バナジウム塩化物-エチルアルミニウム系触媒による芳香族のイソプロピル化

(昭和40年12月27日受理)

松井 醇一・岩本 昌夫・柚口 貞夫^{*1}

$\text{VOCl}_3-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 触媒を用いベンゼン溶液中でプロピレンの重合を行なう場合、条件によっては、あきらかにプロピレンが反応しているにもかかわらず、ポリマーがえられないことがある。生じた反応混合物から数種の液状生成物と結晶性物質が検出され、これらはイソプロピルベンゼン誘導体であることを明らかにした。ベンゼンのかわりにトルエンあるいはクメンを溶媒としたときにも同様の反応がおこった。混合触媒のイソプロピル化の活性は、バナジウム塩化物と組みあわせて用いるエチルアルミニウム化合物の量と種類による。バナジウム塩化物およびエチルアルミニウム化合物はそれぞれ弱いイソプロピル化活性しかもたないが、バナジウム塩化物とエチルアルミニウム化合物との等モル混合物は非常に活性である。四塩化バナジウムと組みあわせたエチルアルミニウム化合物のイソプロピル化活性の順位はつぎのようである。

バナジウム塩化物とエチルアルミニウム化合物との反応によって生ずるコンプレックスが、活性種であると考えられる。

1 緒 言

エチレン-プロピレンの共重合反応は通常 VOCl_3 , VCl_4 のようなハロゲン化バナジウムと有機アルミニウム化合物を組み合わせた Ziegler 触媒を用い、脂肪族炭化水素あるいはハロゲン化脂肪族炭化水素などの溶媒中で行なわれる。

著者らはベンゼンを溶媒として用いると、エチレンのみが重合し、ポリエチレンがえられる場合があることを見出した。この場合エチレンを加えないで、プロピレンのみを反応させても顕著なガス吸収が起こり、著しい液量の増加がみとめられる。 $\text{VOCl}_3-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 系触媒でこの現象が顕著であったが他の Ziegler 型触媒系でベンゼンを溶媒として反応させた場合にも、しばしば高分子量固体生成物のほかに液状生成物が分離された。

Razuvayev¹⁾ は $\text{TiCl}_3-\text{Al}-\text{HCl}$ 系触媒を用いエチルベンゼンが生成することを報告している。このようなカチオン性の強い触媒系では Friedel-Crafts 型触媒と類似の作用機構でオレフィンによって芳香族核がアルキル化されると考えられる²⁾。

田中ら³⁾ は $\text{TiCl}_4-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 系触媒でベンゼン中でエチレンを重合した場合 Al/Ti のモル比が小さい所でフェニル基をふくむポリエチレンが生成し、一方、エチルベンゼンが副生することを報告している。

著者らは芳香族炭化水素を溶媒としオレフィンの反応を Ziegler 型触媒で行なう場合に副生する液状物の構造をしらべ反応を検討した。とくにプロピレンをベンゼン中で反応して得られる無色針状結晶の構造を NMR, IR などの手段を用いて調べ、テトライソプロピルベンゼンであることを確認した。

2 実験方法

反応は四つ口フラスコにカキマゼ機、温度計、ガス流入管および還流冷却器を付したものを使用し、プロピレンはボンベから流量計および乾燥管を通し反応器に入る直前で流動パラフィン中に

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ を溶解した液中に泡出させ、触媒失活成分を除去し、常圧で一定流速で通した。プロピレンの吸収は非常に速く、かなり流入速度を大きくしなけりなかつた。

ベンゼンなどの溶媒は通常の方法で乾燥後蒸留して用い、触媒成分はいずれも市販品をそのまま用いて行なった。

反応終了後、メタノールを加え触媒を失活させ、窒素気流中で減圧下に分留した。固体高分子量生成物が存在する場合には口別して除き、口液に水を加えてよく振り、触媒成分をのぞき濃縮によってできるだけ溶媒を除去したのち分留した。ガスクロマトグラフによる分析は Thermol-2 充てんの 7 m カラムを使用し、235°C でヘリウムガスをキャリアーガスとして行なった。推定沸点は既知物質であらかじめつくられた検量線から求めた。一般に炭化水素同族体の沸点とガスクロマトグラフィーによる保持時間の対数との間には直線関係があることが知られている⁴⁾。ベンゼン誘導体について同じ条件で保持時間を求め、沸点との関係をプロットすると図1が得られる。

また NMR の測定は Varian A-60 型により 60 MC で測定した。

図1 沸点と保持時間との関係

カラム Thermol-2, 7 m × 6 mm φ, キャリヤーガス: He 70 ml/min
カラム温度: 235°C

1: トルエン, 2: エチルベンゼン, 3: 1,2,4-トリメチルベンゼン,
4: m-プチルベンゼン, 5: 1,3,5-トリエチルベンゼン

4) たとえば, H. M. Tenney, *Anal. Chem.*, 30, 2 (1958),

*1 Junichi MATSUI, Masao IWAMOTO, Sadao YUGUCHI

東洋レーヨン株式会社中央研究所：大阪市園山。

1) G. A. Razuvayev. *Polymer Sci. U. S. S. R.*, 4, 467 (1963).

