

炭化水素の液相空気酸化におけるコバルト塩 触媒の活性状態

藤 村 義 和* 武 上 善 信**

Active Form of the Cobalt Catalyst for the Liquid Phase Air Oxidation of Hydrocarbons

Yoshikazu FUJIMURA* and Yoshinobu TAKEGAMI**

In the liquid phase air oxidation of hydrocarbons catalyzed by cobaltous salt, an active catalyst is formed at the end of the induction period. In order to clarify this active catalyst, catalytic activities for the oxidation of p-xylene, and Rf values of paper chromatography were compared for several green colored cobalt catalysts of different sources. A further investigation, i.e., elementary analysis, conductometric titration and iodometry, on green catalysts prepared from cobaltous salt with hydrogen peroxide, indicated that the green catalysts consisted of $\text{Co}_2(\text{A})_3(\text{OH})_2$ unit containing Co(II) and Co(III) in the ratio of 1 : 1.

The oxidation of p-xylene was carried out in the presence of three types of catalysts, i.e., cobaltous stearate, green catalyst and cobaltic acetylacetonate. The yields of p-toluic acid, p-tolualdehyde and p-xylyl hydroperoxide were determined at various stages of the reaction. The yield of hydroperoxide was dependent upon the catalyst concentration but not upon the kind of catalyst.

It was concluded from the above that the active catalyst in the oxidation reaction system of hydrocarbon, which formed a complex with hydroperoxide, was different from the green catalyst.

1. 緒 言

炭化水素の液相空気酸化においてしばしば用いられる可変原子価をもつ金属塩触媒は、酸化反応初期、特に誘導期の終了時に変色することが知られている。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^{1),2)}、あるいは金属イオンとすでに生成しているヒドロペルオキシド（以下 HPO と略記する）とが錯塩を形成したもの^{3),4)}、であると考えられている。さらにこの変色が起こった後に炭化水素の酸素吸収速度が急速に増大することを考え合わせると、誘導期とはこのような活性中間体生成のための準備期間であり、生成した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。活性状態におけるコバルトあるいはマンガン塩触媒については吸収スペクトル¹⁾、ESR⁴⁾、ポーラログラフ⁵⁾、などを用いた解析によりそれぞれ高原子価状態のイオンの共存が報告されており、実際の酸化反応系においてこの状態を保持させるためにケトン類を促進剤として用いる方法も考案されているが⁶⁾、触媒の作用機構に関した系統的な研究例が少なく不明の点が多い。

本研究は触媒の作用機構解明の一環として、p-キシレン酸化反応の定常進行期における活性状態のコバルト塩触媒の形態に関する知見を得るために行なったものである。すなわち、コバルト塩触媒によるp-キシレン酸化の反応系から誘導期後に取出した緑色物質、コバルト塩から二・三の異なった調製法によって得た外観的に類似した緑色物質、および配位化合物であるコバルトアセチルアセトネートについて、ペーパークロマトグラフィーにおける挙動の比較、p-キシレン酸化触媒としての効果な

* 中部工業大学工業化学学科助教授

** 京都大学工学部教授

らびにその際の酸化生成物、特に HPO、アルデヒド、カルボン酸の生成状況の比較を行なった。一方、合成緑色物質の精製試料について元素分析、電導度滴定、ヨウ素滴定などを行なってその単位構造を明らかにし、実際の酸化反応系内に存在する緑色物質の形態との関連について考察を行なった。

2. 実 験

2.1 試 料

触媒として用いたステアリン酸コバルト（以下 CoSt と略記する）、コバルトアセチルアセトネート ($\text{Co}(\text{acac})_n$ と略記) は市販品をそのまま使用した。緑色物質調製に用いた t-ブチル HPO は 30% 過酸化水素水（市販品）のアルキル化⁸⁾により、過安息香酸は過酸化ベンゾイルから Braun 法⁹⁾により合成したそれぞれ純度 90% のものである。

p-キシレンは帝人（株）寄贈のものを硫酸およびアルカリ洗浄後精留し、137~138° C の留分を用いた。その他の試薬はすべて市販特級試薬をそのまま使用した。

2.2 緑色物質の調製法

(1) 過酸化水素処理緑色物質 ($\text{H}_2\text{O}_2\text{-G}$ と略記) : CoSt 1g と等重量の安息香酸をベンゼン 50ml に溶かし、約 15ml の 30% 過酸化水素水と常温で約 30 分間振とうすると暗緑色のベンゼン溶液が得られる。

(2) HPO 処理緑色物質 (HPO-G と略記) : (1)の方法における過酸化水素のかわりに t-ブチル HPO 約 9g を加えて室温で約 20 分間振とうして暗緑色溶液を得る。

これらの方法において安息香酸などの高級有機酸を添加しないときは暗緑色への変色が起らずに褐色の物質が生成する。この褐色物質は有機酸を添加してももはや暗緑色物質には変換されない。

(3) 過酸処理緑色物質 (PA-G と略記) : CoSt 1g をベンゼン 50ml に溶かし、過安息香酸 3g を添加し約 30 分間振とうして調製した。

(4) アルデヒド処理緑色物質 (Ald-G と略記) : (3)の方法における過酸のかわりにベンズアルデヒド 2g を添加し、空气中で約 30 分間振とうして調製した。この場合、緑色物質の生成反応は空气中では速やかに進行するが、窒素雰囲気では全く起らないこと、および(3)の場合緑色物質が円滑に生成することから考えて、ベンズアルデヒドは空気酸化されて過安息香酸を生成することにより、コバルト塩の形態変化に寄与したものと考えられる。また、これらにおいて安息香酸は過安息香酸の分解により供給されうるわけである。

