

# 北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL  
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第25号

昭和56年9月

## 金属酸化物触媒上でのフェノール類の吸着状態に関する研究

### 目 次

まえがき

第1章 赤外吸収スペクトル法による表面吸着種の吸着状態 ..... (1)

第2章 ガスクロマトグラフ法による触媒の酸塩基特性の測定 ..... (6)

第3章 マススペクトル法を用いる重水素化フェノールのH/D分布 ..... (9)

第4章  $^{13}\text{C}$ -NMRによる重フェノール異性体の分析 ..... (13)

あとがき

工業技術院

北海道工業開発試験所

金属酸化物触媒上でのフェノール類の吸着状態に関する研究

小谷川 毅, 下川 勝義, 山本 光義, 吉田 忠

目 次

まえがき	
第1章 赤外吸収スペクトル法による表面吸着種の吸着状態	1
1 目的	1
2 実験方法	1
2・1 触媒	1
2・2 赤外吸収法による吸着スペクトル測定法	1
3 結果および考察	2
3・1 吸着メタノールの赤外吸収スペクトル	2
3・2 吸着フェノールの赤外吸収スペクトル	2
3・3 吸着クレゾールの赤外吸収スペクトル	4
4 第1章のまとめ	5
第2章 ガスクロマトグラフ法による触媒の酸塩基特性の測定	6
1 目的	6
2 実験方法	6
2・1 酸塩基量測定法	6
2・2 ピリジンの被毒効果	6
3 結果および考察	7
4 第2章のまとめ	8
第3章 マススペクトル法を用いる重水素化フェノールのH/D分布	9
1 目的	9
2 実験方法	9
2・1 各種触媒の活性比較試験	9
2・2 H-D交換法ならびに交換装置	9
3 結果	10
4 考察	12
5 第3章のまとめ	12
第4章 <sup>13</sup> C-NMRによる重フェノール異性体の分析	13
1 目的	13
2 実験方法	13
2・1 触媒	13
2・2 H-D交換装置と交換方法	13
2・3 <sup>13</sup> C-NMRによる分析法	13
3 結果および考察	15
3・1 重水による交換反応	15
3・2 重水素による交換反応	17
4 第4章のまとめ	18
あとがき	20

# まえがき

固体触媒表面上の化学吸着種の挙動を調べる方法は数多く開発されており、これらの手法をStaticに、Dynamicに活用することによって固体触媒の表面状態、ならびに、表面吸着種の吸着状態に関する知見を得ることができる<sup>1)</sup>。例えば、ある吸着種をプローブとし、これの吸着状態の変化を追跡することによって反応中の触媒の表面状態を知ったり、また、表面吸着種自身の吸着状態を知ったりできる。さらに、これらの知見を総合的に考察することによって反応中の真の反応機構の解明も可能であり、成功例も数多く報告されている。

しかし、これら既知の手法はいかなる対象に対しても無条件に適用できるものではなく、それぞれの実験目的に合わせた新たな工夫や改良が必要となることが多い。

我々はこれまで行ってきた金属酸化物触媒を用いるフェノール類のアルキル化反応に関する研究の中で、触媒上のフェノール類の吸着状態を知り、反応機構を知る必要が生じた。この際、従来の実験的手法に多少なりとも新たな工夫や改良を加えざるを得なかった体験を持っている。その理由は、フェノール類は沸点が高く、常温での蒸気圧は1 Torr. 前後で非常に低い。また、触媒は有色固体であり、かつ、焼結し易い性質を持っている等、実験上取扱い難い対象であることに起因している。これらの結果はBulletin of the Chemical Society of Japan **47** 950, 1535, 2466 (1974)、触媒 **17** 7 (1975)、The Journal of Physical Chemistry **83** 3020 (1979) に既発表であるが、ここに述べるつもりの方はそれらの論文中で充分照会しきれなかった部分に未発表のデータも加え、フェノール類の吸着状態を総説することである。

この報告書は第4章からなっているが、赤外吸収スペクトルを用いて表面吸着種の挙動を調べた第1章は山本光義技官が担当し、反応条件下での触媒表面上の酸塩基特性の変化をガスクロマトグラフィーで追跡した第2章は下川勝義技官が担当し、H-D文換反応によって得られた重フェノールをマススペクトル法によって分析し吸着種と触媒表面との相互作用を考察した第3章は小谷川毅技官と下川勝義技官が担当し、同じ交換法によって得た重フェノールを<sup>13</sup>C-NMRによって分析し重フェノール異性体分布の定量結果から吸着フェノールの吸着状態を詳細に検討した第4章は小谷川毅技官と吉田忠技官が担当した。

なお、第1章と第2章の1部分は当報告書第10号27頁の内容といくぶん重複していることをここでおことわりしておきたい。

# 第1章 赤外吸収スペクトル法による 表面吸着種の吸着状態

## 1. 目的

ここでは $\gamma$ -アルミナ、酸化亜鉛および酸化鉄-酸化亜鉛混合触媒に吸着したメタノール、フェノールの他に *o, m, p*-クレゾールの赤外吸収スペクトルを測定し、その吸着状態を調べようとした。

## 2. 実験方法

### 2・1 触媒

$\gamma$ -アルミナ(197 $\text{m}^2/\text{g}$ )は西尾工業製を用い、酸化亜鉛(4 $\text{m}^2/\text{g}$ )は試薬特級を用いた。酸化鉄-酸化亜鉛触媒は共沈法によって調製したが、その方法は、0.1Mの硝酸亜鉛水溶液と0.2Mの硝酸オニ鉄水溶液を混合して15%となるように濃度を調整する。この混合溶液をかく拌しつつ14%アンモニア水を除々に加えpHを6.4に調整して沈でんを完結させる。その後、ろ過、水洗をくり返したのち、得られたケーキを150 $^{\circ}\text{C}$ で充分乾燥させて粉碎し、さらに、電気炉中で400 $^{\circ}\text{C}$ 、3時間焼成して触媒とした(24.2 $\text{m}^2/\text{g}$ )。

### 2・2 赤外吸収法による吸着スペクトル測定法

触媒を微粉碎しその150mgを直径2cmの錠剤成型器に入れて、200 $\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力下に1~2分間放置して錠剤を作る。得られた錠剤をFig. 1に示した外熱式石英製 *in situ* セルに保持して真空度

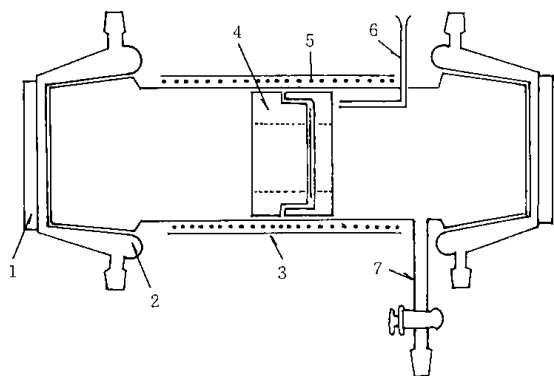


Fig. 1 *In situ* cell used for measurement of the adsorption spectra of phenol and methanol on the catalyst

- 1 KBr plate, 2 water jacket, 3 heater,  
4 disk holder, 5 catalyst disk,  
6 thermocouple, 7 inlet and outlet of gases.

10 $^{-4}$  Torr.になるまで200 $^{\circ}\text{C}$ で加熱排気する。これを室温まで冷却してからバックグラウンドスペクトルを測定する。その後、フェノールおよびクレゾールの場合は室温で、メタノールの場合は150 $^{\circ}\text{C}$ でそれぞれの蒸気をセル中に導入して吸着を行う。吸着後、所定の温度で10 $^{-4}$  Torr.になるまで排気したのち室温でスペクトルを測定した。

これら3種の触媒のうち $\gamma$ -アルミナと酸化亜鉛は白色粉末であるため赤外線透過率は60%以上得られたため測定にはほとんど支障がなかった。しかし、酸化鉄-酸化亜鉛触媒は褐色粉末で粒子を微粉化することが困難であったため、バックグラウンドの透過率は数%以下と極めて低く測定の対象外であった。

そこで、赤外線透過効率を高めるために触媒粒子を均一に微粉化することを試みた。すなわち、赤外線の最短波長は2.5 $\mu$ であるから試料の粒径を均一に2.5 $\mu$ 以下にすれば散乱による赤外線エネルギー損失は防止でき、透過率の大巾な上昇が期待できる。このため一旦325メッシュ以下に粉碎した触媒を水に浸し攪拌らいかい機で十分に粉碎したのちこれをアンドレアセンピペットに移し水で十分に稀釈して触媒を水中に分散させる。

ストークスの式によれば<sup>2)</sup>、2 $\mu$ 以下の微粉末を得るには水中で約6日間静置した場合、沈降深さ20cm以内の深さにおいてなお浮遊している粒子がそれに当ることになる。すなわち、

$$d = \left( \frac{9 \eta H}{2 g (\rho_f - \rho_s) T} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots(1)$$

- 但し、 $d$ ; 粒子直径 (cm)  
 $\eta$ ; 媒体液の粘度 (cp)  
 $H$ ; 沈降高さ (cm)  
 $g$ ; 重力の加速度 (980 $\text{cm}/\text{sec}^2$ )  
 $\rho_f$ ; 媒体液の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )  
 $\rho_s$ ; 浮遊物の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )  
 $T$ ; 沈降時間 (sec)

上式で表わされる関係から所定の粒径の粒子を得るに必要な沈降時間を算出することができる。

(2)

算出された沈降時間を経た後の上澄液をメンブランフィルターにて吸引ろ過して均一な微粉触媒を得て錠剤を調製した。

このように調製した錠剤を 200℃ で真空排気した場合透過率は70%以上と極めて良好な結果が得られた。しかし、排気温度を 400℃ に上昇させると急激に透過率が減少し、10%以下になった。これは粒子径が均一で、かつ細かいため容易に焼結が起ったものと判断される。そこで沈降深さ20cm以内の上澄液に、20~30cmの上澄液(分散触媒の粒径6 $\mu$ に相当する)を適量加えてろ過することによって粒径分布をやや不均一にしたところ、透過率は40%に低下したが400℃での排気によっても大巾な焼結はみられなくなった。しかし、このような取扱いをしても同一錠剤を繰り返し使用することはできなかった。

### 3. 結果および考察

#### 3・1 吸着メタノールの赤外吸収スペクトル

触媒のバックグラウンド測定後、再び吸着セルを真空系に接続し200℃で $10^{-4}$ Torr.まで排気した後、100℃で30 Torr.のメタノール蒸気を5分間接触させて吸着を行った。吸着後、所定の温度で1時間排気しスペクトルを測定した。その結果をFig. 2に示した。これらのスペクトルは同時に示したギ酸亜鉛のスペクトルとほとんど一致しているので吸着メタノールは触媒表面ではギ酸塩として存在していることが明らかになった。

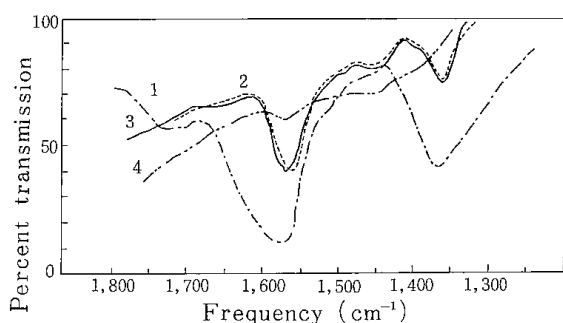


Fig. 2 Infrared spectra of methanol chemisorbed on ZnO and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

1 Zinc formate, 2 Methanol evacuated at 200°C on ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 3 Methanol evacuated at 165°C and 200°C on ZnO, 4 Methanol evacuated at 315°C on ZnO.

