

# 示差熱測定によるフリーデル・クラフツ型 反応に対するハロゲン化金属触媒の活性の比較

浅岡忠知・島崎長一郎・滝 浩三・坂野征次

Comparison of Catalytic Activity of Metal Halides for the Reaction of  
the Friedel-Crafts Type by DTA

Tadatomo ASAOKA, Choichiro SHIMASAKI  
Kouzo TAKI, Masatsugu SAKANO

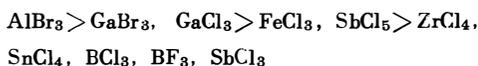
In order to investigate the effectiveness for the Friedel-Crafts reaction, various sorts of metal halides were synthesized and estimated these thermal properties. As the experimental technique, the following two methods were adopted. (I) DTA and TGA used as thermochemical process. (II) Utilization of self-condensation of benzylchloride as the model reaction.

In (I), determined order of activity based on the first main endothermic peak of DTA considerably coincided with the order of catalytic activity of metal halides in usually known Friedel-Crafts allied reaction. In (II), taking up the temperature at which the reaction has same induction period as the measure of activity, this order was fairly consistent with the orders obtained above and hitherto represented in many references and our studies.

## 1 緒 言

著者らの研究室では以前より、無水塩化アルミニウム（以下 $\text{AlCl}_3$ と略す）などの各種のハロゲン化物のフリーデル・クラフツ反応（以下F.C.反応と略す）に対する促進効果およびそれらの触媒への各種の添加物の影響を吟味して、これらの反応の機構を推定したり、触媒能の検討をしてきている。

従来、F.C.反応における触媒活性に関する研究は多くあり、たとえばCalloway<sup>1)</sup>、Dermer<sup>2)</sup>らおよびGrosse<sup>3)</sup>らはそれぞれアシル化反応および芳香族のアルキル化反応を取り扱っているが、その活性順位はそれぞれの反応で若干異なっていることが良く判る。またRussel<sup>4)</sup>がシクロヘキサシクロペンタンの異性化反応、ベンゼンのアルキル化反応およびスチレンの重合反応を同じ一群の触媒を使用して、各反応に対する触媒としての能力の順位を検討しており、これら3反応の触媒能を総括して順位を示めずとつぎのようになる。



本報ではハロゲン化物をさらに多数合成し、その触媒能を示差熱分析および熱天秤などの熱化学測定法で検討し、また一方塩化ベンジルの自己縮合反応を活性度の尺度として比較検討し、その吟味範囲を拡張した。

## 2 実験方法

### 2.1 試薬類

2.1.1 ハロゲン化物 ハロゲン化物としては塩化物、臭化物の二種類について行なった。ナトリウム、カリウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、水銀、アルミニウムおよび鉄の塩化物など手に入り易いごく限られた試薬は市販最純品を使用した。その他のハロゲン化物は常法<sup>5)</sup>通り調製した。大部分は両成分元素の直接反応で行なった。他方臭化水銀、臭化カルシウム、塩化マンガンなどのように水に対する溶解度が少ないもの、および分解することなく脱水出来る物質は溶液法で調製した。直接法による調製は図-1の装置で行なった。反応を行なう前に装置は乾燥窒素ガスで反応

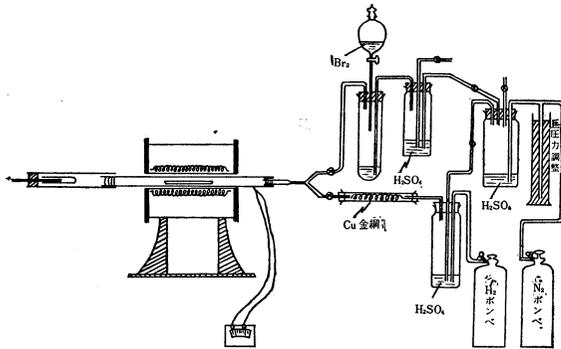


図-1 ハロゲン化合物合成装置

系の空気を置換し、反応温度付近から水素ガスを通じ始め、それぞれの最適還元温度で金属の表面酸化皮膜を還元してのちハロゲンガスを流通する。塩素の場合は塩素ガス発生装置および塩化水素発生装置を組立て、塩化水素ガスをキャリアーガスとした。また臭素の場合は窒素ガスをキャリアーガスとした。生成物は色、溶媒への溶解性、昇華温度および融点などを測定して確認したのち使用した。

