3,3,3-トリフルオロプロペンおよび他の CF₃ 基含有化合物と ベンゼンとの気相反応に対する CF₃Cl 処理 アルミナの触媒活性

(1985 年 4 月 2 日 受理)

田 鎖 寿 紀・岡 崎 進*

常圧気相連続流通方式で、100~150°C で行なうベンゼンの 3,3,3-トリフルオロプロペンによるアルキル化反応に対し、CF₃Cl 処理アルミナがかなり大きな触媒活性を示した。アルミナに対する CF₃Cl の処理を 420°C 付近で行なう場合、最高の活性が得られた(図3)。XPS による分析の結果、アルミナ表面は部分フッ素化されていることが確かめられたが、X線的にはアルミナの非晶質構造が保持されていた(図1)。420°C のような高温でも、アンモニアを吸着している事実(表5)から、かなり強い酸点が処理アルミナ上に生成しているものと推察された。この CF₃Cl 処理アルミナは、ベンゼンと CF₃・COCF₃、CF₃CF=CF₂、CF₃CHO などのような CF₃ 基を含有する化合物との反応に対しても触媒活性を示した(図5, 表7)。

1 緒 言

CF₃ 基を含む芳香族化合物は、CF₃ 基の特異な性質や機能のため、高い誘電率や脂溶性を示す場合が多く、絶縁油、農医薬品など高機能剤の単料として注目される。ところで、3,3,3-トリフルオロプロペン(以下 TFP と略記する)は、近年、含フッ素シリコンの原料として工業的に相当量生産され、したがって、かなり安価に利用できるようになった。そこで、TFP を原料として、CF₃ 基含有芳香族化合物を合成できれば、実用的意義が大きいと考えられる。

ところが、CF₃ 基は非常に大きい電子求引性をもつ²⁾ため、TFP は酸触媒を用いアルキル化試薬としては、反応活性に乏しい。このため、TFP を用いたベンゼンのアルキル化は、液相高温下、回分方式で、しかも、Nafion H、BF₃、HBF₄ のような強酸触媒を用いた場合にのみ進行すると報告される³⁾。しかし、Nafion H はいちじるしく高価であり、また BF₃ や HBF₄ を触媒とした場合、触媒量として極端に多量を要し、しかも、生成物と触媒との分離が困難で、廃液の処理にも問題が残る。そこで、工業的には、分離に問題がなく、再生も容易な固体触媒の採用が望まれる。さらに、反応が温和な条件で、連続的に進行すれば一

層好都合である。このため、強い固体酸物質の触媒活性に大きな期待が寄せられる。

ところで、さきに著者の一人は、Al₂O₃ を CF₃Cl で気相、高温で処理することにより、MTO 反応⁴⁾(メタノールのオレフィンの転化反応)や低温における直鎖パラフィンの骨格異性化⁵⁾にも有効な超強酸触媒が得られることを見いだしている。そこで、本報では、この CF₃Cl 処理アルミナを触媒とし、TFP で、ベンゼンを気相、常圧、連続的にアルキル化することを試みた。さらに、この反応に関連し、ヘキサフルオロアセトン、ヘキフルオロプロペンエポキシド、3,3,3-トリフルオロプロピルハライド、トリフルオロアセチルクロリドなど数種の CF₃ 基含有脂肪族化合物とベンゼンとの反応を、同じ触媒存在下、ほぼ同様な条件下に行なわせ、TFP とともに、これら CF₃ 基含有化合物の反応活性を相互に比較した。

2 実 験

2.1 試 薬

2.1.1 反応剤: ベンゼンは和光純薬製試薬特級を用いた。3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,2-トリフルオロエタンジオール、トリフルオロアセチルクロリドなどは PCR Research Chemicals 社製、また、2,2,2-トリフルオロエチルクロリド、ヘキサフルオロプロペンなどは三井デュボンフロケミカル社製、さらに、ヘキサフルオロアセトン、ヘキサフルオロプロペンエポキシド、3,3,3-トリフルオロプロピルブロミドおよびヨウジドなどは日本ハロン社製の試剤を用い

