

## 無水塩化アルミニウム系触媒に対する他物質添加 の影響の研究 (第3報)\*

ベンゼンのアルキル化の触媒としての無水塩化アルミニウム  
に対する各種金属無機塩類等の添加効果について

浅岡 忠知 安川 三郎 中野 克  
山田 正毅 池内 友男

Effects of Various Substance on the Anhydrous Aluminum Chloride or Allied Catalyst : -III. Effects of Various Metals and Inorganic Salts on the Aluminum Chloride for the Alkylation of Benzene.

Tadatomo ASAOKA Saburo YASUKAWA Masaru NAKANO  
Masaki YAMADA Tomoo IKEUTI

In the preceding papers of this series, it was shown that considerable results were obtained by the addition of many sorts of metals or inorganic salts to the  $\text{AlCl}_3$  or  $\text{FeCl}_3$  as the catalyst for the reaction of ketone-synthesis and the polymerization of olefins respectively.

Now the similar studies on the alkylation of benzene with cetyl chloride, stearyl chloride or dodecene are carried out using  $\text{AlCl}_3$  catalyst. The results obtained are given in the following summary.

(I) Many sorts of metals and inorganic salts gave the positive effects, but others of these substance gave the negative effects.

(II) The quantities of various substance required to obtain the enhanced effect were checked to some extent for respective reaction.

(III) These results roughly resembled with the outline for the effect of various metals and inorganic salts in the preceding reports.

### 1. 緒 言

無水塩化アルミニウム系触媒即ち無水塩化アルミニウムおよび無水塩化鉄触媒に各種の金属や無機塩類などを添加した効果については、既にケトン合成反応およびオレフィン重合反応について行ってその結果として、<sup>1,2)</sup>ケトン合成反応についてはケトンの収率を10%以上増加する添加物が相当数ある事が明かになり、<sup>3)</sup>オレフィン重合反応に就いては重合生成物の平均分子量を増加すると云う正効果を生ずる添加物が可成りある事が認められている。

本報に於ては2種の塩化アルキルと1種のオレフィンによるベンゼンのアルキル化の反応を選んで類似の研究を行ったものである。

## 2. 試料および実験方法

(I) 試料 無水塩化アルミニウムは市販一級の塊状品(前報と同質のもの)を粉碎して使用。塩化セチルは化学用セチルアルコールを五塩化リンと共に127~130°Cで5 hrs. 反応させたものを常圧または減圧でオキシン塩化リンを留去して後、減圧分留を繰返して158~165°C/2mm付近の留分を集めたもので次の3種類を使用した。(分子量の理論値260.5)

試料番号	留出温度(2mm下)	$n_D^{20}$	分子量	後出の表中の区別
I	158~165	1.4536	264	無印
II	150~160	1.4520	258	ノ印
III	156~165	1.4536	281	〃印

塩化ステアリルは日本樟脳株式会社製品の塩化物含量97%以上のものを購入し、減圧下にて数回分留を繰返して159~167°C/4~5mmの留分を集めたもので、その $n_D^{20}$ は1.4513、分子量は289~296(理論値288.5)であつた。ドデセンは化学用ラウリルアルコールの脱水によつて得たもので、その $n_D^{20}$ は1.4348、 $d_4^{20}$ は0.7780、分子量は170(理論値168)であつた。更にベンゼンは市販一級品を再留したB.p. 79.7~80.2°C、 $n_D^{20}$  1.5012~1.5015のものを使用した。

金属類は表-1に掲げる12種類で市販の化学用またはそれに準ずるものである。

表-1 使用金属類の概要

種類	状態	粒度	使用量 g	種類	状態	粒度	使用量 g
Mg	粒状	50 mesh下	0.18	Cu	微粉	—	0.47
Al	〃	40 mesh下	0.20	Zn	粒状	16~20 mesh	0.48
Ti	〃	20 mesh	0.35	Sn	線状切片	16~40 mesh	0.88
Cr	〃	16~40 mesh	0.38	Sb	微粉	—	0.90
Fe	細粉	—	0.41	W	〃	—	1.36
Ni	微粉	—	0.43	Pb	〃	—	1.53

