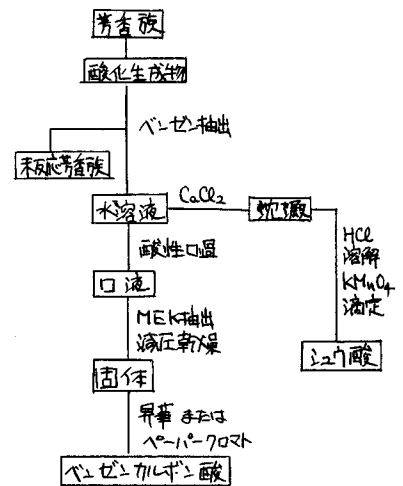


図-1. 分析フローチャート

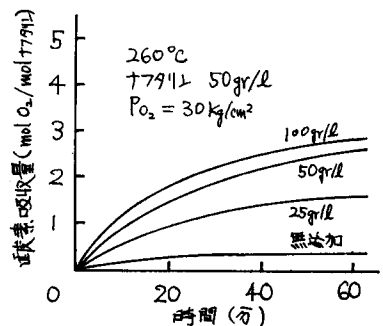
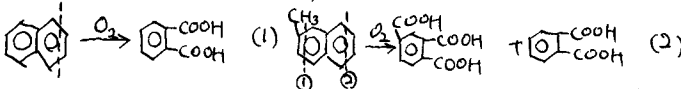


図-2. NaOH 添加の影響



ついているβ-メチルナフタリ
 ンの場合、①、②の2種
 類の核の分解様式が認められ、
 フタル酸生成量がトリメリット
 酸より大きいことから、①の
 切断が優勢でメチル基を有する
 核の方が分解されやすいことが
 わかる。このことはα-メチル
 ナフタリンの場合においても観
 察される。芳香族を1何のみし
 かもたない化合物は、多環式の
 ものより未反応量は少ないが、
 ベンゼンカルボン酸の収率が約
 50 mol%程度で、その他の構造未
 確認の生成物量が比較的多く、
 芳香族破壊の程度はこのデータ
 からは推し計ることができない。
 しかしながら、側鎖は容易に酸
 化されるようで、核に直接接し
 ている炭素がそのままの位置で
 カルボキシル基にまで酸化され、
 他の炭素は脱離している。ここ
 で生成してくるベンゼンカルボ

表-1. 各種芳香族化合物の酸化

260℃, P_{O_2} : 30 kg/cm², 60分 芳香族 50gr/l, NaOH 50gr/l

反応原料		生成物 (mol %)			
芳香族	構造式	未反応 芳香族	ベンゼンカルボン酸	シウ酸	
ナフタリン	<chem>c1ccc2ccccc2c1</chem>	14.5	フタル酸 63.8	—	20.2
β-メチルナフタリン	<chem>Cc1ccc2ccccc2c1</chem>	13.4	フタル酸 50.4	トリメリット酸 22.2	17.8
α-メチルナフタリン	<chem>Cc1cccc2ccccc12</chem>	19.9	フタル酸 41.3	ヘキサリット酸 20.5	12.6
アントラセン	<chem>c1ccc2cc3ccccc3cc2c1</chem>	70.4	フタル酸 20.7	安息香酸 3.5	6.5
ピラキレン	<chem>c1ccc2c(c1)ccc3ccccc23</chem>	53.3	フタル酸 28.5	安息香酸 4.3	7.6
フルオレン	<chem>c1ccc2c(c1)ccc3ccccc23</chem>	35.2	フタル酸 43.6	—	12.1
フルオレノン	<chem>O=C1C=CC2=C1C=CC2</chem>	27.1	フタル酸 48.2	—	14.2
エチルベンゼン	<chem>CCc1ccccc1</chem>	6.0	安息香酸 63.4	—	/
n-エチルベンゼン	<chem>CCCC1=CC=CC=C1</chem>	10.4	テレフタル酸 46.5	—	/
m-ヒル酸	<chem>CC(=O)Oc1ccccc1</chem>	4.1	イソフタル酸 51.2	—	/

ン酸は図-3によれば、酸
 化に対して比較的安定であ
 り、またトリメリット酸は
 フタル酸よりもさらに安定
 である。図-4からベンゼ
 ンカルボン酸の収率が最も
 大きいのは260℃付近であ
 り、それ以上の温度では分
 解してシウ酸となるよう
 である。結局、水酸化ナト

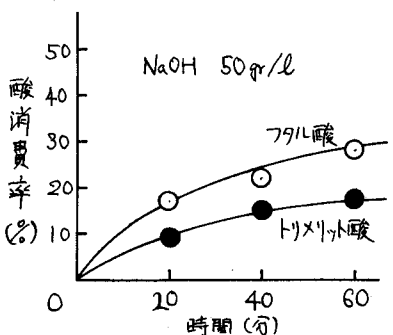


図-3 ベンゼンカルボン酸
 の酸化 260℃, 20gr/l

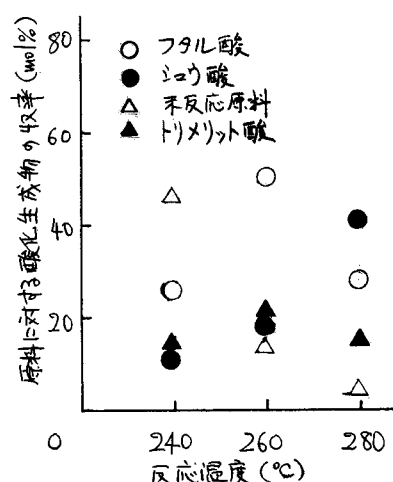


図-4 反応温度の影響

β-メチルナフタリン 50gr/l, NaOH 50gr/l
 60分, P_{O_2} = 30 kg/cm²

リウム存在下における芳香族炭化水素の遅速酸化においては、芳香
 族側鎖は酸化によって核に直接接したカルボキシル基となり、その
 主生成物は芳香族の種類にかかわらず、限られた種類のベンゼン
 カルボン酸とその分解生成物のシウ酸である。ここでヒリ上げた
 芳香族はカーブの酸化がC-H結合の開裂に基づくと考えられるタイ
 プのもので、その他のタイプ(O-Hの開裂など)や炭化水素以外の置換基をもつ場合は別々に検討する必要がある
 だろう。(文献) 1) 岩井, 下巻協定誌, 11, No. 122 (1974), 2) K. Ingold, J. Inst. Petrol., 44, 169 (1958), 3) 114号, 工化, 62, 1251 (1964).