茨城大学工学部工業化学科, 316 日立市中成沢町

- 1) N. Ishikawa, Y. Kobayashi, "Fusso No Kagobutsu", Kodansha (1979) p. 202.
- 2) R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1045(1957).
- 3) Y. Kobayashi, I. Kumadaki, T. Nagai, M. Takahashi, T. Yamauchi, The 9th Symposium on Organic Reactions and Syntheses Program, November 1982, 2-08, (1982).

4) A. Kurosaki, S. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1279(1983).

5) A. Kurosaki, S. Okazaki, *Chem. Lett.*, **1983**, 1741.

た。これらの純度はすべて 99% 以上であった。

2.1.2 触媒処理剤: 四塩化炭素は和光純薬試薬特級を用いた。また、トリクロロフルオロメタン、クロロトリフルオロメタン、テトラフルオロメタンは三井デュボンフロロケミカル社製、ジクロロジフルオロメタンはダイキン工業(株)製のものを用いた。これらの純度もすべて 99% 以上であった。ほかに、東芝製フッ化水素酸 46 wt% 水溶液を用いた。

以上の反応剤および触媒処理剤のうち、フッ化水素酸は 1 または 5 wt% に希釈し、また、気体状の試薬はそのまま、さらに、液体状の試薬は freeze-thaw 法を数回くり返して精製したものを使用した。

2.1.3 触媒原料および触媒: 各 Na 型 Y およびモルデナイトはそれぞれ触媒化成工業(ZCP-50)および東洋曹達工業(TSM)の市販品を用いた。ニオブ酸($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)は CBMM 社製市販品(ニオブとしての含有量 55%)を用いた。Nafion は、三井デュボンフロロケミカル社から提供されたデュボン社製品(#511 K 型)を用いた。その他の試薬類はすべて、和光純薬試薬特級または一級をとくに精製せずそのまま使用した。

その他、比較用触媒として、日揮化学製シリカアルミナ(N-631-L)、昭和炭酸製アルミナ(アルベス FF)、森田化学製フッ化アルミニウム($\alpha\text{-AlF}_3$)などをそれぞれ 100 メッシュ以下に粉碎し、600°C で 3 時間加熱中で加熱処理したものを用いた。

2.2 触媒調製

2.2.1 アルミナ: 調製方法の触媒活性に対する影響を知るため、アルミナについては、つぎの二つの方法により調製した。

その一つの方法として、アルミニウムイソプロポキシドを 100 メッシュ以下に粉碎し、60 ないし 80°C にたもった脱イオン水中にかきまぜながら徐々に加水分解させ、数時間放置、熟成後、生成した水酸化物沈殿をアルコール臭がなくなるまで水洗し、120°C で乾燥し、100 メッシュ以下に粉碎し、さらに 600°C で 3 時間加熱処理した。この方法で調製したアルミナを $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ とする。

ほかに、硝酸アルミニウムまたは硫酸アルミニウムの水溶液をアンモニア水で加水分解し、生成した水酸化物の沈殿を、十分に洗浄後、上の方法と同様に、乾燥、粉碎、加熱処理した。この方法で調製したアルミナをそれぞれ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N}$ および $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-S}$ とする。

2.2.2 酸化ニオブ: ニオブ酸を 120°C で乾燥後、加圧造粒し 300°C 以上で進行する脱水、低活性化⁶⁾を避けるため加熱せずに用いた。

2.2.3 その他の触媒: Nafion は 60°C で、 $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩酸に浸漬し、K 型を H 型に変えて用いた。また、それぞれ Na 型の Y 型ゼオライトおよびモルデナイトは、 $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩化アンモニウム水溶液でいったん NH_4 型に変え、さらに、600°C、3 時間加熱し、脱アンモニアし、H 型として用いた。

2.3 触媒の付活のための処理

アルミナおよび酸化ニオブは、既報^{7,8)}に準じ、おもに CF_3Cl (bp -81°C) で付活処理したが、比較のため、他のクロロフルオロメタンおよび四塩化炭素による処理も行なった。さらに、希薄なフッ化水素酸を用いる湿式処理をも試みた。

6) T. Iizuka, K. Ogasawara, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2927(1983).