無機塩類は、NaCl, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> およびCaCO<sub>3</sub>の6種類で何れも市販一級品の粉状のものを使用。

(II) 実験方法 実験条件は大要次の表-2に示される。

表-2 実験条件

反応温度	9.5~10.5°C
反応時間	3hrs.
塩化アルキル等の使用量	塩化セチル 23.0g (0.088モル)
	塩化ステアリル 25.4g (〃)
	ドデセン 18.0g (0.107モル)
ベンゼン使用量	15.0g (0.192モル)
AlCl <sub>3</sub> 使用量	2.000g (0.015モル)
金属類添加量	AlCl <sub>3</sub> の1/2モル(1/4, 1モル)
無機塩類添加量	AlCl <sub>3</sub> の1/4重量(1/8, 1/2重量)

次に実験操作は、内容約200mlの硬質硝子製三つ口フラスコに水銀封付のかきませ棒、温度計、滴下用漏斗および塩化水素の逃出口等を装備したものを反応容器とし、この中にベンゼンを入れ次に添加物の金属または塩類を加えておいてから、速やかにAlCl<sub>3</sub>を粉碎し秤量し添加すると共に直ちに一定のかきませ(約360r.p.m)の下で上記の温度範囲で2 hrs.がかりで塩化アルキルなどを滴

下し、更に1hr.かきまぜを続けつゝ同温度に保つて後、常法によつて分離精製したものより一定条件下(約160~170°C/25~35mm)にて未反応のベンゼンを留去したのものについて平均分子量、 $n_D^{20}$ 、 $d_4^{20}$ などを測定して添加物の影響を調べた。

### 3. 実験結果および考察

(I) 実験結果 3種類の反応についての結果は夫々表-3と4、5と6および7と8に示されるものである。

表-3 セチル化反応の場合(添加物は基準量)

実験番号	添加物の種類	反応生成物の性質			収量 g
		平均分子量	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	
C-1	Ni	393	1.4800	0.8527	20.5
2	W'	392	1.4805	0.8538	21.8
3	Cr'	381	1.4811	0.8557	22.5
4	Mg''	375	1.4810	0.8558	21.1
5	NaCl	369	1.4804	0.8546	21.5
6	Sn'	364	1.4805	0.8526	22.4
7	Pb'	359	1.4810	0.8533	22.2
8	Al	357	1.4811	0.8541	21.5
9	Blank'	350	1.4808	0.8535	22.5
10	Blank''	346	1.4818	0.8568	22.4
11	CaCO <sub>3</sub>	344	1.4791	0.8564	19.7
12	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	"	1.4809	0.8541	22.5
13	Fe	342	1.4802	0.8540	19.1
14	Blank	"	"	0.8534	21.0
15	Sb'	331	1.4809	0.8527	22.0
16	CaCl <sub>2</sub> '	319	"	"	22.2
17	MgSO <sub>4</sub> '	316	1.4807	0.8536	21.3
18	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	310	1.4799	0.8538	22.3
19	Zn'	308	1.4806	0.8526	22.0
20	Cu	300	1.4800	0.8541	20.9

表-4 セチル化反応の場合(添加物の量の影響)

実験番号	添加物		反応生成物の性質			収量 g
	種類	量	平均分子量	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	
C-1	Ni''	¼	378	1.4821	0.8580	21.1
	Ni	½	393	1.4800	0.8527	20.5
13	Fe''	¼	335	1.4820	0.8585	22.8
	Fe	½	342	1.4802	0.8540	19.1
	Fe''	1	360	1.4822	0.8590	21.6
8	Al''	¼	357	1.4821	0.8579	"
	Al	½	"	1.4811	0.8541	21.5
	Al''	1	290	1.4820	0.8572	20.6
18	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ''	¼	341	1.4819	0.8577	22.5
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	½	310	1.4799	0.8538	22.3
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ''	½	347	1.4820	0.8570	"

表-5 ステアリル化反応の場合(添加物は基準量)