この吸着種は酸化亜鉛上でのメタノールの分解反応中間体として既に報告されているものと全く

同一である<sup>3)</sup>。

酸化亜鉛および酸化鉄-酸化亜鉛触媒上でフェノール類をメタノールでアルキル化する場合、メタノールはフェノールをアルキル化すると同時にメタノール自身の分解反応も並行して起ることが明らかにされている<sup>4)</sup>。Fig. 2の結果はメタノールの分解反応機構に関するものであって、アルキル化反応に係るものではない。そこで、後者のアルキル化反応に関する吸着メタノールのスペクトルを得ようとしたが、全く得られなかった。このことはアルキル化反応に係るメタノールの吸着は、メタノール単独では進行せず、フェノールとの同時吸着によって進行するものであろうと推定される。

#### 3・2 吸着フェノールの赤外吸収スペクトル

吸着操作の手順は3・1項に準じたが、室温でのフェノールの蒸気圧は約1 Torr.と非常に低いため吸着時間は約30分間とした。吸着終了後、所定の温度で1時間排気し室温でスペクトルを測定した。Fig. 3には酸化亜鉛上に吸着させたフェノールのスペクトルを、Fig. 4には酸化鉄-酸化亜鉛上のフェノールの吸着スペクトルを示した。

Fig. 3に同時に示した遊離フェノールのスペクトルと吸着スペクトルとを比較すると両触媒の場合共、フェノールのOH伸縮運動(3250cm<sup>-1</sup>)とOH面内変角振動(1370cm<sup>-1</sup>)とが消失すると共にCO伸縮振動が1230cm<sup>-1</sup>から1248cm<sup>-1</sup>にシフトしている。また、フェノールのベンゼン環骨格振動の変化も観察される。

文献によれば、アルミニウムフェノオキシドのCO伸縮振動は1286cm<sup>-1</sup>であり<sup>5)</sup>、酸化マグネシウム上に吸着したフェノールのCO伸縮運動は1270cm<sup>-1</sup>と<sup>6)</sup>いずれも遊離フェノールのCO伸縮振動(1230cm<sup>-1</sup>)より高波数にシフトしている。このことから考えると酸化亜鉛および酸化鉄-酸化亜鉛触媒上のフェノールのCO伸縮振動(1248cm<sup>-1</sup>)は亜鉛フェノオキシドのCO伸縮振動に帰属されよう。また、OH変角振動および伸縮振動の消失は先きの帰属が正しいことを示唆している。しかし、Fig. 3には消失したOH伸縮振動(3250cm<sup>-1</sup>)に代って3700cm<sup>-1</sup>附近に新しいOH伸縮振動が現れており、Fig. 4にもバックグラウンドには見られなかった新しいOH伸縮振動が観察される。この吸収は排気温度が高くなるにつれて3700cm<sup>-1</sup>から3250cm<sup>-1</sup>へとシフトしている。

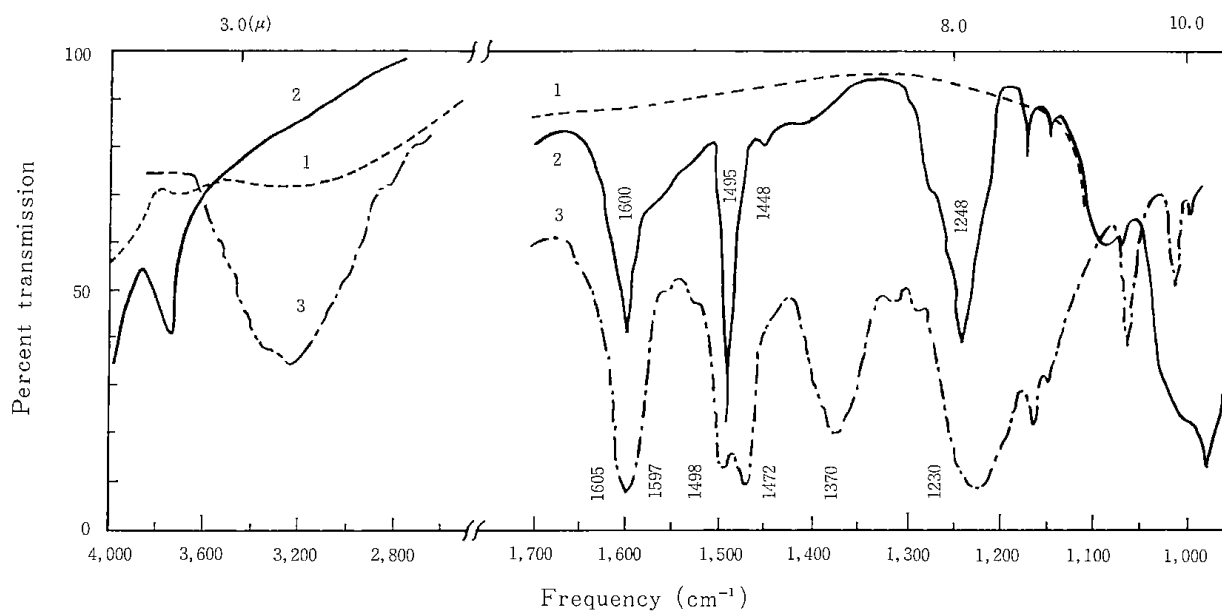


Fig. 3 Infrared spectra of phenol chemisorbed on ZnO

- 1 Background spectrum of ZnO evacuated at 200°C for 3 hrs. [.....].
- 2 Spectrum of phenol adsorbed on ZnO at 200°C [—].
- 3 Spectrum of liquid phenol [—·—].

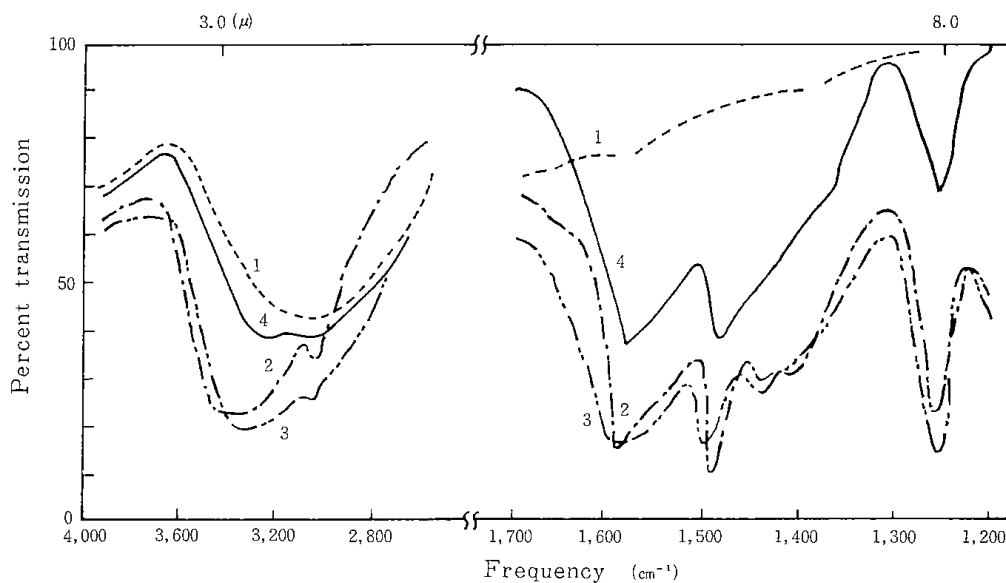


Fig. 4 Infrared spectra of phenol chemisorbed on ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

- 1 Background spectrum of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. [.....].
- 2 Spectrum of phenol evacuated at 100°C [—·—].
- 3 Spectrum of phenol evacuated at 350°C [—·—·].
- 4 Spectrum of phenol evacuated at 400°C [—].

これらの結果をまとめてみると、フェノールはフェノオキシドアニオンとプロトンとに解離して吸着して亜鉛フェノオキシドと解離して生成したプロトンが触媒の酸素と結合して新しいOH基を生成しているものと結論される。

しかし、Fig. 4に示したように、100℃の排気

では3700cm<sup>-1</sup>にあったOH基が、400℃では3250cm<sup>-1</sup>にシフトしていることは低温では、そのOH基はかなり遊離していたが、処理温度の上昇につれて強固な結合をしたOH基に変化していることを示唆するものである。

換言すれば、低温では触媒表面酸素との間に生

(4)

成したOH基であったものが高温になれば安定した表面OH基に変化するものと推定される。

このような現象は酸化亜鉛単独の場合にはみられなかったことで、酸化鉄が共存することによる表面の変化に帰因するものであろう。

### 3・3 吸着クレゾールの赤外吸収スペクトル

ここでは $\gamma$ -アルミナに吸着させたクレゾール異性体の吸着スペクトル変化を追跡して表面吸着種の立体的な吸着状態を考察しようと試みた結果について述べる<sup>7)</sup>。

実験方法は50mgの $\gamma$ -アルミナで錠剤を作り、これを吸着セル中で550℃、 $10^{-4}$ Torr. で排気してバックグラウンドとし、これに室温で*o*-クレゾールを30分間吸着せしめ、所定の温度で2時間排気した後、室温まで冷却してスペクトルを測定した。

Figs. 5 と 6 には $\gamma$ -アルミナに吸着した*o*-クレゾールの吸着スペクトルを示した。Fig. 5 の中でベンゼン核のCH伸縮振動に帰属される3040  $\text{cm}^{-1}$ の吸収と側鎖のメチル基のCH伸縮振動に帰属される2920  $\text{cm}^{-1}$ の吸収の比が排気温度の上昇に

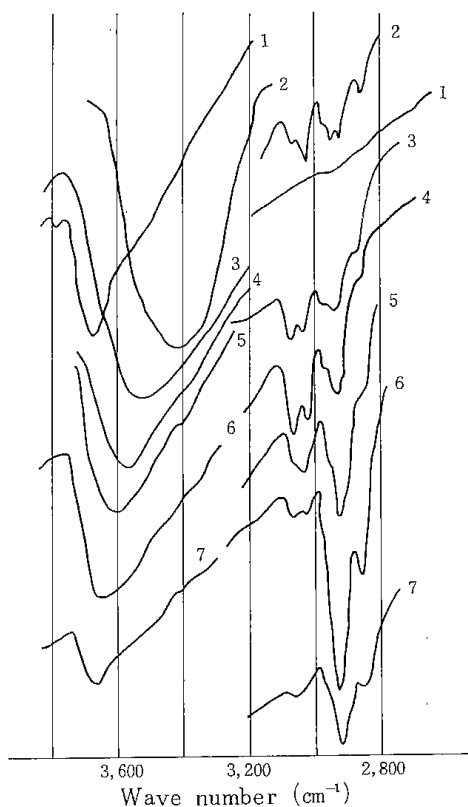


Fig. 5 IR spectra of *o*-cresol adsorbed on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

- 1 Background ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), 2 *o*-cresol in KBr
- 3 Evacuated at r.t., 4 at 150°C,
- 5 at 300°C 6 at 400°C, and 7 at 500°C.



Fig. 6 IR spectra of *o*-cresol adsorbed on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

- 1 Background ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), 2 *o*-cresol in KBr
- 3 Evacuated at r.t., 4 at 150°C,
- 5 at 300°C 6 at 400°C, 7 at 500°C.