以上の方法によって得られた暗緑色のベンゼン溶液を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で溶媒のベンゼンおよび揮発性物質を蒸発除去して粉末状の緑色物質を得た。ついでこのものをエタノールに溶かし水を加えて析出させ精製した。なお得られた緑色物質は CoSt と比較して有機溶媒に著しく易溶であった。

2.3 ペーパークロマトグラフィー

ペーパークロマトグラフによって合成緑色物質と定常酸化進行期の触媒の異同を調べた。すなわち、2.2 で述べた方法で得た粉末試料、および p-キシレン酸化反応系から取出した反応溶液を減圧下・室

温 $\sim 50^{\circ}\text{C}$ で蒸発乾固させて得た粉末試料をベンゼンに溶かし、試料とした。

装置は上昇法を用い、濾紙は東洋濾紙 No. 50, $2 \times 40\text{cm}$ を使用した。金属イオンの展開溶剤としてしばしば用いられている無機酸類は試料の分解をとまうため使用できないので、有機溶媒を用いて鮮明なスポットを得、さらに Rf 値間の範囲を広げ 2 種の物質の異同を明白にするために、表 1 に示したような高沸点有機溶媒での濾紙の前処理を行ない好結果を得た。処理法としては、高沸点溶剤をエーテルなどの低沸点溶媒で 4 $\sim$ 5 倍に希釈しておき、濾紙を浸してただちに引上げ、過剰の溶液を振り落し 2 時間位風乾させた。また、2 成分混合溶媒（たとえば表 2 の酢酸エチル+ベンジルアルコール）を用いて展開を行なった場合とも比較した。展開温度はいずれの場合も室温、溶剤上昇距離は 10 $\sim$ 15cm とし、発色は α -ニトロソ- β -ナフトールの 2% 酢酸溶液によって行なった。

2.4 酸化反応装置および操作

振とう式 p-キシレン酸化装置の概略を図 1 に示した。空気定温浴に内蔵させた振とう装置に還流冷却器を経て酸素ガスビュレットに連結されている反応器を取付け、反応器に p-キシレン 5g と触媒とを入れ、系内を酸素で置換し所定温度 (120°C) で振とう、反応させた。

本装置は低温における酸化反応に適しており、比較的易酸化性の p-キシレンの酸化に対しても誘導期の細かい観察が可能である。ただし沸点近くでは酸素分圧が小さくなりすぎるため使用困難である。また、振とう速度を変えた実験の結果から本実験条件下では酸素溶解律速ではないことが確かめられた。

2.5 酸化生成物の分析

既知量の反応混合物のメタノール溶液についてフェノールフタレインを指示薬とし、N/10 水酸化ナトリウムで中和滴定して滴定量を p-トルイル酸生成量とした。なお、予備実験により酸性生成物はすべて、トルイル酸であることを確かめた。

また、反応混合物を 10% 重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄後ガスクロマトグラフ分析を行なった結果、p-トルアルデヒドが主成分であったのでアルデヒド生成量のみを追跡した。定量はヒドラゾン重量法によった。すなわち、約 20ml のメタノールに約 2g の 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンと濃硫酸 2 ml を溶かし、既知容量の反応混合物を加え一昼夜放置後、メタノールで充分洗浄、濾過、精秤した。

HPO はヨウ素滴定法によって試料のメタノール溶液を N/100 チオ硫酸ナトリウムで滴定、定量し

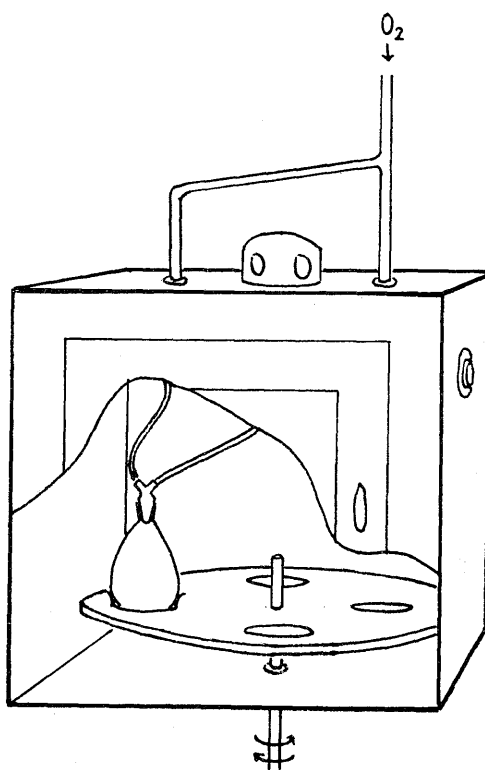


図 1 振とう式酸化反応装置

た。なお、ヨウ素滴定値には Co(III) の量も含まれるので、この量を 3. 2 に述べる結果にもとずき存在するコバルト全量の $1/2$ であるとして空試験値に補正した。また、活性酸素をもつものとして過酸類（たとえば p -メチル過安息香酸など）の共存が考えられるが、試料を冷却しながら $N/10$ 重炭酸ナトリウムで洗浄した後も滴定値に変化のみられないことから活性酸素量はすべて p -メチルベンジル HPO に起因するものとみなした。

