

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7報)[※]

α -ブromoまたはブチルナフタレンの異性化反応およびシクロヘキセンまたはドデセンの重合反応の触媒としての無水五塩化タンタルに対する他物質添加の影響

浅 岡 忠 知 ・ 作 道 栄 一
松 井 竜 三 ・ 鷲 北 憲 次

Effects of Various Substance on the Anhydrous Aluminum Chloride or Allied Catalyst:-VII.

Effects of various Metals and Inorganic Salts on the Anhydrous Tantalum Pentachloride for the Isomerization of α -Bromo Naphthalene or Butyl Naphthalene to β -compounds and the Polymerization of Cyclohexene or Dodecene.

Tadatomo ASAOKA Eiiti TUKURIMITI
Ryuzo MATUI Kenzi WASIKITA

In the preceding paper it was shown that considerably available results had been obtained by the addition of many sorts of metals or inorganic salts to the $AlCl_3$ or $FeCl_3$ as the catalyst for the reactions, such as the ketone synthesis, the polymerization of olefins etc. Now the similar studies on the reactions which take up on the head are carried out. The results obtained are given in following summaries.

- (1) Effects of 11 sorts of metals and 7 sorts of inorganic salts are studied for the isomerization of α -bromonaphthalene or butylnaphthalene to β -compounds and the polymerization of cyclohexene or dodecene with $TaCl_5$.
- (2) Many sorts of metals and inorganic salts gave the positive effects.
- (3) In the case of the isomerization of butylnaphthalene to β -derivative, the order of effect became just reverse to that for the disproportionation of butylnaphthalene with $AlCl_3$.
- (4) The difference between the order of effects obtained for the isomerization of α -bromonaphthalene to β -compound with $TaCl_5$ and that for the same reaction with $AlCl_3$ and $FeCl_3$ in the previous reports were checked.
- (5) The optimum quantity in respective substance required to enhance the polymerization of olefins with $TaCl_5$ was nearly equal to that for the other reactions in the preceding reports.

1. 緒 言

無水塩化アルミニウム系触媒に金属類または無機塩類などの他物質を添加して種々の反応を行なった際の効果に関する研究については、すでに報告してきてい

¹⁻⁶⁾る。本報は無水五塩化タンタルを触媒とした際の添加物の効果を掲題の反応について検討したものである。

2. 試料および実験方法

- (1) 試料 無水五塩化タンタルは純白粉状の準

化学用品を使用。α-プロモナフタレン、β-チルナフタレンおよびドデセンは既報と同様な方法^{4,6,2)}で合成したものであり、シクロヘキセンは市販一級のシクロヘキ

	MW	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
プロモナフタレン	207	1,6580	1,465
β-チルナフタレン	185	1,5822	0,984
ドデセン	173	1,4348	0,765
シクロヘキセン	76	1,4468	0,813

異性化反応の際に溶媒として使用したCS₂は市販一級品 (n_D²⁰ 1.6284, d₄²⁰ 1.270~1.272) をそのままもちいた。また基準物質として、α-プロモナフタレンは市販一級品を、β-プロモナフタレンは市販特級品を使用した。

α-βチルナフタレンはCS₂ 400g にナフタレン 72g を溶解したのち、AlCl₃ 62g を3回に分けて加え、その間塩化βチル50g を滴下して反応させ、α-βチルナフタレンを主体とした反応生成物をさらに Picrate にしたのち、5回再結晶法でα体を精製分離し、それをClemensen環元によってα-βチルナフタレンを製した。β-βチルナフタレンはα-βチルナフタレンをAlCl₃で異性化したものをpicrateにしたのち、4回再結晶を行なって精製分離し、いずれもIRによって検定した結果基準物質とした。

金属類は表-1に掲げる11種類でいずれも市販化学用品を使用した。

表-1 使用金属の概要

種類	状態	粒度	種類	状態	粒度
Al	粒状	40m下	Sn	微粉	—
Mg	〃	50m下	Mo	〃	—
Fe	細粉	—	Cu	〃	—
Pb	微粉	—	Ni	〃	—
W	〃	—	Cr	〃	—
Sb	〃	—			

