



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	三フッ化ホウ素系触媒に関する研究（第5報）：BF <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O系触媒による芳香族炭化水素のアルキル化反応における置換反応性
Author(s)	長谷川, 英司; Hasegawa, Eishi; 米田, 徳彦 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 56, 105-112
Issue Date	1970-03-30
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40992">https://hdl.handle.net/2115/40992</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	56_105-112.pdf



# 三フッ化ホウ素系触媒に関する研究 (第5報)

—BF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 系触媒による芳香族炭化水素の  
アルキル化反応における置換反応性—

長谷川 英 司\*\* 米 田 徳 彦\*  
四ッ柳 隆 夫\*\* 青 村 和 夫\*\*  
大 塚 博\*  
(昭和44年11月28日受理)

## Studies on the Boron Trifluoride Catalyst (V)

— On the Reactivity of Aromatic Hydrocarbon in  
the Alkylation with BF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O Complex Catalyst —

Eishi HASEGAWA, Norihiko YONEDA,  
Takao YOTSUYANAGI, Kazuo AOMURA  
and Hiroshi OHTSUKA  
(Received November 28, 1969)

### Abstract

It is widely accepted that the reactivity of aromatic hydrocarbons in alkylation reaction is affected by the alkyl groups on the benzene ring. These effects of the alkyl groups may be considered as the inductive effect, probability effect and steric effect.

In order to clarify the behaviors of BF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O catalyst and to observe the presubstituted alkyl group effects, competitive alkylation of aromatic hydrocarbons with olefins was carried out in the presence of this catalyst. The life of BF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O catalyst was also observed. And the following results were obtained:

- (1) The reactivity of aromatic hydrocarbons varied according to the type of attacking olefins. The reactivity of aromatic hydrocarbon in competitive alkylation with ethylene and propylene was in the descending order of B>T>E>C. While, in alkylation with isobutylene, the order was T>B>E>C. (B : Benzene, T : Toluene, E : Ethylbenzene, C : Cumene.)
- (2) The life of the catalyst in the alkylation with propylene decreased in the descending order : B>T>E>C. While, in the alkylation with isobutylene, no change in the activity of the catalyst was observed within the present experimental conditions.

The difference in the reactivity of an individual aromatic hydrocarbon is explained by the steric or probability effect in the case of alkylation with ethylene and propylene, and by the inductive effect in the case of alkylation with isobutylene. Ethylene and propylene tend to make a polar complex (R<sup>δ+</sup>...Cat<sup>δ-</sup>) or an ion-pair (R<sup>+</sup>—Cat<sup>-</sup>) with the catalyst. Hence, the attacking group to the aromatic ring may be considered to be a large ester-like substance as mentioned above. While, isobutylene seems to produce a carbonium ion (a tertiary butyl ion) by the addition of protons when reacting with the catalyst. In this case, the attacking group is a carbonium ion, which is very sensitive to the inductive effect of the alkyl group on the aromatic nucleus.

\* 応用化学第三講座

\*\* 工業分析化学第二講座

## 1. 緒 言

ベンゼンやアルキルベンゼンなどの芳香族炭化水素の親電子性試薬による置換反応性は、ベンゼン環についているアルキル基により影響される。この影響には電気的効果、確率的効果および立体的効果などが考えられる<sup>1),2)</sup>。電気的効果から考えると、ベンゼン環上のアルキル基は親電子性試薬に対して反応性を高める効果（I効果）を有する。とくに、トルエンの場合にはCH<sub>3</sub>基の超共役効果もあり、一般にどのアルキルベンゼン類よりも反応性は大になる。一方、確率的効果および立体的効果から考えると、どのアルキルベンゼンよりもベンゼンの反応性が高いと予想される。

芳香族炭化水素のアルキル化反応における上述の効果は、使用する触媒の種類、アルキル化剤（親電子性試薬）の種類および反応条件などによって当然異なるものと考えられる。

本報においてはBF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O系錯体を用いてアルキルベンゼン類のエチレン、プロピレンおよびイソブチレンによる競争アルキル化反応における芳香族炭化水素の反応性から、どの効果の寄与が大であるかを観察しその原因について考察する。また、BF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O系錯体を触媒とする種々芳香族炭化水素のプロピレンによるアルキル化反応において触媒活性の低下するまでに吸収されるプロピレン量から、芳香族炭化水素の種類によって触媒活性の持続性がどのような影響をうけるかについて検討する。

## 2. 実 験 方 法

### 2-1 試 薬

ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンおよびキュメンは室蘭製鉄化学 K. K. 製の試薬一級品を塩化カルシウムで脱水し、単蒸留して用いた。