3. 実験結果および考察

3. 1 ペーパークロマトグラフ分析結果

表 1 緑色物質のペーパークロマトグラフィー

実験 番号	Rf 値		展 開 剤	紙 処 理 溶 剤
	$\text{H}_2\text{O}_2\text{-G}$	Oxid-G		
1	0.82(0.50)	0.83(0.50)	ベンジン	フルフリルアルコール
2	0.95(0.77)	0.95(0.74)	ベンゼン	エチレングリコール
3	0.51	0.50	アセトン	ベンジルアルコール
4	0.68	0.68	酢酸エチル	ベンジルアルコール
5	0.97	0.97	ベンゼン	シクロヘキサノール
6	0.90	0.90	エーテル	シクロヘキサノール
7	0.76	0.74	エーテル	n -オクタノール
8	0.71	0.70	ベンジン	n -オクタノール
9	0.81	0.82	酢酸エチル	n -オクタノール
10	≈ 1	≈ 1	ベンゼン	—

表 1 に $\text{H}_2\text{O}_2\text{-G}$ と p -キシレン酸化反応系から取出した^{*} 緑色物質 (Oxid-G と略記) について濾紙の前処理法を用いたときの分析結果を示した。それぞれの Rf 値からわかるように濾紙の前処理条件および展開溶剤の種類を変えても 2. 2 (1) の $\text{H}_2\text{O}_2\text{-G}$ と Oxid-G とは同一の Rf 値を与えるので同一の物質とみなされる。また、両者ともに実験番号 1 および 2 に示したように、強いスポットのほ

表 2 各種緑色物質のペーパークロマトグラフィー

展開剤: ベンジルアルコール 1 + 酢酸エチル 4 (容積比)

試 料	Rf 値
Cost + 安息香酸	0.86
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-G}$	0.92
HPO-G	0.92
PA-G	0.94
Ald-G	0.93
Oxid-G	0.92
Co(acac)_3	0.92
Co(acac)_2 + 安息香酸	原点から 0.9 までテーリング

* この場合の酸化反応条件は表 4 の実験番号 2 と同様であって、取出し時点は反応時間にして 100 分の点である。

かに表中 () 内のような淡いスポットがみられることがあり、これは異物質が若干混入しているためと考えられる。表 2 に、2. 2 で述べた各種の方法によって調製した緑色物質、Oxid-G および比較のためにコバルトの有機配位化合物であるアセチルアセトネートの 2 成分系混合溶媒による展開結果を示した。その結果、各種合成緑色物質はすべて同一の Rf 値を与え、さらに Oxid-G および Co(acac)₃ の Rf 値とも一致した。

これらの場合、CoSt 単独は原点残留となるが、安息香酸を添加すると展開可能となる。このものは表 2 に示したように緑色物質とは異なった Rf 値を与えるので異種の物質であると考えられる。従って、各種合成緑色物質は Oxid-G とペーパークロマトグラフ的に同一の物質であり、その挙動が Co(acac)₃ と類似しているが、CoSt とは全く異なるものであると結論した。

3. 2 緑色物質の構造

酸化反応中に生成する活性状態のコバルト塩触媒の形態に関する知見を得るために、アジピン酸コバルト (CoAd と略記) およびカプリン酸コバルト (CoCp と略記) から調製した H₂O₂-G について元素分析、電導度滴定による酸基の定量、ヨウ素滴定による Co(Ⅲ) の定量を行なった。

CoAd の調製法は次のようである。炭酸コバルト 1 mol とアジピン酸 2 mol を水に溶かし徐々に加熱して二酸化炭素を追い出し、ガスの発生が終った後、水を加えて冷却、濾過、濾液を蒸発乾固して得られた固体をエタノールで洗浄して過剰のアジピン酸を除去、乾燥した。また、CoAd-G はエタノール洗浄前の CoAd 飽和水溶液 100ml に約 20ml の 30% 過酸化水素水を加え、さらにアセトンの添加により酸素の発生とともに暗緑色の沈殿として得られる。溶液の赤紫色がなくなるまでアセトンを加え、沈殿をすばやく濾過、1:1 アセトン-水混合溶媒でヨウ化カリ-塩酸溶液が着色しなくなるまで洗浄し、同時に過剰のアジピン酸を除去する。このように CoAd-G は水溶液からアセトンで析出させることができるので、一塩基酸のコバルト塩から得た H₂O₂-G に比較して純粋な固体として得られ易いものである。なお、このものは有機溶媒不溶という点から考えて分子量の相当大きな物質であろうと思われる。

CoCp は等モルのカプリン酸ナトリウムと硫酸コバルトから複分解により調製し、水洗およびエーテル洗浄により精製、乾燥したものをを用いた。CoCp-G は 2. 2 (1) の方法において芳香族酸のかわりにカプリン酸を用いて調製し、十分水洗して乾燥させたものである。精製法は 1) CoCp-G のベンゼン溶液にメタノールを加え、さらに水を加えてすばやく分液、これを数回くり返す。2) 試料のベンゼン溶液を No. 2, 5.5cm の濾紙 500 枚の上部につけ、酢酸エチル 1: *n*-ブタノール 1 の混合溶媒で展開、暗緑色濃度の最も高い層 200 枚をとりベンゼン抽出し、蒸発乾燥させた。3) 未精製試料のベンゼン溶液を 10% 重炭酸ナトリウム水溶液で 2 回抽出後、水洗乾燥させた。この場合、得られた物質は暗緑色よりもむしろ、やや褐色をおびた。カプリン酸塩はステアリン酸塩に比べ上述のような精製が容易であり、比較的純粋な形で得られ易いと考えられるので、油溶性の一塩基酸塩の代表として取上げたものである。