実験番号	添加物の種類	反応生成物の性質			収量 g
		平均分子量	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	
S-1	Sb	397	1.4800	0.8528	23.23
2	Mg	388	1.4799	0.8535	24.56
3	Ni	385	"	0.8528	25.04
4	W	378	1.4802	0.8533	23.69
5	Cu	372	1.4799	"	24.72
6	Blank I	357	1.4800	0.8534	24.35
7	Blank II	"	1.4804	0.8541	25.46
8	MgSO <sub>4</sub>	353	1.4796	0.8535	24.60
9	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	"	1.4800	0.8541	24.85
10	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	352	1.4804	0.8535	17.50
11	CaCl <sub>2</sub>	351	1.4800	0.8536	25.69
12	NaCl	"	"	0.8532	25.10
13	Zn	349	"	0.8536	20.92
14	Fe	347	1.4802	0.8539	25.49
15	Al	346	"	0.8545	24.45
16	Blank III	344	"	0.8542	24.75
17	Sn	339	1.4799	0.8529	24.59
18	Ti	335	1.4801	0.8535	23.78
19	Cr	334	1.4804	0.8539	22.06
20	Pb	311	"	0.8543	23.47
21	CaCO <sub>3</sub>	285	1.4803	0.8542	24.02

表-6 ステアリル化反応の場合(添加物の量の影響)

実験番号	添加物		反応生成物の性質			収量 g
	種類	量	平均分子量	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	
S-3	Ni	1/4	403	1.4798	0.8529	25.64
	"	1/2	385	1.4799	0.8528	25.04
	"	1	335	1.4798	0.8526	15.25
12	NaCl	1/8	370	"	"	24.63
	"	1/4	385	1.4799	0.8534	25.94
	"	1/2	351	1.4802	0.8532	25.10
15	"	1/2	311	1.4798	0.8516	25.45
	Al	1/4	363	1.4796	0.8523	26.00
	"	1/2	346	1.4802	0.8545	24.45
10	"	1	323	1.4801	0.8542	26.13
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/8	358	1.4798	0.8524	22.63
	"	1/4	352	1.4804	0.8535	17.50
14	"	1/2	308	1.4799	0.8534	25.08
	Fe	1/4	347	1.4797	0.8525	25.74
	"	1/2	"	1.4802	0.8539	25.49
	"	1	325	1.4800	0.8536	21.92

表-7 ドデシル化反応の場合(添加物は基準量)

実験番号	添加物の種類	反応生成物の性質			収量 g
		平均分子量	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	
D-1	CaCl <sub>2</sub>	303	1.4813	0.8539	19.43
2	Sb	"	1.4811	0.8533	19.77
3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	302	1.4810	0.8547	20.67
4	Mg	294	1.4811	0.8542	20.21
5	Al	289	1.4812	0.8546	20.78
6	NaCl	288	1.4815	0.8544	19.43
7	Ni	286	"	0.8550	19.49
8	W	281	1.4811	0.8543	19.25
9	Cr	278	1.4812	0.8535	19.51
10	Fe	276	1.4810	0.8537	15.41
11	Blank I	273	1.4812	0.8543	17.97
12	Zn	268	1.4813	0.8545	20.76
13	MgSO <sub>4</sub>	266	1.4812	0.8539	20.21
14	Blank II	265	"	0.8542	19.85
15	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	"	1.4810	0.8540	20.02
16	Pb	"	1.4808	0.8533	20.23
17	Sn	263	1.4810	0.8532	20.27
18	Ti	262	1.1815	0.8543	19.33
19	CaCO <sub>3</sub>	251	1.4808	0.8537	20.40
20	Cu	250	1.4812	0.8543	18.48

表-8 ドデシル化反応の場合(添加物の量の影響)

実験番号	添加物		反応生成物の性質			収量 g
	種類	量	平均分子量	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	
D-3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/8	294	1.4812	0.8540	19.27
	"	1/4	302	1.4810	0.8547	20.67
	"	1/2	300	"	0.8542	20.42
5	Al	1/4	280	1.4811	0.8538	20.21
	"	1/2	289	1.4812	0.8546	20.78
	"	1	284	"	0.8544	19.45
6	NaCl	1/8	282	1.4811	0.8541	20.31
	"	1/4	288	1.4815	0.8544	19.43
	"	1/2	263	1.4812	0.8540	20.19
7	Ni	1/4	286	1.4815	0.8549	19.68
	"	1/2	"	"	0.8550	19.49
	"	1	257	1.4807	0.8535	19.70
10	Fe	1/4	273	1.4809	0.8540	19.68
	"	1/2	276	1.4810	0.8537	15.41
	"	1	277	1.4812	0.8542	19.75

