

ルイス酸触媒による芳香族化合物の反応

IV. 分解アルキル化

安井 博

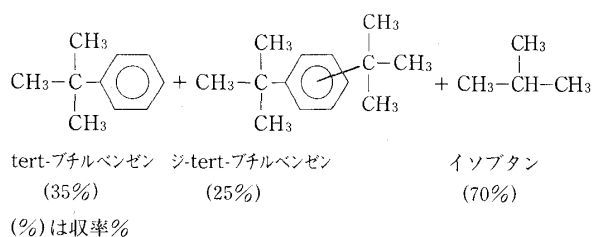
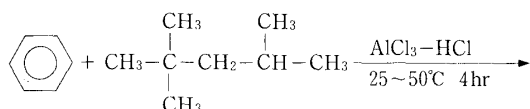
I. はじめに

一般に通常の温和な条件におけるアルカンをアルキル化剤とするアルキル化反応は、高活性のルイス酸触媒を用いた場合でさえ、特殊な例を除いてほとんど進行しないことが知られている。筆者は、さきの報告¹⁾において、アルカンをそのままの形でアルキル化剤とする特殊な芳香族化合物のアルキル化反応について、いくつかの実例を示して述べた。

一方、アルカンをアルキル化剤とする場合には、このアルカンがアルキル化の際の反応条件によって分解し、C—C切断を行なって、アルケンを生成し、このアルケンがアルキル化剤となり、次式に示すような芳香族化合物のアルキル化、すなわち分解アルキル化反応を行なうことが明らかにされている。

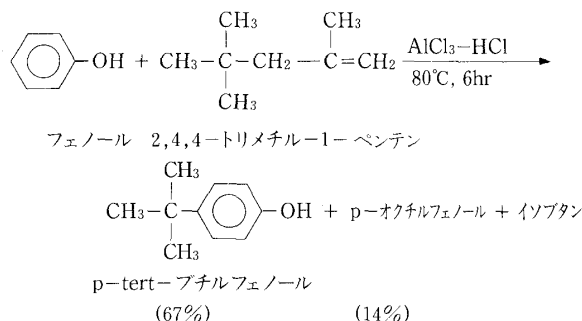


例えば、アルキル化剤として、2, 2, 4-トリメチルペンタンを用いた場合は、触媒として、塩化水素を助触媒とした塩化アルミニウム触媒 (AlCl₃-HCl 触媒) を用いると、温和な条件 (室温) でも、次に示すように tert-ブチルベンゼンとイソブタンを生成することが報告されている。²⁾



なお、この反応を、リン酸 H₃PO₄ 触媒を用いて行なった場合は、反応条件をきびしく 450°C、6 時間とした時、同様の結果を得たことが同時に報告されている。²⁾

その他、アルキル化剤として長鎖のアルケンを使用するときは、当然そのままの長鎖アルケンがアルキル化剤となるが、一方反応条件によっては、次式のように長鎖アルケンが C—C 切断して分解アルキル化する反応も認められている。³⁾



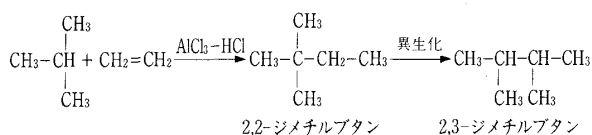
なお、このような分解アルキル化反応は、前記の芳香族化合物の場合だけに限られているのではなく、アルカンとくにイソアルカンに、アルケンを加えてルイス酸などによる酸処理を行

