

第 1 報

安井 博・安藤雅夫

1 緒言

一般に Friedel-Crafts 反応とよばれる芳香族炭化水素のアルキル化反応において、触媒として用いられるルイス酸、たとえば三フッ化ウ素、塩化アルミニウムなどは、反応系内にエーテル、アルコールなどの有機酸素化合物が共存すると、ルイス酸を単独で使用的場合にくべて、かなり触媒活性が異なることが知られている。¹⁾ とくに飽和炭化水素をアルケンまたはハロゲン化アルキルを用い、単独の塩化アルミニウムを触媒としてアルキル化すると、アルキル化反応以外に、副反応として重合、異性化などの反応が多く副生するのに対し、この反応系にエーテル、アルコール等を共存させると大巾に上記の副反応が減少することが知られている。²⁾

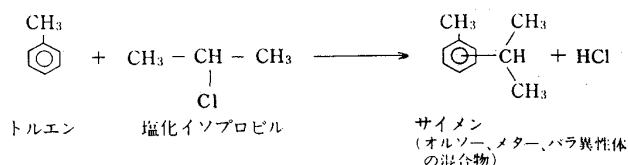
なお同反応でニトロメタンのルイス酸との共存も同様の効果をもつことが知られている。²⁾

そのほか、筆者の一人は、このニトロメタンやその同族体であるニトロアルカンを塩化アルミニウムと共存させて、トルエンをアルキル化する場合、生成するアルキルトルエン（ジアルキルベンゼン）のメタ異性体への異性化が抑制されて、オルト、パラ異性体が優勢に得られることを見出している³⁾。またメチルメルカプタン、メチルスルフィド、ジメチルスルフォンなどの有機イオウ化合物を加えた塩化アルミニウムによるトルエンのアルキル化においても、まったく同様の効果をもつことを見出している⁴⁾。

このような効果をもたらす共存物質は、いずれも分子内に非共有電子対をもつ原子をふくむ化合物であるためルイス塩基として作用し、この原子とルイス酸とが配位結合して配位化合物を形成し、これが触媒として作用するため触媒活性がかわるものと考えることができる。

本報告では、塩化アルミニウムにアルコール

エーテル、ケトンなどの有機酸素化合物を共存させた触媒を用い、下記に示すトルエンのアルキル化反応を行ない、生成するサイメンの収率をしらべることによって、塩化アルミニウムとそれぞれ添加された有機酸素化合物の配位の程度をしらべ若干の知見を得たので報告する。



2 実験

2・1 試薬

塩化アルミニウム： 米山薬品工業(株)製一級品、淡黄色結晶をそのまま使用した。

トルエン： 米山薬品工業(株)製特級品を蒸留し（沸点110℃）、金属ナトリウムで乾燥後、使用した。

塩化イソプロピル： アルドリッチ化学社製
(純度99%)をそのまま使用した。

シクロヘキサン： 米山薬品工業(株)製を濃硫酸で洗浄し、蒸留(沸点80℃)後、金属ナトリウムで乾燥して使用した。

メタノール： 米山薬品工業(株)製一級品を
蒸留（沸点65℃）して使用した。

エチルエーテル： 昭和エーテル(株)製一級品に金属ナトリウムを加えて乾燥したのち使用した。

ジフェニルエーテル： 米山薬品工業(株)製
一級品、白色結晶（融点27℃）をそのまま使用した。

メチルエチルケトン： 米山薬品工業(株)製
一級品（純度98%）をそのまま、使用した。

2・2 実験操作

トルエン9.2g (0.1モル)、塩化アルミニウム

0.534 g (0.004モル)、有機酸素化合物(0.004モルまたは 0.012モル) およびシクロヘキサン 60 mlを反応容器に入れ80°Cに加熱して、かきまぜ、ついで塩化イソプロピル1.57 g (0.02モル)をシクロヘキサン20mlに溶かしたものを滴下し、滴下後1時間または2時間、加熱かきまぜを続けた。反応終了後、反応液を室温に冷却し、アルカリ水溶液、ついで水で洗浄し、塩化カルシウムを用いて乾燥した。反応生成油はガスクロマトグラフィーにより分析した。

ガスクロマトグラフィーの分析条件は次の通りである。

カラム： アピエゾン L (25%) 75cm ↗

↗ キャリヤーガス： ヘリウム、キャリヤーガス流速30ml/min.