つれて次第に小さくなっていることが判る。これは吸着温度の上昇につれて吸着したクレゾールの芳香族性が失われてゆくものと理解される。すなわち、 $\gamma$ -アルミナ上に吸着した*o*-クレゾールは吸着温度の上昇につれて側鎖のメチル基よりもベンゼン環との相互作用をより大きく持つようになると結論される。しかし、ベンゼン環との相互作用を考える場合、その $\pi$ 電子との相互作用によるものか、又は、ベンゼン環のプロトンとの相互作用によるものかは明確でない。そこでTable 1 に2920  $\text{cm}^{-1}$ と3040  $\text{cm}^{-1}$ の吸収の強度比と同時にベンゼン環の骨格振動の基音である1490  $\text{cm}^{-1}$ の吸収の強度とベンゼン環のCH伸縮振動による3040  $\text{cm}^{-1}$ の強度比を示した。このTable から明確に理解

Table 1 Ratios of adsorption intensities of various bands

Evacuation temp.	$D_{1490} / D_{3040}$	$D_{2920} / D_{3040}$
r.t.	9.0	1.1
150°C	9.1	1.0
300°C	14.9	2.3
400°C	15.5	9.7
500°C	2.2	4.6

$D_{1490} / D_{3040}$  and  $D_{2920} / D_{3040}$  of *o*-cresol in KBr were 5.5 and 0.9, respectively.

されるように  $D_{2920} / D_{3040}$  の比はKBr中の遊離 *o*-クレゾールの0.9から排気温度の上昇につれて次第に大きく変化している。これは、相対的にベンゼン環のCH伸縮振動より側鎖のメチル基のCH伸縮振動の方がフリーになっていることを示した前述の結論を支持するものである。

また、 $D_{1490} / D_{3040}$ の比も同じ傾向に変化していることはベンゼン環と $\gamma$ -アルミナ表面との相互作用は環のプロトンによって行われていることも示唆している。

他方、OH基も排気温度の上昇につれて次第に高波数側にシフトし、フリーになってゆくことがFig. 5のスペクトルから知ることができる。また、この吸着種は400°C以上で排気した場合、次第に脱離し、500°Cではほとんど表面吸着種は存在しなくなる。

#### 4. 第1章のまとめ

フェノールのアルキル化反応に関する触媒表面吸着種を赤外吸収スペクトルの変化から考察した。その結果、酸化亜鉛や酸化鉄-酸化亜鉛触媒上のフェノールの吸着状態は $\gamma$ -アルミナ上のそれとは大きく異っていることを知ることができた。前者の場合の吸着状態は表面とベンゼン環との相互

作用が全くないフェノキサイド型の吸着状態であるのに対し、後者の場合はベンゼン環との相互作用による吸着状態をとっていることが明らかになった。このような吸着状態の相違は接触反応の結果に何らかの変化を与えるであろうことは容易に推測できる。

Fig. 7に両者の吸着状態を示すモデルを図示した。

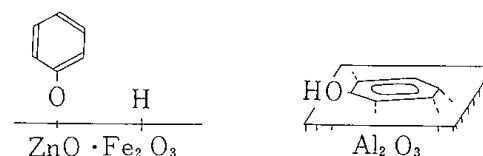


Fig. 7 Adsorption states of phenol over  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

他方、もう一つの反応物であるメタノールの吸着状態、とりわけ、アルキル反応に係るメタノールの吸着状態を示唆できるスペクトルを得ることは出来なかった。このことは、アルキル化反応に係るメタノールの吸着は非常に弱いものか、または、吸着フェノールと気相のメタノールによるRideal機構によって反応が進行することを示唆するものであろう。



## 第2章 ガスクロマトグラフ法による 触媒の酸塩基特性の測定

### 1. 目的

固体触媒表面の酸塩基性を知ることはその表面の電子状態を知ることと等しい。例えば、第1章で述べたような赤外吸収スペクトルから得られた情報をより詳細に解析する場合、触媒表面の電子状態に関する知見は極めて重要な役割を果す。また、これとは逆に、赤外吸収スペクトルから得られた情報に基づいて表面吸着種を探索し、その吸着種が最も安定に存在し得る表面の電子状態を評価することもできる。このように、両者の測定結果は接触反応機構解明のために多くの利点を与える。

しかし、酸塩基測定法はハメット指示薬を用いる滴定法<sup>8)</sup>であるため本触媒系のような有色固体に対しては滴定時の終点が不明瞭となり精度に欠ける欠点がある。また、気相接触反応の活性点を液体中で滴定によって求めた場合の work function の相違も問題になる。この点を避けるために気相中のピリジン吸着量を酸量<sup>9)</sup>としフェノール吸着量を塩基量<sup>10)</sup>とする方法が提唱されている。両者の吸着量測定にはスプリングバランスが用いられているが、実験操作がはん雑であるため、ここではガスクロマトグラフ法によって吸着量を測定した<sup>11,12)</sup>。

### 2. 実験方法

#### 2・1 酸塩基量測定法

Fig. 8 に酸塩基量測定に用いた実験装置を示した。吸着量測定用の反応管は内径 3 mmφ の SUS 27 の U 字管で、この中に石英ウールの固定床を詰め、約 500 mg の触媒(触媒層高は約 5 cm)を充填した。吸着温度は反応管外壁に密着させた C.A. 熱電対によって測定した。電気炉は、炉中心に設置した C.A. 熱電対の温度によって ± 0.1 °C に制御した。

この炉は通常の TCD 型ガスクロマトグラフの試料注入部に代って接続された。

ガスクロマトグラフィの条件はつぎの通りである。  
充填剤: Silicon oil DC 550/celite, 2m; カラム温度: 150 °C; TCD 温度 180 °C; He 流量 7 ml/min.。

吸着操作は、触媒を反応管に充填した後、400

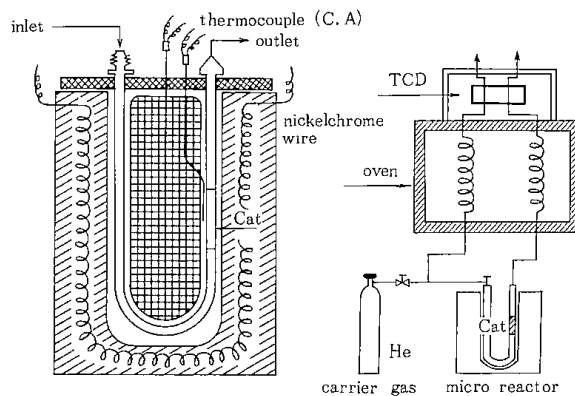


Fig. 8 Micro reactor apparatus for measurement of acidic and basic properties of the catalyst.

°C, 3 hrs, ヘリウム気流中で加熱したのち所定の温度に冷却する。これにベンゼンとフェノールとの等モル混合液を 1 μl づつマイクロシリンジにて正確に注入する。始めに注入したフェノールは触媒に吸着されるためベンゼンのピークのみが記録計に現れる。注入を繰り返してゆくと次第にフェノールのピークが現れ、ついに平衡値に達する。ピーク面積は全て積分計にて測定し、ベンゼンのピーク面積は注入量の補正に用いた。フェノールの吸着量は注入量と溶出量との差で表し、これを塩基量とした。

同様の方法によってピリジン吸着量を求め、これを酸量とした。

これらの方法は触媒の色に関係なく酸量、塩基量を求めることができるが、それぞれの強度分布を求めるためには解離定数 ( $pK_a$ ,  $pK_b$ ) の異った吸着質を選定して吸着させ、それらの吸着量の差を解離定数と対応させれば酸塩基強度分布が得られるはずである。しかし、ここでは、フェノールは反応物の 1 つであるため、その吸着量は単に酸量を示すことに加えて、反応時のフェノール自身の吸着量をも示しているため  $pK_a$  の異なる他の吸着質は選定せず、フェノールの吸着量のみによって酸量を表した。

#### 2・2 ピリジンの被毒効果

フェノールおよびメタノールの反応率に及ぼすピリジンの被毒効果を調べる目的で通常の流れ式

接触反応装置を用いてその被毒効果を調べた。

反応装置は石英製、内径18mmφの固定床反応管を外熱式電気炉にて加熱し、メタノールとフェノールとの混合溶液をマイクロフィダーにて注入する流通式反応装置である。反応温度は触媒層(層高は約2.5cm)中心に置かれたI.C.熱電対によって測定し、反応温度は反応管外壁に密着した別のC.A.熱電対によって±0.1℃の精度で制御された。反応条件は、反応温度375℃、原料組成メタノール(5モル)/フェノール(1モル)、W/Fは24g-catalyst·h/mol-feed、稀釈剤として用いた窒素ガスの分圧は0.24atm.であった。反応生成物はガス生成物、液状生成物に分けてガスクロマトグラフ法にて分析した。

ピリジンによる被毒実験は、窒素気流中約2μlのピリジンを注入し、冷却部にピリジン蒸気が検出されなくなった後、反応物を導入する。反応開始後5時間を経過するとピリジンの影響は消失し反応活性は回復してくる。この時、改めて第2回目のピリジン注入を行い、再び、その被毒効果を調べ、7時間で反応を終了してピリジンの被毒効果を調べた。

### 3. 結果および考察

第1章で調製した共沈法による酸化亜鉛-酸化鉄触媒の酸量および塩基量はそれぞれ24.5及び98.5μmol/g-catalystであった。これらの測定値がどのように反応結果に対応しているのかを調べる目的でフェノールとピリジンとの共吸着を試みた。すなわち、触媒の酸量(ピリジン吸着量)は24.5μmol/g-catalystであったが、被覆率0.43に相当する42μmol/gのフェノールを吸着させた触媒のピリジン吸着量は11μmol/gに減少し、被覆率1.0に相当する98.5μmol/gのフェノールを吸着させた触媒のピリジン吸着量はさらに減少して9.2μmol/gとなった。Fig. 9にその詳細を示したが、この結果はフェノールの吸着によってピリジンの吸着点が被毒されていることを示している。換言すれば、フェノールは塩基点のみならず酸点にも吸着することが明確となった。しかし、ピリジン吸着量9.2μmol/gに相当する酸点にはフェノールは吸着していないことも明らかである。これらの結果からみて、この触媒上に吸着したフェノールの吸着状態は2種類あると結論される。その1つは酸点と塩基点の2点に吸着した状態、そ

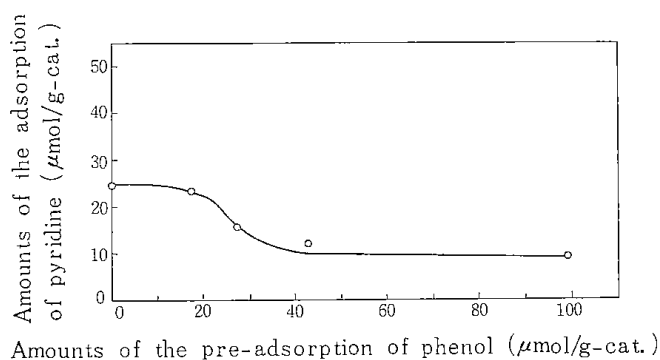


Fig. 9 Coadsorption pattern between phenol and pyridine on the catalyst.