無機塩類はBa(NO₃)₂, Na₂SO₄, MgSO₄, CaCl₂, Na₂CO₃, CaCO₃, NaClの7種類でいずれも市販一級品粉状または粒状のものを使用。

(II) 実験方法 実験条件は表-2に示す如くである。

実験操作は内容約200mlの硬質ガラス製の三つ口フラスコに流動パラフィン封付のかきまぜ棒、温度計、ガス排出口にシリカゲルを充填した吸湿管を取付けたものを反応容器とし、これに使用原料を入れておき、つぎに所定温度に保って無機塩類または金属類などの

サノール 500g に濃硫酸約15mlを加え、反応温度130~140°Cで脱水反応をさせたものである。それぞれの試料の物理的性質は次の如くである。

	b.P°c	m.P°c	Picrate°c
	140~143/13mm	3.9±1.0	—
	120~125/1~3mm	—	81.0
	95~125/10mm	—	—
	82~84	—	—

表-2 実験条件

反応の種類 試料	異性化反応		重合反応	
	プロモナフタレン	β-チルナフタレン	シクロヘキセン	ドデセン
反応温度 °C	29.5 ~305	29.5 ~30.5	9.5~ 10.5	9.5 ~10.5
反応時間 hr	3	3	5	5
試料使用量 g	20.0	20.0	20.0	20.0
溶媒使用量 g	60.0	60.0	—	—
触媒使用量 g	4.33	4.37	2.69	2.69
添加物 モル/AlCl ₃ モル	0.5, 2.0	0.5, 2.0	0.5, 1.0 1.5	0.5, 1.0

添加物を加えたのち、速やかにTaCl₅を秤量分取して添加し、約360rpmのかきまぜの下で所定時間反応を進行させる。反応終了後反応生成物を常法によって分離精製後、異性化反応では減圧蒸留によってβチルナフタレン (105~110°C/2~3mm) およびプロモナフタレン (107~112°C/2~3mm) の留分を集め、また重合反応では十分に水分を除去してのちそれぞれの生成物について添加物効果を調べた。添加物効果の測定の尺度に関しては、異性化反応のうちプロモナフタレンではα-, β-混合体の融点曲線を標準としIR定量分析の結果を副とした。β-チルナフタレンではIR定量分析を主体とした。IR定量分析に用いたセルはKRS-5 0.1mm厚、溶媒はCS₂、Key Bandは前報⁶⁾と同様の吸収波数を用い、RatioMethodによった。重合反応では平均分子量を尺度の主体とした。その他両反応において、屈折率などを測定して参考とした。

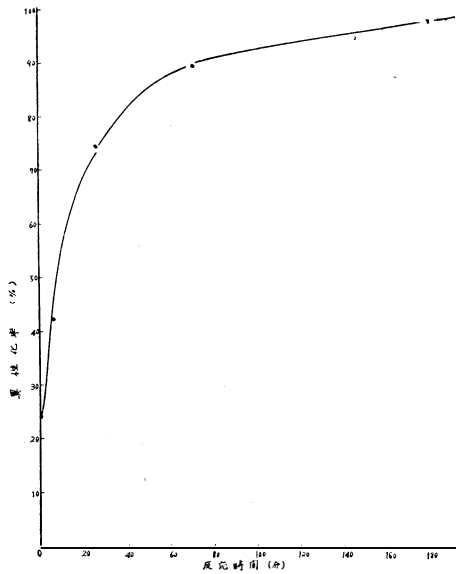
3. 実験結果および考察

(I) 実験結果 I 異性化反応

添加物無添加の際のβチルナフタレンおよびプロモナフタレンの異性化率の経時変化はそれぞれ図-1, 2に示す如くである。

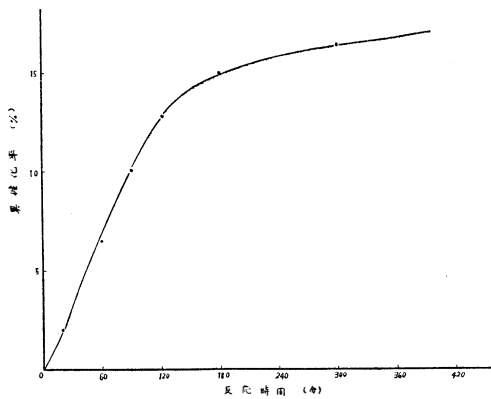
添加物添加の効果に関しては、β収率の大きさの順に整理すればそれぞれ表-3, 4に示す如くなる。

