

硝酸のニトロ化および酸化作用に関する研究 (第5報)

ベンズアルデヒドの異相系における硝酸酸化

田村昌三・吉田忠雄・難波桂芳*

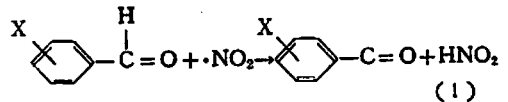
1. 緒 言

アルキルベンゼンと希硝酸水溶液との反応における主要な中間体である芳香族アルコールの挙動をベンジルアルコールをモデルとして選び、希硝酸水溶液と反応させた結果は前報¹⁾に報告した。異相系での反応においては亜硝酸、一酸化窒素または二酸化窒素を含まない硝酸を用いると、誘導期が生じ、亜硝酸ナトリウムの添加および尿素の添加は誘導期を短くしたり、延ばすことには影響をおよぼすが、速度には効果をもたないことがわかった。これらの実験結果から、開始反応は二酸化窒素によるベンジルアルコールからの水素引抜き反応であるが、開始反応後は、この過程は律速過程とはならないことが示された。また、酸倍量を増すことにより、擬一次反応速度定数の値が大きくなること、攪拌による影響がかなりあること等から、ベンジルアルコールの異相系での硝酸酸化の主要な過程は酸相中に存在し、反応速度は硝酸濃度の影響も受けるが、酸濃度の影響が著しいことがわかり、小方らの均相系でのベンジルアルコールの硝酸酸化の機構²⁾に見られるように、プロトンの関与するベンジルアルコール- α -ナイトライトの加水分解が律速段階となることがわかった。

ここではアルキルベンゼンと希硝酸との反応において芳香族アルコールと共に主要な中間体の一つであるが、芳香族アルコールからの遊次生成物でもある³⁾芳香族アルデヒドの挙動を知るため、モデル物質としてベンズアルデヒドを選び、希硝酸水溶液との反応を行なわせ、これらの反応におよぼす反応変数の影響を調べた結果を述べる。

アルデヒド類と硝酸または二酸化窒素との反応については、アセトアルデヒドと二酸化窒素との反応については Thomas ら⁴⁾ Browning ら⁵⁾ および Pollard ら⁶⁾の研究があり、また、Voisey ら¹⁰⁾は最近一酸化窒素存在下でアセトアルデヒドと二酸化窒素との反応を行なっている。その他、ホルムアルデヒドと二酸化窒

素との反応については Thomas ら¹¹⁾の総説があり、Pollard ら¹²⁾および Walsh¹³⁾による開始反応についてはアルデヒドと二酸化窒素との会合説と、Thomas¹⁴⁾および Barton¹⁵⁾による水素引抜き反応説とがある。また、ギ酸と二酸化窒素との反応については、Pollard ら¹⁶⁾および Burton ら¹⁷⁾の研究があり、グリオキサールと二酸化窒素との反応については Thomas ら⁶⁾の研究がある。脂肪族アルデヒドと二酸化窒素との反応については、かなり多くの報告がなされてきたが、ベンズアルデヒドの硝酸酸化に関する詳しい研究はほとんどなく、最近になって小方らによつて主として40 vol% ジオキサン水溶液中で3~4Mの硝酸を用いて速度論的に検討が行なわれた¹⁸⁾。これによると、速度は硝酸濃度に独立で、ベンズアルデヒドについて一次で表わされ、亜硝酸の添加は開始反応の誘導期を短縮するが、速度には影響をおよぼさないし、一次速度定数の対数が酸度函数 H_0 に対して約 -1 の傾きをもつ。その他置換基効果や溶媒効果からプロトン化した二酸化窒素によるベンズアルデヒドおよび水和したベンズアルデヒドの両者からの水素引抜き反応を律速段階とする反応機構が提出された。一方、吉田¹⁹⁾は置換ベンズアルデヒドと二酸化窒素との反応をベンゼン溶媒中で行ない、 $\cdot\text{NO}_2$ によるアルデヒド水素引抜き速度に対する置換基効果を検討した。



その結果、ハメットプロットは σ^+ を用いるよりも、 σ を用いた方がより良い相関が得られ、 ρ 値は40°Cで -1.10 を与えている。 $\cdot\text{NO}_2$ は親電子ラジカルであるが、ベンズアルデヒドからの $\cdot\text{NO}_2$ による水素引抜きの遷移状態です。ホルミル炭素の電荷に影響を与えるが、これが *p*-MeO 基のような置換基とベンゼン環を介して共鳴しないとしている。