の2は塩基点のみに吸着した状態である。1分子のフェノールが2活性点を占有するためにはその分子は解離しているとすれば矛盾がない。つまり、第1章で結論したようにフェノキサイドとプロトンに解離し、前者は酸点に、後者は塩基点に吸着した状態が考えられる。これを解離吸着と名付ける。第2の吸着状態は単に塩基点のみに吸着するのであるからフェノールの水酸基のプロトンが吸着する非解離吸着または分子状吸着であると考えられる。

このようにフェノールに2種類の吸着状態があることが明らかになったが、いずれの吸着状態が反応に寄与しているのかを知る必要がある。このためピリジンによる被毒効果を調べた。すなわち、解離吸着が反応に寄与しているのであれば反応前にあらかじめ酸点にピリジンを吸着させておけばフェノールは解離吸着できなくなり活性は低下するはずである。もし、活性が低下しなければ酸点はこの反応の活性点ではない。つまり、フェノールの非解離吸着が反応に寄与する吸着状態であると結論できる。Fig. 10にはピリジンによる被毒効果を調べた結果を示した。触媒は酸性点と塩基性点の両方を持っているが、最初のピリジン注入によって酸点の大部分は被毒されている。この触媒にフェノールとメタノールとの混合液を注入すると活性は著しく低下した。これに第2回目のピリジン注入を行ってもその変化はほとんどみられない。このことは酸点に吸着したピリジンは強く吸着し、この反応に永久被毒を与えていることを示している。結果として、この反応にはフェノールの解離吸着が寄与していると結論される。

さらに、この結論を裏付けるために別に求めた一次反応速度定数と活性点の数との関係を調べ

(8)

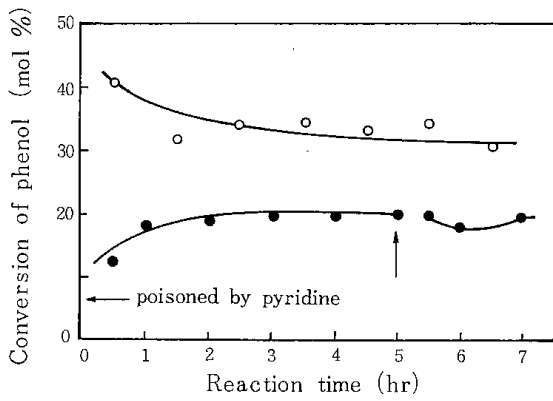


Fig. 10 Effects of poisoning by pyridine

- Results of the reaction without poisoning by pyridine.
- Results of the reaction after poisoning by pyridine.

<sup>13)</sup> た。活性点の数はフェノールの解離吸着に必要な酸点と塩基点との二活性座数を取り、速度定数

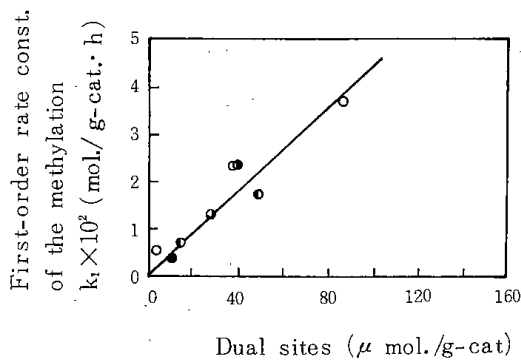


Fig. 11 Relation between rate constants and active sites of the ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in several preparations

- Catalyst A,    ● Catalyst B,
- Catalyst C,    ● Catalyst D,
- Catalyst E,

はフェノールの消失速度から求めた1次反応定数である。Fig. 11に両者の関係を示したが、5種類の異った方法で調製された触媒についても良好な直線関係が得られた。このことは先きに述べた結論を支持するものである。

#### 4. 第2章のまとめ

第1章では赤外吸収スペクトルの結果からFig. 7に示したフェノールの吸着状態のモデルを得たが、赤外吸収法では吸着種のスペクトルが得られるだけで触媒表面の情報を得ることはできなかった。この章では触媒表面の活性点を知ることを主目的に実験を行い、ここで得られた結果と第1章の結果を結合させ、Fig. 12に示したようなより

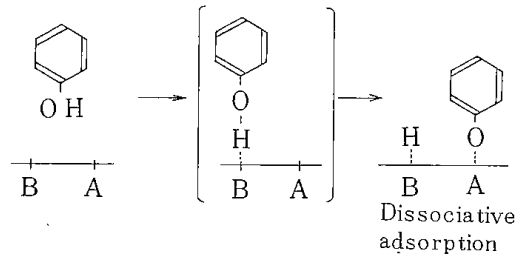


Fig. 12 Adsorption states of phenol adsorbed on the catalyst (A : acidic site, B : basic site).

詳細な結論を得ることができた。とりわけ、本触媒はγ-アルミナのように単に酸性点を持つ触媒ではなく、酸塩基点を持つ二元機能を持つ触媒で、反応に関与するフェノールの吸着状態は酸塩基二活性座上の解離吸着であることを明らかにできた。

このような結果はさらに優れた触媒の設計や開発に大きく寄与するものと確信している。

## 第3章 マススペクトル法を用いる重水素化フェノールのH/D分布

### 1. 目的

酸化亜鉛-酸化鉄触媒上でフェノールのアルキル化反応を行った場合、最も特徴的な結果はフェノールのオルト位におけるアルキル化の選択率が99%を超えることである<sup>4)</sup>。これまでフェノールのアルキル化には固体酸触媒が用いられていたが、*o*, *m*, *p*-アルキルフェノールの他にアニソールなどのアルキルエーテル類が多量に生成し実用的でなかった<sup>14,15)</sup>。その後、酸化マグネシウムがオルト位アルキル化に優れた選択性を示すことが報告された<sup>16)</sup>。しかし、アニソールや2,4,6-トリメチルフェノールなどの副産物がわずかに生成し選択率を低下させている。

ここでは第1,2章の結論を基礎に高選択率活性を生み出す反応機構の解明を目的として実験を行った。

これまでの結論からフェノールの吸着状態ならびに触媒の活性点の性質が明らかになった。しかし、これらの結果から*o*位アルキル化に高選択性を示す反応機構を考察することは困難である。つまり、フェノールの*o*位は*p*位と同様に電子密度が高い。もし、メタノールなどのアルコールが親電子的に*o*位を攻撃してアルキル化が行われるのであれば、*p*位にも同じ機構でアルキル基が導入されなければならない。また、これとは異って、アルキルエーテルの分子内転位によってアルキル化が進行することも考えられるが、 $\gamma$ -アルミナ及び本触媒上にアニソールを接触させたところ、 $\gamma$ -アルミナ上では多くのメチルフェノールが生成したにも拘らず本触媒上ではアニソールに何の変化も起らなかった。このような明確な結果を支持する結論は第1章のFig. 7に示した吸着状態の相違を置いて他には考えられない。かりに、その吸着状態が*o*位アルキル化に高選択率を与えたのだとすれば、吸着状態の検討は単に吸着種の同定に止めることなく立体的に吸着状態を考察しなければならない。

そこで、一旦、触媒表面を重水素化し、これにフェノール蒸気を接触させると、もし、フェノール分子が立体的に吸着しているのならば、溶出し

たフェノール分子の重水素化率は*o*, *m*, *p*位で異なった分布を示すはずである。

以上のような考え方でオルト位選択的アルキル化反応機構の解明を試みた。なお、重水素化物分布の測定にはマススペクトル法を用いた<sup>17)</sup>。

### 2. 実験方法

#### 2.1 各種触媒の活性比較試験

活性試験には第2章で用いた流通式常圧反応装置を用いた。触媒は代表的な固体酸触媒であるシリカアルミナ(日化精工, AK-4, 197m<sup>2</sup>/g),  $\gamma$ -アルミナ(西尾工業, 314 m<sup>2</sup>/g), さらに、*o*位アルキル化に優れた選択性を示すといわれている酸化マグネシウム(キシダ化学, 試薬特級, 38.1 m<sup>2</sup>/g)に本研究に用いてきた酸化亜鉛-酸化鉄(第1章参照, 26.6m<sup>2</sup>/g)の4触媒を用いて活性を対比させた。

反応条件は、メタノール:フェノール:窒素ガスの分圧はそれぞれ0.515, 0.105, 0.38atmになるように原料比を調整し、350℃(但し、MgOの場合は500℃)の反応温度、W/F; 22.0g-catalyst·h/mol.-feedの接触時間で反応を行った。反応生成物はガス及び液状生成物に分離してガスクロマトグラフ法によって分析した。

#### 2.2 H-D交換法ならびに交換装置

交換装置はGC-MS(島津製作所LKB-9000)のGC部に触媒を充填したOV-1カラムを接続したものである。

交換方法は、触媒(30~1,500 mg)を400℃でヘリウム(30ml/min.)気流中で1夜加熱し水分を放出したのち、所定の反応温度に保つ。この触媒に重水(Merck, 純度99.9%)を注入して触媒および系内のOHグループを重水素化する。重水素化が完結したかどうかは溶出ガス中の重水分布によって判断した。H-D交換反応は気相の重水分圧によって平衡が成立するが、この場合は400℃で1夜ヘリウム中で加熱してもなお表面に残存するOHグループのみの重水素化を対象としているため、表面のOHグループの重水素化が完結したあと気相の重水分圧が減少しても表面にはOD

Table 2 Results of the reaction of phenol with methanol over various catalysts

Catalysts		SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	ZnO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
conversion, mol. %		52.4	82.3	37.2	56.1
selectivity for, %	anisole	42.2	21.7	1.8	—
	<i>o</i> - <i>me</i> -anisole	9.5	7.9	trace	—
	<i>o</i> -cresol	24.2	26.2	86.8	87.2
	<i>m</i> , <i>p</i> -cresol	7.3	trace	—	—
	2,6-xyleneol	7.3	20.0	11.3	12.8
	2,4-xyleneol	7.1	6.2	—	—
	2,4,6-mesitol	0.2	5.0	—	—
	poly- <i>me</i> -phenol	2.0	12.9	—	—

グループが残存すると判断して実験を進めた。

その後、一定量の加温溶融したフェノールを加温したマイクロシリンジに採り重水素化された触媒上に注入する。この時、触媒表面以外に重水素は全く存在しないので、注入したフェノールは触媒に吸着して触媒上の重水素と交換反応を起す可能性を持つことになる。

このようにして得られた出口ガス中のフェノールの重水素分布を求め、2・1節で得られた触媒活性の比較試験の結果とを対比させて*o*位アルキル化の反応機構を考察した。なお、GC-MSによる測定条件は、イオン化電圧；50eV、GCカラム；OV-1、カラム温度；47℃である。

### 3. 結果

Table 2に各種触媒の活性試験の結果を示した。固体酸触媒シリカアルミナおよびアルミナの結果はアルキルエーテルの生成と、ついで*o*-クレゾールの生成にやや高い選択性がみられるものの、これ以外にも多くの異性体が生成していることを示す。これに対して酸化マグネシウムはわずかにアニソールを生成する以外は*o*-クレゾールと2,6-キシレノールが生成するだけで、*o*位アルキル化の選択率は非常に高い。さらに、酸化亜鉛-酸化鉄触媒ではアニソールの生成もなく、反応生成物は*o*-クレゾールと2,6-キシレノールだけで、*o*位アルキル化の選択率はほとんど100%に近いと判断できる。

他方、H-D交換反応の場合、重水素化した触媒にフェノールを接触させるとそのフェノールは触媒上で吸脱着を繰り返す。この時、フェノールは触媒面と相互作用を持った部分で表面の重水素

と交換する可能性を持つことになる。

ここでの実験方法では、交換反応系内の重水素量は触媒量によって決められるため注入するフェノール量が相対的に多くなればそれだけ交換率も低くなる。すなわち、交換反応を経て溶出したフェノール中に重フェノールの分布がみられる。Fig. 13に溶出フェノールのクロマトグラムとそのピークを細分してマススペクトルを測定して得た重フェノール分布とを示した。この図から判るように溶出直後の*d*-分布は重水素化率が最も高いため以後の測定結果は溶出直後の*d*-分布で表した。同時に、触媒量が多ければそれだけ充分なH-D交換が行われるはずである。Fig. 14はアルミナ量を変えた場合の重フェノール分布を示したもので、アルミナの場合、充分な重水素が存在する場ではフェノールの6ケのプロトンが全て重水素と交換することを示唆している。

これに対して酸化亜鉛-酸化鉄の場合は重フェノール-*d*<sub>3</sub>が最も多く、重フェノール-*d*<sub>2</sub>がこれに次いで多く生成する。これ以外にも*d*<sub>4</sub>~*d*<sub>6</sub>体の生成が観測されたがその生成量は必ずしも多くなかった。