2.1.2 塩化ベンジル 市販最純品を減圧蒸留して沸点74.5~75.5°C/20mmHgの留分を使用した。

2.1.3 溶媒 溶媒として使用したりグロインは市販最純品を濃硫酸で処理して、オレフィン類を除去し、水洗し、金属ナトリウムを用いて乾燥し、そのまま蒸留し沸点80~100°Cの留分を使用した。

2.2 示差熱分析

三田村式の常圧、減圧両用示差熱分析(以下D TAと略す)装置を用いた。この装置は手動一直読式であり常圧で測定した。中性物質にはα-アルミナ粉を使用し試料保持器はニッケル製のものをを使用した。試料充てん法は既報<sup>6)</sup>で報告した直接充てん法によった。また昇温速度は5°C/mmで測定した。

2.3 熱天秤

熱天秤はthe vdf torsion balance "United"と著者らの研究室自製の円筒式タテ型電気炉を組み合わせた手動式のもので昇温速度を5°C/minで測定した。

2.4 自己縮合反応反応

反応容器としては直径27mm、長さ70~100mmの硬質ガラス製円筒管を使用し、この中に7.0g(0.055mol)の塩化ベンジルと0.004molのハロゲン化物をとり、その上部へ乾燥窒素ガスを流速250~300ml/minで通じつつ、油浴、水浴および氷水浴中で適当温度に保持して、発生する塩化水素が還流冷却を経てから吸収ビン

族	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
3	Na NaBr	Mg MgBr <sub>2</sub>	Al AlBr <sub>3</sub>								
4	K KBr	Cu CuBr <sub>2</sub>	Ca CaBr <sub>2</sub>	Zn ZnBr <sub>2</sub>	Ti TiBr <sub>4</sub>	V VBr <sub>5</sub>	Cr CrBr <sub>3</sub>	Mn MnBr <sub>2</sub>	Fe FeBr <sub>3</sub>	Co CoBr <sub>2</sub>	Ni NiBr <sub>2</sub>
5	Ag AgBr	Cd CdBr <sub>2</sub>			Sn SnBr <sub>4</sub>	Sb SbBr <sub>5</sub>	Mo MoBr <sub>5</sub>				
6		Ba BaBr <sub>2</sub>	Hg HgBr <sub>2</sub>		Pb PbBr <sub>4</sub>	Ta TaBr <sub>5</sub>	W WBr <sub>6</sub>				

表-1 使用ハロゲン化合物類

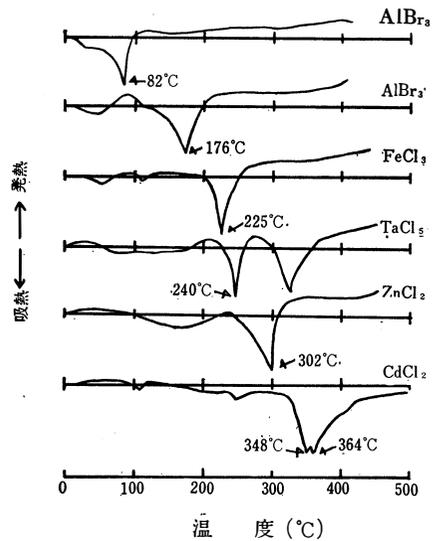


図-2 (A) ハロゲン化金属類のDTA曲線

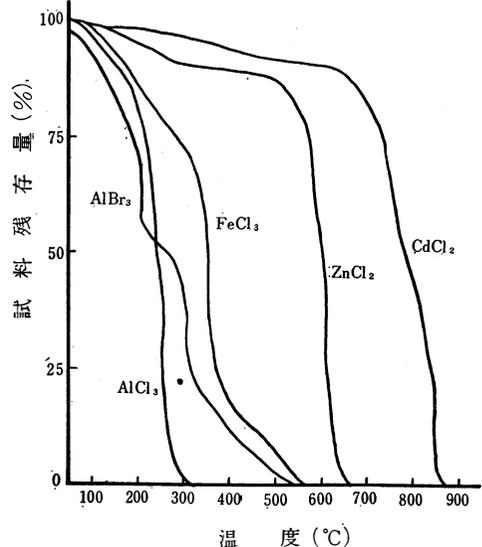


図-2 (B) ハロゲン化金属類のTGA曲線

に通るようにする。そして、はじめに吸収ビン中にメチルレッドを指示薬として加えた純水を入れておき、つぎつぎと1規定の酸化ナトリウム溶液を加えていって反応開始時間ならびに一定量反応する時間を順次測定した。