これらの試料について行なった分析結果を表 3 に示した。表 3 の Co/ 酸基の値はそれぞれの元素分析値 (C% の値) から計算により求めた値である。

表3 アジピン酸およびカプリン酸コバルトの分析結果

試料	元素分析値				Co/酸基 ^{a)}	ヨウ素滴定 による Co(Ⅲ)%	Co(Ⅱ)/ Co(Ⅲ)
	C%	H%	O%	Co%			
CoAd	35.2	4.2	33.5	27.1	1/2.1	0	—
CoCp	57.9	9.6	17.3	15.2	1/1.9	0	—
CoAd-G	28.7 (29.3) ^{e)}	3.7 (3.8)	35.2 (34.8)	32.4 (32.1)	1/1.5 (1/1.5)	15.3 —	1/0.89 —
CoCp-G	57.6 ^{b)}	9.0	19.4	14.0	1/2.0	6.4	1/0.84
	54.5 ^{c)}	8.7	20.9	15.9	1/1.7	8.0	1/1.01
	55.2 ^{d)}	8.2	19.4	17.2	1/1.6	10.2	1/1.46
	(54.2) ^{e)}	(8.9)	(19.2)	(17.7)	(1/1.5)	—	av. 1/1.05

注 a) Co/酸基の値は元素分析値から計算により求めた。

b) メタノール洗浄により過剰のカプリン酸などを除去した試料。

c) ペーパークロマトグラフィーにより分集した試料。

d) 10%重炭酸ナトリウム洗浄により遊離酸などを除去した試料。

e) ()内に示した値は $\text{Co}_2(\text{A})_3(\text{OH})_2$ として求めた計算値。

コバルト(Ⅱ)塩に対しては平均して1:2という比が得られたことから、これらの試料は $\text{Co}(\text{A})_2$ という通常のコバルト(Ⅱ)塩の形をもった純粋な物質と考えられるが、これに対して H_2O_2 -G は平均して1:1.5という酸基の少ない物質であることがわかった。これをさらに実験的に確かめるために電導度滴定により CoAd-G 中の酸基の定量を行なった。測定は試料0.1291gをやや過剰の濃塩酸で分解し、これを200mlに希釈後50mlをとり N/10 水酸化ナトリウム ($f=1.102$) で滴定して弱酸であるアジピン酸の中和に要するアルカリ量が2.25mlであることから、アジピン酸量は0.561g当量/gすなわち $\text{Co/酸基} \doteq 1:1.5$ であることが確かめられ、さらに元素分析値の考慮から数個の水酸基を含むものと推定される。そこで表3の H_2O_2 -G について $\text{Co/酸基}=1:1.5$ および1単位当り2個の水酸基を含むと仮定して求めた計算値を表中の () 内に示したが、比較的良好一致を示していることからこの仮定が正しいものと結論される。従って、可能な分子式として考えられるものは $\text{Co}_2(\text{A})_3(\text{OH})_2$ 〔ただし A は酸基〕となり既報告の結果とも一致するものである。

つぎに、緑色物質の精製試料に対してヨウ素滴定を行なった場合、いずれの試料についてもほぼ一定割合のヨウ素が遊離され、その量が含まれるコバルト量の約1/2に相当することから Co(Ⅲ)に相当するものと考えた。各種緑色物質についてヨウ素滴定を行ない、分析結果を表3の右に示した。その結果、平均して $\text{Co(Ⅱ):Co(Ⅲ)} \doteq 1:1$ であることが確かめられた。緑色物質の精製過程の経過状態の1例は表3の CoCp-G の結果にみられるように、メタノール洗浄、ペーパークロマト分集、重炭酸ナトリウム洗浄という順に Co(Ⅲ)%の増加を示すことがわかった。

従って、純粋な形の緑色物質は $\text{Co(Ⅱ):Co(Ⅲ)} \doteq 1:1$ であって、 $\text{Co}_2(\text{A})_3(\text{OH})_2$ 〔ただし A は酸基〕の単位を有している配位化合物であると考えられる。

3. 3 p-キシレン酸化に対する各種緑色物質の触媒効果

比較の基準とするために CoSt 触媒を用いて、振とう式酸化反応装置により 120°C で p-キシレンの

表 4 CoSt 触媒による p-キシレン酸化

p-キシレン: 4.72×10^{-2} mol反応温度: 120°C

実験 番号	CoSt 濃度 (mol/mol・キシレン)	誘導期 (min)	定常酸素吸収速度 (mol・O ₂ /mol・キシレン/hr)
1	0.68×10^{-3}	15	2.9×10^{-2}
2	1.35 "	60	2.9 "
3	2.70 "	160	3.0 "
4	5.41 "	180	2.9 "

酸化を行なったときの結果を表 4 に示した。その結果、触媒濃度の増加にともない比例的ではないが誘導期の増加を示し、触媒濃度の大きくなるにつれて観察された誘導期の増加率が小さくなっていることが示された。また、 1×10^{-4} mol/mol・キシレン程度の触媒濃度においてはほとんど誘導期が観察されないかわりに酸素吸収の持続性は低下することが示されたが、本実験条件の範囲内においては求められた定常酸素吸収速度はすべてほぼ同じ値であることが明らかにされた。従って、本装置による誘導期の正確な観測が可能であることが確かめられ、かつ定常酸化速度に対する触媒濃度の影響はみ