これ等の表-3~8の諸数値から屈折率と平均分子量を両軸とする図、比重と平均分子量を両軸とする図および平均分子量と添加物の量を両軸とする図を作ると、図-1, 2, 3と図-4, 5, 6と図

--7, 8, 9の3組の図が得られる。図-1, 2, 4, 5, 7および8に於けるPlotの○印は添加物の量が基準量即ち金属類では  $\text{AlCl}_3$  の  $\frac{1}{2}$ モル, 無機塩類では  $\text{AlCl}_3$  の  $\frac{1}{4}$ 重量の場合を示し, ×印は夫々の括弧内の数字に相当する添加量(金属類はモル比, 無機塩類は重量比)の場合を示すものである。

(II) 実験結果の考察 図-1, 2は表-3, 4から得られたものでこの両図に於て×印のものが図の上の方に群をなして見られるが, これは基準量以外の添加量のもの屈折率や比重が大であると

図-1 セチル化反応の際の生成物の屈折率と平均分子量との関係

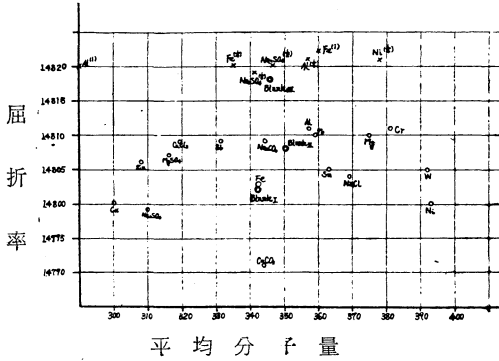


図-2 セチル化反応の際の生成物の比重と平均分子量との関係

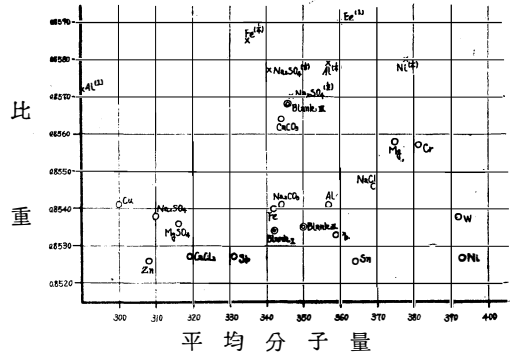


図-3 セチル化反応の際の添加物の量と反応生成物の平均分子量との関係

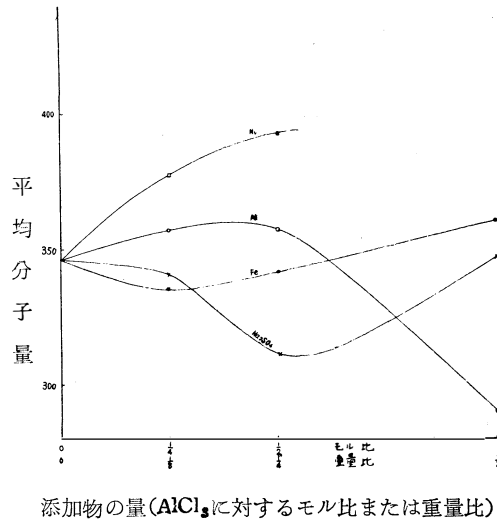


図-4 ステアリル化反応の際の生成物の屈折率と平均分子量との関係

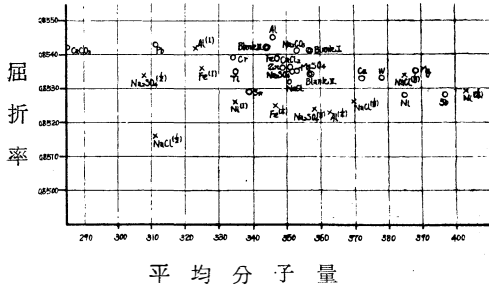


図-5 ステアリル化反応の際の生成物の比重と平均分子量との関係

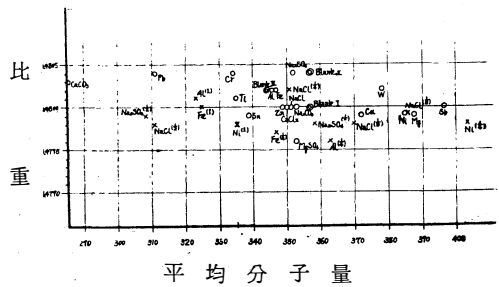