### 3 実験結果と考察

#### 3・1 示差熱分析および熱天秤

著者らはさきにハロゲン化物のDTAを測定し、DTA曲線の主要第1吸熱ピークが融点のピーク以前の低い温度で生じてくるものがあることを見出した。このピークと従来の触媒活性の順位とがかなり密接な関係があることを公表した。<sup>7)</sup>

また、Biltz<sup>8)</sup>らによると12種の元素の周期律表中の位置とその元素の塩化物の融点での当量導電率との関係を求め、一つの境界線を階段的に区切りをつけて弱伝導体領域と良伝導体領域にわけている。そして、前者は触媒活性の高いもの、後者は低いものとして分類出来ると報告している。この基準を参照にして、周期律表中の多数の元素のハロゲン化物にまで拡張してみたものを表-1として示す。

表-1中、階段的に示してある太線はBiltzらによる区分である。また主要第1吸熱ピークが400°C以下のものには○印をつけ、そのうち100°C以下のものは◎印をつけた。これらについて電気陰性度を調べてみると◎印のものは1.32~1.47と1.72~1.82の二つの群にあり、○印のものは、1.04~1.82の間に巾広く分布している。アルカリ金属のように電気陰性度の小さいものはいずれも主要第1吸熱ピークが400°C以上であることが判る。これらは代表的F.C.反応についても不活性であることが判っている。

図-2に弱伝導体および良伝導体の両領域からそれぞれ代表的なハロゲン化金属を取り出してDTA曲線とTGA曲線とを併記した。TGA曲線のたて軸は重量が一定になる時までの変化率を示したものである。この結果はBiltzらの区分により弱伝導体領域にあるAlCl<sub>3</sub>、AlBr<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>、TaCl<sub>5</sub>などの方が良伝導体領域にあるZnCl<sub>2</sub>とCdCl<sub>2</sub>より主要第1吸熱ピークが低温側にあり、触媒活性が大であることを示している。これはまた従来より既知のF.C.アルキル化反応の触媒活性の順位とも同じである。またTGA曲線もDTA曲線と同じ傾向が認められる。

主要第1吸熱ピークについて考察してみると、転移によるピーク、また遊離水の離脱によるピークなどいろいろ考えられるが、前者のピークがすべてのハロゲン化物にあるとは報告されていない。また後者のピー

クはハロゲン化物である以上多くの物質は水分と反応してしまっただけのピークの存在は考えられない。以上の事より著者らが既報<sup>9)</sup>で報告したように雰囲気中の湿気との反応によるものと考え、低温で反応し易い物質ほど触媒活性が強いと考えられる。古川<sup>9)</sup>らによると融点と電気陰性度の関係より、共触媒活性を有する化合物は圧倒的な確率で電気陰性度1.5~2、融点が270°C以下のハロゲン化物であるとし、触媒活性に関して、最も大きな支配力を示す因子は電気陰性度であり、融点の示す影響は極く小さいと結論している。

主要第1吸熱ピークの位置と融点の関係をもとめると図3のようになり、アルカリ土類金属のように主要第1吸熱ピーク位置が低いものがあり、これらは従来のF.C.反応において触媒活性がないことが判っている。これだけでなし電気陰性度の概念を組み合わせるとさらに良く区分され、触媒活性の尺度とすることが出来ると思われる。総括するとMX型触媒では

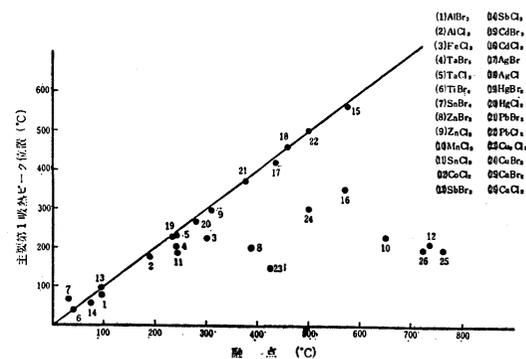


図-3 主要第1吸熱ピークと融点の関係

Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> > Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> > AgBrの順であり、MX<sub>2</sub>型触媒ではZnBr<sub>2</sub> > CoCl<sub>2</sub> > ZnCl<sub>2</sub> > CuBr<sub>2</sub> > HgBr<sub>2</sub> > CdCl<sub>2</sub>の活性順位であり、MX<sub>n</sub> (n ≥ 3) 型触媒ではAlBr<sub>3</sub> > AlCl<sub>3</sub> > FeCl<sub>3</sub> > TaCl<sub>5</sub> > SbCl<sub>3</sub> > SbBr<sub>3</sub>の順になる。