カラム温度： 180°C

検出器： 熱伝導度検出器

3 結果および考察

塩化アルミニウム触媒を単独で用いた場合および有機酸素化合物として、それぞれアルコールとして、メタノール、エーテルとして、エチルエーテル、ジフェニルエーテル、およびケトンとして、メチルエチルケトンを追加した触媒を用いた場合のトルエンのイソプロピル化実験結果は表1のとおりである。

表1 トルエンのイソプロピル化実験結果

実験 番号	添 加 物 (名 称)	AlCl ₃ / 添加物 モ ル 比	反応時間 hr	反 応 率 %	生 成 物 %	
					サイメン	高沸点物※
1	ナ シ	—	1	100	99	1
2	ナ シ	—	2	100	96	4
3	CH ₃ OH (メタノール)	1/1	2	81	91	9
4	CH ₃ OH (メタノール)	1/3	2	3	100	0
5	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ (エチルエーテル)	1/3	2	0	—	—
6	C ₆ H ₅ OC ₆ H ₅ (ジフェニルエーテル)	1/3	2	57	92	8
7	CH ₃ COC ₂ H ₅ (メチルエチルケトン)	1/3	2	0	—	—

※主としてジイソプロピルトルエン

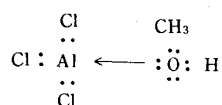
実験番号1、2は塩化アルミニウムのみを触媒として用いた場合である。反応時間1時間、2時間のいずれの場合も反応率は100%であるが、2時間の場合は生成物中の高沸点化合物がや、増加している。このことは、2時間反応の場合は生成したサイメンがさらにイソプロピル化してジイソプロピルトルエンを生成したことを示している。実験番号3、4はメタノールを追加した場合の結果である。メタノールと塩化アルミニウムの1:1モル比の混合物を触媒とした場合(実験番号3)は、塩化アルミニウム単独触媒使用の場合に比して反応率が低く、しかもサイメンの選択率が低い。またメタノールを塩化アルミニウムの3倍モル添加した場合(実

験番号4)は、反応率が大巾に低下している。

実験番号5、7に示すエチルエーテル、メチルエチルケトン塩化アルミニウムの3倍モル添加した場合は、いずれもアルキル化能が消失しサイメンの生成が認められない。一方実験番号6のジフェニルエーテルを追加した場合は、エチルエーテルの場合と異なり、アルキル化能をもち、反応率は低いがサイメンの生成が認められる。

これらの実験結果は、添加した有機酸素化合物が、いずれもルイス塩基としてルイス酸である塩化アルミニウムと配位化合物を形成していることを示している。したがって、それぞれの有機酸素化合物と塩化アルミニウムとの配位結

合の強さのちがいによって、それぞれ異なったアルキル化活性を示すことが推定できる。たとえばメタノール-塩化アルミニウム配位化合物は次のように示すことができる。



塩化アルミニウムとの配位結合の強さのちがいは、各有機酸素化合物における酸素原子の電子密度のちがいによるものであり、電子密度の高いほど配位結合が強くなる。

すなわち電子供与基であるエチル基を2個もっているエチルエーテルは、メチル基1個をもつメタノールよりも酸素原子の電子密度が高くしたがって塩化アルミニウムとの配位結合が強くアルキル化活性が低下している。これに対してジフェニルエーテルの場合は、フェニル基の極性効果のため酸素原子の電子密度は逆に低下し、塩化アルミニウムとの配位結合が弱く、アルキル化活性への影響が少ないと考えることができる。なおメチルエチルケトンの場合には $>\text{C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$ で示されるカルボニル基をもつため酸素原子の電子密度が高く、アルキル化活性が大巾に低下するものと推定される。

以上の実験結果から、本実験に使用した有機酸素化合物の酸素原子の電子密度の高さ（塩基度）は次の順位で示される。

メチルエチルケトン ≧ エチルエーテル > メチルアルコール > ジフェニルエーテル

なお本実験では有機酸素化合物の添加量を塩化アルミニウムに対して1モル比以上、主として使用したため、その影響が顕著であり、生成したサイメンのオルト、パラ、メタ異性体の配分に対する影響など検討することはできなかった。これらの検討については、今後ひきつづき行なう必要があるが、同時に本実験に使用した以外の有機酸素化合物およびその他のルイス塩基添加の影響についても、今後の課題として考えていきたい。

本実験を遂行するにあたり、とくにガスクロマトグラフィー分析に関して種々の御援助を頂いた岐阜大学五島文韶教授に深く感謝するのと

同時に、本研究に多大な御支援を頂いた本学理事長神谷一三氏ならびに神谷みゑ子学長に深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) G. Olah, "Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. II, Part I" (1964) P. 1, Interscience Pub. Inc., New York
- 2) "石油炭化水素化学" 7, P.197 (1967) 共立出版
- 3) 鈴村, 安井, 有岡, 日特公 昭40-2860
同上, アロマティックス 20, 14 (1968)
- 4) 安井, 有岡, 越智, 日特公 昭41-14094
同上, 工化誌 70, 1518 (1967)