各付活処理方法の概要はつぎのとおりである。

2.3.1 フッ化水素酸処理: 既報⁷⁾を参考にして乾燥後、加熱処理前の試料(100 メッシュ全通)約 10 g を 1.0 または 5.0 wt% フッ化水素酸水溶液 30 ml に含浸させ、一昼夜放置後、120°C で蒸発乾固させ、さらに 300°C で 3 時間、空気中で加熱した。

2.3.2 クロロフルオロメタンまたは四塩化炭素処理: 14 ないし 20 メッシュに造粒した焼成後の試料 0.3 g を 550 ml を気相封鎖循環系内で 420°C で 30 分間予備排気後、60 Torr の処理剤を導管内に導入し、同温で 30 分間循環接触させた。さらに、同温で 30 分間排気し、そのまま触媒として用いた。

2.4 物性、形態、組成などの測定

2.4.1 XRD: 理学電機製 Geigerflex D-1 型回折装置を用い粉末法で、ニッケルフィルター、銅対陰極を用いて測定した。

2.4.2 XPS: 表面の組成および結合状態を知るため、Shimadzu ESCA 750 を用い、 MgK_α 線による XPS の測定を行なった。ここで、組成は、光イオン断面積を Factor とし、ピーク面積から算出した。表面よりやや内部の組成をも知るため、 Ar^+ によるエッチングをも行なった。

2.4.3 表面物性: -196°C における窒素吸着の結果に BET 式を適用し、比表面積を求めた。また、定容法アンモニア吸着を行ない固体酸量を測定した。

2.5 反応

粒径を 14 ないし 20 メッシュにそろえた試料 0.3 g を気相封鎖循環系(容積 550 ml)内で、20 Torr の CF_3 基含有反応剤と 40 Torr のベンゼンとの混合ガス⁹⁾で、とくに断りのないかぎり、420°C で 30 分間接触させた。

反応生成物は液体窒素でトラップし、つぎの条件、すなわち、Uniport 担持 Benton 34 および DIDP (各 5%) 各 6 m、カラム温度 140°C、キャリアー 40 ml/min

または、

Silanox 担持 DC 550, キャピラリーカラム (FFS (Scot)), 0.04 mm ϕ , 50 m

カラム温度 150°C, キャリヤー He, 1.7 kg/cm²

の条件でガスクロマトグラフによる分析を行なった。

3 結果と考察

3.1 触媒活性の比較

表 1 に TFP とベンゼンとの反応に対する種々の固体酸触媒の活性を比較した結果を示した。代表的固体酸であるシリカアルミナにはわずかに触媒活性が認められるが、この活性も CF_3Cl で処理したアルミナ ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$) にくらべはるかに低い。そこで、以後、アルミナを付活処理した触媒を用いて研究を進めることにした。

はじめに、このアルミナを種々のハロメタンで処理し、触媒活性を相互に比較したところ、処理剤の付活効果(表 2)の序列は

7) S. Okazaki, A. Kurosaki, S. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1046(1984).

8) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ とベンゼンとの反応の場合には、前者の蒸気圧が低いため、例外的に $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 10 Torr、ベンゼン 20 Torr の混合ガスを用いた。

Table 1 Catalytic activities of various acid catalysts

Catalyst	Composition of product gas (mol%)		
	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ CH ₂ · CH ₂ CF ₃ (A)	C ₆ H ₅ CH ₂ · CH=CF ₂ (B)
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	97.7	1.2	1.1
Nafion H	100	0	0
Nafion H ^{a)}	100	0	0
H-Y	99.7	Trace	Trace
H-Mordenite	99.4	0.1	0.5
Nb ₂ O ₅ -CF ₃ Cl	99.6	Trace	Trace

a) Reaction temperature: 150°C (Other runs were carried out at 10°C).

