

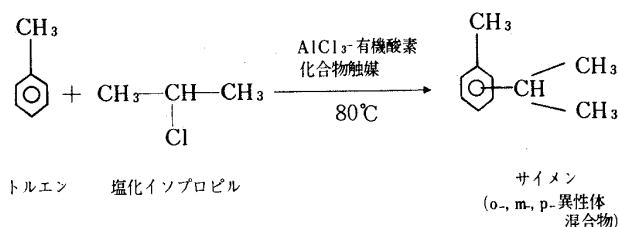
# 塩化アルミニウム—有機酸素化合物触媒による トルエンのアルキル化 第3報

安井 博 安藤雅夫

(一般教育・自然科学)

## 1. 緒言

さきの第1報<sup>1)</sup>第2報<sup>2)</sup>において、筆者らは塩化アルミニウムと各種の有機酸素化合物の配位化合物触媒を用いて、次式に示すトルエンのイソプロピル化反応を行ない、生成するサイメンの収率によって、それぞれの触媒の活性を検討した。



実験結果から、これらの触媒は塩化アルミニウムと有機酸素化合物との配位結合の強さによって、活性の異なることが認められた。すなわち塩化アルミニウム—有機酸素化合物触媒は、添加した有機酸素化合物分子中にふくまれる酸素原子の電子密度によって異なり、電子密度の高い酸素原子をもつ有機酸素化合物ほど、アルキル化活性を低下させることが明らかにされた。

したがって、このアルキル化反応による生成サイメンの収率から各種有機酸素化合物分子中にふくまれる酸素原子の電子密度の高さを推定することができ、その電子密度の高さの順位は次のとおりであることを明らかにした。

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

塩化アルミニウムに有機酸素化合物を添加した触媒のアルキル化活性が、塩化アルミニウム単独触媒のアルキル化活性と異なることは、従来からよく知られている<sup>3)</sup>。とくにアルカンの

アルキル化<sup>4)</sup>や多環芳香族炭化水素のアルキル化<sup>5)</sup>の際、有機酸素化合物を添加した触媒を用いると異性化、重合などの副反応が抑制され目的のアルキル化生成物が好収率で得られることは、すでに報告されている。さらに有機酸素化合物の分子内酸素原子が非共有電子対をもっているのと同様に、それぞれの分子内に非共有電子対をもつ窒素原子または硫黄原子をふくむニトロメタン、ニトロベンゼンなどの有機窒素化合物やメルカプタン、スルフィドなどの有機硫黄化合物を塩化アルミニウムに添加した触媒を用いてトルエンのアルキル化を行なった場合、アルキル化生成物のメタ-体への異性化が抑制されて、オルト-、パラ-体が優勢に生成することが明らかにされている。<sup>6)7)</sup>

本研究では、塩化アルミニウムに添加する有機酸素化合物として、水酸基をもつ各種のアルコール類をえらび、前報と同じトルエンのイソプロピル化反応を行ない、生成するサイメンの収率から、これらの触媒の活性について検討し、それぞれ添加した各種アルコールの塩化アルミニウムに対する配位結合の強さをしらべた。