2) Sorieta Italiana Resina France P. 1,377,976 (1965.2.19).

3) 田中, 徳住, 岩知, 高分子学会第13年次大会要旨集, p. 21 (1964).

3 実験結果

3.1 液状生成物の分離と構造

500 ml 四つ口フラスコにベンゼン 200 ml, $(C_2H_5)_2AlCl$ 20 mmol および $VOCl_3$ 20 mmol を加え, プロピレンを 400 ml/min の流速で, 反応温度 $30^\circ C$ で 2 時間吹込むと 98 l (NTP) のプロピレンが吸収され, 液量は約 100 ml, 80 g の増加がみとめられた。分留により液状物は表 1 に示したように五つの留分に分けられる。ガスクロマトグラムと赤外吸収スペクトルの結果から F-1 は溶媒ベンゼンで F-2 から F-5 まではアルキルベンゼンで, F-4, F-5 は F-2, F-3 に比べると置換基の多いアルキルベンゼンと思われる。F-5 は無色針状結晶になる。上記の反応生成物のうち F-2 から F-5 までの留分をガスクロマトグラフで分析すると 6 個のピークが得られ, 図 1 からその沸点を推定し, ピーク面積から組成を算出したものを表 2 に示した。表 2 に示したような推定構造が対応すると考えられる。

$VOCl_3-(C_2H_5)_2AlCl$ 系触媒を用いた場合には Al/V のモル比が 1 以下の場合には固体ポリプロピレンは得られないが比が 1 以上になると固体ポリマーが同時に生成する。

$VOCl_3-(C_2H_5)_2AlCl$ 系では固体ポリマーと, グリース状の低分子量ポリプロピレンが得られるが F-5 でえられた針状結晶がやはり微量副生する。 $VOCl_3$ とモル比 1:1 で組合せて用いる有機アルミニウム化合物を $(C_2H_5)_3Al$, $(C_2H_5)_2AlCl$, $(C_2H_5)AlCl_2$, $AlCl_3$ に変えて実験した結果を表 3 に示す。 $(C_2H_5)_3Al$ の場合には固体

表 1 液状物の分留結果

No.	分 留 条 件	沸 点 (℃) 760 mmHg に補正	収量 (g)	推 定 構 造 (赤外吸収スペ クトルから)
F-1	7 mmHg -70℃ でトラップされた部分	—	90	ベンゼン
F-2	7 mmHg 30℃	150	17	アルキルベンゼン
F-3	7 mmHg 71~72℃	205	47	
F-4	3 mmHg 73.5℃	230	—	
F-5	残分結晶	—	5.8	
反応条件 ベンゼン 200 ml, VOCl ₃ 20 mmol, (C ₂ H ₅) ₂ AlCl 20 mmol, プロピレン 400 ml/min, 反応温度 30℃, 反応時間 2 時間				

表 2 液状生成物のガスクロマトグラフィーによる分別

(表 1 の F-2~F-5 の留分)

ピーク No.	推定 沸点 ($^\circ C$)	保持 時間 (min)	各生成物の 組成 (%)		蒸留に よる区 分	推 定 構 造
			1	2		
1	153	3.9	16.5	15.1	F-2	イソプロピルベンゼン (bp $152\sim 153^\circ C$)
2	202	7.5	20.4	21.0	F-3	m-ジイソプロピルベンゼン (bp $204^\circ C$)
3	208	8.1	32.6	31.3		p-ジイソプロピルベンゼン (bp $205\sim 210^\circ C$)
4	234	11.5	22.8	28.2	F-4	1,3,5-トリイソプロピルベンゼン (bp $234\sim 236^\circ C$)
5	244	13.2	5.5	3.8		1,2,4-トリイソプロピルベンゼン (bp $244^\circ C$)
6	264	17.0	2.2	0.6	F-5	1,2,4,5-テトライソプロピルベンゼン (bp $260^\circ C/750$ mmHg, mp $119^\circ C$)
ガスクロマトグラフィー条件					カラム Thermol-2, 7 m (6 mm ϕ), カラム温度 $235^\circ C$, キャリヤーガス He 70 ml/min	