なった場合にも、通常のイソアルカンに対するアルキル化以外に、分解アルキル化反応も、同時に進行することが明らかにされている。

以下、これらの反応について述べる。

II. アルカンの分解アルキル化

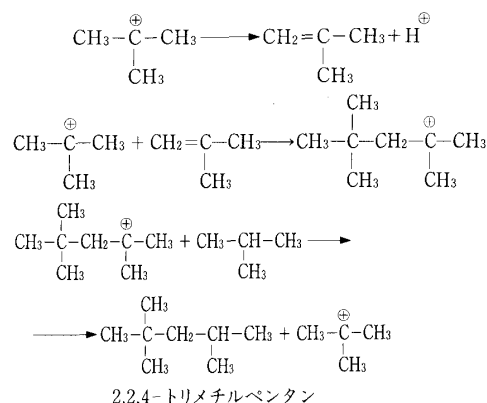
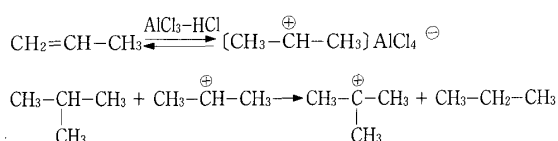
ルイス酸触媒が存在するときアルカンのうち、とくに側鎖をもったイソアルカンとアルケンの間に縮合がおこること、すなわちイソアルカンにアルケンによるアルキル化がおこることは、Ipatieffら⁴⁾によって見出されている。たとえば、塩化水素を促進剤とする塩化アルミニウムを用いて、イソブタンをエチレンによって、アルキル化すると、次式に示すように、2, 3-ジメチルブタンを生成することが報告されている。



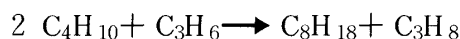
このイソアルカンとアルケンのアルキル化反応の際には、この主反応以外に必ず次式に示すような、自己アルキル化すなわち自己縮合反応と、一度アルキル化によって生成した長鎖のアルカンが、分解してアルキル化剤となる分解アルキル化反応が同時に副反応としておこることが明らかにされている。これらの反応の機構は、それぞれ次式に示すように推定される。

自己アルキル化の場合⁵⁾

例えば、イソブタンをプロピレンによって、 AlCl_3-HCl 触媒を用いてアルキル化反応を行なったときのイソブタンの自己アルキル化反応は、次の機構によるものと考えられる。



以上の反応は結局

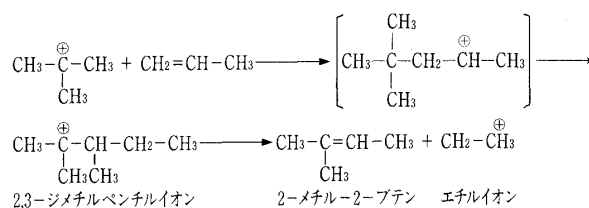


と記すことができる。

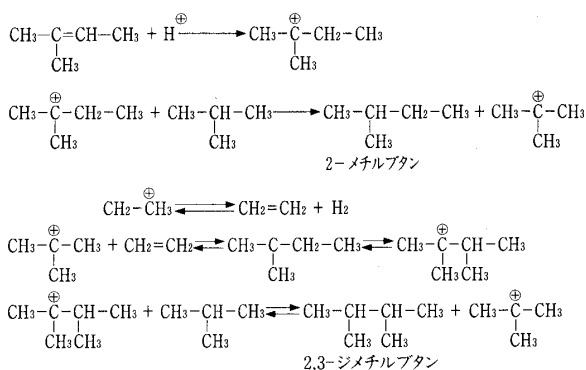
分解アルキル化の場合⁶⁾

上記、自己アルキル化と同様にイソブタンとプロピレンを AlCl_3-HCl 触媒を用いてアルキル化反応を行う際、副反応として分解アルキル化が次の反応機構によっておこることが推定されている。

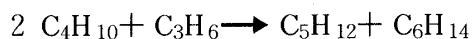
すなわちイソブタンのプロピレンによるアルキル化において生成する中間体の2, 3-ジメチルペンチルイオンは β 分裂をうけて2-メチル-2-ブテンとエチルイオンを生成する。



さらに、2-メチル-2-ブテンは、触媒からのプロトンが付加し、次にイソブタンからハイドライドイオンをとって、2-メチルブタンに転化する。一方、エチルイオンはプロトンを失なってエチレンになり、このエチレンがイソブタンに付加して、2, 3-ジメチルブタンに転化する



