

ルイス酸触媒による芳香族化合物の反応

V. フラグメンテーション

安井 博

I はじめに

さきの報告において¹⁾筆者は炭素数が2個以上のアルカンをアルキル化剤とし、塩化アルミニウムを触媒として用いて苛酷な反応条件でアルキル化を行うと、生成物としてエチル芳香族化合物を優勢に生成する反応（分解アルキル化反応）が起こることを報告した。そしてその反応メカニズムについて次に示す二つの反応経路を提案した。

1. 分解アルキル化のメカニズムについての提案。すなわち、アルカンが酸性触媒により分解し、エチルイオンを優勢に生成しこれがアルキル化剤となってエチル芳香族化合物を生成する。

2. 炭素数2個以上のアルカンがそのままアルキル化剤として働いて長鎖のアルキル芳香族化合物の混合物を生成し、この混合物がさらに酸触媒によって分解しエチル芳香族化合物を優勢に生成する。

以上、二つの反応経路のうち、2の反応をフラグメンテーションとよんでいる。²⁾

本稿ではとくに、このフラグメンテーション反応について紹介する。

II フラグメンテーション

フラグメンテーション反応とは、長鎖のアルキル基をもった芳香族化合物を酸触媒と作用させたとき、その側鎖が分解してとくにエチル芳香族化合物を優勢に生成する反応である。この場合、触媒は均一ルイス酸に限らず、むしろ固体酸を用いた例が多い。この反応を利用して高級アルキルベンゼンからエチルベンゼンを製造する方法が考案され、米国特許に発表されている。³⁾

この反応のメカニズムについては、古典的なアルカンの接触還元メカニズムからも推定できるが、⁴⁻⁶⁾その詳細については Pines らによって報告されている。⁷⁾ Pines らが実際に行った実験の条件は以下の通りである。すなわち、触媒としてモリブデン-アルミナ ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) を用い、試料と H_2 を予熱器で加熱して内径20mmのステンレススチール製反応管に通じた。充填した触媒は、通常、触媒と同粒型のパイレックスビーズまたは石英チップでうすめ、反応前3時間、 H_2 処理を行っている。また、 H_2 圧10気圧、 H_2 モルは炭化水素（試料）に対し5~10モル当量である。なお、実験は2次反応を抑制するため、転化率を40%以下に抑えている。

実験結果は、以下の通りである。

1. 試料として、側鎖に C_1 のアルキル基をもつ芳香族化合物の $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒による気相水素化反応の結果を表1に示す。

表-1. C₁アルキルを側鎖にもつ芳香族化合物のM₂O₃/Al₂O₃触媒による水素化反応

生成物(%)	試料	トルエン	o-キシレン	m-キシレン	p-キシレン
水素化生成物		10	26	30	26
ベンゼン		100	17	6	4
トルエン		—	83	94	96
異性化生成物			9.1	10	5
エチルベンゼン		9	5	2	—
o-キシレン		24	—	44	12
m-キシレン		57	80	—	88
p-キシレン		10	15	54	—
トランスアルキル化生成物		2.3	3.3	2.2	1.1
反応温度 (°C)		506	507	507	507
接触時間 (sec)		17	97~100	97~100	97~100

表1の結果から、トルエンを500~510°Cで反応させた場合、水素化分解生成物の他に、若干のエチルベンゼンが認められる。このエチルベンゼンは酸型触媒の作用によるのではなくフリーラジカル型の反応によって得られたものと考えられる。なお、o-キシレン、m-キシレンから少量のエチルベンゼンが得られているが、これはトランスメチル化反応と同時に水素化分解