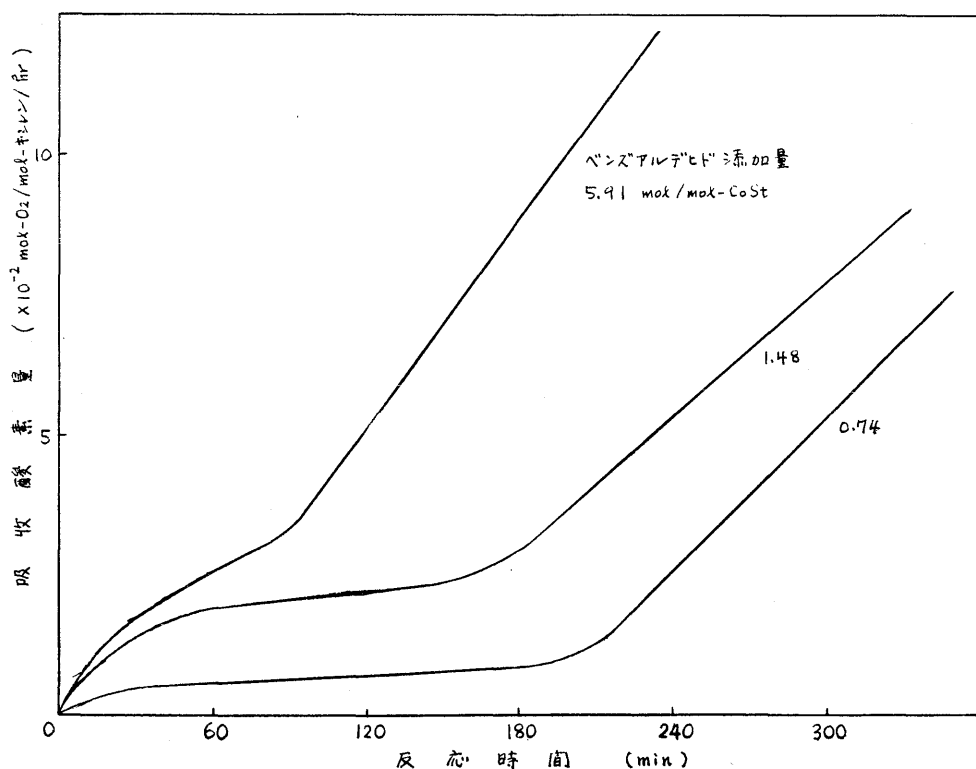


図 2 ベンズアルデヒド添加効果

p-キシレン: 4.72×10^{-2} molCoSt: 5.41×10^{-3} mol/mol・キシレン反応温度: 120°C

られないことがわかった。

そこで最も誘導期の長い実験番号 4 の条件下でベンズアルデヒドの添加による緑色コバルトへの変換状況を調べ、得られた酸素吸収曲線を図 2 に示した。アルデヒドを 0.74 および $1.48 \text{ mol/mol} \cdot \text{CoSt}$ 添加したときは誘導期の長さに変化がみられなかったが、添加量を増加させて $5.91 \text{ mol/mol} \cdot \text{CoSt}$ 以上としたとき誘導期が全く消失したことから、この場合にはコバルト塩触媒の、活性な緑色状態への変換が速やかに起ったものと考えられる。すなわち、触媒の完全な形態変化には触媒量に対して大過剰のアルデヒドを要するものである。

表 4 と同じ条件下で各種緑色物質すなわち $\text{H}_2\text{O}_2\text{-G}$, HPO-G , Ald-G , PA-G , および p-キシレン酸化系から取出した Oxid-G を触媒として p-キシレンの酸化を行なった場合、個々の緑色物質の酸化触媒としての挙動を調べると次のようである。得られた結果を表 5 に示した。CoSt 触媒について、

表 5 各種緑色物質による p-キシレンの酸化 (120°C)

触 媒	濃 度 ($\text{g} \cdot \text{原子/mol} \cdot \text{キシレン}$)	誘 導 期 (min)	初 速 度	定常酸素吸収速度
			($\times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{O}_2/\text{mol} \cdot \text{キシレン/hr}$)	
CoSt	1.36×10^{-4}	0	4.0	2.9
	1.36×10^{-3}	60	2.9	2.9
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-G}$ (未精製)	1.36×10^{-4}	0	4.0	2.1
	1.36×10^{-3}	0	4.2	2.9
	5.40×10^{-3}	0	4.0	2.9
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-G}$ (10%重炭酸 ナトリウム処理)	1.35×10^{-3}	0	4.0	2.5
	2.70×10^{-3}	0	4.0	2.1
	5.40×10^{-3}	0	4.0	2.5
HPO-G	1.35×10^{-3}	0	4.0	2.1
	2.70×10^{-3}	0	2.5	1.5
	5.40×10^{-3}	0	4.0	2.9
PA-G, Ald-G	5.40×10^{-3}	0	4.0	2.9