### 2-2 反 応 装 置

アルキル化剤としてプロピレン、イソブチレンを用いる芳香族炭化水素のアルキル化反応は内容積 500 cc の五ツ口フラスコを使用した。また、エチレンを用いるアルキル化反応は常圧ではほとんど進行しないため、オートクレーブを用い加圧下で行なった。使用したオートクレーブは日東高圧 K. K. 製の電磁誘導攪拌式のものであり、つぎに示すとおりのものである。

内容積：365.5 cc（実測）

回転数：1,000 rpm

最大使用圧力：300 kg/cm<sup>2</sup>

最大使用温度：300°C

### 2-3 競争アルキル化反応における反応速度定数比の求め方

本アルキル化反応は芳香族炭化水素について一次であると仮定し、トルエンやエチルベンゼンなどのアルキル化反応速度とベンゼンのアルキル化反応速度との比、 $k_T/k_B$ 、 $k_E/k_B$ などは次式により求めた。

$$\frac{k_{Ar}}{k_B} = \frac{\log(C_{Ar}/C_{0Ar})}{\log(C_B/C_{0B})}$$

$C_{0B}$ ：最初のベンゼン濃度

$C_{0Ar}$ ：最初のアルキルベンゼン濃度

$C_B$ ：反応後のベンゼン濃度

$C_{Ar}$ ：反応後のアルキルベンゼン濃度

本報においてはつぎの記号を用いる。

B : ベンゼン, T : トルエン, E : エチルベンゼン, C : キュメン

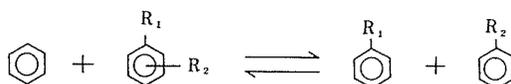
$k_B, k_T, k_E, k_C$  はそれぞれ B, T, E, C のアルキル化反応速度定数である。

### 3. 実験結果

#### 3-1 競争アルキル化反応

##### 3-1-1 予備実験——異性化反応の程度の検討——

ベンゼンとアルキルベンゼン類の混合物に対し,  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  系錯体のような酸性触媒を用いるとアルキル化反応の他にアルキル基の分子内および分子間異性化反応が起こることも考えられる。たとえば, つぎのようなトランスアルキル化または不均化反応が分子間に併発する場合には,  $k_{Ar}/k_B$  は真の値を示さない。



そこでアルキルベンゼン類の混合物に  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  系錯体を加え,  $20^\circ\text{C}$  で60~70分間攪拌しその組成の経時変化を観察した。結果を Table 1 に示す。この場合, 処理時間が1時間程度では混合物の顕著な組成変化は観察されず, ベンゼン, トルエン, エチルベンゼン, キュメンおよびジイソプロピルベンゼンなどの芳香族炭化水素混合物に対しては, 分子内あるいは分子間の異性化反応はそれほど顕著に起きていない。

Table 1 Composition of Aromatic Compounds in Initial and Final Mixture (I)

Initial Composition (%)				Final Composition (%)											
				o-	m-	p-					o-	m-	p-		
43.4				56.6				43.7				56.3			
25.0	25.0	25.0	25.0	39.5	27.7	32.8	25.1	25.1	24.9	24.9	38.5	28.7	32.8		

React.Temp.:  $20^\circ\text{C}$

React.Time : 60~70min.

Aromatic Mixture:Catalyst=2:1(mole ratio)

一方, *tert*-ブチル基を有するアルキルベンゼンとベンゼン, トルエンなどの混合物を  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  系錯体触媒で処理すると, Table 2 に示すように幾分, 脱アルキル化反応が認められた。しかし本実験で取扱う競争アルキル化反応は短時間 (10~20分) であり, その場合, 脱アルキル化反応の生起はわずかであり,  $k_{Ar}/k_B$  の値にはそれほど大きな影響は与えない。

つぎに, トルエンとベンゼンとの反応速度定数の比  $k_T/k_B$  が, これらの初期混合比, 触媒量および導入オレフィン量などの変化からどのような影響をうけるかについて検討するため,  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  系錯体触媒によるプロピレンによる競争アルキル化反応を反応温度  $30^\circ\text{C}$  で行なった。結果を Table 3, Table 4 および Table 5 に示す。これらの結果から, 初期混合比, 触媒量および導入オレフィン量などを変えても, ほぼ一定の  $k_T/k_B$  を与えることが明らかである。

**Table 2** Composition of Aromatic Compounds in Initial and Final Mixture (II)

React. Temp. (°C)	Initial Composition(%)					Final Composition(%)				
										