以上の反応をまとめると次のようになる。



このように、低級のアルカンとアルケンは、酸触媒処理を行なうことにより、複雑な縮合反応を行い、分子量の大きい側鎖をもったイソアルカンを生成する。この反応を利用して、石油精製ガスから高オクタン価の自動車用燃料であるガソリンの製造が現在行なわれている。

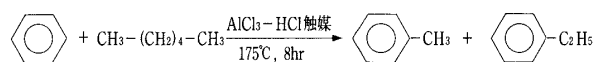
Ⅲ. 芳香族化合物の分解アルキル化

前述のように2, 2, 4-トリメチルペンタンをアルキル化剤として、 AlCl_3 -HCl触媒を用いてベンゼンのアルキル化を行なった場合、常温で容易にtert-ブチルベンゼンとイソブタンが好収率で得られることが明らかにされている。

また、Ipatieff⁷⁾は、おもにルイス酸である、 AlCl_3 -HCl触媒を用い、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ のアルカンをアルキル化剤としてベンゼンのアルキル化を行なう場合は、通常のアルキル化反応よりも、苛酷な条件で反応を行なう必要があり、そのときのアルキル化生成油中にはエチルベンゼンが優勢に含まれていることを見出している。

なお同時にこの反応においてアルキル化剤として使用したアルカンは、直鎖状でも側鎖をもつイソアルカンでも、ほとんどそのアルキル化生成油の組成および各収率に相違は認められなかったことが報告されている。

反応例は次の通りである。



アルキル化剤…n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、イソヘキサン

何れを使用しても生成物、および収率にほとんど変化はない。

このことから炭素数5以上のアルカンを含む石油留分(ナフサ)に過剰のベンゼンを加え、 AlCl_3 、 BF_3 などのルイス酸触媒を用いて100~300℃の高温で10~20分間以上処理することにより、エチルベンゼンを優勢に含む生成物が得られること、したがってこの反応を利用すれば、ナフサから一段で容易にエチルベンゼンを製造することが可能であることが推定される。このため、この方法を利用してエチルベンゼンを製造する多くの研究が行われ、多数の特許⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾が発表されている。

筆者らも、この分解アルキル化反応について検討を行ない、若干の知見を得たので、以下その概略について記す。

筆者らは当初、反応器としてSUS27製の電磁上下攪拌式オートクレーブを用い、 AlCl_3 単独触媒によりベンゼンと2-メチルペンタンとの反応を行なった。その結果、生成油中に約4%のエチルベンゼンの生成が認められた。

次に、 AlCl_3 触媒に助触媒としてハロゲン化アルキル(ハロゲンとしてはBr, Clを使用)を添加した触媒を用いたとき、反応温度125℃、反応時間、1時間で生成油中のエチルベンゼンの収率が、かなり増加することが見出された。¹¹⁾

なお、筆者らの検討結果によれば、アルキル化剤として、n-アルカン、イソアルカン、シクロアルカンを、それぞれ用いて分解アルキル化を行なったところ、表-1に示すように、アルキル化剤としては、さきのIpatieffらの報告⁷⁾と異なり、イソアルカンを使用するのが最も効果的であることが認められた。

表-1, 各種アルカンによる分解アルキル化

反応条件: ベンゼン 15.6g (0.2mol), アルキル化剤 0.1mol 触媒, AlCl₃ 4.0g (0.03mol), 助触媒, 塩化イソプロピル 2.36g (0.03mol) 反応温度 125°C, 反応時間 60分。

アルキル化剤	生成油 g	生成油組成 wt% *1					
		低沸点油	ベンゼン	トルエン	エチルベンゼン	クメン	高沸*2点油
メチルシクロペンタン	21.0	29.3	62.6	0.1	0.4	2.9	4.7
n-ヘキサン	22.5	37.5	52.9	1.1	7.3	0.2	0.9
3-メチルペンタン	20.0	34.1	47.3	1.2	15.0	0.5	2.0

* 1…反応終了後, オートクレーブ中より反応生成油をとり出し, これに水を加えて生成油に混合している触媒を分解し上層の生成油を乾燥したのち, ガスクロを用いて定量したものである。