誘導期がゼロとなる濃度は $1.36 \times 10^{-4} \text{ mol/mol} \cdot \text{キシレン}$ 以下であることが示されたが、この場合反応初期に急激な酸素吸収が起ってから定常速度 $2.9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{O}_2/\text{mol} \cdot \text{キシレン} \cdot \text{hr}$ に達するという結果が得られ、これは誘導期を与える $0.68 \times 10^{-3} \text{ mol/mol} \cdot \text{キシレン}$ 以上の触媒濃度の場合には反応初期から時間に対して直線的な定常酸素吸収を示すという結果と相対する現象である。このような、誘導期は全く存在しないが反応初期に急激な酸素吸収を示した後定常速度に達するという挙動は各種緑色物質を酸化触媒として用いた場合のすべてについて観察された。用いた緑色物質中に過酸化物の残存は認められないが、共存物として過剰の安息香酸などの有機酸の存在が考えられるので、 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-G}$ を 10% 重炭酸ナトリウム水溶液で処理し、遊離酸を除去した後触媒として用いた場合を未精製 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-G}$ の場合と比較したが、同じように大きな初速度が観測された。従って誘導期がゼロのすべての場合に 1 時間位の間に観察されるこの初速度は、CoSt $1.36 \times 10^{-4} \text{ mol/mol} \cdot \text{キシレン}$ の結果から考えて触媒中の共存物の影響ではなく、触媒の形態変化に関連した特有の現象とみなされる。

$\text{H}_2\text{O}_2\text{-G}$, HPO-G , PA-G , Ald-G および Oxid-G などの緑色物質についてコバルト濃度 $5.40 \times 10^{-3} \text{ g-原子/mol} \cdot \text{キシレン}$ の条件下ではすべて一致した酸素吸収曲線を与え、さらにコバルト濃度を変化させ $2.70 \times 10^{-3} \text{ g-原子/mol} \cdot \text{キシレン}$ とすると、いずれの緑色物質においても特異的に定常速度の低下を示しているののでこれらの類似点を含めて各種緑色物質は調製法は異なっても酸化触媒としてすべて同一の物質であるとみなされる。

なお、 Ald-G および PA-G の調製にあたってアルデヒドあるいは過酸が過剰に与えられていない場合には触媒の形態変化が不十分であったり、または保存中に変質（還元を含むと考えられる）することが見出され、各種緑色物質を用いてp-キシレン酸化に対する触媒効果を調べた場合にもその影響が観察されたが、これらの特種な例外を除いて緑色物質はすべてコバルト濃度に関係なく誘導期を示さず、かつ調製法の違いによる著しい酸化触媒としての挙動の差違も認められないのですべて同一の形態をもった物質であると結論した。

3. 4 コバルトアセチルアセトネート触媒との比較

p-キシレン酸化におけるコバルト塩触媒の作用形態に関する知見を得るために各種緑色物質の酸化触媒としての挙動を、既知の形態をもった配位化合物である $\text{Co}(\text{acac})_2$ および $\text{Co}(\text{acac})_3$ の挙動と比較検討した。表 6 に $\text{Co}(\text{acac})_2$ ならびに $\text{Co}(\text{acac})_3$ を触媒とした p-キシレン酸化速度に対す

表 6 コバルトアセチルアセトネート触媒によるp-キシレン酸化 (120°C)

触 媒	濃 度 (mol/mol・キシレン)	誘 導 期 (min)	初 速 度	定常酸素吸収速度
			($\times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{O}_2 / \text{mol} \cdot \text{キシレン/hr}$)	
$\text{Co}(\text{acac})_3$	1.36×10^{-4}	0	4.5	3.1
	5.43×10^{-3}			
	1.09×10^{-2}	0	2.9	1.4
	2.17×10^{-2}			
$\text{Co}(\text{acac})_2$	1.35×10^{-3}	10	4.2	2.1
	2.70×10^{-3}			
	5.40×10^{-3}	10	1.7	1.7
	1.08×10^{-2}			
CoSt アセチルアセトン	5.41×10^{-3}	15	3.1	1.2
	1.91×10^{-2}			

るコバルト濃度の影響を示した。 $\text{Co}(\text{acac})_3$ を触媒とした場合 $5.43 \times 10^{-3} \text{ g-原子/mol} \cdot \text{キシレン}$ 以下の濃度においては表 5 の各種緑色物質と同様の傾向がみられるが、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ は緑色物質より比較的純粋な状態にあると思われるために広いコバルト濃度範囲にわたって一致した酸化速度が得られた。触媒濃度を著しく大きくしたとき、誘導期はやはりゼロであるが著しい速度低下が観測された。一方、 $\text{Co}(\text{acac})_2$ を触媒とした場合には調べた濃度範囲内ですべて10分の誘導期が示され、かつ一様に小さい定常速度が、コバルト濃度の増大にともなって一層低下することがわかった。これらの結果から配位子であるアセチルアセトンの抑制効果が予想されるので、 $5.41 \times 10^{-3} \text{ mol/mol} \cdot \text{キシレン}$ の反

応系にアセチルアセトン 1.91×10^{-2} mol/mol・キシレン を添加したところ15分の誘導期の後に 3.1×10^{-2} mol・O₂/mol・キシレン・hr の速度を示し、45分後には大過剰の Co(acac)₂触媒の場合と同じ定常速度まで低下した。このように配位子の影響が大きいのでコバルトアセチルアセトネートを用いて緑色物質の作用形態を直接推定することはできないが、前報¹⁰⁾に述べたように HPO 配位のための空位をもたない安定な構造の Co(acac)₃でも酸化触媒としては緑色物質よりすぐれていることから、炭化水素酸化の定常進行期における活性状態のコバルト塩触媒は Co(acac)₃のような配位構造をとることも可能なわけである。

なお、3. 2 で述べたように緑色物質は Co(II) : Co(III) = 1 : 1 を含むことが明らかにされたので、Co(acac)₂ と Co(acac)₃ を種々の量で 1 : 1 に混合し酸化触媒として用いたときの結果を表 7 に示した。