ここで用いられた触媒は表面積が大きく異なる。触媒表面上の重水素量は一義的には触媒重量に比例するが、直接的には表面積に依存する。そこで、各種触媒上での交換反応によって生成した重フェノール-*d*<sub>6</sub>の分布と表面積との関係を調べてみると固体酸触媒と他の触媒との間に著しい差異がみられた。Fig. 16にその結果を示したが、酸化マグネシウムや酸化亜鉛-酸化鉄触媒はフェノールの全てのプロトンと触媒表面で相互作用を持つことがないと云える。

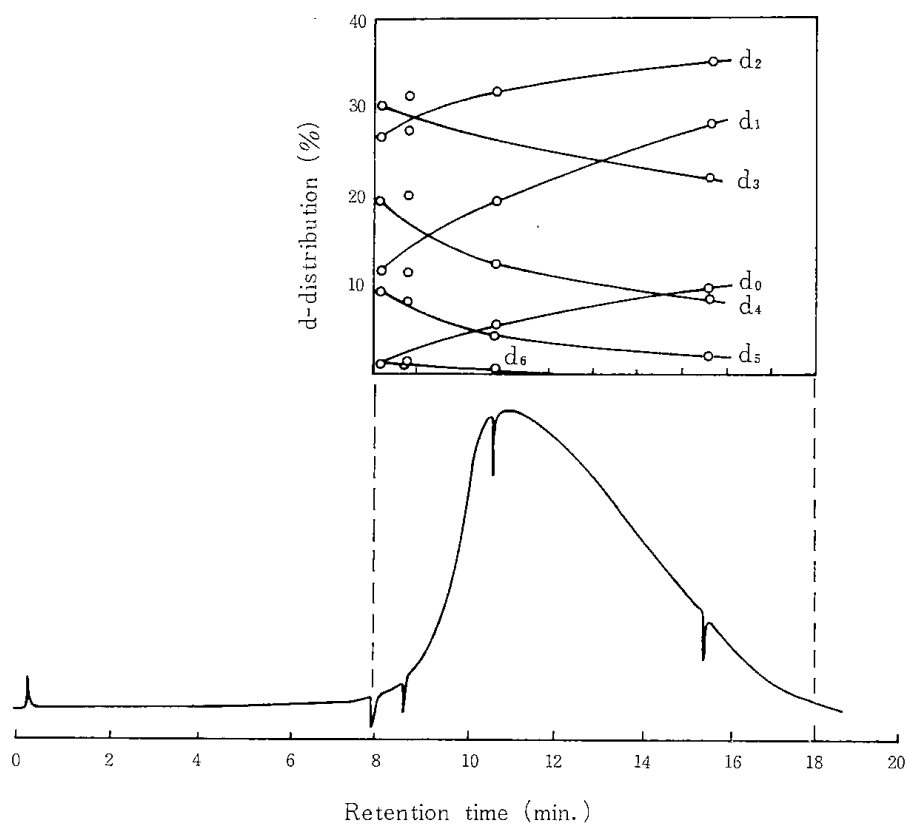


Fig. 13. Gas chromatogram of eluted phenol and d-distribution in the phenol.

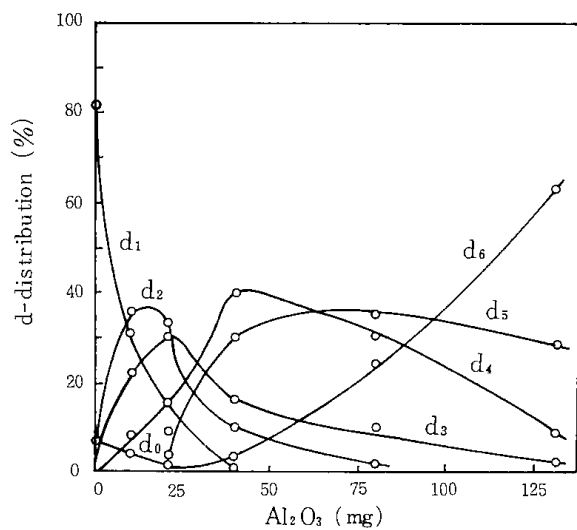


Fig. 14. Correlations between d-distribution in the eluted phenol and amounts of the catalyst.

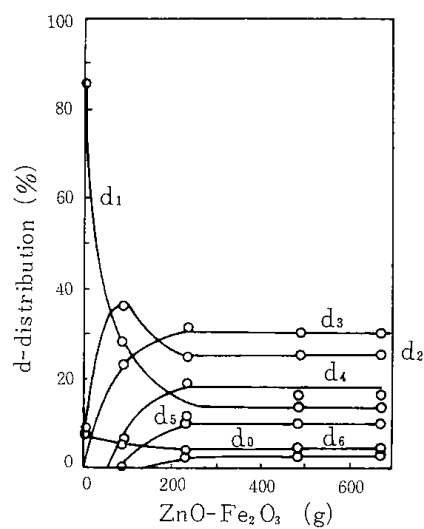


Fig. 15. Correlations between d-distribution in the eluted phenol and amounts of the catalyst.

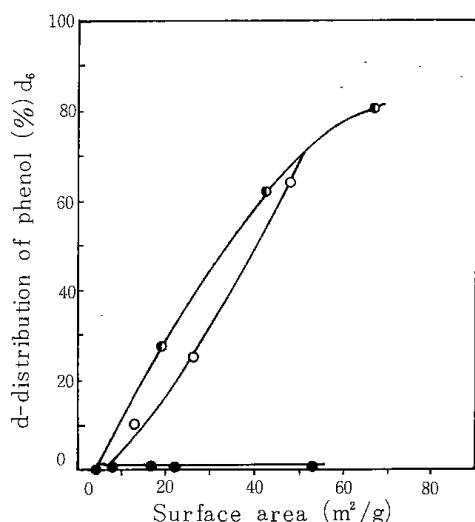


Fig. 16. Relationship between distributions of phenol- $d_6$  in eluted phenol and surface area of catalysts

● : ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO, ○ : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
 ⊙ : SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4. 考察

H-D 交換反応の結果から考えると重フェノール- $d_6$ はフェノールの6つのプロトンが重水素交換したC<sub>6</sub>D<sub>5</sub>ODであることは明らかである。第1章においてアルミナ上のo-クレゾールの赤外吸収スペクトルからFig. 7の吸着状態を結論したが、 $d_6$ 体の生成は、実際の working state においても前述の吸着状態をとっていることを実証するものであるし、このように触媒面と平面的に吸着するような吸着状態からは、Table 2に示されたような選択率の低い、換言すれば、特定の異性体を選択的に合成することは困難であるとの結論に達する。

他方、酸化マグネシウムや酸化亜鉛-酸化鉄触媒の場合には $d_6$ 体の生成はほとんどみられず $d_3$ 、 $d_2$ 体の生成が顕著であった。このことは、Table 2の結果や固体酸に関する前述の考察からすれば、フェノールのo位においてのみ触媒面と相互作用を持つ立体的な吸着状態が推定できる。恐らく、

第1章のFig. 7に示したようにフェノールのベンゼン環は触媒面と垂直に吸着し、表面吸着種であるフェノオキサイドのo位のプロトンのみが触媒面と相互作用を持つことができるような吸着状態であるためm位やp位は表面から遠く、立体的位置障害を生じ、o位のみが選択的にアルキル化されると考えられる。

第1章のまとめにおいてアルキル化に関与するアルコールは非常に弱く吸着しているか、または、気相からのRideal機構を示唆したが、もし、吸着フェノールのm、p位の立体的位置障害がo位のアルキル化に高選択性を与えたのだとすれば、アルコールはいずれかの場所に弱く吸着して反応に関与しているものとするのが妥当で、Rideal機構は否定されねばならない。

#### 5. 第3章のまとめ

これまでの考察から知れるように選択的アルキル化反応機構はアルコールの吸着をも含めてかなり詳細に知ることができた。しかし、酸化マグネシウムや酸化亜鉛-酸化鉄触媒の場合に得られた重フェノール- $d_3$ や $d_2$ はo位のみが交換反応にあずかったものであろうことを他の実験結果から推定した。この点は本研究の最も重要な部分であるため、もし、何らかの方法で直接的に $d_2$ 、 $d_3$ 体がo位においてH-D交換して生成した重フェノールであることが立証できれば、ここでの結論はより明確になるであろう。

また、Table 2に示したように、マグネシウム触媒はo位アルキル化に優れた選択性を示すが、微量の異性体、アニソールや2,4,6-メシトールが何故生成するのかはまだ明らかになっていない。加えて、酸化マグネシウムは塩基触媒であって、第2章で得られた酸化亜鉛-酸化鉄触媒とはその表面性質を異にする。このように異った表面性質がこの章で得たのと同じ反応機構を促進するとは考え難い。今後、これらの疑問点の解決に向けた研究の進め方が必要であろう。

## 第4章 $^{13}\text{C}$ -NMRによる重フェノール異性体の分析

### 1. 目的

ここでは第3章で得られた重フェノール異性体を $^{13}\text{C}$ -NMRによって直接同定し、これまで得られた選択的アルキル化反応の機構をより鮮明に解析することを目的とした。また、ここで採用された方法は $^{13}\text{C}$ -NMRの新しい応用例として、とりわけ、炭化水素化合物を対象とする触媒化学に寄与するものと考えている。

$^{13}\text{C}$ -NMRは近年急速に注目を集めている分析機器であるが、その特徴は、化学シフトが600ppmと、 $^1\text{H}$ -NMRに比して大巾に広いこと、また、プロトン照射法の開発によって $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ スピン結合に関する情報を含まない炭素核自身の共鳴吸収を直接観測することができるため情報は簡略化され、明確になることが挙げられる。

プロトン照射法によって測定されたフェノールの $o$ ,  $m$ ,  $p$ 炭素はそれぞれ、115.4, 129.7, 121.0 ppmに化学シフトを示す。しかし、これらの炭素が重水素化された場合、 $^2\text{D}$ - $^{13}\text{C}$ スピン結合の影響を受けて共鳴吸収は三重線に分離する。本質的には共鳴吸収強度は炭素核の数に比例するから、単一線の吸収強度と三重線の吸収強度とを計算によって分割すれば、それぞれの炭素の重水素化率が求められることになる<sup>19)</sup>。

以上の考え方を各種の触媒上で行ったフェノール核プロトンと重水素又は重水との交換反応生成物に応用して交換反応生成物中の重フェノール異性体の重水素化率を求め、この結果からフェノール分子と触媒表面との相互作用を考察した<sup>19)</sup>。

### 2. 実験方法

#### 2・1 触媒

触媒は第3章で用いられた4種( $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ )に酸化亜鉛(キシダ化学製、特級,  $4.6\text{m}^2/\text{g}$ )とアンモニアによって沈でんさせて得た酸化第二鉄 ( $1.0\text{m}^2/\text{g}$ )を加えた6種である。

交換反応には純度99.8%の重水素(昭和電工)と純度99.9%の重水(Merck製)を用いた。

#### 2・2 H-D交換装置と交換方法

交換反応には内径10mm $\phi$ の固定床パイレックス反応管を備えた通常の流通式反応装置を用いた。交換反応温度は $350^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ に固定し、触媒は表面積を一定とするように定め、タイムファクターは $0.6\text{m}^2\text{-catalyst} \cdot \text{h}/\text{m} \cdot \text{mol}$ .とした。

重水による交換反応の場合は、重水/フェノール(モル比)を1.3, 2.3, 25.6となるように両者の混合溶液を触媒層に導入して交換を行ったが、重水素を用いる場合のモル比は1.3と3.0で、この場合は重水素ガス気流中に加熱溶解したフェノールを予熱部に注入し、気化同伴方式によって混合ガスを触媒層に導入した。

両者の交換反応は反応開始後1時間で定常に達したので、その後の生成物を採り、減圧下で蒸留して得たフェノール留分をデシケータ中五酸化リンで数日間乾燥させて $^{13}\text{C}$ -NMR分析に供した。

