

パラジウム触媒を用いる 環境調和型一段階合成反応～高校化学編～

SATテクノロジー・ショーケース2020

■ はじめに

高校化学では実験室的製法の他に、環境負荷が小さく大量合成が容易な工業的製法についても学習する。例えばアニリンは、パラジウム炭素を触媒に用いたニトロベンゼンの接触水素還元により一段階で合成できる。一方で、フェノールは工業的製法であるクメン法にて、その多くが合成されている。しかし、クメン法では三段階の反応工程が必要となる上、フェノールの総収率が低く、触媒の分離、回収ができないなど様々な問題点がある。ゆえに、現在までに世界中の研究者が開発した環境調和型の新規製造法が数多く報告されており、その中でパラジウムが金属触媒として有効であることを知った。

そこで、担体にキチンやシリカゲルを用いて、触媒の再利用を容易にした触媒を調製し、接触水素還元によるアニリンの合成を行った。また、高校化学で学習する物質を用いて、ベンゼンからフェノールの一段階合成に挑戦した。ベンゼンの酸化アセトキシ化法^[1]を参考に、酸化剤としては、圧力などの制御が難しい酸素に代えて、過酸化水素水を用いて検討した。

■ 実験

1. パラジウム触媒の調製^[2]

濃アンモニア水に塩化パラジウム(II)を溶解させて得られた水溶液に担体粉末を加え、一晚攪拌した。ろ過して得た残渣を蒸留水で洗浄し、乾燥させた後、500℃にて1時間空気焼成した。得られた褐色(または黒色)の粉末を0.1 mol/L水素化ホウ素ナトリウム水溶液に加え、1時間攪拌した。ろ過後の残渣を蒸留水で洗浄し、乾燥させた。

2. ニトロベンゼンの接触水素還元^[3]

ニトロベンゼン1 gに調製した触媒50 mgを加え、三方コックを付けて脱気した後、風船から水素を導入し、室温で攪拌した。

3. フェノールの一段階合成

ベンゼン1 mLに酢酸、調製した触媒を加えた後、過酸化水素水を30分間ゆっくりと滴下しながら攪拌した。触媒を取り除いた後、ろ液に炭酸カリウムを投入し、気泡の発生が止んだら蒸留水を加えた。ジエチルエーテルにて抽出し、エバポレーターで溶媒を留去した。

■ 結果および考察

1. アニリンの収率

アニリンの同定には¹H-NMR(溶媒: 重クロロホルム)を用

いた。スペクトルの積分比から収率を求めると、34時間で、ほぼ100%の収率でアニリンが生成した(図1)。

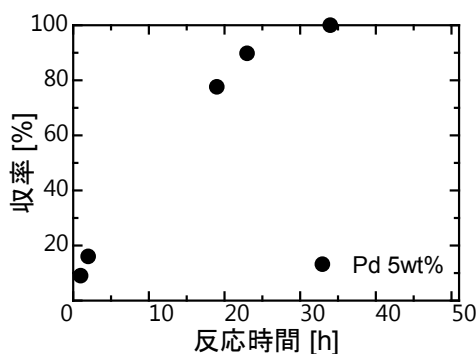


図1 反応時間の検討

使用後の触媒をろ別し、エタノールで洗浄した後、乾燥して再利用する実験を行ったところ、アニリンの収率は低下しなかった。

2. フェノールの一段階合成

塩化鉄(III)水溶液による呈色反応では明瞭な結果が得られなかった。しかし、¹H-NMR(溶媒: 重クロロホルム)を用いてフェノールの同定を行うことで、生成を確認することができた。このことは、本反応が加水分解で酢酸が回収されるクリーンな反応であることを示唆している(図2)。

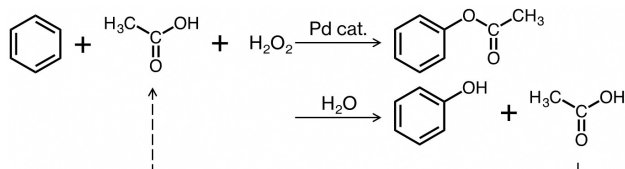


図2 ベンゼンの酸化によるフェノール生成

フェノールの収率は、3時間で1%未満であった。今後は、触媒添加量や金属担持量について検討を行いたい。

■ 参考文献および謝辞

- [1] 浅川哲夫 他 東ソー研究・技術報告 2003, 47, 29.
 [2] 藤谷忠博, 越後谷悦郎, 日本化学会誌 1991, 261.
 [3] 伊藤優一, 井上正之 化学と教育 2010, 58, 486.

本研究は(株)リバネス サイエンスキャッスル研究費リバネス賞の助成を受けたものです。NMR 測定にご協力いただいた筑波大学数理解物質科学研究科 物性・分子工学専攻 後藤博正准教授に感謝申し上げます。

代表発表者 鳩貝 蒼士(はとが い そうし)

所 属 茨城県立竹園高等学校

問合せ先 〒305-0032 茨城県つくば市竹園 3-9-1

TEL: 029-851-7515 FAX: 029-852-5533

nozoketa.ssc.chemistry@gmail.com

■キーワード: (1) パラジウム触媒
 (2) 一段階合成
 (3) 接触水素還元