* 2…高沸点油は, クメンを除く C₃アルキルベンゼン, ジェチルベンゼン, その他ナフタリン, ジフェニルおよびこれらの誘導体を含む混合油である。

次いで, 回転攪拌式耐圧ガラス製反応装置を用いて, さきの実験と同条件で同様の実験を行なったところ, アルキル化剤として, 3-メチルペンタンを用いたときのアルキル化生成油中のエチルベンゼンの組成は, 25wt%であり, さきの SUS27製の反応器を用いた場合に比べて, 大巾な収率の向上が認められた。

この原因は, 恐らく分解アルキル化反応が, 不均一反応であるため攪拌効果が, 顕著に影響しているものと考えられた。ひきつづき, 3-メチルペンタンによるベンゼンの分解アルキル化反応を, 助触媒として HCl を用いた AlCl₃-HCl 触媒を用いて, この耐圧ガラス製反応装置で行なったところ, 生成油中のエチルベンゼンの収率 wt% は 15wt% であり, さきの SUS27製, のオートクレーブを使用したときの, AlCl₃-塩化イソプロピル触媒使用時の収率 (表-1 参照) とほぼ同じであることが認められた。このことにより, 回転攪拌式耐圧ガラス製反応装置が, 本反応に極めて有利であることが確かめられた。

さらに AlCl₃-HCl 触媒を使用した場合は, この反応系に少量の C₃以上のアルケンまたは,

C₃以上の側鎖アルキル基をもつアルキルベンゼンを添加した場合, 助触媒としてハロゲン化アルキルを用いた場合と同様に生成油中のエチルベンゼンの収率が, 増加することを認めた。¹²⁾ 反応例を表-2 に示す。

表一 2, 添加剤として n-ヘキセン, キュメン, tert-ブチルベンゼン, イソオクタン, を用いた場合の AlCl₃-HCl 触媒による分解アルキル化

反応条件: n-ヘキセン, イソオクタン (2,2,4-トリメチルペンタン) を添加した場合。

ベンゼン 20.8g (0.27mol), 3-メチルペンタン 11.46g (0.133mol)

AlCl₃ 5.36g (0.04mol), HCl は AlCl₃ と等 mol キュメン, tert-ブチルベンゼンを添加した場合。ベンゼン 17.7g (0.23mol) 3-メチルペンタン 11.46g (0.133mol) AlCl₃ 5.36g (0.04mol), HCl は AlCl₃ と等 mol 反応温度 125℃, 反応時間 30分。

添加剤		生成油 g	生成油組成 wt%				
種類	g		低沸点油	ベンゼン	トルエン	エチルベンゼン	高沸* ¹ 点油
n-ヘキセン	3.46	29.4	22.7	48.4	1.1	19.9	6.9
イソオクタン* ²	5.6	28.0	20.1	49.7	1.0	23.3	5.2
キュメン	4.8	27.6	17.9	55.6	0.6	19.3	5.8
tert-ブチルベンゼン	5.36	28.1	19.4	53.8	0.7	18.8	7.0

*1...クメンを含む C₃アルキルベンゼンおよびそれ以上のアルキルベンゼン。

さらにナフタリン, ジフェニルおよびこれらの誘導体の混合物である。

*2...酸触媒で最も分解しやすいアルカンとしてイソオクタンを添加した。

さらに, この分解アルキル化反応は, アルキル化剤として, 従来の C₃以上のアルカンでなく, C₃以上のアルケンを使用した場合も, その生

成油中にエチルベンゼンを優勢に生成するという同様の結果が認められた。¹³⁾ この反応例は表一 3 に示すとおりである。

表一 3, プロピレン, ブテンをアルキル化剤とした分解アルキル化

反応条件: ベンゼン 20.8g (0.27mol) AlCl₃ 5.4g (0.04mol), HCl は AlCl₃ と等 mol
反応温度 125℃, 反応時間 60分。

アルキル化剤		生成油 g	生成油組成 wt%				
種類	g (mol)		低沸点油	ベンゼン	トルエン	エチルベンゼン	高沸点油
プロピレン	5.0 (0.12)	22.1	1.2	62.6	3.6	16.7	16.5
イソブテン	8.2 (0.14)	21.0	5.0	73.4	6.1	7.3	8.9