がおこってできたものと考えられる。つまり、これは酸型触媒の反応によるものと考えられ、これらの反応はいずれもフラグメンテーション反応とはいえない。

2. 試料としてC₃(プロピル基)、およびC₄(ブチル基)を側鎖とする芳香族化合物のM₂O₃/Al₂O₃触媒による気相水素化反応の結果を表2に示す。

表-2. C₃またはC₄アルキルを側鎖にもつ芳香族化合物のM₂O₃/Al₂O₃触媒による水素化反応

生成物(%)	試料	n-プロピル ベンゼン	イソプロピル ベンゼン	n-ブチル ベンゼン	sec-ブチル ベンゼン	イソブチル ベンゼン	tert-ブチル ベンゼン
水素化生成物		10	35	23	18	27	10
ベンゼン		20	45	15	32	17	73
トルエン		40	18	38	8	45	2
エチルベンゼン		40	37	36	24	7	3
イソプロピルベンゼン		1.2 ^{a)}	—	—	14	—	22
n-プロピルベンゼン		—	1.7 ^{a)}	11	22	31	—
トランスアルキル化		n.d.	4.4	—	—	—	—
C-C切断							
Ring-α		13.8	34.6	13	28.3	15	63
α-β		17	32.7	29	27.8	28	12
β-γ		69.2	—	47	13.7	28	—
γ-δ		—	—	22	—	—	—
反応温度 (°C)		495	463	500	454	490	435
接触時間 (sec)		23	23	25	25	25	25

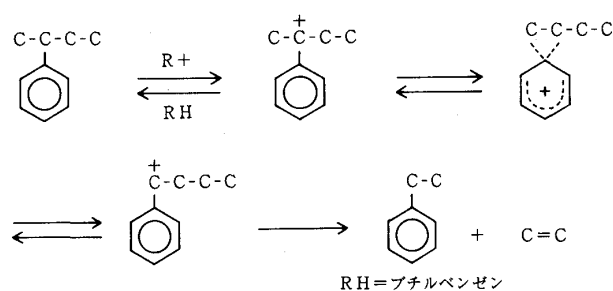
a)異性化生成物

引用文献

- 1) 安井、東海女子短大紀要 **18**, 1(1992).
- 2) Cram, D.J. "Organic Chemistry" p.604, McGraw-Hill. New York, 1959.
- 3) U.S.3, 222, 411, Dec.7. 1965.
- 4) Greensfelder, B.S., et al., Ind. Eng. Chem., **37**, 514 (1945).
- 5) Thomas, C.L., et al., J. Am. Chem. Soc., **66**, 1694 (1944).
- 6) Hansford, R.L., et al., Ind. Eng. Chem., **37**, 671 (1945).
- 7) Covini, R. i Pines, H., J. Catalysis, **4**, 454(1965).
- 8) Saddley, J. Chem. Soc., **1952**, 100.

表2を見ると、イソブチルベンゼンおよび tert-ブチルベンゼンの場合を除き、C₃または C₄アルキルを側鎖に有する芳香族化合物からはこの MoO₃/Al₂O₃触媒によりかなり多くのエチルベンゼンが生成することがわかる。このことは、固体酸触媒により構造的な異性化が起こり、こうして生成した異性体がカルボニウムイオン機構にしたがってトルエン、キシレン、エチルベンゼンなどに分解するものと考えて、理解できる。

例えば、sec-ブチルベンゼンは次の機構にしたがってエチルベンゼンを生成する。



なお、エチルベンゼンは部分的には sec-ブチルベンゼンからエチル基が切れる一次的な反応によっても形成される。

一般に、上の機構にしたがってエチルベンゼンが生成すると考えられるが、ここで使用された固体酸触媒よりもさらに強いルイス酸を使用する場合には⁸⁾、構造的異性化が促進されエチルベンゼンの収率もさらに高くなる可能性がある。

以上、本稿においては芳香族炭化水素のルイス酸触媒による特異な反応を選んで紹介した。これらの反応では、触媒としてハロゲン化アルミニウム、ハロゲン化ホウ素などの狭義のルイス酸の他、種々の金属を用いた場合も多い。しかし、このとき生成する生成物の収率は必ずしも高収率とはいえず、その実用化の方向については未検討なものが極めて多い。これらの生成物は工業中間体として重要であり、これらの反応の応用面での検討については今後の発展が期待される。