表 3 ベンゼンのイソプロピル化反応

(ベンゼン 300 ml, 反応温度 $50^\circ C$, プロピレン流量 $1\sim 2$ l/min)

No.	$VOCl_3$ (mmol)	有機アルミニウム 化合物 (mmol)		反応 時間 (hr)	ポリ マー (g)	アルキル ベンゼン (g)	アルキルベンゼン組成 (%)			
		化 合 物	(mmol)				一置換	二置換	三置換	四置換
1	2	—	—	1	0	2.8	80.5	10	9.2	0.3
2	—	$(C_2H_5)_3Al$	5	2	0	0	—	—	—	—
3	—	$(C_2H_5)_2AlCl$	5	2	0	0	—	—	—	—
4	—	$(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$	5	2	0	0.1	100	—	—	—
5	—	$(C_2H_5)AlCl_2$	5	2	0	14.1	71.5	15.7	12.9	—
6	—	$AlCl_3$	2	1	0	410	19.8	31.9	47.3	0.9
7	4	$(C_2H_5)_3Al$	4	2	0.6	45	58.7	17.1	24.2	—
8	4	$(C_2H_5)_3Al$	2	2	0.7	trace	—	—	—	—
9	4	$(C_2H_5)_3Al$	7.3	2	9.8	0	—	—	—	—
10	2	$(C_2H_5)_2AlCl$	2	2	0	170	46	20.1	33.5	1.9
11	2	$(C_2H_5)AlCl_2$	2	1	0	394	22.5	34.3	41.2	—
12	2	$AlCl_3$	2	1	0	29.8	65.2	16.8	16.8	0.7

表 4 溶媒を変えた場合

ピーク No.	推定 沸点 ($^\circ C$)	保持 時間 (min)	各生成物の含 有率 (%)		推 定 構 造
			ベンゼン 溶媒	クメン 溶媒 ^{a)}	
2	202	7.5	14.9	13.0	m-ジイソプロピルベンゼン
3	208	8.2	43.4	22.2	o-ジイソプロピルベンゼン
4	234	11.0	8.5	21.4	1,3,5-トリイソプロピルベンゼン
5	244	13.0	11.2	9.6	1,2,4-トリイソプロピルベンゼン
6	264	17.0	20.0	32.8	テトライソプロピルベンゼン (1,2,4,5-, $260^\circ C$ (755 mmHg))
7	280	21.0	2.0	1.0	

a) キュメンを除いて計算した値。

ポリマーが生成するが $(C_2H_5)_2AlCl$, $(C_2H_5)AlCl_2$, $AlCl_3$ の場合には Al/V のモル比が 1 のとき, 固体ポリマーの生成は認められなかった。ガスクロマトグラフィーによる留分の組成は使用するアルミニウム化合物の種類によって変化している。

溶媒をクメンに変えた場合, $VOCl_3-(C_2H_5)_2AlCl$ 系触媒で得られた液状生成物の組成は表 4 に示した。

3.2 針状結晶 (F-5) の性質と構造

F-5 の留分は無色針状の結晶で融点 ($119^\circ C$) もシャープで昇華性がある。元素分析の結果は表 5 に示すように $(C_3H_5)_n$ の組成をあたえる。ラスト法で求めた分子量は 225, 225 および 238

表 5 無色針状結晶の元素分析 (F-5)

	C (%)	H (%)
実 測 値 (1)	87.37	12.21
" (2)	87.76	12.34
$C_{18}H_{30}$ としての計算値	87.80	12.20

図 2 液状生成物の赤外吸収スペクトル

であり、ラスト法がいくぶん低い分子量の値を示す傾向があることを考えると $n=6$, すなわち $C_{18}H_{30}$ (分子量 246) の分子式をもつ化合物であると思われる。

この結晶の赤外線吸収スペクトルを図3に示した。

トリアルキルベンゼンとテトラアルキルベンゼンの吸収バンドを比較すると, トリアルキル置換ベンゼンのベンゼン核に起因する 1600 cm^{-1} の吸収はテトラアルキル置換体では 1500 cm^{-1} にシフトしており図3の吸収も 1515 cm^{-1} にあることから四置換本であると考えられる。またイソプロピル基に起因すると考えられる。