Table 2 Catalytic activities of Al₂O₃ treated with various halomethanes and of AlF₃

Catalyst	Composition of product (mol%)		
	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ CH ₂ · CH ₂ CF ₃ (A)	C ₆ H ₅ CH ₂ · CH=CF ₂ (B)
Al ₂ O ₃ treated with CCl ₄	99.1	0.5	0.4
Al ₂ O ₃ treated with CFCl ₃	80.3	19.7	0
Al ₂ O ₃ treated with CF ₂ Cl ₂	78.7	21.3	0
Al ₂ O ₃ treated with CF ₃ Cl	75.2	24.8	0
Al ₂ O ₃ treated with CF ₄	91.2	5.3	3.5
AlF ₃	99.2	0.5	0.3

となった。既報⁹⁾によると、処理後のアルミナの表面層中のフッ素含有量の序列は

となる。したがって、触媒活性はフッ素含有量に大きく依存するように見られる。なお、CF₄で活性化処理したアルミナを触媒とする場合にはトリフルオロプロピルベンゼン（以下 TFPB と略記する）の脱フッ化水素生成物に相当する表 2 中の B 成分がかなりの量生成した。これは、CF₄で処理された場合には、アルミナ表面が十分フッ素化されず、したがって、処理後、触媒として使われている間に、表面アルミニウム原子による反応中間体または生成物中のフッ素原子の引き抜きが進行し、B 成分を生じたものと推察される。

3.2 アルミナ原料の触媒活性におよぼす影響

一般に、アルミナ、シリカ、チタニアなどの金属酸化物では調製法、とくに原料の種類により、表面物性や触媒活性が大きく異なることが知られている¹⁰⁾。そこで、まず CF₃Cl で処理したアルミナの触媒活性がアルミナの原料によりどう変わるかを調べた。この結果、表 3 に示すように、アルコキシドを原料としたアルミナを CF₃Cl で活性化した Al₂O₃-A-CF₃Cl で最高活性が認められる。ついで、硝酸塩原料アルミナや繊維状アルミナを各 CF₃Cl で処理した Al₂O₃-N-CF₃Cl, AlbesFF-CF₃Cl でも高い活性が見いだされ、これら 3 種の処理アルミナ間の触媒活性の差異は比較的小さい。これに対し、硫酸塩原料アルミナを処理した触媒の活性はかなり低い。これは原料から製品中に混入した

Table 3 Catalytic activities of various Al₂O₃ samples before and after treatment

Samples	Composition of product gas (mol%)		
	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ CH ₂ · CH ₂ CF ₃ (A)	C ₆ H ₅ CH ₂ · CH=CF ₂ (B)
Al ₂ O ₃ -A	97.7	0.2	2.1
Al ₂ O ₃ -N	97.8	0.2	2.0
Al ₂ O ₃ -S	97.7	1.8	0.5
Albes FF	97.7	0.2	2.1
Al ₂ O ₃ -A-CF ₃ Cl	73.3	26.7	0
Al ₂ O ₃ -N-CF ₃ Cl	75.2	24.8	0
Al ₂ O ₃ -S-CF ₃ Cl	83.0	17.0	0
Albes FF-CF ₃ Cl	76.7	23.3	0
Al ₂ O ₃ -N-1.0 HF	94.1	3.7	2.2
Al ₂ O ₃ -N-5.0 HF	92.6	6.5	0.9
Al ₂ O ₃ -N ^{a)}	99.4	Trace	0.6

a) Reaction temperature: 200°C (Other runs were carried out at 100°C).