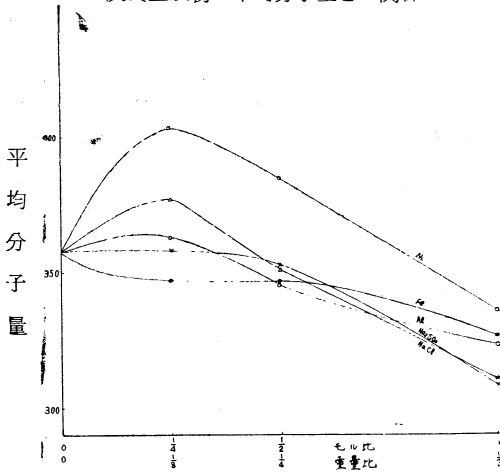


図-6 ステアリル化反応の際の添加物の量と反応生成物の平均分子量との関係



添加物の量(A<sub>l</sub>Cl<sub>3</sub>に対するモル比または重量比)

図-8 ドデシル化反応の際の生成物の比重と平均分子量との関係

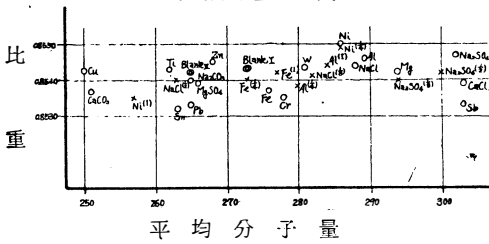


図-7 ドデシル化反応の際の生成物の屈折率と平均分子量との関係

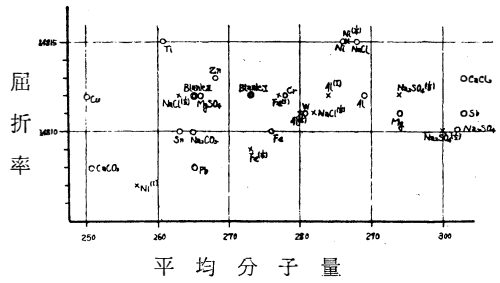
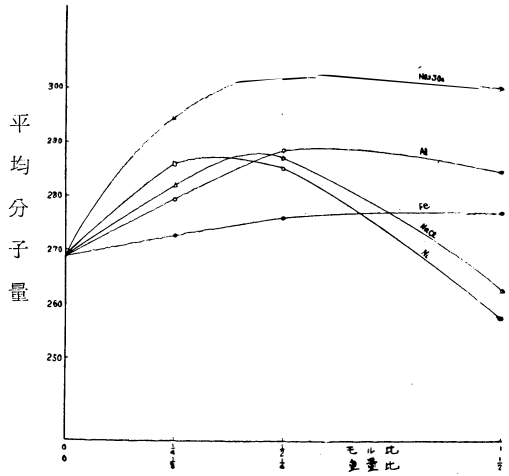


図-9 ドデシル化反応の際の添加物の量と反応生成物の平均分子量との関係



添加物の量(A<sub>l</sub>Cl<sub>3</sub>に対するモル比または重量比)

云うのではなくて両表中に、 $\mu$ が付いているもの即ち塩化セチルの試料Ⅲに起因するものと推定される。今反応生成物の平均分子量から添加物の効果を判断するものとすれば、両図に於てBlankから右のものが添加効果がある事になり基準量の添加で有効なものが相当あり更に量が適当であれば有効になるものもある事が認められる。表-4よりは図-3が得られ4種の添加物についての量の影響が知られる。同様にして表-5, 6からの図-4, 5と表-7, 8からの図-7, 8において夫々Blankよりも有効なものが可成りある事が知られる。表-6よりの図-6と表-8からの図-9において矢張り添加物の量の影響の様子が知られる。これ等の図からアルキル化反応の場合には $d_{4}^{20}$ と $d_{4}^{20}$ は平均分子量によつて余り変化しないものと推定される。