当研究ではこれら類似の研究を参照し、ベンズアルデヒドの異相系硝酸酸化を行なつた。中間体の挙動を

昭和43年11月1日受理
* 東京大学工学部燃料工学科 東京都文京区本郷7の3の1

知ることにより、ベンジルアルコールの異相系硝酸酸化¹⁾と共に、今迄検討を加えてきた一連のアルキルベンゼンの硝酸酸化を⁽²⁰⁾⁽²¹⁾明らかにしていくのが本研究の目的である。

2. 実験

実験は前報¹⁾に用いた方法で、開放容器中攪拌下お

よびアンブル中静置下において行なつた。分析はベンズアルデヒドの硝酸酸化で生成する安息香酸および原料であるベンズアルデヒドについて主としてガスクロマトグラフィーにより、標準物質としてニトロベンゼンまたはクロルベンゼンを用いて定量した。ガスクロ分析条件は Table 1 に示した。

Table 1 Conditions of Gas-Chromatographic Analysis

Apparatus	YANAGIMOTO MODEL GCG-3D
Column	30% PEG-6,000 on 80-100mesh Celite 545, 2m
Carrier gas	He, 100ml/min.
Column temp.	170°C

Substrate or Product	Retention Time (min.)	Factor (mole)	
		to Nitrobenzene	to Chlorobenzene
Benzaldehyde	4.2	1.0	1.1
Methyl benzoate	5.6	0.9	0.7

(as Benzoic acid)

3. 実験結果と考察

3.1 亜硝酸ナトリウムおよび尿素の添加の効果

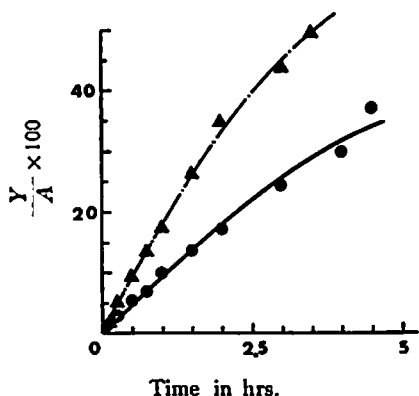
ベンズアルデヒドの硝酸酸化を純粋な硝酸(亜硝酸または $\cdot\text{NO}$ 、 $\cdot\text{NO}_2$ を含まない硝酸)を用いて行なうと誘導期を生ずる。そこでベンズアルデヒドと希硝酸水溶液との反応が二酸化窒素によつて開始されるかどうか、また、そうであるならば、その開始反応がベンズアルデヒドの硝酸酸化において重要な過程となりうるかどうかについて知るため、亜硝酸ナトリウムおよび尿素の添加の効果を検討した。前報¹⁾にも述べたように亜硝酸ナトリウムは硝酸と反応して容易に亜硝酸を生成し、さらに亜硝酸は硝酸との反応で二酸化窒素を生成する。また、尿素は硝酸との反応で二酸化窒素を生成する亜硝酸を分解することが知られている²²⁾。

亜硝酸ナトリウムの添加効果については亜硝酸ナトリウムを加えないものおよび亜硝酸ナトリウムを硝酸に対して 2/100 (mole/mole) 加えたものについて、ベンズアルデヒドの減少に対応して生成する安息香酸の時間変化を調べ Fig. 1 に示した。これらの結果から、当実験条件下では亜硝酸ナトリウムを硝酸に対して 2/100 (mole/mole) 程度加えると、反応速度がかなり大きくなることわかる。

ベンズアルデヒドと希硝酸との反応においては、反応開始後 5~10 mins. で二酸化窒素が系外に逸散する現象が見られるが、これは酸相、油相および気相間に平衡が存在し、



油相中における二酸化窒素の濃度が反応により一時的に増大したためと考えられる。



benzaldehyde/nitric acid/cyclohexane = 1/4/5 (mole ratio)

- ; $\text{NaNO}_2/\text{HNO}_3 = 0$
- ▲; $\text{NaNO}_2/\text{HNO}_3 = 2/100$ (mole)
- Y; Benzoic acid (mole)
- A; Benzaldehyde (mole)_{t=0}

Fig. 1 Effect of added sodium nitrite on the reaction of benzaldehyde in cyclohexane with 30 wt.% aqueous nitric acid under stirring in the open vessel at 70°C.