Table 4 Surface compositions of various Al₂O₃ samples before and after treatment

Samples	Composition (atomic%)				
	Al	O	S	F	Cl
Al ₂ O ₃ -A	35.6	64.0	0	0	0
-CF ₃ Cl	32.2	36.9	0	30.7	0.2
Al ₂ O ₃ -S	28.6	66.7	4.7	0	0
-CF ₃ Cl	28.6	34.9	3.9	32.2	0.4
Albes FF	37.0	63.0	0	0	0
-CF ₃ Cl	32.9	36.8	0	29.5	0.8
Al ₂ O ₃ -N-1.0 HF	34.6	57.0	0	8.4	0
-5.0 HF	36.6	49.3	0	14.1	0

SO₄²⁻ が水洗時にも完全に除去されず、加熱処理時、とくに表面層に集積し、CF₃Cl と Al₂O₃ との反応による付活を抑制するものと考えられる。なお、表面層に SO₄²⁻ が集積することは、表 4 の ESCA による組成分析結果において処理前後の試料の高い硫黄含量値により示唆される。

3.3 フッ化水素酸による表面処理

比較のため、希薄なフッ化水素酸処理をも行なった。その結果、表 3 に示すように、フッ化水素酸で処理しても触媒活性は若干増加する。しかし、その効果は、同じ表 3 および表 2 に示すクロロフルオロメタン類による処理にくらべいじりしく小さい。また、脱フッ化水素生成物 (B) の生成も認められ、前に述べた CF₄ による処理の場合と同様に表面が十分フッ素化されていないことが示される。この事実は、さらに表 4 の ESCA の結果からも明示される。すなわち、フッ化水素酸で処理した場合には、CF₃Cl で処理した場合の 1/4 ないし 1/2 ぐらいしかフッ素がとりこまれていないため、表面が十分に付活されなかった可能性がある。

しかし、フッ化水素酸による処理効果が低い事実はたんに、処理後のフッ素含有量に多少によるだけではなく、その形態の差に起因する可能性も大きい。すなわち、フッ化水素酸で処理した場合には、図 1 の XRD の結果が示すように、結晶性の水酸化フッ化物 (Al(OH)_{1.04}F_{1.96}¹¹⁾) の生成が認められ、フッ素化が進行し

9) 黒崎章人, 岡崎 進, 第 50 回触媒討論会(A)講演, 3 G₂ 05 (1982).

10) 尾崎 幸ほか編, “触媒調製化学”, 講談社 (1980) p. 5.

Fig. 1 X-ray diffraction patterns

たことが知られる。一般に、アルミナをフッ化水素酸で処理した場合、酸性質が増強する¹²⁾が、 CF_3Cl で処理した場合に得られるような極端に強い ($-14.52 < H_0 \leq -13.75$) 酸点は生成しない¹³⁾。このため、強酸点を必要とする本反応を十分促進し得なかったものと推察する。

3.4 反応温度および CF_3Cl 処理温度の影響

CF_3Cl 処理アルミナを触媒とする反応において、反応温度の影響を調べたところ、図2に示すように、 100°C 付近が最適であった。なお、ここでは既報⁴⁾の結果から、 CF_3Cl 処理温度は 420°C とし、また、あらかじめ、反応が開始後ほぼ 30 分で平衡に達することが確かめられたので、反応時間は 30 分に定めてある。このように反応温度に最適値が認められるのは、

の平衡において、 100°C 以上では逆方向、すなわち脱アルキルが活発になる結果と考えられる。

Fig. 2 Effect of reaction temperature

Fig. 3 Effect of CF_3Cl -treatment temperature of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$