いま添加物の影響をまとめるために反応生成物の平均分子量の順に並べて一括すると表-9が得られる。

表-9 添加物の種類と反応生成物の平均分子量の順位

セチル化反応 Ni>W>Cr>Mg>NaCl>Sn>Pb>Al>Blank>CaCO<sub>3</sub>>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>>Fe>Sb>CaCl<sub>2</sub>>MgSO<sub>4</sub>>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>>Zn>Cu

ステアリル化反応 Sb>Mg>Ni>W>Cu>Blank>MgSO<sub>4</sub>>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>>CaCl<sub>2</sub>>NaCl>Zn>Fe>Al>Sn>Ti>Cr>Pb>CaCO<sub>3</sub>

ドデシル化反応 CaCl<sub>2</sub>>Sb>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>>Mg>Al>NaCl>Ni>W>Cr>Fe>Blank>Zn>MgSO<sub>4</sub>>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>>Pb>Sn>Ti>CaCO<sub>3</sub>>Cu

3つの反応について可成りの効果の差があるが、普通の下線を引いたものは量によつてBlankより上昇し、破線の下線を引いたものは量によつてBlankに近似になる事を示すものである事を考えればMg, Al, Fe, Ni, W, NaClおよびNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>は3反応に共通して良く、CrとSbは2反応に共通して良い事が知られる。更に量変化の実験を省略したものが多いための中には最適量では良好効果のものもあつて良い筈である。

上掲の諸添加物が有効である事はケトン合成の場合やオレフィン重合の場合と較べて大局的には類似であると言える。またAlCl<sub>3</sub>触媒に対してはAl>Feである事も従来と略同じと云える。

各反応についての本実験に於けるアルキル化の程度を算出してまとめると表-1fになる。

表-10 反応生成物に存在するアルキル基の数

反応の種類	平均分子量		アルキル基の数	
	Blank	最大のもの	Blank	最大のもの
セチル化反応	350	393	1.21	1.41
ステアリル化反応	360	397	1.12	1.27
ドデシル化反応	270	303	1.14	1.33

添加物の効果の説明としては、Eley, King<sup>4)</sup>がアルキル化反応に対してAlCl<sub>3</sub>とHClの錯化合物が出来てそのものが反応の加速をすると報告している事から金属類や塩類がこの錯化合物に作用して三元錯化合物を生成する等の事が推定され或は金属とHClから生じた塩化物が錯化合物に参与する事も推定し得る。その他混在湿気の除去とか、触媒錯化合物中へのベンゼンやアルキルベンゼンの溶解度<sup>5)</sup>や溶解速度の変化も起るものと推定される。

#### 4. 総括

- (I) 2種の塩化アルキル即ち塩化セチルと塩化ステアリル並びに1種のオレフィン即ちドデセンによるベンゼンのアルキル化反応についてAlCl<sub>3</sub>触媒に12種の金属や6種類の塩類を添加した際の効果について調べた。
- (II) 各種添加物の効果の概括は表-9に示され、正効果のものも負効果のものも共に相当数であつた。
- (III) 各反応において数個の添加物について量の変化の影響も調べた。
- (IV) 各種添加物の効果は前報迄の結果と本報とでは多少の喰い違いはあるも大局的には類似と云える。

#### 文献

- ※ 日本化学会才13年会（昭和35年4月7日）に発表
- 1) 浅岡・安川・松井・島崎：日本化学会才10年会（昭和32年4月）に発表
  - 2) 浅岡・安川・宮越・夏見：本誌, 10 41 (1959)
  - 3) 浅岡・安川・上田・西・野崎：〃 11 60 (1960)
  - 4) Eley, King: J. Chem. Soc., 74, 2519 (1952)
  - 5) A. W. Francis: Chem. Revs., 43 257 (1948)