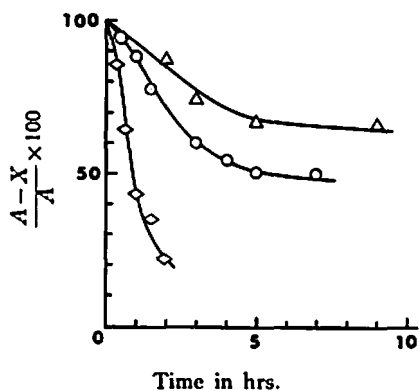
一方、尿素の添加はベンズアルデヒドの硝酸酸化に非常に大きな誘導期をもたらす、たとえば、尿素を硝酸に対して 1/200 (mole/mole) 程度添加すると、40 hrs. 以上の誘導期が生ずる。

以上からベンズアルデヒドの硝酸酸化は二酸化窒素による水素引抜き反応により開始され、二酸化窒素の平衡濃度は速度を変える因子となりうる。これは前報¹⁾で述べたベンジルアルコールの硝酸酸化では尿素

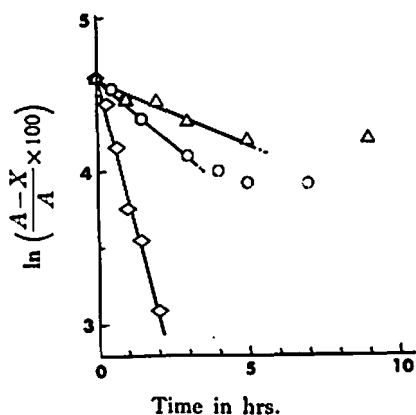
および亜硝酸ナトリウムの添加が誘導期のみに関与し、速度に影響を与えないことは異なつた挙動である。

3. 2 硝酸濃度および酸濃度の影響

ベンズアルデヒドの硝酸酸化におよぼす硝酸濃度の影響を、開放容器中攪拌下においては20, 30, および40 wt. % の硝酸水溶液を用い、また一方、アンプル中静置下においては10, 20, および30 wt. % の硝酸水溶液を用いて調べた。たとえば、アンプル中静置下での反応においてベンズアルデヒドの時間による減少を示すと、Fig. 2 のようになり、一次近似を行なうと良好な



(A) Plots of $\frac{A-X}{A} \times 100$ vs. time



(B) Plots of $\ln \left(\frac{A-X}{A} \times 100 \right)$ vs. time

benzaldehyde/nitric acid/cyclohexane = 1/4/5
(mole ratio)

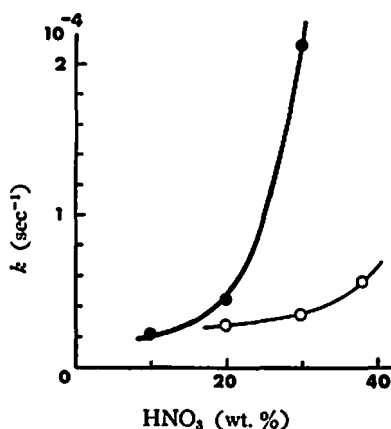
△; 10 wt. % HNO₃

○; 20 wt. % HNO₃

◇; 30 wt. % HNO₃

X; Benzaldehyde (mole) consumed

Fig. 2 Effect of nitric acid concentration on the reaction of benzaldehyde in cyclohexane with aqueous nitric acid in the closed vessels at 70°C.



benzaldehyde/nitric acid/cyclohexane = 1/4/5
(mole ratio)

○; in the open vessel

●; in the closed vessel

Fig. 3 Effect of nitric acid concentration on pseudo-first order rate constant in the reaction of benzaldehyde in cyclohexane with aqueous nitric acid at 70°C.

Table 2 Effect of addition of sulfuric acid on pseudo-first order rate constant in the reaction of benzaldehyde in cyclohexane with aqueous nitric acid at 70°C.

benzaldehyde/nitric acid/cyclohexane = 1/4/5
(mole ratio)

compositions	k
HNO ₃ -H ₂ SO ₄ -H ₂ O = 20-10-70 (wt. %)	5.4×10^{-5} (sec ⁻¹)
HNO ₃ -H ₂ O = 20-80 (wt. %)	2.8×10^{-5} (sec ⁻¹)