20~25	79.3				20.7	75.0		13.0		12.0
70~80	63.0				37.0	60.5		8.4		31.1
20~25			100.0			7.2		76.9		15.7
30~35*		60.0	40.0			1.4	58.0	33.1	7.3	
30~35*	60.0			40.0		59.3	1.8	3.3	35.2	

React. Time : 180min. (\* :90min.)  
Catalyst : 0.96 BF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O

**Table 3** Relation between the Initial Composition of the Aromatic Mixtures and their Relative Reactivity

Aromatic Initial Concentration(mole)		Relative Reactivity
		$k_T/k_B$
0.75	0.25	0.45
0.50	0.50	0.48
0.25	0.75	0.42

Cat. : 0.96 BF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, 0.1 mole

React. Temp. : 30°C

React. Time : 20 min.

Propylene : 0.14 mole

**Table 4** Influence of the Amounts of the Catalyst on the Relative Reactivity of Benzene and Toluene

Cat., mole	$k_T/k_B$
0.06	0.46
0.10	0.47
0.20	0.39
0.60	0.35

Benzene : 0.5 mole

Toluene : 0.5 mole

Cat. : 0.96 BF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O

Propylene feeded : 0.07~0.08 mole

React. Temp. : 30°C

React. Time : 10 min.

**Table 5** Influence of the Propylene reacted on the Relative Reactivity of Benzene and Toluene

Propylene reacted, moles	$k/k_B$
0.04	0.40
0.08	0.43
0.12	0.46
0.14	0.38
0.21	0.41

Benzene : 0.5 mole  
 Toluene : 0.5 mole  
 Cat. : 0.96  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ , 0.1 mole  
 React. Temp. : 30°C  
 Propylene Feed Rate : 0.08 mole/10 min

### 3-1-2 競争アルキル化反応

予備実験の結果から、ベンゼンやアルキルベンゼン類の分子内および分子間の異性化反応は無視しうる範囲のものであり、また、反応速度定数の比  $k_{Ar}/k_B$  はアルキルベンゼン類の初期混合比、触媒量および導入オレフィン量などによりそれほど変化しないことが明らかとなった。そこで、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  系錯体を用いるエチレン、プロピレンおよびイソブチレンによる芳香族炭化水素の競争アルキル化反応を行なった。結果を Table 6 に示す。

**Table 6** Competitive Alkylation of the equimolar Aromatic Mixture

Alkylation	Ethylation*	Propylation	t-Buthylation
$k_T/k_B$	0.70	0.43	1.46
$k_E/k_B$	—	0.11	0.42
$k_C/k_B$	0.15	0.04	0.21
React. Phase	Liq. Hetr.	Liq. Hetr.	Liq. Hetr.
Reactivity	$B > T > C$	$B > T > E > C$	$B > T > E > C$

Cat. : 0.96  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$   
 React. Time : 20 min (\* : 30 min)  
 React. Temp. : 30°C

$\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  系錯体を用いてベンゼン、トルエンおよびエチルベンゼンの三種の等モル混合物について、競争プロピル化反応を行なった場合の  $k_T/k_B$  の値は予備実験の値とかなりよく一致している。このことから、一つのアルキルベンゼンの存在は他のアルキルベンゼンの反応に対してなんらの影響を与えないことがわかる。

エチル化およびプロピル化反応では、芳香族炭化水素の反応性はいずれもベンゼン > トルエン > エチルベンゼン > キュメンである。しかし、イソブチレンによる t-ブチル化反応ではトルエン > ベンゼン > エチルベンゼン > キュメンであり、エチル化反応やプロピル化反応の場合と比べて、ベンゼン、トルエンの反応性の順序が逆転している。

### 3-2 芳香族炭化水素のプロピレンによるアルキル化反応における触媒活性の持続性

#### 3-2-1 プロピレン吸収率の経時変化

芳香族炭化水素としてベンゼン、トルエン、エチルベンゼンおよびキュメンを用い、反応温度

10°C, プロピレン導入速度 0.4 l/min. の反応条件で触媒活性が低下するまでプロピレンを導入し, プロピレン吸収率の経時変化を観察した。結果を Fig. 1 に示す。