図3 F-5の赤外吸収スペクトル

$1470 (1470)$; $1390 (1380)$; $1370 (1370)$; $1316 (1320)$; $1250 (1250)$; $1220 (1190?)$; $1100 (1100)$; $1087 (1070)$ および $1050 (1060)\text{ cm}^{-1}$ の吸収は括弧内に記した 1,3,5-トリイソプロピルベンゼンの吸収と一致しており, NMR の測定結果も図4に示したようにベンゼン核, イソプロピル基およびイソプロピルのメチル基に相当するプロトンシフトがあらわれており, スペクトルはテトライソプロピルベンゼンとした場合を満足している。

図4 F-5のNMRスペクトル

定性試験では四塩化炭素中で臭素は臭化水素を発生しながら徐々に脱色されるが, アセトンあるいはエタノール中で過マンガン酸カリは脱色されない。

4 考 察

アルキルアルミニウム化合物は, 電子供与体と, 容易に安定な付加体を形成することから, ルイス酸と考えられる。そのルイス酸強度は $AlCl_3$ にくらべると $(C_2H_5)_3AlCl_2$, $(C_2H_5)_2AlCl$ および $(C_2H_5)_3Al$ の順に小さくなると推察される。

一般に Friedel-Crafts 反応による芳香族核のアルキル化反応の機構は, 次のように説明されており, ルイス酸強度の大きなものがすぐれた触媒となることが知られている。

アルキルアルミニウム化合物を単独で触媒に用いた場合には, 酸強度の順にしたがってアルキル化の反応の活性が強くなると考えられ, 表3の結果も塩素の置換数が増すにしたがって, 活性が大となっている。

バナジウム化合物たとえば VCl_4 は Friedel-Crafts 反応の触媒となる⁵⁾が, ベンゼンのイソプロピル化には弱い活性しか示さない。しかしバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物を 1:1 (モル比) の割合で組合せて用いると, アルキル化の活性が飛躍的に増大する。ただしこの際のアルキル化の活性は

の順となる。

遷移金属化合物と, 有機アルミニウム化合物の組合せによる, Ziegler 触媒の活性化の機構については多くの研究が行なわれており⁶⁾, 触媒両成分の反応によってコンプレックスが生成し, 遷移金属化合物が有機アルミニウム化合物によるアルキル化およびその分解によって, 低原子価への還元がおこり, 活性があらわれると考えられている。バナジウム化合物に対し有機アルミニウム化合物を過剰に用いた場合にはポリマーが生成するが, $(C_2H_5)_3AlCl_2$ および $AlCl_3$ では過剰に存在しても重合反応はおこらなかった。Carrick ら⁷⁾および Natta ら⁸⁾によれば, 重合活性なバナジウム成分は3価, あるいは一部2価を含む。 $VCl_4-(C_2H_5)_3Al$ の組みあわせの場合, モル比 1:1 のときアルキル化活性が最も大きい。 $(C_2H_5)_3Al$ が過剰になれば, 重合活性が主な作用となるが, 一方 VCl_4 過剰の場合は, 僅かに固体ポリマーが生成し, アルキル化反応はほとんどおこらない。存在する $(C_2H_5)_3Al$ に相当するだけの VCl_4 が 1:1 で相互作用し, アルキル化活性を示すというようなことはおこらない。等モルのバナジウム化合物と, 有機アルミニウム化合物から生ずるコンプレックス, たとえば, Uelzmann⁹⁾ が Ziegler 触媒の活性点として考えたコンプレックスでは, バナジウム原子は4価で存在し, 重合活性を示さず, コンプレックスはアルキル化触媒になると考えられる。このようにバナジウムおよびアルミニウム両成分の相互作用によって生ずる活性種が反応に本質的な効果を有している。

アルキル化活性が大きくなると共に, 多置換ベンゼンの生成割合が高くなり, $AlCl_3$ 単独の接触作用による生成物組成に近似する。このことは, アルキル化反応が選択的なものではなく逐次的におこるものであることを示している。

ブテン-1 をオレフィンとするときには第二級ブチル化ベンゼン誘導体が生成する。

- 5) G. A. Olah ed. "Friedel-Crafts and Related Reactions Vol. 1", Interscience Pub. Inc., New York (1963), p. 266.
- 6) たとえば石油学会編, "石油化学プロセス 2, 重合", 朝倉書店 (1963), p. 182.
- 7) W. L. Carrick, A. G. Chasar, J. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5319 (1960).
- 8) G. Natta et al., *Makromol. Chem.*, **81**, 161 (1965).
- 9) H. Uelzmann, *J. Polymer Sci.*, **32**, 457 (1958).