#### 2・3 $^{13}\text{C}$ -NMRによる分析法

$^{13}\text{C}$ -NMR分析装置は日本電子製JNMFX-60型フーリエ変換NMRスペクトルメータを用いた。

測定は全てプロトン照射法によったが、試料のプロトンに強力なラジオ波を与えるとプロトンの上下の準位でのボルツマン分布が乱される。 $^{13}\text{C}$ 核のスピン-格子緩和は主に $^1\text{H}$ 核に依存しているので上下準位の占有数が均等化した $^1\text{H}$ 核の影響を受け、 $^{13}\text{C}$ 核自身のエネルギー準位の占有数を変化させる。この結果、 $^{13}\text{C}$ 核の低エネルギー準位の占有数はボルツマン分布に比して過剰になる。つまり、より多くのラジオ波のエネルギーが吸収されるといふ現象が起る。これは核オーバーハウザー効果(NOE)と呼ばれ、吸収強度を最大2.988倍に増加させる<sup>20,21)</sup>。しかし、NOEによるシグナル強度はすべての $^{13}\text{C}$ 核について等しいとは限らない。そこで、Spin-gated decoupling法によって $^{13}\text{C}$ 核のNOE効果を完全に消去し定量性を高めた測定法を採った。

Table 3にはフェノールの各位置の炭素のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )とデータ採取後と次のパルスの開始の間の時間(繰り返し時間)がスペクトル強度に与える影響を調べた結果を示した。繰



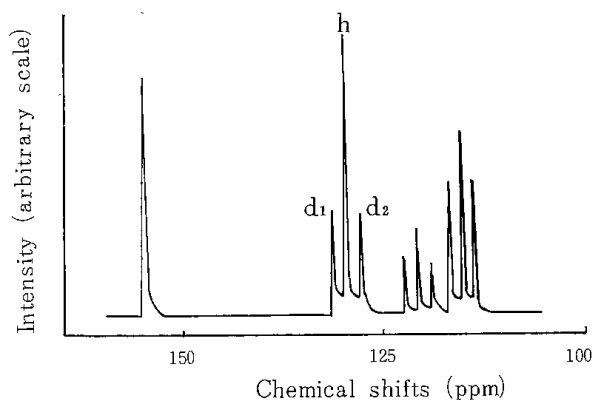
**Table 3** Spin-lattice Relaxation Time ( $T_1$ ) of Carbon Nuclei and the Dependence of Spectral Intensities<sup>a</sup> on Repetition Time

C nuclei	$T_1, s$	repetition time, s		
		20	30	50
ortho	5.1	0.36	0.40	0.40
meta	5.1	0.44	0.40	0.40
para	4.5	0.20	0.20	0.20

<sup>a</sup>Shown by relative values.

繰り返し時間はフーリエ変換法においてスペクトル強度を積分する場合、スペクトル強度と<sup>13</sup>C核の数が比例していなければならない。ここでは繰り返し時間を30秒以上とした場合その比例関係が成立することを確かめた。しかし、十分に長い繰り返し時間を選んだ場合データの精度は上昇しても非常に長い測定時間を必要とするため、繰り返し時間は30秒(6  $T_1$ )と定めて全ての測定を行った。

Fig. 17には典型的な<sup>13</sup>C-NMRスペクトルを示した。試料は $\gamma$ -アルミナ上でのフェノールと重水との交換反応生成物を重クロロホルムに溶解したものであるが、重水素化炭素は三重線を、プロトン化炭素は単一線を与えることから考えて、Fig. 17のピーク(h)は重水素化炭素とプロトン化炭素の両者から与えられ、 $d_1$ と $d_2$ は重水素化炭素のみから与えられている。ここでの測定条件はNOEを消去した方法が採られているためピーク強度は<sup>13</sup>C核数に比例しているため、炭素核の重水素化率は次式で与えられるはずである。



**Fig. 17** Carbon-13 NMR spectrum of phenol partly deuterated with deuterium oxide over  $\gamma$ - $Al_2O_3$  catalyst.

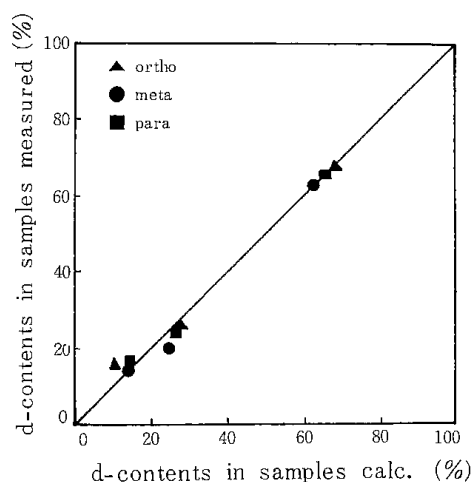
$$\text{炭素核の重水素化率(\%)} = \frac{3(d_1 + d_2)}{2(h + d_1 + d_2)} \times 100$$

但し、 $h$ ,  $d_1$ ,  $d_2$ はいずれも面積強度である。

この式の信頼性を確かめるために $SiO_2-Al_2O_3$ 上で重水によって交換して得たフェノールの $o$ ,  $m$ ,  $p$ 位炭素の重水素化率を求め、次いで同一試料をプロトンNMRによってプロトン含有率を求め、両者を対比した。

すなわち、<sup>13</sup>C-NMRの結果は、 $o$ ,  $m$ ,  $p$ 位炭素の順にそれらの重水素化率は81.8%, 75.8%, 78.9%で、これらを基に計算して得た全プロトン残存率は21.4%であった。

他方、日本電子製PS-100 NMRによって直接に同一試料のプロトン含有率を求めた。この含有率を求めるには $H_2O$ と $D_2O$ との混合水中のプロトン濃度とプロトン積分強度についてあらかじめ検量線を求め、先きの重水素化フェノールから得られたプロトンNMR強度を $H_2O$ の絶対量に換算してプロトン残存量を求めたところ20.8%という値を得た。これは計算値21.4%と良く一致している。さらに、ここで調製した重フェノールとフェノールとの混合物の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルをとり、混合比から計算した重水素含有率とその実測値を $o$ ,  $m$ ,  $p$ 位炭素ごとに対比させた結果をFig. 18に示したがいずれも良好な一致を示している。これらのことから、先きに示した炭素核の重水素化率を求める計算式は十分な信頼を置いて使用できると判断される。なお、Table 4にはフェノールの各位置の炭素の化学シフトを示した。



**Fig. 18** Calibration of deuterium content in mixtures of phenol and deuteriophenol.

**Table 4** Carbon-13 NMR Chemical Shifts (ppm)<sup>a</sup>

C position	phenol <sup>b</sup>	deuteriophenol <sup>c</sup>
ortho	115.4	116.9
		115.4
		113.6
meta	129.7	131.1
		129.7
		127.8
para	121.0	122.5
		121.0
		119.2

<sup>a</sup>Chemical shifts are relative to Me<sub>4</sub>Si.

<sup>b</sup>Reference 3.

<sup>c</sup>Measured in this experiment.

### 3. 結果および考察

#### 3・1 重水による交換反応

無触媒系ではどの炭素核も重水素化されなかった。このことは気相での交換反応は起らないことを示唆している。また、Table 5 には重水との交

**Table 5** Percent Deuterated Carbon Nuclei in Phenol Obtained by the H-D Exchange Reaction with Deuterium Oxide over Various Catalysts

catalysts	C position	D <sub>2</sub> O / phenol <sup>a</sup>		
		1.3	2.3	25.7
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ortho	29.0	36.5	93.0
	meta	28.6	35.6	80.9
	para	30.5	34.7	92.3
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ortho	31.4	37.5	92.3
	meta	37.4	33.7	59.5
	para	9.9	35.6	85.4
MgO	ortho	32.7	45.6	92.6
	meta	trace		
	para	33.0	46.0	89.0
ZnO	ortho	27.4	43.9	
	meta	9.4	17.5	
	para	27.0	48.9	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ortho	15.7	27.5	
	meta	17.2	23.6	
	para	15.0	25.4	
ZnO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ortho	28.9	41.1	93.4
	meta	trace	16.3	28.6
	para	32.3	47.1	90.1

<sup>a</sup>Molar ratio.

換反応によって得た各炭素の重水素交換率をまとめた。

#### 固体酸触媒 (SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);

固体酸触媒上での交換反応の場合には重水 / フェノールのモル比によらず *o*, *m*, *p* 位の炭素がほぼ均等に重水素化されている。とりわけ、シリカアルミナ触媒の場合にはその傾向が明確に現れている。

田部らは赤外吸収スペクトル法によるシリカアルミナ上のフェノールの吸着状態はフェノールの面内骨格振動に大きく影響する吸着であると結論している<sup>22)</sup>。また、γ-アルミナ上では *p* 位が表面から離れた吸着状態をとると結論した報告もある<sup>23)</sup>。第1章に示した赤外吸収法による結果は、γ-アルミナ上ではフェノール核は触媒面と平行に平面的に吸着し、核プロトンが触媒表面と相互作用を持つと結論した。

これらの結論を踏まえてここでの結果を考察すると、固体酸上ではフェノールは平面的に吸着しており、触媒表面の酸性度によって核のπ電子が非局在化される。すなわち、シリカアルミナは非常に強い酸性を持っているため、フェノール核のπ電子は強く酸性点と相互作用を持ち、フェノール自身の持つ *o*, *p* 配向性は大きく損われる。このため、核プロトンは電子論的に等価となり、いずれのプロトンも均一に重水素交換する。これに対してγ-アルミナの場合、その酸性度はシリカアルミナほどには強くないためπ電子は1部分局在化し、*o*, *p* 配向性を残存させているため、メタ位の交換率は *o*, *p* 位のそれよりいく分低くなったものと判断される。

他方、交換反応に必要な表面デュートロンは酸点と重水との表面反応によって生成すると考えられる。

Fig. 19 には平面吸着とやや傾いた吸着のモデルを示したが、この結果は本質的には第1章の Fig. 7 の結論を支持するものである。

#### 固体塩基触媒 (MgO);

酸化マグネシウムの場合には重水の分圧に無関係に *o* および *p* 位の炭素がほぼ等価に重水素化された。この結果は固体酸触媒の場合とは対称的で、特に、*m* 位の重水素化が全く起らないことは、フリーなフェノールにみられる *o*, *p* 配向性がほぼ完全に保たれるような吸着状態であることを示唆している。

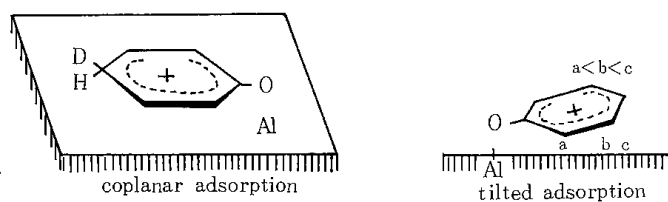


Fig. 19 Configuration of phenol chemisorbed on acid catalysts.