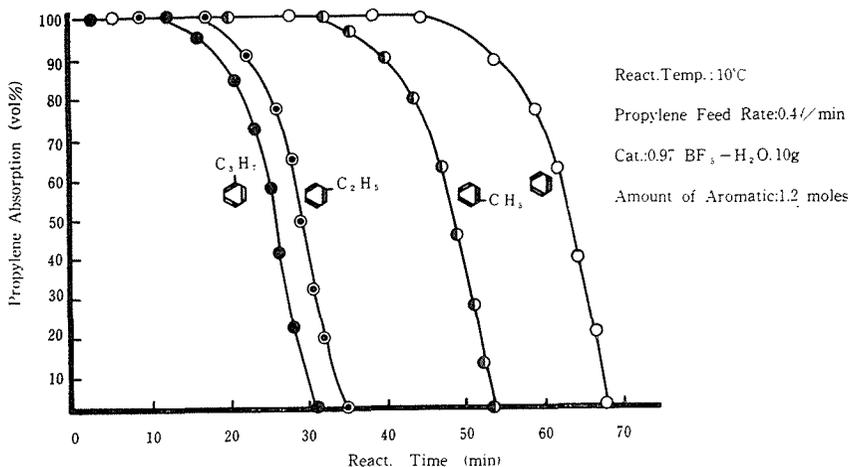


Fig. 1 Life of  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  Complex Catalyst in the Propylation Reaction of Aromatic Hydrocarbons

最初, プロピレン吸収率は 100% という高反応性を示すが, ある反応時間後には触媒の活性が低下しプロピレン吸収率は急激に減少している。この活性低下の原因は前報<sup>3)</sup>で報告したように, 触媒 ( $\text{HBF}_3\text{OH}$ ) とプロピレンとがエステル様物質を生成するためである。

プロピレン吸収率の経時変化から観察される触媒活性の持続性はベンゼン>トルエン>エチルベンゼン>キュメンの順である。

### 3-2-2 触媒量の影響

プロピレンによる種々芳香族炭化水素のアルキル反応を触媒活性の低下するまで継続し, 活性低下するまでに吸収される全プロピレン量が触媒量によってどのように変わるかを観察した。結果を Fig. 2 に示す。ここでは流通系の反応装置を用い, 全プロピレン導入量が初めに充填した芳香族炭化水素に対し, 3/4 モル比以上になった場合にそれ以後, 芳香族炭化水素をプロピレンに対し 4/3 モル比になるように滴下ロートで反応系に加えた。したがって, 全プロピレン吸収量は触媒の寿命に相当する。

いずれの芳香族炭化水素の場合にも, 触媒量の増加とともに全プロピレン吸収量は半対数的に増加し, ベンゼンではこの傾向が一番顕著であり, トルエン, エチルベンゼン, キュメンの順にこの傾向は減少している。

ガスクロマトグラフによる生成物の分析結果により, ここで観察しているプロピレン吸収量の大部分は相当する芳香族炭化水素のイソプロピル置換体となっていることが認められた。

この触媒活性の持続性(触媒の寿命)は競争アルキル化反応の場合の反応性の順序と一致している。 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  系錯体触媒の場合, 触媒とオレフィンとの相互作用により反応が開始され, 触媒の活性低下は触媒とプロピレンとのエステル様物質の蓄積によるが, このエステル様物質の分解に対して芳香族炭化水素が寄与しており, この程度はベンゼン環のアルキル基の電気的效果よりも立体的および確率的效果の方が大きいことが明らかとなった。

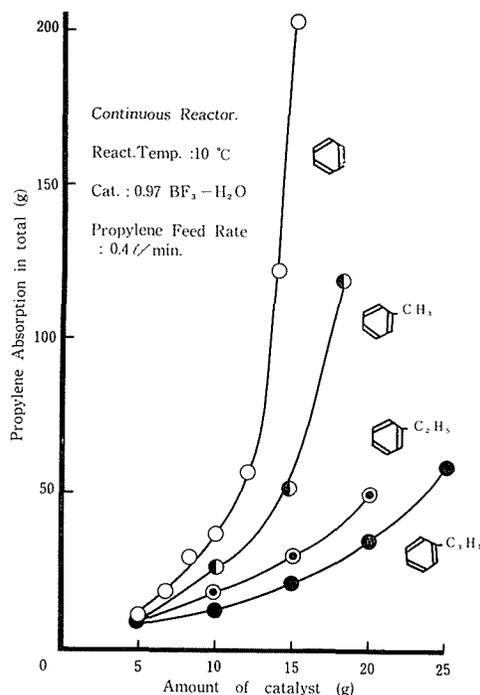


Fig. 2 Relationship between the Amount of Catalyst and total Propylene Absorption in the Propylation of Aromatics