## 2. 実験

### 2・1 試薬

塩化アルミニウム、トルエン、塩化イソプロピル、シクロヘキサンは、いずれも前報<sup>2)</sup>で報告したのと同様の処理を行なった後、使用した。

その他、本研究で使用した試薬は次のとおりである。

n-プロピルアルコール：キシダ化学(株)製一級品(沸点  $97^{\circ}\text{C}$ )をそのまま使用した。

iso-プロピルアルコール：米山薬品工業(株)製一級品(沸点  $83^{\circ}\text{C}$ )をそのまま使用した。

n-ブチルアルコール：小宗化学薬品(株)製一級品（沸点 118°C）をそのまま使用した。

sec-ブチルアルコール：米山薬品工業(株)製一級品（沸点 100°C）をそのまま使用した。

tert-ブチルアルコール：同社製一級品（沸点 83°C）をそのまま使用した。

エチレングリコール：同社製一級品（沸点 198°C）をそのまま使用した。

グリセリン：日興製薬(株)製一級品（沸点 290°C）をそのまま使用した。

## 2・2 実験操作

トルエン 0.1 モルと塩化アルミニウム 0.04 モル、有機酸素化合物 0.04 モルおよびシクロヘキサン 60ml を反応容器に入れ、80°C に加熱してかきまぜ、ついでシクロヘキサン 20ml に溶かした塩化イソプロピル 0.02 モルを滴下して、2 時間加熱かきまぜを行なった。反応終了後、反応液を室温に冷却し、アルカリ水溶液および水で洗浄し、塩化カルシウムで乾燥した後、次に示す条件を用いて、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による分析条件は、次のとおりである。

カラム：アピエゾン L (25%) 75cm

キャリアーガス：He, ガス流速 30ml/min.

カラム温度：180°C

## 3. 実験結果および考察

本研究では、塩化アルミニウムと各種アルコールの 1:1 モル比の混合物を触媒として、トルエンのイソプロピル化反応を行なった。

添加した各種アルコールとしては、アルキル基の炭素数の異なるアルコール、アルキル基の炭素配列の異なるアルコール異性体および、水酸基数の異なる多価アルコールを用いた。

なお従来、アルコールは、芳香族炭化水素のアルキル化反応において、しばしばハロゲン化アルキルやオレフィンと同様に、アルキル化剤として使用されている。しかしアルコールによるアルキル化反応は、主として高温の気相反応で進行し、温和な条件で行なわれる液相反応の場合には、アルキル化生成物の収率がきわめて

低いことが報告されている<sup>8)</sup>。本研究においても、最も炭素陽イオンを生成し易い tert-ブチルアルコールをアルキル化剤として、本研究のアルキル化条件で反応を行なったが、tert-ブチルトルエンの生成は認められなかった。したがって、本研究においては、いずれの場合も添加したアルコールがアルキル化剤としては反応していないと考えられることができる。

本研究で得られた結果を表-1 に示す。

表1.  $\text{AlCl}_3$ -アルコール(1:1モル比)触媒によるトルエンのイソプロピル化

添加アルコール		サイメン 収率 %
名 称	構 造 式	
メチルアルコール	$\text{CH}_3\text{—OH}$	74.0
n-プロピル アルコール	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—OH}$	51.8
iso-プロピル アルコール	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH—OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	57.5
n-ブチル アルコール	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—OH}$	21.4
sec-ブチル アルコール	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH—OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	27.7
tert-ブチル アルコール	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{—C—OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	46.4
エチレン グリコール	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{array}$	53.6
グリセリン	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—OH} \\   \\ \text{CH—OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{array}$	43.0

表-1 の結果から、次の事項が明らかにされた。

(1) 側鎖をもたない n-アルキルアルコールを塩化アルミニウムと、1:1 モル比で添加した触媒を用いた場合、アルキル化生成物の収率は、添加した n-アルキルアルコールのアルキル基の炭素鎖が長くなるにつれて、図-1 に示すように、ほぼ直線的に低下することが認められた。