直線が得られ、擬一次反応速度定数を硝酸濃度に対して図示すると、Fig. 3 のようになる。この図からわかるようにベンズアルデヒドの硝酸酸化は硝酸濃度の影響を受け、開放容器中ではその程度は比較的小さいが、アンプル中では顕著である。また、同じ濃度の硝酸を用いた場合には、開放容器中での反応よりもアンプル中での反応の方が擬一次反応速度定数は大きく、硝酸濃度が増す程その差は大きくなる。たとえば、20 wt. % 硝酸では約 1.6 倍であるが、30 wt. % 硝酸では約 6.2 倍となる。また、Table 2 に 20-10-70 wt. % の硝酸-硫酸-水を用いて行なつたときの擬一次反応速度定数を示したが、硫酸の添加による酸濃度の影響はかなり大きいことがわかる。

開放容器中での反応とアンプル中での反応との硝酸濃度による著しい差については、二酸化窒素が気相-油相-酸相間で平衡関係にあり、油相中の二酸化窒素の平衡濃度が反応を支配することを考えれば、開放容

器中では二酸化窒素が系外に逃散するため油相中の二酸化窒素の平衡濃度が比較的少なく、一方、アンブル中では二酸化窒素が系内に蓄積するため、二酸化窒素の平衡濃度が大きいこと、および生成する二酸化窒素は硝酸濃度の影響を受けることを考えれば一応説明がつく。

これらの結果は上述した亜硝酸ナトリウムの添加が速度に影響をおよぼすことと合せて油相中における二酸化窒素の平衡濃度が速度を変えうる重要な因子であることを示している。

3.3 溶媒の効果

ベンズアルデヒドの溶媒としては主としてシクロヘキサンを用いてきた。ベンズアルデヒドの硝酸酸化は油相中における二酸化窒素の平衡濃度が重要と考えられるため、溶媒による影響が大きいと考えられる。そこで、ここでは極性の強い溶媒であるニトロベンゼンを用いて硝酸酸化を行ない、比較的極性の弱いシクロヘキサンの場合と比較した。その結果は Fig. 4 に示した。この図から、ニトロベンゼンを溶媒として用いた場合はシクロヘキサン溶媒の場合に比較して速度がかなり速くなることがわかる。このことは主要な反応が油相中で進行することを支持し、ニトロベンゼン溶媒中では二酸化窒素の平衡濃度も大きくなっているのではないと思われる。

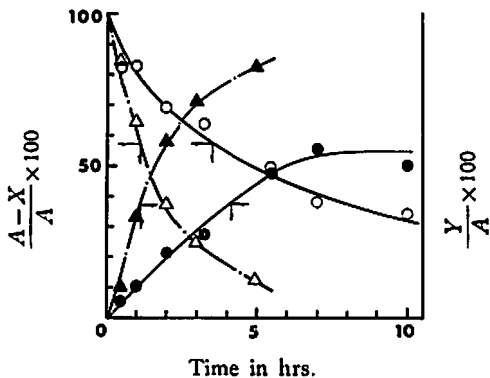


Fig. 4 Effect of solvent on the reaction of benzaldehyde with 30 wt. % aqueous nitric acid under stirring in the open vessel at 70°C.

3.4 油相酸相比の効果

ベンズアルデヒドの硝酸酸化について油相酸相比の

効果を油相基準および酸相基準で検討した。その結果は油相基準のものについては Fig. 5 に、酸相基準のものについては Fig. 6 に示した。

まず油相を一定にして酸相の割合を増してみると、もしも主要な過程が酸相中に存在するならば前報¹⁾に述べたベンジルアルコールの硝酸酸化の場合に見られ

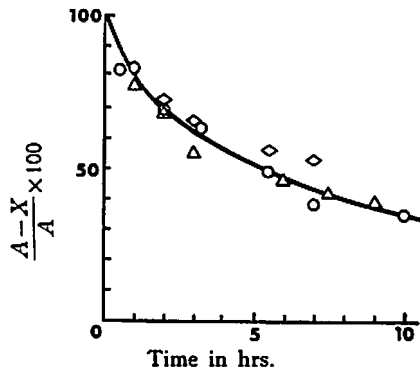


Fig. 5 Effect of mole ratio of acid phase to oil phase on the reaction of benzaldehyde in cyclohexane with 30 wt. % aqueous nitric acid under stirring in the open vessel at 70°C.

