



Title	芳香族アルデヒドの空気酸化反応に関する研究-1: ベンズアルデヒドの分解反応
Author(s)	竹友, 一成
Citation	長崎大学教育学部自然科学研究報告. vol.27, p.23-26; 1976
Issue Date	1976-02-29
URL	http://hdl.handle.net/10069/32813
Right	

This document is downloaded at: 2019-06-16T03:01:31Z

芳香族アルデヒドの空気酸化反応に関する研究

I. ベンズアルデヒドの分解反応

竹 友 一 成

長崎大学教育学部化学教室
(昭和50年10月31日受理)

Air Oxidation of Aromatic Aldehyde.

I. On the Degradation of Benzaldehyde

Kazushige TAKETOMO

Chemical Laboratory, Faculty of Education, Nagasaki University

Nagasaki

(Received for Publication, October 31, 1975)

Abstract

Pyrolysis of benzaldehyde in the presence of air resulted in the formation of phenol, benzene, and benzoic acid. In this reaction, the yield of phenol was proportional to it of benzene, but inversevely propotional to it of benzoic acid

1. 緒 言

著者は、前報¹⁾において、空気流通下の還元銀セライトによるベンジルアルコールの脱水素反応では、生成するベンズアルデヒドがフェノールおよびベンゼンにまで分解されることを報告した。そして、この分解反応は、必ずしも還元銀セライトの接触作用によるものとは限らず、単なる熱的酸化分解によることも思惟されるであろうことを述べた。そこで、今回は、空気存在下におけるベンズアルデヒドの熱分解によるフェノールおよびベンゼン生成の有無、ならびにガラス反応管壁性状の反応に及ぼす影響等について検討し、若干の知見を得たので報告する。

2. 実験材料および方法

2.1 ベンズアルデヒド

無水硫酸ナトリウムで乾燥後、ウイドマー分留管で窒素雰囲気下に減圧蒸留して用いた。

2.2 充てん剤ガラス管 (以下, G. T.)

パイレックスガラス管 (内径 1.6mm, 外径 3 mm, 長さ 5 mm) を硫酸と硝酸の混液 (混酸, 1 : 1) 中で10分間, おだやかに煮沸処理したのち, 十分に水洗して用いた。1回の実験に供したこのパイレックスガラス管の数は534個で, その重量は33g, その表面積は440cm²であった。

2.3 充てん剤アルカリ処理ガラス管 (以上, G. T. A.)

上記2.2の G. T. 33g を33%水酸化ナトリウム水溶液 30ml とともに, 磁製蒸発皿中, 砂浴上約160°Cで2時間, かきまぜながら加熱乾固した。ついで, 定温乾燥器内280°Cにて6時間加熱処理した。これを, リトマス試験紙で中性を示すまで, 流水にて6時間洗浄した。このアルカリ処理ガラス管をデシケーター中に乾燥後, その全量をそのまま1回の実験に供した。

なお, 得られた乾燥アルカリ処理ガラス管は28.1g で, その表面の性状はスリガラス様であった。

2.3 空気酸化反応

反応装置は既報²⁾のものをを用い, 酸化反応はつぎの如く行なった。

上記 G. T. あるいは G. T. A. を内径20mmのパイレックス反応管に, 長さ40cmにわたり可及的に分布せしめ, 所定の反応温度 (235°C) に加熱しておき, 試料ベンズアルデヒド20g を一定の速度で120分間をようして滴下させ (反応時間120分間), 気化器で気化せしめたのち, 気相状態で乾燥空気流通下に G. T. あるいは G. T. A. 上を通過せしめた。空気の総流通量は16ℓで, 空気はガスだめびん2本を交互に用いて連続的かつ一定の速度 (0.133 ℓ/min) で反応管中を流通せしめた。

一方, 無充てん剤下の反応として, 試料ベンズアルデヒドを乾燥空気とともに, 無充てんのパイレックス反応管中に, 上記の如く流通せしめることも試みた。

2.4 分 析

分析はガスクロマトグラフィーにより行なった。ガスクロマトグラフ装置は島津製作所の GC-5 A (検出器: TCD), 充てん剤は PEG 6000 (TPA, Chromosorb W, 60~80 mesh) あるいは DEGS-H₃PO₄ (Shimalite, 60~80 mesh), カラムはガラスカラム, キャリヤーガスはヘリウム, キャリヤーガス流速は43ml/min, カラム温度は190°Cである。

フェノールの同定は, その誘導体 2, 4, 6-トリブromフェノールを調製し, その混融試験により, また安息香酸の同定は混融試験によりそれぞれ行なった。ベンゼン, ベンズアルデヒドについては, 反応生成物成分の保持時間から推定した。