さに、表2に示したように、結晶性の AlF_3 の触媒活性は低い。ところが、アルミナを CF_3Cl で処理する場合、処理温度が高くなるほど、アルミナ中にフッ素が多量に固定されるが、同時に結晶性の AlF_3 の生成が活発になることが知られている⁴⁾。そこで触媒活性に対し、 CF_3Cl 処理温度が微妙に影響する可能性がある。この影響を調べたところ、図3の結果が得られた。ここでは、図2の結果を参照し反応温度を 100°C に固定し、反応時間も 30 分に定めてある。このように処理温度 420°C で最高の活性が得られる。なお、この最適温度 425°C で CF_3Cl 処理を行なった触媒の XRD 結果が図1の第2, 3段に、また、この表面層の組成が表4の第2行に示されている。このように、表面層に 30% 以上の多量のフッ素が含まれているにもかかわらず、バルクとしては、ごくわずかに AlF_3 の回折ピークが認められる程度で、ほとんど非晶質であることが判明した。

3.5 触媒表面の結合形態、比表面積、固体酸性質

3.5.1 表面層の形態: ESCA により表面の結合状態を調べたところ、 CF_3Cl 処理後のアルミナのスペクトルの $\text{F}1s$ によるピーク位置は AlF_3 のスペクトルにおける位置とほぼ一致する。したがって、フッ素はアルミニウムに結合していることが確認される。しかし、 $\text{Al}2p$ によるピーク位置は Al_2O_3 における位置とほぼ一致し、 AlF_3 における位置、すなわち、約 78 eV には弱い肩

Fig. 4 XPS patterns for $\text{F}1s$ and $\text{Al}2p$

a: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-S-CF}_3\text{Cl}$, b: $\text{Albess FF-CF}_3\text{Cl}$, c: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A-CF}_3\text{Cl}$, d: AlF_3 , e: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$

- 11) ASTM, X-ray Powder Diffraction Data File, 12-765.
- 12) たとえば, T. V. Antipina, O. V. Bulgakov, V. V. Yuschchenko, *Kinet. i. Katal.*, **9**, 196(1968); R. Covini, V. Fattore, N. Glordano, *J. Catal.*, **7**, 126(1967).
- 13) たとえば, 多羅間公雄, 吉田郷弘, 片山幸士, 尾藤忠旦, 石油誌, **11**, 771(1968).

Table 5 Specific surface area and solid acidity

Sample	Surface area (m ² /g)	Amount of NH ₃ adsorbed at 400°C	
		(mmol/g)	(mol/m ²)
Al ₂ O ₃ -N	192.8	0.29	1.8
-1.0 HF	172.3	0.42	2.4
-5.0 HF	110.5	0.33	3.0
-CF ₃ Cl	159.3	0.58	3.7
Al ₂ O ₃ -S	137.3		
-CF ₃ Cl	40.9		
Al ₂ O ₃ -A	190.9	0.35	1.8
-CF ₃ Cl	139.1	0.59	4.2
Albes FF	223.2	0.41	1.8
-CF ₃ Cl	153.7	0.56	3.6

のような諸効果が見られる¹⁰⁾。これらはすべて電子求引的に作用するため、TFP では、中心炭素が負に荷電し、これに対し、CF₃Cl 処理アルミナ表面上の Brønsted 型酸点は、

のように働き、結果的にトリフルオロカルベニウムを生じ、これが、ベンゼンの π -電子と働き

のように π -中間体を経て、TFPB を生成するものと見えられ

る。一方、未処理アルミナの場合には、一般にアルミニウム原子がフッ素原子を取込み、熱力学的にいちじるしく安定な Al-F 結合を形成する傾向が強いことにより、前に述べた超共役系の B の形で F⁻ が表面アルミニウムと作用し、Al-F 結合を形成し、その結果、

のように、TFPB の経由せずに直接不飽和側鎖をもつ生成物を生ずる可能性がある。実際に表 3 で、Al₂O₃-A、Al₂O₃-N などでは側鎖不飽和の生成物の方が多量に得られている。これに対し、Al₂O₃-S では TFPB の方が多量に得られているのは、TiO₂ の場合¹⁷⁾と同様に、SO₄²⁻ の共存により、固体酸性が一部、Brønsted 型に転じている結果であろう。