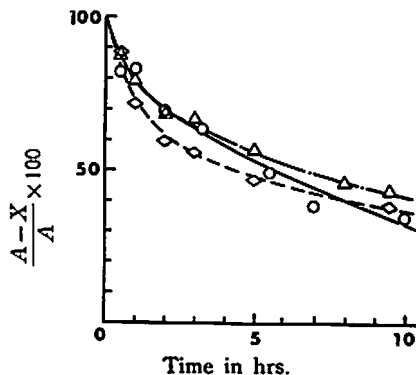


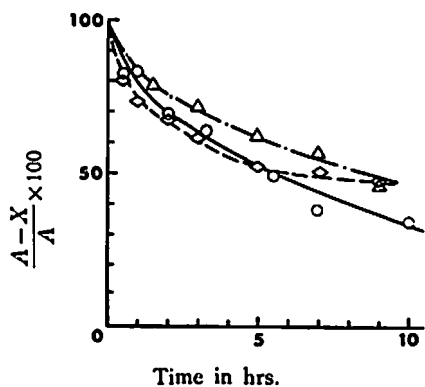
Fig. 6 Effect of mole ratio of oil phase to acid phase on the reaction of benzaldehyde in cyclohexane with 30 wt. % aqueous nitric acid under stirring in the open vessel at 70°C.

たように、酸相中におけるベンズアルデヒドの溶解量が増すため、たとえ酸相中における単位容積当りの反応速度は同じであるとしても、反応量が増すため、油相単位容積当りのベンズアルデヒドの減少が顕著となり、見掛けの速度は増すものと考えられる。しかしながら、Fig. 5 に示されるように酸相の割合を増すことによる速度の増大は見られず、主要な反応は少なくとも酸相中では起らないものと考えられる。

また、酸相を一定にして油相の割合を変化させてみると Fig. 6 に示したように顕著な差は見られないが、強いていえば、酸相に対して油相の割合を減少させる。すなわち、相対的に硝酸の割合を増すことによりわずかに速度は大きくなる傾向が見られる。これは相対的に硝酸の割合が増えることにより、油相中における活性試薬のベンズアルデヒドに対する相対的な量が増すためと考えられる。

3. 5 攪拌の効果

ベンズアルデヒドの硝酸酸化に対する攪拌の効果を定性的に調べた。その結果は Fig. 7 に示した。これからいえることは、無攪拌の場合は速度はやや遅く、これは物質移動が不十分であるためと考えられる。また、常に実験で用いた中程度の攪拌に対して、強力攪拌の場合は反応中期まではほとんど差は見られないが、やや速度は大きくなっている。しかし、反応後期においては攪拌を増すことにより、活性試薬と考えられる二酸化窒素の系外への逸散も促進されるため、反応の停止が早く訪れるような現象が見られる。しか



benzaldehyde/nitric acid/cyclohexane=1/4/5
(mole ratio)
△; no agitation
○; moderate agitation
◇; strong agitation

Fig. 7 Effect of stirring on the reaction of benzaldehyde in cyclohexane with 30 wt. % aqueous nitric acid in the open vessel at 70°C.

し、酸相中で主要な反応が起ると考えられるベンジルアルコールの硝酸酸化に比較して、ベンズアルデヒドの硝酸酸化は攪拌の影響をあまり強く受けない。この場合の攪拌は、酸相中において亜硝酸と硝酸との反応で生成した二酸化窒素の酸相-油相間での平衡、また、油相中でベンズアルデヒドと二酸化窒素との反応で生成した亜硝酸の酸相中への移動等に寄与するものと予想される。

これらの結果は溶媒効果および油相-酸相比の効果と合せて、ベンズアルデヒドの異相系硝酸酸化がベンジルアルコールの異相系硝酸酸化とは異なり、主要な反応が酸相中で起こるとは考えにくく、おそらくは油相中で起っているものと思われる。

3. 6 反応温度の効果

ベンズアルデヒドの硝酸酸化に対する反応温度の効果を開放容器中およびアンプル中で検討した。開放容器中での反応では反応温度を 50, 55, 60, 65 および 70°C にし、アンプル中での反応では反応温度を 50, 60, 65 および 70°C にして行なった。これらの擬一次反応速度定数は Table 3 に示し、また、擬一次反応速度定数のアレニウスプロットは Fig. 8 に示した。アレニウスプロットから見掛けの前指数因子および活性化エネルギーを求めると、擬一次反応速度定数は次のように表わされる。

