

2009 年度

修士論文

高温・高圧水中での 1-フェニルエタノールと  
ホルムアルデヒドとの反応挙動

**Reaction Behavior of 1-Phenylethanol with Formaldehyde  
in High-temperature and High-pressure Water**

高知工科大学 大学院

工学研究科 基盤工学専攻

物質・環境システム工学コース

片岡 幸一

Koichi Kataoka

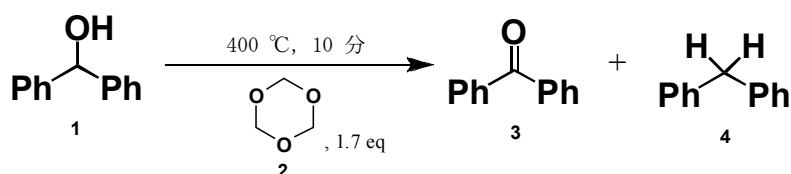
<担当教員 小廣 和哉 教授>

# 研究概要

## 【背景】

アルコールの選択的な酸化反応の一つにオッペナウアー酸化がある。通常この反応には触媒として化学量論量のアリミニウムアルコキシドが必要とされるが、我々は触媒を全く用いない無触媒オッペナウアー酸化反応を開発し、その詳細について研究を行ってきた。その一例を挙げると、ベンズヒドロール (**1**) を酸化剤としてホルムアルデヒド等価体物質である過剰の 1,3,5-トリオキサン (**2**) (1.7 当量) とともに 400 °C, 10 分, 水密度 0 g/mL で処理した (スキーム 1)。その結果, **1** の回収率 14%, 酸化されたベンゾフェノン (**3**) を 64%, 還元物質であるジフェニルメタン (**4**) を 13% の収率で得る。また, **1** とホルムアルデヒド (**6**) を高温・高圧水 (400 °C, 10 分, 水密度 0.35 g/mL) で処理することにより **1** の回収率は 64% と増加し, **3** の収率は 30% に低下するものの, **4** の生成を完全に抑えることに成功している (<1%)。一方, 水酸基の  $\beta$  位炭素に水素原子を有するアルコールの場合には, 単純なオッペナウアー酸化とともに, 脱水反応も進行すると予想できる。そこで, 無触媒オッペナウアー酸化と脱水反応とが競争するような反応系を設定し, 並列反応の詳細を明らかにすることを研究目的とした。

スキーム 1



## 【結果】

水酸基の  $\beta$  位炭素に水素原子を有するアルコールとして 1-フェニルエタノール (**5**) を選び, まず酸化剤を用いず高温・高圧水 (380 °C, 10 分, 水密度 0.35 g/mL) で処理した (スキーム 2)。その結果, **5** の回収率が 90%, 酸化されたアセトフェノン (**7**) が 1%, 脱水されたスチレン (**8**) が 5% の収率で得られた。

次に, 0.33 当量の **2** を用い無触媒・無溶媒条件下でオッペナウアー酸化を試みたところ, **5** の回収率が 45%, **6** が 30%, **7** が 1% 以下の収率で得られた。また, **6** (1 当量) とともに高温・高圧水中 (380 °C, 10 分, 水密度 0.35 g/mL) で反応を行ったところ, **7** が 17%, **8** が 29% の収率で得られた。さらに, 水密度を大きくすると (0.45 g/mL), **7** が 6.1%, **8** が 64% の収率で生成した。このように, **5** とホルムアルデヒド等価体である **2** のみが存在する反応系では酸化反応のみが進行するが, **5**, **6**, 及び水の三つの因子が共存する反応系では脱水反応が優先することを明らかにした。本発表では, 計算化学による検討結果と併せ, その反応機構についても述べる。

スキーム 2