以上の検討結果から, ベンゼンの分解アルキル化生成油中には, いずれの場合もエチルベンゼンが優勢に生成していることが認められている。したがって, これらの事実から, 従来のエチルベンゼン製造法, すなわちエチレンをナフサ分解によって製造し, これをアルキル化剤と

してベンゼンをアルキル化する方法よりも, 分解アルキル化による方法の方が, より簡単な操作で容易にエチルベンゼンを製造することができると推定された。したがって, 筆者らは, ナフサ分解時に得られる分解ガソリン (分解ガソリンには, 芳香族, アルカンおよび少量のアル

ケン各成分が含まれる)のうち, 56~83℃, 留分すなわちベンゼン留分を原料とし, この留分を, そのまま, AlCl₃-HCl触媒を用い, さきに検討した条件および反応装置を使用して分解アルキル化反応を行ない, エチルベンゼンの製造を試みた。¹⁴⁾

原料として用いた分解ガソリンの組成を, 表-4に, 分解アルキル化条件および, 生成油組成については, 表-5に示す。

表-4, 分解ガソリン中56~83℃留分の組成

成分	wt%
不飽和成分	7.8
2-メチルペンタン	7.9
3-メチルペンタン	6.1
n-ヘキサ	16.6
メチルシクロペンタン	5.6
シクロヘキサ	4.2
ベンゼン	51.8
計	100.0

表-5, 分解ガソリン56~83℃留分における分解アルキル化。

反応時間: 分解ガソリン56~83℃留分
30.2g
AlCl₃ 5.0g (0.038mol), HClはAlCl₃と等mol
反応温度 125℃, 反応時間 60分。

生成油 g	生成油組成 wt%				
	低沸点油	ベンゼン	トルエン	エチルベンゼン	高沸点油
24.8	27.1	47.8	2.1	15.2	1.5

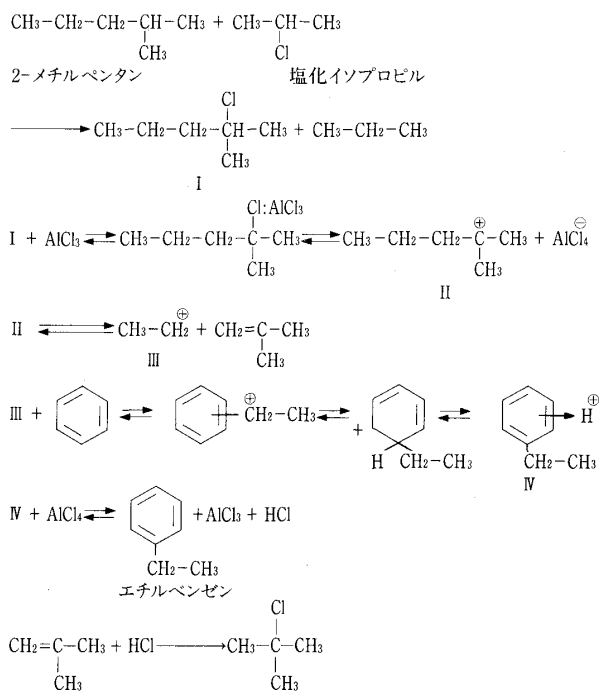
この実験結果から, 分解ガソリンを分留して得られるC₅~C₆のアルカン類, シクロアルカン類, アルケン類およびベンゼンを含むベンゼン留分を原料とし, これにAlCl₃とHClまたはハロゲン化アルキルとからなる触媒を加え,

反応温度100~300℃, 反応時間(接触時間), 回分式の場合は30~60分, 連続式の場合は, 30秒以上の条件で反応を行なうと, 分解アルキル化反応が行なわれ, エチルベンゼンを主成分とする生成油が得られることが認められた。