図-1 プチルナフタレンの場合



α -プチルナフタレン 20.0g・TaCl₅4.37g・温度30±0.5°C
・CS₂・60.0g

図-2 プロモナフタレンの場合



α -プロモナフタレン20.0g・TaCl₅4.33g・温度30±0.5°C
・CS₂・60.0g

表-3 プチルナフタレンの場合

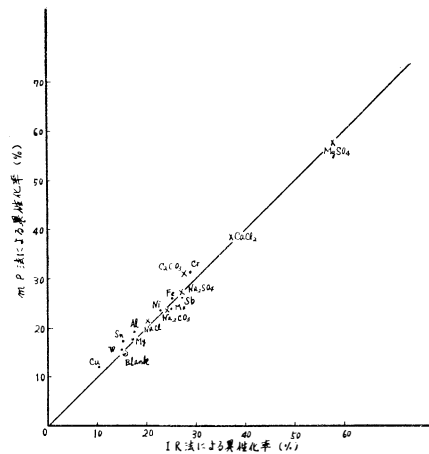
整理番号	添加物	本 留		β -収率 %	MW
		収量 g	混合率 β %		
1	W	14.8	95	70	
2	Cu	14.7	95	69	
3	Sn	14.3	96	68	
4	Sb	13.4	97	65	
5	NaCl	13.7	93	64	
6	Fe	13.5	95	64	
7	Al	13.5	94	64	188
8	Blank	13.0	97	63	183

9	Cr	13.7	92	63	
10	Na ₂ CO ₃	13.1	95	62	
11	Ni	12.8	93	60	
12	MgSO ₄	12.3	93	57	181
13	CaCl ₂	11.6	97	56	
14	Mo	10.8	96	62	
15	Ba(NO ₃) ₂	10.9	92	50	
16	Na ₂ SO ₄	10.6	94	50	
17	Pb	10.3	92	48	
18	CaCO ₃	7.7	95	37	

表-4 プロモナフタレンの場合

整理番号	添加物	本 留			IR測定結果 β %	M W
		収量 g	混合率 β %	m.P.°C		
1	MgSO ₄	12.7	58	24.4	58	
2	CaCl ₂	11.8	39	5.4	37	214
3	Cr	12.8	31	-6.0	29	
4	Sb	12.7	27	-9.0	27	207
5	CaCO ₃	12.3	31	-6.2	28	
6	Na ₂ SO ₄	12.3	27	-9.5	27	
7	Mo	12.8	24	-6.4	25	
8	Na ₂ CO ₃	12.8	24	-6.5	24	208
9	Fe	12.2	26	-8.4	25	
10	Ni	12.6	23	-6.2	23	
11	NaCl	11.5	21	-5.1	20	209
12	Mg	11.9	18	-3.0	17	
13	Al	11.8	19	-4.0	18	
14	W	13.4	15	-2.0	15	201
15	Sn	11.9	17	-2.8	15	
16	Blank	11.5	15	-1.5	15	208
17	Cu	11.3	10	-0.5	10	

図-3 プロモナフタレンの異性化率の測定の際のmP法と IR 法の比較



プロモナフタレンの α -、 β -混合物の mP と IR による分析結果との比較については、 β -混合率が30%附近の-3%のくいちがいを除いて、おおむね -1~2%以内の範囲であり、総てを平均すると約 -0.8% となり一般的に異性化率が低い結果を得た。各添加物の結果を図-3 に示す。