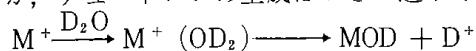
塩基触媒は電子供与性の表面を有しているからフェノールは水酸基のプロトンがその表面と相互作用を持つのが常である。この場合、吸着フェノールが解離吸着するためには、第2章で議論したように、フェノキサイド吸着種の吸着活性座である酸点が存在しなければならない。しかし、酸化マグネシウム自身の表面には酸点は存在しないため解離吸着の可能性はない。結果として、フェノールは非解離的に水酸基のプロトンによって塩基点に吸着し、なお、*o*, *p* 配向性を保つような吸着状態が考察されなければならない。

大饗らは強酸中でフェノールの準安定カーボニウムイオンの存在を報告している<sup>24)</sup>。しかし、酸化マグネシウム自身には酸点は認められない。

Malinowski等は、水の吸着によって酸化マグネシウム表面に水酸基が生成した場合、その共役生成物としてBronsted酸が生成することを報告している<sup>25)</sup>。また、Wardは触媒の2価のカチオンによる静電場が吸着水を解離して強いBronsted酸を表面に生成させることを提唱している<sup>26)</sup>。

このような報告に基いてここでの結果を考察すると、重水の吸着によって始めて酸化マグネシウム上にBronsted酸が生成し、この媒体中でフェノールは準安定カーボニウムイオン中間体となるため、*o*, *p* 配向性を保った非解離型吸着状態をとっているものと結論されよう。後に述べるつもりの重水素との交換反応ではBronsted酸が生成しないため交換反応はほとんど進行しなかった事実もこの結論を支持している。

Fig. 20に準安定カーボニウムイオン機構によるオルト・パラ位炭素の重水素交換反応機構を示したが、デュートロンの生成はつぎの通りである。



第3章、Table 2に酸化マグネシウム触媒はフェノールの*o*位アルキル化の選択率は非常に高いが、*p*位にアルキル基が導入された不純物が生成

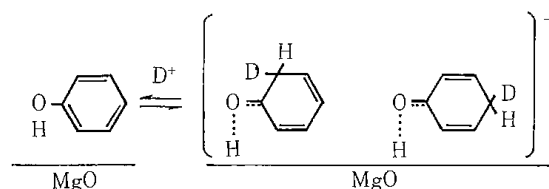


Fig. 20 Deuteration mechanism of phenol with deuterium oxide on base catalyst.

Table 6 Percent Deuterated Carbon Nuclei in Phenol Obtained by the Exchange Reaction with Deuterium Gas over Various Catalysts

catalysts	C position	D <sub>2</sub> / phenol <sup>a</sup>	
		1.3	3.0
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ortho	13.7	11.0
	meta	10.1	12.0
	para	8.5	9.6
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ortho		5.7
	meta		4.5
	para		tr
MgO	ortho		tr
	meta		tr
	para		tr
ZnO	ortho	20.3	56.4
	meta		tr
	para		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ortho	tr	6.9
	meta	tr	5.6
	para	tr	tr
ZnO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ortho	24.4	45.2
	meta	11.0	44.9
	para	6.7	48.5

<sup>a</sup>Molar ratio. Tr indicates less than 4 %.

することを示したが、ここで結論した吸着状態はアルキルフェニルエーテルの生成と同時に*p*置換アルキルフェノールの生成をも説明することができる。

### 易還元性触媒 ( $\text{ZnO}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ );

酸化亜鉛上での交換反応の結果は酸型吸着状態と塩基型吸着状態が混合したような吸着状態から得られたように思える。例えば、25%のフェノールが塩基型吸着で、*o*, *p* 位炭素が重水素化され、18%のフェノールが酸型吸着状態で *o*, *m*, *p* 位炭素が均一に重水素化されて得られたものと推定される。

酸化亜鉛はその調製法によっては酸塩基両機能を持つと云われている<sup>8)</sup>。このことからすれば、ここでの酸化亜鉛はフェノールの吸着に対して2種の吸着状態を可能にすると推論したい。

酸化鉄は有色固体であるためその酸塩基性を求めることは非常に困難である。しかし、ここでの結果はシリカアルミナとほとんど同じ交換反応が起っていることを示唆している。換言すれば、酸化鉄は酸性触媒であって、その酸性質はシリカアルミナに類似していると推定される。

酸化亜鉛-酸化鉄触媒上での交換反応の結果は重水/フェノールのモル比によって大きく変化している。そのモル比が小さい場合は塩基型触媒と同じ挙動を示していたが、モル比が大きくなるにつれて *m* 位炭素の重水素化が促進され、酸化亜鉛の結果に類似してくる。

この触媒のX線回析分析の結果は酸化亜鉛と亜鉛フェライトとの等モル混合物であることを示している。そこで、もし亜鉛フェライトが特有の酸性または塩基性を持っていれば、交換反応の結果はかなり異なったものにならねばならない。以上のことから考えて、酸化鉄の酸性は酸化亜鉛との固相反応によって亜鉛フェライトを作る時に中和され、過剰に含まれている酸化亜鉛上でのみ交換反応が進行したものと理解でき、結果として、酸化亜鉛-酸化鉄上でのフェノールの吸着状態は酸型、塩基型の2種類を推定することができる。

### 3・2 重水素による交換反応

この場合も重水による交換反応の場合と同様、無触媒の場合はフェノール核のいずれの炭素も重水素化されなかった。つまり、気相では重水素とフェノールとの交換反応は全く進行しないことを確めた。

### 固体酸触媒 ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ );

気相接触反応には2つの機構が提案されている。1つは吸着種の気相分子との Eley-Rideal (ER) 機構であり、他の1つは吸着種同志の表面反応によ

る Langmuir-Hinshelwood (LH) 機構である。

もし固体酸上での交換反応が ER 機構で進行するのならばフェノールのいずれの炭素も均一に重水素化されなければならない。Table 6 には交換反応の結果をまとめたが、交換率は低くても固体酸上での交換反応率は、*o*, *m*, *p* 位の順に小さくなっている。このことは交換反応は LH 機構で進行していることを明確に示唆している。

固体酸上での H-D 交換反応は触媒の酸性によって水素分子が解離し、得られた原子状吸着種が交換にあずかると述べられている<sup>27)</sup>。ここでは固体酸触媒上の Bronsted 酸と重水素ガスとの交換によってデュートロンが生成し、触媒上にやや傾いた状態で吸着 (Fig. 19) したフェノールの *o*, *m*, *p* 位の順にそれぞれの炭素が重水素化されたものと考えられる。

### 塩基触媒 ( $\text{MgO}$ );

Table 6 は、酸化マグネシウム上ではほとんど交換反応が進行しないことを示しているが、その最大の理由は酸化マグネシウム自身には水素分子を解離する機能を持っていないということである。もし、その解離能を持っていれば、フェノールは容易に酸化マグネシウム上に吸着することができるため、解離して生成したデュートロンとの間での LH 機構によって容易に交換反応が進行せねばならないからである。加えて、Table 6 の結果は ER 機構をも否定している。

### 易還元性触媒 ( $\text{ZnO}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ );

酸化亜鉛上の H-D 交換反応は最も興味深い結果を与えている。重水素/フェノールのモル比に無関係に選択的に *o* 位の炭素のみが重水素化され、そのモル比が3.0と大きくなった場合、こん跡でいどの *m* 位炭素の重水素化が観測されたに過ぎない。

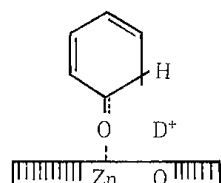
第1章の赤外吸収スペクトルの結果は、酸化亜鉛上でフェノールはフェノキシドとプロトンとに解離吸着していることを結論したが、フェノキシド陰イオンの  $\text{O}^-$  の電子吸収性はフェノールのそれに比して大きく、結果として *o*, *p* 位の電子密度はフェノールのそれより大きい。このような状態にも拘らず *o* 位炭素のみが重水素化されることは電子論的考察に加えて吸着種の立体効果について考察しなければならないことを示唆している。

再び第1章の結論を引用するならば、酸化亜鉛

上に吸着したフェノールの面内骨格振動に帰属される $1603$ と $1495\text{cm}^{-1}$ の2本の吸収は全くフリーなフェノールと同じ強度比を保っていることを挙げなければならない。これは、吸着に際して、フェノール環は全く表面と相互作用を持たないことを示唆している。つまり、その吸着状態は **Fig. 21** に示すように表面に垂直に吸着した状態である。

他方、還元雰囲気下で酸化亜鉛は酸素欠損型の  $n$  型半導体、 $\text{ZnO}_{(1-x)}$  となり易い。気相の重水素は容易に中性亜鉛原子あるいは亜鉛陽イオンに吸着してデュートロンを生成する。

**Fig. 21** には立体的構造を考慮したフェノールの吸着状態と選択的  $o$  位炭素の H-D 交換反応機構を示した。



**Fig. 21** Configuration of phenol chemisorbed on ZnO catalyst.

酸化鉄触媒の場合、交換反応の結果は $\gamma$ -アルミナのそれと類似している。前項で酸化鉄は酸性触媒であることを示唆したが、ここでの結果もそれを支持している。すなわち、フェノールの吸着状態は少し傾いた構造で、還元雰囲気下で生成した金属鉄あるいは鉄陽イオン上で重水素ガスは解離してデュートロンを生成し、最も表面に近い  $o$  位炭素から順に交換反応を進行させていったものと考えられる。

酸化亜鉛 - 酸化鉄触媒上で得られた結果は複雑である。重水素 / フェノールのモル比が  $1.3$  の場合、**Figs. 19** と **21** の2種の吸着状態によって交換反応が進行したと考えられる結果が得られた。このため交換反応終了後の触媒のX線回析分析を行ったところ、触媒は部分的に酸化亜鉛とマグネサイトとに分解していることを知った。反応前の触媒は酸化亜鉛と亜鉛フェライトとの等モル混合物であることに加えて、フェライトの還元によって酸化亜鉛の量が増加したため、**Fig. 21** の吸着状態から得られるオルト位炭素の選択的重水素化が優先したものと理解される。

しかしながら、重水素 / フェノールのモル比を

増して  $3.0$  とした場合、 $o, m, p$  位炭素がほぼ均一に重水素化された。このような傾向はシリカアルミナの場合にのみ観察されたことで、他には例をみない。この結果を明確に解析することはできないが、恐らく、重水素分圧の増加によってフェライトおよび酸化亜鉛の還元が促進され、 $n$  型半導性が增大したか、あるいは、静電ポテンシャルの増加によって新しく酸性点が発現したことによるのかもしれないと推測している。

#### 4. 第4章のまとめ

第3章では重水素化した表面とフェノールとの交換反応によって生成した重フェノールの重水素化率をマスマスペクトル法にて分析し各種触媒の H-D 交換反応特性を調べたが、この方法では部分的に重水素化されたフェノールの真の交換位置を直接に定量することは出来なかったため、フェノール分子と触媒表面との相互作用を明かに考察できなかった。

この章で新しく取りあげた方法ではフェノール分子のいずれの炭素でも、その交換率を定量することができるため、前述の相互作用を考察することは極めて容易であった。

ここでの新しい知見は、触媒については、酸化鉄は酸性を有すること、酸化亜鉛は水蒸気共存下で酸塩基両性を有するが、還元雰囲気下に置かれた場合  $n$  型半導性を増すことが挙げられ、吸着状態に関する知見としては、固体酸触媒上でフェノール分子は完全に平面的な吸着状態をとる場合と  $p$  位がやや表面から離れた、傾いた吸着状態をとる場合とがあり、固体塩基触媒上では水蒸気共存下で非解離型の吸着状態をとり、吸着フェノールの電子状態はフリーなフェノールとほとんど変わらないこと、酸化亜鉛触媒上では酸塩基型の両方の吸着状態が示唆されたが、触媒の還元によって  $n$  型半導性が増した場合、吸着フェノールはこれまでと全く異った垂直な吸着状態をとることなどが挙げられる。

このように、この章で用いられた新しい  $^{13}\text{C}$ -NMR の利用法を用いれば吸着状態に関する知見をかなり詳細に知ることができる。また、ここでの例は広く触媒化学の研究に寄与できると考えている。