IV. 芳香族化合物の分解アルキル化の機構

以上の芳香族化合物の分解アルキル化反応においてC₃以上の種々のアルカンをアルキル化剤とした場合, いずれの場合も生成油中に, 最も多くの収率を占めるのはエチルベンゼンであることが認められたので, このエチルベンゼンの生成機構について, 著者らは次の反応経路を推定した。¹⁵⁾

アルキル化剤として, 2-メチルペンタンを使用, 触媒としては, AlCl₃, 助触媒として塩化イソプロピルを使用した場合について述べる。



V. おわりに

一般に芳香族化合物のアルキル化反応において, AlCl₃触媒などのルイス酸触媒を用い, アルケン, ハロゲン化アルキルなどをアルキル化

剤とした場合は、これらのルイス酸触媒の活性が高いため室温などの温和な条件で反応が進行するのが普通である。

しかし、アルキル化剤としてアルカンを用いた分解アルキル化反応を行なう場合は、特定のアルカンを除いて、アルカンそのものが不活性であるため、これをC-C切断または、脱水素してアルケンに変える必要があり、このため高温のきびしい条件が用いられる。このため生成油中には多くの種類のアルキル芳香族化合物が含有される。すなわちこの生成油中には、最も多い成分であるエチルベンゼン以外に、かなりの量の副生高沸点アルキル芳香族化合物が含有される。これらの高沸点アルキル芳香族化合物は、塩基性が強く、¹⁶⁾ 触媒であるルイス酸と配位化合物（錯体）を形成し、アルキル化活性を低下させるため、この触媒を再び分解アルキル化触媒として使用することはほとんど不可能である。たとえば、ポリメチルベンゼンは塩基性が、きわめて強く、¹⁷⁾ 塩化アルミニウムAlCl₃と強く配位結合した錯体をつくり、安定な化合物となるため、アルキル化触媒としての活性はほとんど消失していることが認められている。¹⁸⁾

以上に記した分解アルキル化反応においては、ベンゼンとC₃以上のアルカンを原料とした場合、生成油中にエチルベンゼンが、最も多く含まれるという特長がある。したがって、この分解アルキル化反応を利用して、エチルベンゼンを製造する方法は、副生する高沸点芳香族化合物による触媒活性の低下を防ぐ方法、すなわち反応時に副生する高沸点芳香族化合物を減少させるか、または高沸点化合物とルイス酸触媒との錯体（配位化合物）から、触媒を再生する方法を見出すことができればこの方法はエチルベンゼンの製造法として将来きわめて魅力的な方法になると思われる。

引用文献

- 1) 安井, 東海女子短大紀要**17**,1 (1991)
- 2) Grosse, A.V. et.al., J.Am.Chem.Soc., **57**,2415 (1935)
- 3) Smith, et.al., *ibid.***59**,2353 (1937)
- 4) Ipatieff, V.N., "Catalytic Reac. at High Pressures and Temperatures" P.673 ~ 701, New York, Macmillan.
- 5) Schmerling, L., J.Am.Chem.Soc., **67**,1778 (1945)
- 6) Schneider, A.et al., *ibid.*, **73**,5024 (1951)
Schaad, R.E., "石油炭化水素化学" **7**,190 (1957), 共立出版
- 7) Grosse, A.V., Ipatieff, V.N., J.Org. Chem., **2**,447 (1937)
- 8) 徳久, U.S.,**3**,364,276, Jun.16,1968
- 9) Monsanto Co., 日特公昭44-6255
- 10) Standard Oil Co., U.S.,**2**,430,516, Nov.11,1947
- 11) 鈴村, 安井, 吉田, 日特公昭41-11973
- 12) 鈴村, 安井, 吉田, 有岡, 日特公昭41-11974
- 13) 鈴村, 安井, 吉田, 有岡, 日特公昭43-18690
- 14) 鈴村, 安井, 吉田, 有岡, 日特公昭43-18691
- 15) 安井, 有機合成化学協会九州山口支部講演会要旨 (1971)
- 16) 森田, 安井, 石油誌**10**,27 (1967)
- 17) 徳久, 有合化誌**23**,952 (1965)
- 18) Doering, W.E.et al., Tetrahedron, **4**,178 (1958)

(一般教育 化学)