表 7 Co(acac)₃・Co(acac)₂ 混合触媒による p-キシレン酸化

p-キシレン: 4.72×10^{-2} mol

反応温度: 120°C

Co(acac) ₃ (mol/mol・キシレン)	Co(acac) ₂ (mol/mol・キシレン)	誘導期 (min)	定 常 速 度 ($\times 10^{-2}$ mol・O ₂ /mol ・キシレン/hr)
1.35×10^{-3}	1.35×10^{-3}	15	2.1
2.71×10^{-3}	1.35×10^{-3}	10	1.9
2.71×10^{-3}	2.70×10^{-3}	10	2.1
1.08×10^{-2}	1.09×10^{-2}	5	1.5

表 7 から Co(acac)₃ 単独ではすぐれた触媒効果を示した濃度範囲で 1 : 1 あるいは 2 : 1 に混合した場合、誘導期および定常速度ともに Co(acac)₂ 単独の場合の結果と一致してしまい、高濃度での 1 : 1 混合において Co(acac)₃ の効果がややみられるようになることがわかった。このように 1 : 1 混合の効果が Co(acac)₃ の触媒能の消失という特異現象の形で現われ、さらに Co(acac)₂ 単独系および Co(acac)₃ 混合系などの抑制作用の著しい触媒系においてはいずれの場合にも反応系からの赤褐色の析出物がみられたことから、本実験条件下では安定な形の Co(acac)₃ と空位のある Co(acac)₂ とを共存させると Co(III) の還元をともなって炭化水素不溶物に変換するものと推測される。

3. 5 酸化生成物組成

p-キシレン酸化における酸素吸収曲線の観察によれば、Co(acac)₃ を含めた各種緑色物質は CoSt 触媒に比べ誘導期の消失に対して有効であることがわかった。次にこれらの触媒の特質を明らかにするために触媒の種類の違いによる酸化生成物の蓄積状況の違いを検討した。触媒としては CoSt, Co(acac)₃, H₂O₂-G の3種を用い、 1.36×10^{-3} ならびに 1.36×10^{-4} g・原子/mol・キシレンの2種の触媒濃度において表 4 と同じ条件下で p-キシレンの酸化を行ない、酸、アルデヒドおよび HPO 生成量を一定反応時間毎に測定した。見掛けの吸収酸素量に対する各生成物の生成量を図 3 (A)~(C) に示した。p-トルイル酸生成曲線を図 3 (A) に、p-トルアルデヒド生成曲線を図 3 (B) にそれぞれ示したが、触媒の種類および濃度によってこれらの生成量はあまり大きく変わらないことがわかった。また、

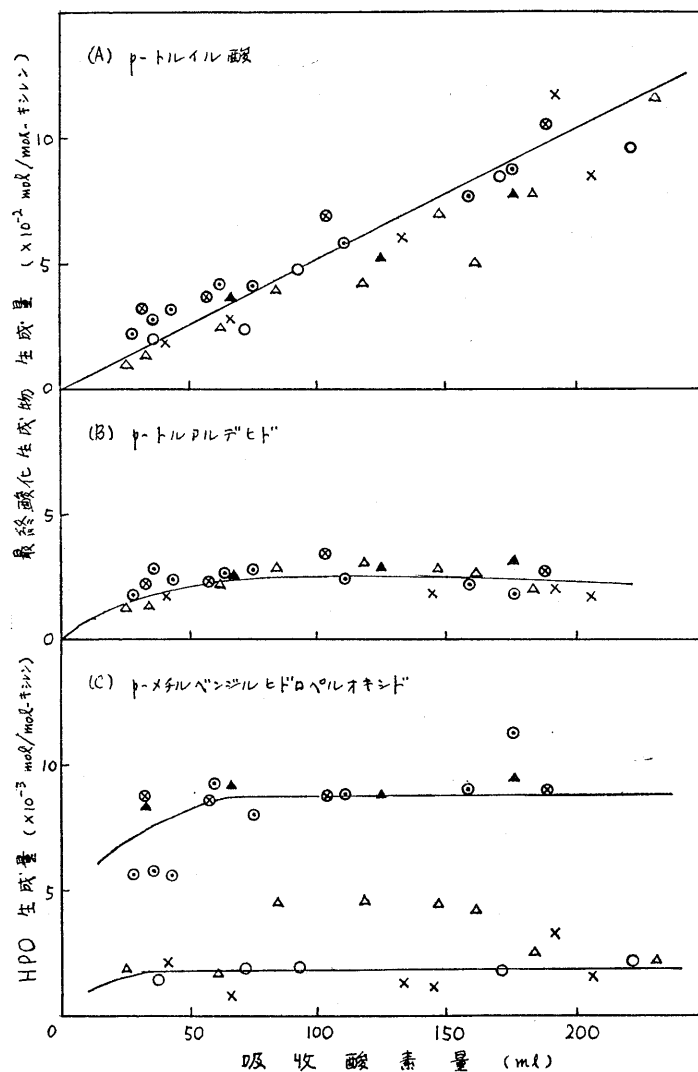


図3 酸化生成物分布曲線

酸化条件: 図2と同じ

触媒濃度: ○ CoSt 1.36×10^{-4} mol/mol・キシレン● " 1.36×10^{-3} "△ Co(acac)₃ 1.36×10^{-4} "▲ " 1.36×10^{-3} "× H₂O₂-G 1.36×10^{-4} g-原子/mol・キシレン⊗ " 1.36×10^{-3} "