このことは、アルキル基の C が H より電気

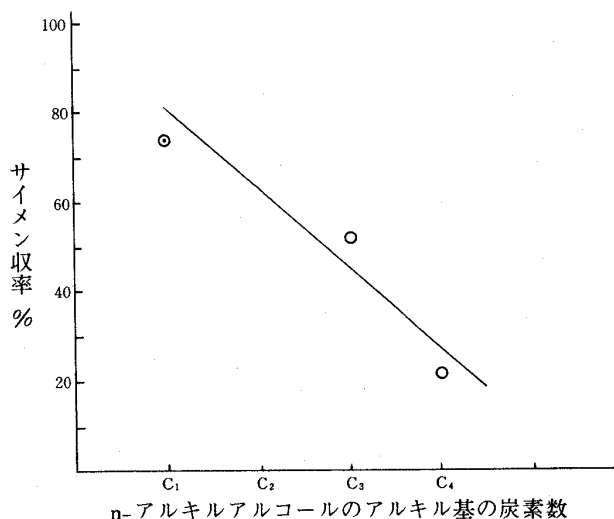


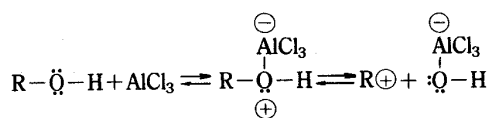
図1. 添加n-アルキルアルコールのアルキル基の炭素数とサイメンの収率

陰性度が強く  $\delta^-$  性すなわち電子供与性をもつと考えられることから長鎖アルキル基ほど端にある -OH 基の酸素原子の電子密度を高くし、このため塩化アルミニウムと強く配位するものと考えることができる。また、ルイス塩基として作用しているこれらのアルコールのアルキル基のイオン化ポテンシャルが、メチル基 > n-プロピル基 > n-ブチル基の順になっていること<sup>9)</sup>から、塩基性は n-ブチルアルコールが最も大きく、したがってルイス酸である塩化アルミニウムに配位する強さの順位は、n-ブチル > n-プロピル > メチルの順位になり、塩化アルミニウム触媒活性をこの順位にしたがって低下させると考えることができる。

(2) 炭素数3のプロピルアルコールおよび炭素数4のブチルアルコールのそれぞれの異性体を、塩化アルミニウムに、それぞれ1:1モル比で添加した触媒を使用した場合、n-アルキルアルコールよりも側鎖をもつ iso-、および sec-, tert- アルキルアルコールを添加したときの方が生成したサイメンの収率が高く図-2に示す結果を示した。

一般に、アルコール (R-OH, R: アルキル基) と塩化アルミニウム  $\text{AlCl}_3$  との付加 (配位) は、次式のように行なわれることが知られている。

したがってアルキル基 R- が炭素陽イオンを生成し易いほど  $\text{AlCl}_3$  の触媒活性を低下させる



ことが推定される。また炭素陽イオン生成の容易さ、すなわち電子供与性の強さは、次の順位であることが知られている<sup>10)</sup>。3級 (tert-) > 2級 (sec-) > 1級 (pri-)

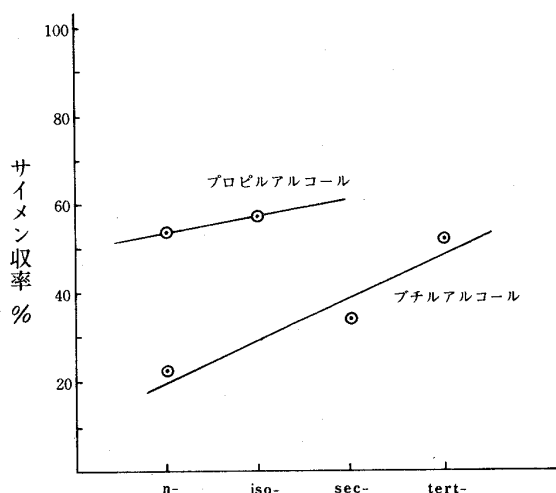
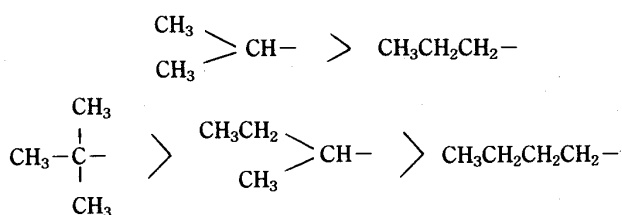


図2.  $\text{AlCl}_3$ -プロピルアルコール異性体触媒,  $\text{AlCl}_3$ -ブチルアルコール異性体触媒使用時におけるサイメンの収率