$$\text{開放容器中; } k = 10^{6.9} \exp(-17,000/RT) \text{ sec}^{-1}$$

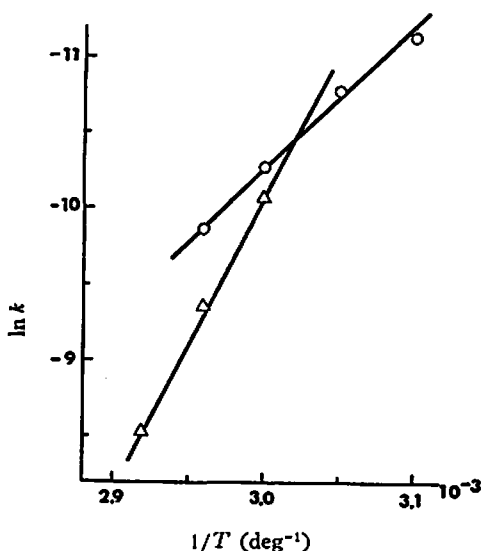
$$\text{アンプル中; } k = 10^{21} \exp(-38,000/RT) \text{ sec}^{-1}$$

これらの結果からわかるように、開放容器中での反応とアンプル中での反応とは著しい差が見られる。いま、ベンズアルデヒドの硝酸酸化の主要な反応が油相中に存在し、その律速過程がベンズアルデヒドからの二酸化窒素による水素引抜き反応であると考えれば、

Table 3 Effect of temperature on pseudo-first order rate constant in the reaction of benzaldehyde in cyclohexane with 30 wt. % aqueous nitric acid.

benzaldehyde/nitric acid
/cyclohexane=1/4/5 (mole ratio)

Reaction Temperature (°C)	Pseudo-First Order Rate Constant	
	in open vessel (sec) ⁻¹	in closed vessel (sec) ⁻¹
50	1.5 × 10 ⁻⁵	
55	2.1	3.3 × 10 ⁻⁵
60	3.6	4.3
65	5.2	8.7
70	4.5	19.9



benzaldehyde/nitric acid/cyclohexane = 1/4/5
(mole ratio)

○; in the open vessel
△; in the closed vessel

Fig. 8 Arrhenius plots of pseudo-first order rate constants in the reaction of benzaldehyde in cyclohexane with 30 wt. % aqueous nitric acid.

$$-d[\text{PhCHO}]/dt = k_2[\text{PhCHO}][\cdot\text{NO}_2]_{\text{oil}}$$

となり、ベンズアルデヒドの減少からみた擬一次反応速度定数 k_1 は

$$-d[\text{PhCHO}]/dt = k_1[\text{PhCHO}]$$

で表わされ、

$$k_1 = k_2[\cdot\text{NO}_2]_{\text{oil}}$$

となる。したがって擬一次反応速度定数 k_1 は二次反応速度定数 k_2 の他に油相中における二酸化窒素の平衡濃度 $[\cdot\text{NO}_2]_{\text{oil}}$ の項を含む。よつて、硝酸濃度の効果でも見られたように、アンプル中での擬一次反応速度定数 k_1 が開放容器中の場合に比較して大きいのは、油相中における二酸化窒素の平衡濃度が大きく、これらが温度の影響を強く受けるためであろう。これらの結果はベンジルアルコールの硝酸酸化の場合とは異なつた挙動である。すなわち、ベンジルアルコールの硝酸酸化では開放容器中およびアンプル中での温度依存性に大きな差異が見られないのに対して、ベンズアルデヒドの硝酸酸化では油相中における二酸化窒素の平衡濃度が重要となるため、アンプル中および開放容器中でこのような顕著な差が見られるのであろう。

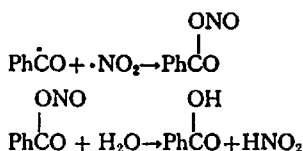
4. 総括

ベンズアルデヒドのシクロヘキサン溶液と希硝酸と

の反応を主として70°Cで行ない、各反応変数の効果を検討した結果、硝酸に対して 1/200 (mole/mole) 程度尿素を加えただけで 40 hrs. 以上もの誘導期が生ずることから、開始反応は亜硝酸と硝酸とから生成する $\cdot\text{NO}_2$ のベンズアルデヒドからの水素抜き反応であろうと思われる。