120°Cの酸化温度においても酸は徐々に増加するが、アルデヒドは反応直後から生成し酸素吸収の増加にともなって減少の傾向を示したことから、アルデヒドは酸生成への中間体であると考えられる。

次に、酸化反応の主要な中間生成物とされているHPO蓄積曲線を求め図3(C)に示したが、酸、アルデヒドの結果と異なり、定常濃度が観測されこれが触媒濃度に依存することが明らかにされた。す

なわち、各触媒について $1.36 \times 10^{-3} \text{ g-原子/mol} \cdot \text{キシレン}$ の濃度のときは HPO 定常濃度はほぼ $1.7 \times 10^{-3} \text{ mol/mol} \cdot \text{キシレン}$ であるが、触媒濃度を10倍に増加させたときはほぼ $9.0 \times 10^{-3} \text{ mol/mol} \cdot \text{キシレン}$ であった。なお、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ 触媒については HPO 蓄積量が触媒濃度の低いとき他の触媒の場合と比較して相当大きい点が認められるが、高触媒濃度のときはこれが観察されなかった。これは配位子であるアセチルアセトンの関与した副反応などにより活性酸素量が増加したものとも考えられる。

以上の結果、HPO 定常濃度は各触媒の濃度の高いほど大きく、かつ触媒の種類による HPO 濃度への影響はみられないという興味ある結果が得られた。これは前報¹⁰⁾において述べたベンジル HPO の分解速度が触媒濃度の2乗に比例するという結果と相反する結果といえるものである。この事実を説明づけるために p-キシレンの酸化を酸性溶媒中、たとえばプロピオン酸中で行なって生成物量の追跡を試みたが、酸素吸収量に対するアルデヒド生成曲線は無溶媒のときと一致したにもかかわらず、HPO 蓄積量は触媒の種類および濃度の大小に無関係にほとんど無視できる程度に小さいことがわかった。しかも反応系の色は炭化水素溶媒中の緑色と異なり赤紫色のままであったことから、 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-G}$ および $\text{Co}(\text{acac})_3$ は還元され、 CoSt は前述のような形態変化をしていないと考えられる。従って、金属塩触媒の解離が容易な脂肪酸溶媒とは異なって、炭化水素溶媒中では触媒の形態変化と同時に活性酸素 (HPO の形が最も可能) が配位しているものと考え、その活性酸素量は触媒濃度にほぼ対応するものであり、いいかえると HPO 生成量の触媒濃度依存性が説明づけられる。この現象は合成緑色物質に対しても観察されるので、合成時には水酸基のみを配位子としていた緑色物質が酸化の定常進行期においては HPO を配位子として酸化反応に対して活性な触媒形態を保持するものと考えられる。これらの問題の詳細に関しては目下検討中である。

4. 総 括

本研究はコバルト塩触媒による炭化水素の液相空気酸化において定常進行期に反応系内に存在する活性状態の触媒形態に関する知見を得るために行なったものである。キシレン酸化の反応系から取出した緑色物質、コバルト(II)塩から調製した外観的に類似した各種緑色物質、およびコバルトアセチルアセトネートについて展開条件の異なるペーパークロマトグラフィーにおける挙動、 120°C での p-キシレン酸化に対する酸化触媒としての効果および酸化生成物組成への影響を比較検討し、あわせて純粋な形で得られる合成緑色物質としてアジピン酸およびカプリン酸コバルトを選び、元素分析、電導度滴定などにより緑色物質の構造を明らかにした。

その結果、各種合成緑色物質、酸化系からの緑色物質、および $\text{Co}(\text{acac})_3$ はペーパークロマト分析においていずれも同一の Rf 値を与え、コバルト(II)塩とは全く異なる物質であることが確かめられさらに合成緑色物質は $\text{Co(II)} : \text{Co(III)} = 1 : 1$ を含み、 $\text{CO}_2(\text{A})_3(\text{OH})_2$ [ただし A は酸基] の単位構造を有することを明らかにした。酸化触媒としてはいずれの緑色物質も誘導期短縮に有効であり、安定な配位構造をもつ $\text{Co}(\text{acac})_3$ も誘導期を示さないことがわかった。また、 CoSt 、 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-G}$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ 触媒を用いて p-キシレン酸化生成物組成への触媒の種類および濃度の影響を検討した結果、

酸, アルデヒドなど最終酸化生成物はこれらによって影響を受けないが, HPO 生成量は触媒濃度のみ依存することがわかったので, 酸化の定常進行期における活性状態の触媒は合成緑色物質とも異なり HPO を配位子としていることを明らかにした。

文 献

- 1) B. G. Freidin, Zhur. Priklad. Khim., **30**, 768 (1957).
- 2) C. E. H. Bawn, et al., Discuss. Faraday Soc., **14**, 181 (1953).
- 3) A. J. Chalk, et al., Trans. Faraday Soc., **53**, 1214 (1957).
- 4) E. Ochiai, Tetrahedron, **20**, 1819 (1964).
- 5) USP 3,055,839 (1959).
- 6) 長沢, 化学増刊 10 石油化学, 205 (1962).
- 7) W. F. Brill, Ind. Eng. Chem., **52**, 837 (1960).
- 8) N. A. Milas, et al., J. Am. Chem. Soc., **60**, 2434 (1938) ; **68**, 205 (1946).
- 9) H. Gilman, "Organic Syntheses" Coll. vol. I p431, J. Wiley.
- 10) 武上, 藤村, 石井, 工化誌, **68**, 196, 1680 (1965).