なお、未処理のアルミナを触媒として用いた場合、アルミナ中フッ素原子が取込まれることは、表 6 の ESCA の結果からも明らかにされる。さらにこの場合、表面よりかなり内部にまでフッ

Table 6 Surface composition of Al₂O₃-A after use as catalyst

Etching time (min)	Composition (atomic%)		
	Al	O	F
0	36.4	57.7	6.0
5	36.1	58.2	5.6
15	37.3	58.9	3.8
30	36.9	59.3	3.8

が認められるに過ぎない (図 4)。したがって、CF₃Cl で処理し活性化した後も表面は非晶質のアルミナ構造を保持し、そのアルミニウムの一部にフッ素が結合することが示される。

3.5.2 表面物性：種々の原料から得られたアルミナを 420°C で 30 分間 CF₃Cl で活性化処理し、処理による比表面積および表面酸量の変化を求め、結果を表 5 に示した。ここで、表面酸量は、400°C におけるアンモニア吸着量で調べられたため、これには Brønsted および Lewis 型の両酸点が含まれる。また、400°C という比較的高い温度における吸着量であるため、かなり強い酸点の量を示す。なお、Al₂O₃-S ではアンモニア吸着量が問題外に大きくなったが、これは表面層の SO₄²⁻ との間に (NH₄)₂SO₄ の生成反応が起こったことによると考えられ、したがって、この試料では酸量の測定は不可能であった。

上の Al₂O₃-S の場合を除き、CF₃Cl 処理によるアルミナの比表面積の低下は少ない (表 5)。これは、図 1 の XRD および上に述べた XPS の結果からもわかるように、処理後もアルミナの非晶質性が保持された結果であろう。これに対し、5 wt% のフッ化水素酸で処理した場合には比表面積は大きく低下する。これは XRD の結果 (図 1) からわかるように、Al(OH)₃・F_{1.98} のような結晶性物質を生成した結果と考えられる。

アンモニア吸着量、すなわち固体酸量も CF₃Cl で処理することにより大きく増加する。しかし、未処理のアルミナ自体の酸量もかなり大きい。それにもかかわらず、Al₂O₃-N、Al₂O₃-A などの触媒活性はいちじるしく低い (表 3)。これはアルミナの酸性質が Lewis 型である¹⁴⁾ ことによる。このアルミナをクロロフルオロメタンで処理した場合に Brønsted 型になり¹⁵⁾、この形で、TFP によるアルキル化を促進すると見られる。

3.5.3 CF₃Cl 処理前後のアルミナの反応促進機構：CF₃ 基には

14) E. P. Parry, *J. Catal.*, **2**, 371(1963).

15) 藤田 晃, 岡崎 進, 山形信嗣, 日本化学会第 37 春季年会 3 Q 10(1978).

16) R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1045(1957).17) T. Kantoh, S. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 3259(1981).

素原子が侵入することが Ar⁺ イオンによるエッチングの結果から明示される。

3.6 CF₃ 基を含む他の反応剤とベンゼンとの接触反応

CF₃Cl 処理アルミナを触媒とし, CF₃ 基を含む数種の反応剤によるベンゼンのアルキル化, アシル化その他の極性反応を気相で行なわせた。このような付加または縮合反応は平衡的に低温側が有利であることを考慮し, 反応は 150°C または 200°C の低温で試みた。

その結果, CF₃COCF₃, CF₃CF=CF₂, CF₃CHO などに対し, この順に触媒活性が見いだされた。反応温度に関して, 図 5 に見られるように, 50°C が最適であった。CF₃COCF₃ の反応は,

のように進行し, CF₃CF=CF₂ でも同じ生成物が得られた。後者では,

のように正の部分電荷をもった中心炭素による芳香環の攻撃の可能性が考えられる。ただし, アルミナほか Lewis 酸の存在下, このエポキシドは CF₃COCF₃ に転化する¹⁸⁾ことが知られているので, アセトンを経由し反応する可能性も否定できない。CF₃·