#### 4. 考 察

芳香族炭化水素の親電子性試薬  $R^+$  による置換反応性はアルキル基の電気的効果が大きく作用するので、一般に芳香族炭化水素の反応性はポリメチルベンゼン>トルエン>エチルベンゼン>キュメン>  $C_4$  以上のアルキルベンゼン>ベンゼンとなる。たとえば、Condon ら<sup>4)</sup>は  $AlCl_3-CH_3NO_2$  触媒による芳香族炭化水素のプロピレーションにおいて、 $k_T/k_B=2.1$ ,  $k_E/k_B=1.8$ ,  $k_C/k_B=1.7$ ,  $k_{L-B,B}/k_B=1.4$  であると報告している。また、Olah ら<sup>5)</sup>はニトロメタン溶液中で種々のハロゲン化金属を触媒としてハロゲン化イソプロピルやプロピレンによる芳香族炭化水素の競争アルキル化反応を行なった結果、 $k_{M_3B}/k_B=2.75\sim 4.3$ ,  $k_{XY}/k_B=1.73\sim 2.8$ ,  $k_T/k_B=2.0$  と報告している ( $M_3B$  はトリメチルベンゼン,  $X$  はキシレンを表わす)。

しかし、 $BF_3-H_2O$  系錯体を用いた場合、エチレン、プロピレンによる競争アルキル化反応およびプロピレンによるアルキル化反応における触媒活性の持続性(触媒の寿命)からみた芳香族炭化水素の反応性は、ともにベンゼン>トルエン>エチルベンゼン>キュメンとなり、反応性の順序は電気的効果より立体的効果の影響のほうが大きい。その理由として触媒とオレフィンとの相互作用によって生成する芳香核攻撃物質は  $R^+ + Cat^-$  のようなカルボニウムイオンの形ばかりでなく、かなり分極した  $R^{\delta+} \cdots Cat^{\delta-}$  形のものや  $R^+ \cdots Cat^-$  のようなイオン対になるためと考えられる。すなわち、芳香核攻撃物質が  $R^+ \cdots Cat^-$  のようなイオン対または  $R^{\delta+} \cdots Cat^{\delta-}$  形のは  $R^+$  に比べて電気的にはるかに中性であるため、芳香環に最初からついているアルキル基の電気的効果がそれほど大きく作用しないものと考えられる。 $BF_3-H_2O$  系触媒の場合、反応系は一般に液相不均一であり、触媒とオレフィンとの錯体が芳香族炭化水素と接触することによ

ってアルキル化反応が進行すると考えられる。この場合、芳香核上のアルキル基が大きくなるに従って、立体的な因子によりアルキル化反応を進行し難くしていると考えられる。

前報<sup>3)</sup>で  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  系錯体を触媒とするベンゼンのプロピレンによるアルキル化反応において、生ずる廃触媒は錯体とプロピレンとのエステル類似結合を有するものであると報告したが、このエステル様物質は上述の  $\text{R}^{\delta+} \cdots \text{Cat}^{\delta-}$  形に属する一種の反応中間体であると考えられる。

一方、イソブチレンによる競争アルキル化反応（イソブチレンによるアルキル化反応では触媒の活性低下が認められず、活性の持続性の実験は困難であった。）では、反応中間体は触媒とオレフィンとの相互作用によりできる有極性分子  $\text{R}^{\delta+} \cdots \text{Cat}^{\delta-}$  としているよりも、カルボニウムイオン  $\text{R}^+$  として比較的安定に存在するため、芳香族炭化水素に最初からついているアルキル基の電気的効果がきいてくる。そのため、ベンゼンより置換基のすでについているアルキルベンゼンの方が反応性は大きくなっている。

以上、本報においては、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  系の触媒によるアルキルベンゼン類のアルキル化反応について検討した結果、使用するオレフィンの種類によって、その反応性が芳香環上のアルキル基の電気的効果の順序に従うものと立体的効果および確率的効果の順序に従うものがあることを明らかにした。また、この結果は生成する反応中間体（芳香核攻撃物質）の電気的性質、すなわち分極の程度によって説明できることを示した。

#### 引用文献

- 1) 井本 稔：有機電子論解説（昭36），東京化学同人
- 2) E. S. GOULD：Mechanism and Structure in Organic Chemistry (1960), HENRY HOLT CO.
- 3) 長谷川英司，米田徳彦，四ツ柳隆夫，青村和夫，大塚 博：工学部研究報告，53（昭44），p. 233-240.
- 4) Condon, F. E.：J. Am. Chem. Soc., 70 (1948), p. 2265.
- 5) Olah, G. A., Flood, S. H., Kuhn, S. J.：J. Am. Chem. Soc., 86 (1964), p. 1060.