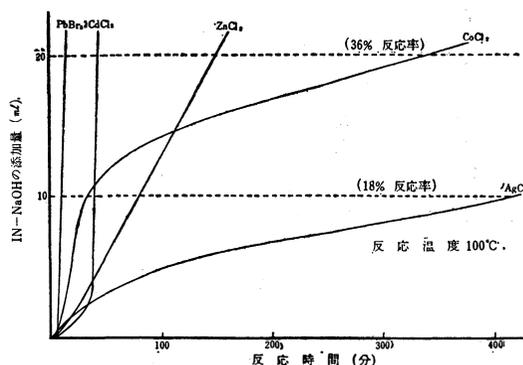


図-4 塩化ベンジルの自己縮合の反応時間と発生塩酸量の関係

そして  $MX < MX_2 < MX_3$  の順に活性が大になる。

### 3.2 塩化ベンジルの自己縮合反応

前節で見出されたハロゲン化物触媒の活性を、さらに別の面から裏付けるために、塩化ベンジルの自己縮合反応を行なった。図-4に塩化ベンジルの自己縮合反応時間と発生塩化水素の量の関係を示した。この図は反応温度  $100 \pm 0.5^\circ\text{C}$  の場合の例である。これより  $\text{ZnCl}_2$  のように直線的に塩化水素ガスを発生するもの (I),  $\text{CdCl}_2$  のように誘導期があってそれから自己触媒反応のように急激に反応を進めていくもの (II), また  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{AgCl}$  のようにある塩化水素発生量までは直線的に反応時間が速く、それ以後はおそくなるもの (III) など三つの型に分類することが出来る。一般に (III) の型のものが大多数である。渡辺<sup>10)</sup>によると、この反応は初期においては直線関係を得るが、時間の経過とともに曲線を描いて横軸とほぼ平行に至るとしている。これは (III) の型のものときわめて類似している。また (I), (III) 塩化ベンジルの縮合物は芳香族炭化水素、二硫化炭素に可溶であるという理由から、三次元的構造よりもむしろ直鎖状であり、IRより波長  $720\text{cm}^{-1}$  の吸収バンドすなわち  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$  に基づくものが認められ、ベンゼン核に側鎖のついたポリスチレン構造  $\left[ \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2 \right]_n$  になっていると考えられる。それで取り扱いの複雑化を避けるために (I), (III) の型の反応について触媒活性を比較した。つぎに反応速度と温度との関係を調べてみると、一定の反応率

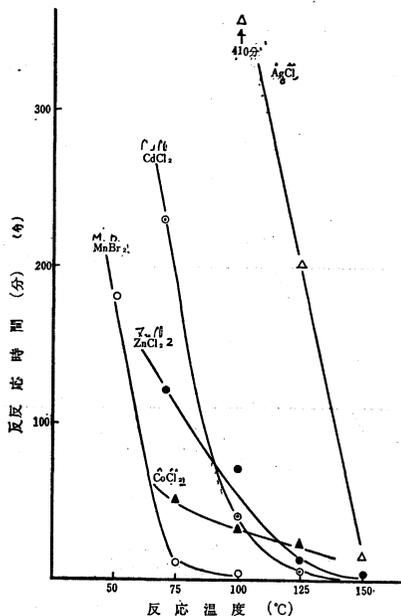


図-5 18%反応の時間と温度の関係

(18%反応) に到達する時間と温度との関係は図-5 のようになる。これより反応温度が高くなるほど反応が早く進行することが判る。個々の触媒により反応温度による影響は若干異なるが、この原因については明確でない。自己縮合反応における触媒の活性順位が反応温度により影響されることもあるが、これは大局的には無視出来るので、反応開始温度の低い方を活性が大であるとした。

従来の F.C. 反応において、触媒活性の大である  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  などのハロゲン化物は本反応に

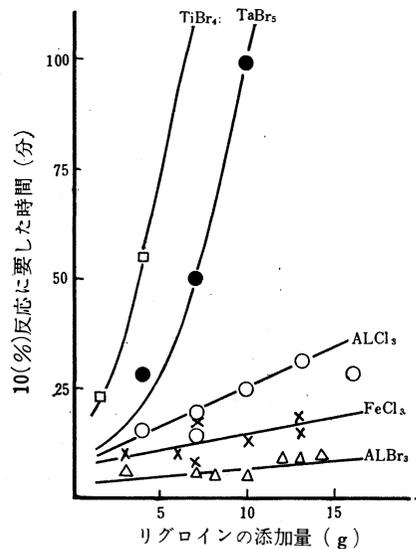


図-6 溶媒濃度と反応時間の関係-1)