実験結果Ⅱ 重合反応

シクロヘキセンおよびドデセンの重合の際の添加物効果の結果を平均分子量の順に整理するとそれぞれ表-5、6に示す如くである。

表-5 シクロヘキセンの場合

整理番号	添加物		反応生成物			平均重合度
	種類	※使用量	生成量 g	n_D^{20}	平均分子量	
1	Cu	0.5	14.6	1.4613	105	1.28
		1.0	14.2	1.4619	98	1.19
2	Cr	0.5	12.7	1.4670	103	1.25
		1.0	13.5	1.4639	99	1.21
3	Na ₂ SO ₄	1.0	12.2	1.4662	101	1.23
		0.5	14.1	1.4620	96	1.17
4	Pb	0.5	12.6	1.4646	100	1.22
5	Al	1.0	14.6	1.4689	100	1.22
		0.5	15.5	1.4752	97	1.18
		1.5	15.4	1.4990	96	1.17
6	Sb	0.5	15.2	1.4661	100	1.21
		1.0	15.4	1.4588	92	1.12
7	Mo	0.5	15.2	1.4624	98	1.19
8	CaCO ₃	1.0	8.5	1.4760	98	1.19
		1.5	13.5	1.4655	94	1.18
		0.5	14.6	1.4616	93	1.14
9	MgSO ₄	1.0	14.7	1.4690	98	1.19
		0.5	16.0	1.4620	94	1.14
10	Fe	0.5	12.2	1.4753	97	1.19
		1.0	15.6	1.4595	95	1.16
11	Sn	0.5	12.7	1.4613	96	1.17
		1.0	15.0	1.4619	95	1.16
12	W	0.5	14.6	1.4607	95	1.16
		1.0	14.1	1.4643	95	1.16
13	Ni	1.0	14.8	1.4629	95	1.15
		0.5	15.8	1.4588	92	1.12
14	Blank	—	13.2	1.4720	93	1.14

※ 触媒に対するモル比

表-6 ドデセンの場合

整理番号	添加物		反応生成物			平均重合度
	種類	※使用量	生成量 g	n_D^{20}	平均分子量	
1	Sb	0.5	15.2	1.4533	297	1.77
		1.0	14.4	1.4529	286	1.70
2	Al	0.5	18.2	1.4521	291	1.73
		1.0	18.9	1.4407	203	1.21
3	W	0.5	14.7	1.4536	288	1.71
		1.0	13.2	1.4528	277	1.65
4	Cu	0.5	15.8	1.4520	287	1.71
		1.0	15.1	1.4524	282	1.68
5	MgSO ₄	1.0	16.8	1.4510	285	1.68
		0.5	15.0	1.4527	269	1.60
6	NaCl	1.0	16.1	1.4514	284	1.69
		0.5	16.0	1.4500	265	1.58
7	Fe	0.5	17.3	1.4510	281	1.67
		1.0	19.0	1.4424	207	1.23
8	Sn	0.5	16.2	1.4535	276	1.64
		1.0	15.4	1.4507	255	1.52
9	Ni	0.5	15.3	1.4502	266	1.58
		1.0	16.0	1.4352	182	1.08
10	Blank	—	16.9	1.4405	203	1.21

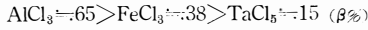
※ 触媒に対するモル比

(Ⅱ) 実験結果の考察 I : 異性化反応

プチルナフタレンの異性化速度はプロモナフタレンにくらべて相当早く、反応を開始後約 60min 付近ですでに90%進み 180min では α -、 β -の混合割合が平衡に達している。したがって添加物の異性化反応における効果は余り顕著ではないが β -収率を基準とした場合には表-3にて示される如く全体を通じて約半数の添加物が正効果を示している。それらのうち金属類については W, Cu, Fe, Al など使用金属の半数以上のものに正効果があり、塩類については7種類のうちNaClだけが正効果を示している。