3. 実験結果および考察

3.1 反応生成物

空気存在下における ベンズアルデヒド の熱分解反応の成績を Table 1 に示した。

Table 1 Pyrolysis of benzaldehyde in the presence of air
(Reaction temp. : 235°C)

No.	Reaction condition (Packing)	Yield of product (%)	Composition of product (%)			
			Phenol	Benzene	Benzoic acid	Benzaldehyde
1	Ab. *	82.6	7.0	3.7	10.6	70.3
2	G. T. **	78.5	6.8	3.6	12.4	64.6
3	G. T. A***	77.6	5.9	3.2	17.3	71.4

*Ab. : No packing.

**G. T. : Small pyrex glass tubes.

***G. T. A. : Small pyrex glass tubes treated with sodium hydroxide.

ベンズアルデヒドの空気酸化反応では、反応条件を無充てんとした場合に、分解生成物としてフェノールおよびベンゼンの生成が、また酸化生成物として安息香酸の生成が認められた。一方、充てん剤として、G.T.あるいはG.T.A.を用いた場合にも、無充てんの場合と同様、フェノール、ベンゼンおよび安息香酸の生成が認められたが、無充てんの場合と比較し、フェノールおよびベンゼンの生成は減少する傾向を、それに反して安息香酸の生成は増加する傾向を示した。特に、G.T.A.使用の場合にこの傾向が強くなるようであった。しかし、フェノールおよびベンゼン生成の減少傾向のみを対象にすれば、その減少度は極めて小さく、特に、無充てんとG.T.充てん反応との比較では、その差は殆んど実験誤差の範囲内にとどまるようであった。

前報^{2), 3)}において、空気存在下のベンジルアルコールの接触的脱水素反応では、ベンズアルデヒドのほかフェノール、ベンゼンおよび安息香酸の生成することを述べたが、上記の実験結果からすれば、フェノールおよびベンゼンの生成を還元銀セライトの接触作用（正触媒としての作用）によるものとは推定し難く、むしろ、空気存在下におけるベンズアルデヒドの熱分解反応によるものと思惟すべきではなからうか。

3.2 パイレックスガラス管壁および材質の接触作用

フェノール等の生成にパイレックス反応管壁の接触作用を仮定し、G.T.充てんの実験を試みたが、Table 1 より明らかなように、フェノールおよびベンゼンの生成に対するパイレックスガラス管壁の接触作用を特に認め得ないようであった。しかし、G.T.A.を充てんした反応では、明らかに反応に対する影響があらわれており、ガラス管表面の性状、あるいはガラス管の材質が、この反応に多少の影響を及ぼすことが推定された。

G.T.を2.3の方法で処理することにより、パイレックスガラスの材質にかなりの変化を与えることが考えられ、特に、ホウ酸、ケイ酸等の酸成分の減少が考えられよう。ガラス素材からの酸成分の減少、換言すれば、相対的塩基成分の増加がベンズアルデヒドの空気酸化反応で安息香酸の生成を大ならしめ、フェノールの生成を小ならしめることも思惟されるであろう。

3.3 フェノールと安息香酸の競合的生成

Table 1 より明らかなように、フェノールの生成と安息香酸の生成との間に競合関係の存在することが認められた。この競合関係はベンズアルデヒドのベンゼン溶液を試料とする還元銀セライト上の反応でも認められている¹⁾。すなわち、ベンゼンは、フェノール生成を阻害し、しかも安息香酸生成を促進するが如き実験結果が得られている。

4. 要 約

ベンズアルデヒドの空気酸化（反応温度 235°C，反応時間 120分間）を試み、つぎの結果を得た。

- 1) 生成物はフェノール、ベンゼンおよび安息香酸であった。
- 2) フェノール生成あるいはベンゼン生成と安息香酸生成の間には競合関係があった。
- 3) フェノールおよびベンゼンの生成は空気存在下におけるベンズアルデヒドの熱分解反応によるものであった。また、パイレックスガラス管壁性状のこれら化合物の生成に及ぼす影

響は殆んど認められないようであったが、ガラス管材質の変化は多少ともこの反応に影響を与えるようであった。

本研究は奥田喜文氏のご協力におうところ大であった。稿を終るにのぞみ深謝の意を表します。

文 献

- 1) 竹友一成, 本誌, 25号, p. 79 (1974)
- 2) 竹友一成, 本誌, 21号, p. 43 (1970)
- 3) 竹友一成, 本誌, 24号, p. 47 (1973)