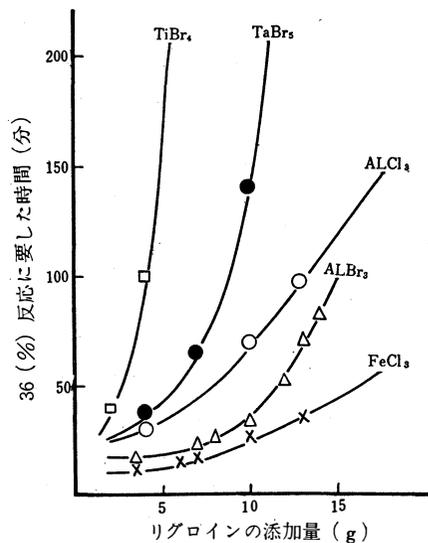


図-6 溶媒濃度と反応時間の関係-2)

においても非常に有効で他のハロゲン化物の $\frac{1}{4}$ の添加量 (0.001 mol) で、反応温度が  $0^{\circ}\text{C}$  でも瞬時に反応してしまて比較出来ない。それで稀釈剤として非極性の溶媒であるリグロインを使用した。

図-6 は塩化ベンジルの自己縮合反応における溶媒の添加量と反応時間の関係をしらべた結果を示したものである。リグロイン添加量が 5 g 以下では比較は困難であるが、それ以上になってはじめて比較することが可能である。10% 反応率の場合と 36% 反応率の場合とでは順序が逆になっているものがあるが、 $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  の 3 者の活性度はほとんど差が認められない位似かよっている。

以上総括して、活性度の順位を考える MX 型では  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 > \text{AgBr} > \text{Hg}_2\text{Cl}_2 > \text{NaBr} > \text{NaCl} > \text{KCl} > \text{KBr}$  となり、DTA の結果とも大体よく一致している。この順位はまた融点の順位ともほぼ同一であるが、これだけでは活性は比較出来ない。MX<sub>2</sub> 型のハロゲン化物触媒では  $\text{WBr}_2 > \text{MoBr}_2 > \text{ZnBr}_2 > \text{NiCl}_2 > \text{CoCl}_2 > \text{ZnCl}_2 > \text{CuBr}_2 > \text{NiBr}_2 > \text{CoBr}_2 > \text{CdBr}_2 > \text{HgBr}_2 > \text{HgCl}_2$  の活性順位であり、 $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiBr}_2$ ,  $\text{CoBr}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$  以外は DTA と全く良く一致する。また MX<sub>n</sub> 型では  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3 > \text{TaBr}_5$ ,  $\text{TaCl}_5 > \text{TiBr}_4 > \text{TiCl}_4 > \text{VCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4 > \text{VBr}_3 > \text{SbCl}_3 > \text{SbBr}_3$  の順位であり、液体や分解する物質を除いては DTA の結果とかなり良く一致していることが判る。

以上、前記三大別したものについて比較すると  $\text{MX}_n$  ( $n \geq 3$ )  $> \text{MX}_2 > \text{MX}$  型という順位であり、W. Biltz<sup>8)</sup> らがいろいろのハロゲン化物について触媒能を研究したのと同じで原子価の大なるものが活性が大なることが判る。

#### ★ 献

※ 日本化学会第 20 年会において一部講演発表

- 1) N.O.Calloway, Chem. Revs 17 327 (1935)
- 2) O.C.Dermer, D.M.Wilson, F.M.Johnson, V.H.Dermer. J. Am. Chem. Soc 63 2881 (1941)
- 3) A.V.Grosse, V. Mipatieff. J. Org. Chem. 1.599 (1936)
- 4) G.A.Russel, J. Am. Chem. Soc. 81.4834 (1959)
- 5) G.Brauer "Handbuch der Preparativen Anorganischen Chemie" 466, 549, 682, 754, 810, 811, 982, 1052, 1114, 1131, 1142, 1154, 1155 (1954)
- 6) 浅岡, 島崎, 久住, 坂東, 工化誌, 70.853 (1967)
- 7) 浅岡, 触媒工学講座第 10 巻 元素別触媒便覧, P.626 (1967)  
浅岡, 「応用触媒化学」 P.139 (1967) 三共出版
- 8) W. Biltz, W. Klemm, Z. anorg. allgem. chem., 152, 267 (1927)
- 9) 古川, 鶴田, 竹田, 工化誌, 63, 1307 (1961)
- 10) 浅辺, 科学と工業, 32 319 (1964)