反応はベンズアルデヒドの減少に対して見掛け上一次で進行し、亜硝酸ナトリウムの添加が反応速度を増大させ、また硝酸濃度を増すと反応速度は大きくなる。アンプル中での反応の方が開放容器中での反応に比較して、その程度は著るしく大きく、また温度依存性もアンプル中で一層顕著である。これらのことから、 $\cdot\text{NO}_2$ によるベンズアルデヒドからの水素抜き反応が重要な過程となるものと考えられる。ひき続いて次の反応により安息香酸が生成するのであろう。



二酸化窒素によるベンズアルデヒドからの水素抜き反応が律速過程となることについては、脂肪酸アルデヒドと二酸化窒素との反応例においても^{10,11)}、吉田ら¹⁹⁾によるベンゼン溶媒中におけるベンズアルデヒドと二酸化窒素との反応、また、小方ら²³⁾によるジオキサン-水系でのベンズアルデヒドの硝酸酸化でも認められて居り、これらの反応条件下でも妥当と思われる。

次に、油相酸相比および攪拌の効果については、複雑であるが、ベンジルアルコールの硝酸酸化の場合とは異つた挙動を示し、主要な反応は酸相中で起つているとは考えにくく、おそらく油相中で起つているのであろう。

文 献

- 1) 田村, 吉田, 隠波, 工火協 29, 361 (1968)
- 2) 小方, 沢木, 手塚, 松永, 工化誌 69 (5), 901 (1966)
- 3) Y. Ogata, Y. Sawaki, F. Matsunaga and H. Tezuka, Tetrahedron 22, 2655 (1966)
- 4) 隠波, 吉田, 鈴木, 工火協 24, 260 (1963)
- 5) McDowell and Thomas, Trans. Faraday Soc. 46, 1030 (1950)
- 6) J. H. Thomas, Trans. Faraday Soc. 49, 630 (1953)
- 7) Browning, quoted by Levy, J. Am. Chem.

- Soc. 76, 3254 (1954)
- 8) Browning, quoted by Gray and Yoffe, *Quart. Rev.* 9, 4, 362 (1955)
- 9) A. E. Pedler and G. H. Pollard, *Trans. Faraday Soc.* 53, 44 (1957)
- 10) M. I. Christie and M. A. Voisey, *Trans. Faraday Soc.* 63, 2702 (1967)
- 11) J. H. Thomas, *Oxidation and Combustion Rev.* 1, 137 (1965)
- 12) F. H. Pollard and R. M. H. Wyatt, *Trans. Faraday Soc.* 45, 760 (1949)
- 13) A. D. Walsh, *Fuel* 33, 243 (1954)
- 14) J. H. Thomas, *Trans. Faraday Soc.* 48, 1142 (1952)
- 15) D. Barton, *J. Phys. Chem.* 65, 1831 (1961)
- 16) F. H. Pollard and K. A. H. Holbrook, *Trans. Faraday Soc.* 53, 468 (1957)
- 17) D. Barton and P. E. Yankwich, *J. Phys. Chem.* 71, 3455 (1967)
- 18) Y. Ogata, H. Tezuka, and Y. Sawaki, *Tetrahedron* 23, 1007 (1967)
- 19) 吉田, 難波, *工火協* 29, 353 (1968)
- 20) 田村, 吉田, 難波, *工火協* 29 139 (1968)
- 21) 田村, 吉田, 難波, *工火協* 29 151 (1968)
- 22) F. Holden, *J. Soc. Chem. Ind.* 1930, 220

Nitration and Oxidation with Nitric Acid

V. Nitric Acid Oxidation of Benzaldehyde

by M. Tamura, T. Yoshida and K. Namba

Effects of reaction variables on the oxidation of benzaldehyde in cyclohexane with aqueous nitric acid have been studied in the heterogeneous system.

Addition of urea prolongs the induction period as well as in the case of nitric acid oxidation of benzyl alcohol, therefore the initiation reaction may be hydrogen-abstraction one from benzaldehyde by NO_2 .

Addition of sodium nitrite increases the reaction rate. As nitric acid concentration and reaction temperature become higher, the reaction is accelerated both in the closed vessel and in the open vessel. In the closed vessel, where the concentration of $\cdot\text{NO}_2$ in the oil phase is higher because $\cdot\text{NO}_2$ cannot escape from the system, the tendency is of acceleration much more remarkable than in the open vessel.

These results support the mechanism which includes a rate-determining hydrogen-abstraction step.

From the effects of solvent, mole ratio of benzaldehyde to nitric acid, and stirring, the main reaction seems to be occurring in the oil phase.

(University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan)