この順位は、本実験における各混合触媒のアルキル化活性順位と逆の傾向を示している。この理由はそれぞれのアルコールのアルキル基の大きさによるものと推定される。すなわち、アルキル基の中で最も大きい tert-ブチル基をもつ tert-ブチルアルコール分子中の酸素原子は、まわりを大きい tert-ブチル基で囲まれているため、 $\text{AlCl}_3$  分子中の Al に近づくことが困難であり、配位結合が生成しにくく、したがって、 $\text{AlCl}_3$  触媒への影響が比較的小さいことになる<sup>11)</sup>。したがって、これらの触媒のアルキル化活性の順位は、アルキル基の大きさの順位にしたがって小さくなることが推定される。アルキル基の大きさの順位は次のとおりである。



(3) 2 価アルコールのエチレングリコール、3 価アルコールのグリセリンを、それぞれ  $\text{AlCl}_3$  に対して等モル添加して、トルエンのイソプロピル化を行なったところ、図-3 に示すように、アルコール分子中の -OH 基数が多いほど生成サイメンの収率が低いことが認められた。

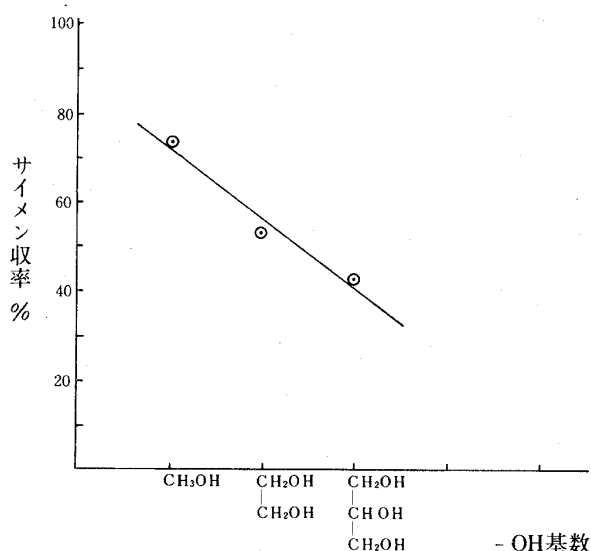


図3.  $\text{AlCl}_3$ -多価アルコール触媒使用時におけるサイメンの収率

このことは、前報<sup>2)</sup>で記したように 1 価アルコールであるメチルアルコールを  $\text{AlCl}_3$  1 モルに対して 3 モル添加した場合、1 : 1 モル比添

加した場合に比して、サイメン収率が低いことと同じ傾向を示している。

本研究を行なうにあたり、ガスクロマトグラフィー分析について、とくに御懇篤な御指導と御援助を頂いた岐阜大学、五島文韶教授に深く感謝すると同時に、本研究に、多大の御支援を頂いた本学、神谷一三理事長ならびに神谷みゑ子学長に深甚な謝意を表する。

## 文 献

- 1) 安井, 安藤, 東海女子短期大学紀要 **8, 9** (1982)
- 2) 安井, 安藤, *ibid.*, **10, 13** (1984)
- 3) Olah, G., "Friedel-Crafts and Related Reactions, vol. II, part I", p. 1 (1964) Interscience Pub. Inc.
- 4) Schmerling L., "石油炭化水素化学" **7**, 197 (1967) 共立出版
- 5) Friedman, H. H., J. Org. Chem., **34**, 3211 (1969)
- 6) 鈴村, 安井, 有岡, アロマティックス **20**, 14 (1968); 日特公 昭 40-2860
- 7) 安井, 有岡, 越智, 工化 **70**, 1518 (1967); 日特公 昭 41-14094
- 8) 井上, 榎本, 石油誌 **15**, 372 (1972)
- 9) 岡本, "理論有機化学" 化学増刊 14 号, p. 125 (1964) 化学同人
- 10) E. R. アレキサンダー, 後藤他訳 "イオン有機反応要説", p. 38 (1957) 南江堂
- 11) 井本, "有機電子論 I" p. 138 (1977) 共立出版