プロモナフタレンについては反応時間が速度曲線の変向点附近にあり、添加物の影響も比較的顕著であって、その種類によって異性比率は10~60%の範囲におよんでいる。この α -、 β -平衡混合割合は 図-2 よりは定かではないが既報の AlCl₃ による異性化の際の結果や表-4におけるMgSO₄の異性化率および類似物質である α -クロロナフタレンの AlCl₃ による異性化の際の結果などを総合して大体40:60~30:70の点にあるも

のと推察される。添加物の効果を見ると、ほとんどのものが正効果を示し、負効果を示すのは Cu だけとなる。この結果は基準として用いた触媒の異性化能力に起因するものと考えられる。AlCl₃, FeCl₃ および TaCl₅ の異性化能力を比較すれば、同条件下では次の如くなる。



AlCl₃ は単独ですでに α -, β -混合割合が平衡に達している。また FeCl₃ を用いた場合の添加効果は35~40%程度の範囲内にある結果を得ている事より、TaCl₅ を基準とした際の添加効果は三者中最も顕著である。

いまブチルナフタレンおよびプロモナフタレンの各添加物の添加効果を β 収率の大なるものより順次纏めると表-7 の如くなる。

表-7 異性化反応の場合の添加効果

A ブチルナフタレンの場合

W > Cu > Sn > Sb > Fe > NaCl > Al > Blank > Cr > Na₂CO₃ > Ni > MgSO₄ > CaCl₂ > Mo > Ba(NO₃)₂ > Na₂SO₄ > Pb > CaCO₃

B プロモナフタレンの場合

MgSO₄ > CaCl₂ > Cr > Sb = CaCO₃ > Na₂SO₄ > Mo > Na₂CO₃ > Fe > Ni > NaCl > Mg > Al > W > Sn > Blank > Cu.

これらの結果と既報の結果とくらべると、まずブチルナフタレンについては、前報の移換反応の際の添加物効果の逆と良く一致しており、添加物の異性化反応に対する正効果の促進能力に関する推察を支持しているものと考えられる。またプロモナフタレンの場合には AlCl₃ の際の結果とくいちがいを見せているが、FeCl₃ の際の結果と比較すると TaCl₅ の際の MgSO₄ など 1, 2 例を除いてその順位は大局的に類似している。これは同一触媒による異種反応の際の添加物効果に類似性のある点が見られるところより、本質的には基準としての触媒の異性化能力の相違にもとづくものではあるが、主として反応停止点が α -, β -異性化反応の平衡点以前の種々の段階であるためであると考えれば説明できる。がこの点に関しては未検討である。

実験結果の考察 II : 重合反応

添加効果はシクロヘキセンおよびドデセンともほとんどの添加物について正効果を示しており、負効果を示す添加物はシクロヘキセンの場合には Sb の 0.1 モル, CaCO₃ および Ni の 0.5モル量の三例であり、ドデセンでは Ni の 1.0モル量の一例だけである。

添加量による影響は次の如く図-4, 5 にて示される。

図-4 シクロヘキセンの場合の添加物量と平均重合度

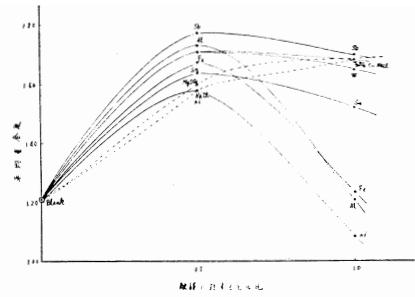
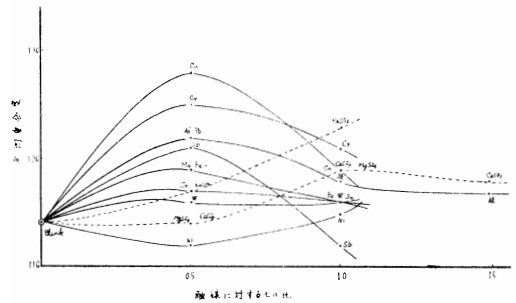