## 参考文献

- 1) L. H. Little, "Infrared Spectra of Adsorbed Species" Acad. Press, London 1966 他に多数の成書がある。
- 2) "Huntai-Kogaku Benran" 809P, Asakura, Tokyo (1965)
- 3) A. Ueno, T. Onishi and K. Tamaru, Trans. Faraday Soc., **67**, 3585 (1971)
- 4) T. Kotanigawa, M. Yamamoto, K. Shimokawa and Y. Yoshida, Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 1961 (1971)
- 5) D. R. Taylor and K. H. Ludlum, J. Phys. Chem., **76**, 2882 (1972)
- 6) M. Inoue and S. Enomoto, Chem. Pharm. Bull., **20**, 232 (1972)
- 7) この研究を行っていた時、これと全く同じ目的を持った研究<sup>5)</sup>が現れたため未発表とした結果を紹介する。
- 8) K. Tanabe and T. Takeshita, "San Enki Shokubai", Sangyo Tosho, 1959 (1966)
- 9) R. L. Richardson and S. W. Benson, J. Phys. Chem., **61**, 405 (1957)
- 10) O. Krilov and E. A. Fokina, "The Problems of kinetics and Catalysis", **8**, 245 (1955)
- 11) T. Kotanigawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **47** 950 (1974)
- 12) T. Kotanigawa and K. Shimokawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **47**, 1535 (1974)
- 13) T. Kotanigawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **47**, 2466 (1974)
- 14) G. A. Olah, "Friedel-Crafts and Related Reactions", Vol. 2, Interscience, New York, (1964)
- 15) N. M. Cullinane and S. J. Chard, J. Chem. Soc., **1945**, 821
- 16) General Electric Co., US patent 3,446,856
- 17) T. Kotanigawa and K. Shimokawa, Shokubai, **17**, 7 P (1975)
- 18) L. F. Johnson and W. C. Jankowski, "Carbon-13 NMR Spectra", Wiley, New York (1972)
- 19) T. Kotanigawa, K. Shimokawa, T. Yoshida and M. Yamamoto, J. Phys. Chem., **83**, 3020 (1979)
- 20) G. C. Levy and G. L. Nelson, "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists", Wiley, New York (1972)
- 21) J. B. Stothers, "Carbon-13 NMR Spectroscopy." Academic Press, New York (1972)
- 22) T. Nishizaki, H. Hattori and K. Tanabe, Shokubai, **14**, 138 (1972)
- 23) D. R. Taylor and K. H. Ludlum, J. Phys. Chem., **76**, 2882 (1972)
- 24) S. Oae and R. Kiritani, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 770 (1964)
- 25) S. T. Malinowski, S. Szczepanska, A. Bielanski and J. Sloczynski, J. Catal., **7**, 324 (1965)
- 26) J. W. Ward, J. Catal., **10**, 34 (1968)
- 27) V. C. F. Holm and R. W. Blue, Ind. Eng. Chem., **43**, 501 (1951)
- 28) A. S. Hay, G. F. Endres, and J. W. Eustance, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 6335 (1959)
- 29) A. S. Hay, J. Polymer Sci., **58**, 581 (1962)
- 30) U. S. Patent 3,280,201

## あ と が き

### フェノールのアルキル化学反応機構

フェノールのオルト位アルキル化反応に気相接触反応ではあまり例をみないほどに優れた選択性を示す、酸化亜鉛-酸化鉄2元系触媒を見出したことに端を発して各種金属酸化物上でのフェノールのアルキル化反応機構の検討を行って来た。

気相接触反応の機構を知る上で最も大切なことは反応物の触媒上での吸着状態を知ることである。しかし、反応機構に直接結びつく吸着状態を見出すことは容易なことではない。ここに多くの経験と優れた洞察力が要求される。

幸いにして、フェノールのアルキル化反応は歴史も古く、従って、多くの論文が公表されていた。このことに加えて、我々の見出した酸化亜鉛-酸化鉄触媒による反応結果は非常に明快到、これまでの結果と異っていた。つまり、*o*位アルキル化の選択率は99%を越え、その選択率は他に類をみなかったことである。

このような背景の上に、2,6-ジメチルフェノール(2,6-キシレノール)が新しく開発されたPPO樹種<sup>28-30)</sup>(Poly, 2, 6-dimethyl-Phenylene Oxide)のモノマーとして脚光を浴びつつあったことがこの研究を促進し易くしていたことは否めない。

触媒上の反応物の吸着状態を知るための最初の実験は赤外吸収法の利用であった。ここでの結果は従来から用いられていた固体酸触媒によるものとは大きく異っていたためその考察に苦慮したが一応の結論を得ることができた。しかし、吸着種の同定が行われても触媒の活性点については直接的な結果は得られなかった。これは赤外吸収法の範囲を越えるものである。

そこでガスクロ法を利用して活性点と吸着種との相互作用について考察し一応成功した。しかし、吸着種を同定し、活性点を知っても未だ十分に反応結果を説明することはできなかった。前述したような際立った選択率を示すにはさらに重要な要因があり、未だ、明らかにされていないと考えざるを得なかった。

そこで、吸着種の立体的構造にまで考察を波及しなければ反応結果を十分に説明することができないと考え、これを立証できる方法としてマスマスペクトル法と<sup>13</sup>C-NMR法を活用してH-D交換法を行うことを思い立った。その結果は第3・4章に述べたが、とりわけ<sup>13</sup>C-NMRはこの目的に対して非常に有効であった。

このような経緯でフェノールのアルキル化反応機構を検討してきたが、アルキル化反応に係るアルコールの吸着に関する情報を得ることは出来なかった。

これまでに、当所報告書第10号にフェノールのアルキル化反応の速度論的考察を行った結果を述べたが、この時、アルコールの吸着平衡定数は非常に小さく、反応速度式の取扱いの上、無視し得た。そこで、触媒上で解離吸着したフェノールから新しくOH基が生成することはすでに述べたが、このOH基のプロトンにアルコールが吸着し、アルキルカチオンを生成すると仮定し、アルコールはそれ自身ではアルキル化反応にあずかる吸着をせず、吸着フェノールのプロトンに吸着するためその平衡定数は大きく現れなかったものと推定した。

この推定に立脚して選択的オルト位アルキル化反応機構を考察すれば、生成したアルキルカチオンは*o*位に最も近接しているため、そこが選択的にアルキル化されたものと理解している。

**Title :**

## **Study on Mechanism of Selective Alkylation of Phenol over Metallic Oxides**

**Authors :**

Takeshi Kotanigawa, Mitsuyoshi Yamamoto, Katsuyoshi Shimokawa, and Tadashi Yoshida

Vapor phase alkylation of phenol in which alcohols are used as the alkylating reagents has been investigated by a number of researchers. The catalysts for this reaction were solid acid oxides such as aluminas and silica aluminas. However, because of those low selectivity for a desired alkylphenol, application of the reaction is limited.

Since a new thermoresistant polymer, so called poly (2, 6-dimethyl) phenylene oxide, has been introduced, synthesis of ortho-alkylated phenols has attracted special attention in industry.

At that time, we found that methylation occurs only at ortho position of phenol under an atmospheric pressure at 350°C when ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is used as a catalyst. This synthetic method is not found in literatures. It is, therefore, of particular interest to analyze mechanism of the reaction.

Major results of this study have been already published on Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1961 (1971), *ibid*, 47, 950 (1974), *ibid*, 47, 1535 (1974), Shokubai, 17, 7p (1975) and J. Phys. Chem., 83, 3020 (1979). Here, we wish to summarize the results of study on the mechanism of the selective alkylation of phenol, including unpublished data. The outline of the contents is presented as follows;

### **Chapter I**

IR technique is useful for investigation of surface species on solid catalysts. Methanol, phenol, and o-cresol were, therefore, adsorbed on the catalyst and their surface species were determined by IR spectrometer at given temperature. Methanol showed no surface species on the catalyst at any temperature. Phenol gave phenoxide anion and proton on the surface by dissociative adsorption. In a case of o-cresol, alumina was used as catalyst. o-cresol on alumina did not show phenoxide species on the surface, but C-H stretching vibration of methyl group, O-H stretching vibration of hydroxyl group and C-H in-plane vibration of aromatic ring varied with a rise of adsorption temperature. Based on those data, adsorptive states on our catalyst were discussed.

### **Chapter II**

It is important to investigate properties of active sites of our catalyst. In an ordinary way, acidity and basicity of solid catalysts are determined by Benesi method. However, as our catalyst is colored in brown, Hammett indicators are not allowed to use. Hence, we developed how to measure acidity and basicity of such colored catalyst. Phenol which is one of reactants was used for measurement of basicity and pyridine was used for acidity. Those measurements lead us to conclusion that the catalyst has both acidity and basicity, a phenoxide anion adsorbs on an acidic site and a proton sits on a basic site after the dissociation, and finally available active sites for the selective alkylation are pairs of acidic and basic sites.



### Chapter III

H-D exchange technique was employed for determination of interaction between the surface and the adsorbed molecules on the surface. Objective of this experiment is to obtain some useful information on adsorptive structure of the surface species. Namely, if molecules interact with deuterated surface such as O-D group on the surface, H-D exchange reaction will possibly occur by the interaction between adsorbed phenols and deuterated surface.

Products of H-D exchange reaction were analyzed by mass spectrometer. In a case of alumina, all protons of aromatic ring of phenol interacted with the surface. In other words, it would be considered that phenol molecules on alumina coplanarly adsorb on the surface. On the contrary, phenol molecules on our catalyst showed 97 in m/e by mass spectrometric measurement. This allows to say that only three protons of phenol were exchanged and another three protons were unchanged. It could be speculated as a result that adsorptive structure of phenol on our catalyst is clearly different from it on alumina.

### Chapter IV

Natural abundance carbon-13 NMR is a technique that has been rapidly developed. One of the most important features of carbon-13 NMR is the great separation of resonance spectra which are due to the spectral features of different molecules. Therefore, it is not unusual in carbon-13 NMR to be able to identify individual resonances for carbons at each aromatic ring position. On the other hand, it is also important for catalysis to directly investigate the interaction between the surface of the catalysts and the species chemisorbed on the surface.

In this report, the H-D exchange reaction between phenol and deuterium gas or deuterium oxide over six kinds of catalysts has been studied by the carbon-13 NMR technique. On the basis of these results, one could elucidate the mechanism of the exchange reaction as well as the surface properties in the working state of the reaction.

The six metallic oxides selected for this study were acid catalysts ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), base catalyst ( $\text{MgO}$ ), and reducible catalysts ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and  $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ ). Three types of deuteration of the carbon nuclei of phenol have been found: deuteration of the carbon nuclei at each position of phenol, at both ortho and para position, and at ortho position only. Furthermore, it has been found that colored  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  shows an acidic nature as well as  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  shows basic nature as is well known, and  $\text{ZnO}$  shows a bifunctional nature (both acid and base). On the basis of these data, we have concluded that the deuteration of carbon nuclei is strongly influenced by the surface properties of the catalysts and the adsorptive structure of adsorbates.

---

北海道工業開発試験所報告  
第 25 号

昭和56年 9月10日 印刷  
昭和56年 9月10日 発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所  
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号  
電話 011 (851) 0 1 5 1  
印刷所 富士プリント株式会社  
札幌市中央区南16条西9丁目  
電話 011 (531) 4 7 1 1

---

**REPORTS OF  
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT  
LABORATORY, HOKKAIDO**

No. 25 September 1981

---

*STUDY ON MECHANISM OF SELECTIVE ALKYLATION  
OF PHENOL OVER METALLIC OXIDES*

**Contents**

Preface

- Chapter 1. Adsorption States of Surface Species on Catalysts  
by I. R. Spectrometry ..... (1)
- Chapter 2. Acidic and Basic Properties of Catalyst Surface  
by Gas Chromatography ..... (6)
- Chapter 3. Deuterium Distributions of Deuterated Phenol  
by Mass Spectrometry ..... (9)
- Chapter 4. Deuterium Distributions of Deuterated Phenol  
by Carbon-13 NMR Spectrometry ..... (13)

Postface

---

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido  
2-Jo 17 Chome, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo, Japan