図-5 ドデセンの場合の添加物量と平均重合度



上図より、この実験条件の範囲内では、金属類についてはシクロヘキセンの場合の Ni を除いていずれも 0.5 モル量のところに極大値があり、添加量がそれ以上増加すると平均重合度が減少している。また塩類では添加量が増加するに伴って平均重合度は増大しているがシクロヘキセンの場合における CaCO₃ の傾向やドデシルベンゼンの移換反応⁵⁾における塩類の添加量の影響より、極大値はおおむね 1.0 附近から 2.0 モル量の範囲にあるものと推定される。これらの添加量の目的反応に対する効果の傾向は既報のいずれの結果とも良く一致しており現在までに行なってきた実験条件の範囲内では触媒および添加物たる金属類または塩類の種類に関係が少なく、Optimumの量が一定であると云う事は興味がある。

シクロヘキセンおよびドデセンの各添加物の添加効果を平均重合度によって順次纏めると表-8 の如くなる。

表-8 重合反応の場合の添加効果

A シクロヘキセンの場合

Cu(0.5) > Cr(0.5) > Na₂SO₄(1.0) > Pb(0.5) > Al(1.0) > Sb(0.5) > Cr(1.0) > Mo(0.5) > Cu(1.0) > CaCO₃(1.0) > MgSO₄(1.0) > Fe(0.5) > Al(0.5) > Al(1.5) > Na₂SO₄(0.5) > Sn(0.5) > Sn(1.0) > W(0.5) > W(1.0) > Ni(1.0) > CaCO₃(1.5) >

MgSO₄(0.5) > Blank > CaCO₃(0.5) > Sb(1.0) > Ni(0.5)

B ドデセンの場合

Sb(0.5) > Al(0.5) > W(0.5) > Cu(0.5) > Sb(1.0) > MgSO₄(1.0) > NaCl(1.0) > Cu(1.0) > Fe(0.5) > W(1.0) > Su(0.5) > MgSO₄(0.5) > Ni(0.5) > NaCl(0.5) > Su(1.0) > Fe(1.0) > Al(1.0) > Blank > Ni(1.0)

これらを既報の結果と比べると AlCl₃, FeCl₃ を触媒とした際のいずれとも全般的な一致は見られない。また平均重合度と屈折率との関係も規則性がなく、特にシクロヘキセンの場合にはそれが著しいという結果を得ている。この事はオレフィンの重合反応の添加物の効果において主反応の他に異性化、水素添加などの副反応が大きな影響を与えている事が考えられる。

以上これら各種の添加物を加えた場合の効果の原因については前報までの推察と同様、反応物質—塩化金属—金属の三元錯合体がその主体となっているものと考えられる。

4. 総 括

(I) α-プロモ, またはプチルナフタレンの異性化反応およびシクロヘキセンまたはドデセンの重合反

応について TaCl₅ 触媒に11種類の金属および7種類の無機塩類を添加した場合の効果について調べた。

(II) 各種添加物の効果の概括は表—3, 4, 5 および6に示され正効果の添加物が相当数あった。

(III) α-プロモナフタレンの異性化の際の結果と前報の AlCl₃, FeCl₃ を触媒とした際の結果との相違について検討した。

(IV) プチルナフタレンの場合の添加物と移換反応の際の効果との順位はちょうど逆であった。

(V) 重合反応において各種添加物の TaCl₅ に対するモル比を検討した結果添加物の最適値については既報の結果と良く一致している。

文 献

※日本化学会第17年会(昭和39年3月)に発表

- 1) 浅岡・安川・宮越・夏見 : 本誌 10, 41(1959)
- 2) 浅岡・安川・上田・西・野崎 : 〃11, 60(1960)
- 3) 浅岡・安川・中野・山田・池内 : 〃12, (1961)
- 4) 浅岡・安川・松井・横道・作道 : 〃13, 85(1962)
- 5) 浅岡・作道・島田・渡辺 : 〃14, 67(1963)
- 6) 浅岡・作道・西田・長谷川 : 〃15, 46(1964)
- 7) 小池・大川 : 日化 76, 121(1955)

(昭和39, 10, 30受付)