CHO の反応の主生成物は $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ と考えられるが,

その構造は決定されていない。

反応の最適温度が HFP の場合より 50°C 低くなったが, 最高反応率は HFP の場合の 1/2 またはそれ以下に低い。したがって, これらのアセトン, エポキシド, アルデヒド類の反応活性が高いことによる結果と見るより, むしろ, 生成物の高温側における不安定性のため, 50°C という低温で最高反応率が得られると解釈すべきであろう。

このほか CF₃ の基含有反応剤についても試みたが, 概してその反応性は低く, HFP, CF₃COCF₃ などとほぼ同じ条件下で気相接触反応を行なった結果, それぞれつぎの () 内に示す最高反応率 (およびそれが得られた反応温度) しか示さなかった。

CF₃CH₂CH₂Br (2.2%, 150°C), CF₃CH₂CH₂I (1.7%, 150°C), CF₃COCl (<1%, 250°C)

さらに, CF₃CF=CF₂, CF₃CH₂X (CF₃CH₂OH, CF₃CH₂Cl)

Fig. 5 Effect of reaction temperature

Reactant: ○; CF₃COCF₃, ●; CF₃CF=CF₂, △; CF₃CHO

Table 7 Grading of activity for reaction with benzene

1	CF ₃ CH=CH ₂
2a	CF ₃ COCF ₃
2b	CF ₃ CF=CF ₂
3	CF ₃ CHO, CF ₃ CH ₂ CH ₂ X (X=Br or I)
4	CF ₃ COCl
5	CF ₃ CF=CF ₂ , CF ₃ CH ₂ X (X=OH or Cl)

Decreasing order: 1 → 5.

などを室温および 100°C で反応させた場合, 生成物は得られなかった。これらの結果をまとめると, CF₃Cl 処理アルミナを触媒とする場合, CF₃ 基含有反応剤のベンゼンとの気相反応の活性序列は表 7 のようになる。ここで, CF₃CF=CF₂ が反応しなかった理由は, CF₂ 基や CF 基も CF₃ 基について電子求引力が強いいため, ペルフルオロオレフィンはオレフィンでありながら親電子性が顕著であり, 酸触媒では活性化されがたいためであろう。また, CF₃CH₂CH₂X と異なり, CF₃CH₂X に反応活性が認められないのは, 前者が酸触媒 A により

のように分極, 活性化されやすいのに対し, CF₃CH₂X では CH₂ 基が一つ少なく, CF₃ の電子求引効果が末端基 X におよび, したがって, 酸触媒 A によっても,

のような分極が促進されがたく, したがって, CF₃ 基含有カルベニウムイオンの芳香環に対する攻撃, すなわち, アルキル化が起こらなかったものと推察する。

終りに, 本研究を進めるうえ, 試料の入手ほか種々の御配慮を戴いた三井デュボンフロケミカル社に厚く謝意を表します。

18) R. D. Chamber, "Fluorine in Organic Chemistry", John Wiley (1973) p. 230.

**Special Articles on
Fluorine Chemistry and Its Application**

**Catalytic Activity of Al_2O_3 Treated with CF_3Cl for Vapor-phase Reactions
of Benzene with Compounds Containing CF_3 Group**

Hisanori TAKUSARI and Susumu OKAZAKI*

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Ibaraki University;
Nakanarusawa-cho, Hitachi-shi 316 Japan*

Alumina treated with CF_3Cl promoted the vapor-phase alkylation of benzene with $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$. The reaction was carried out by using a continuous flow reactor under an atmospheric pressure at 100~150°C. The maximal catalytic activity was obtained when Al_2O_3 was treated with CF_3Cl at about 420°C (Fig. 3). The alumina surface was partially fluorinated by the treatment with CF_3Cl , nevertheless the amorphous structure of alumina was almost maintained during the treatment (Fig. 1). The formation of fairly strong acid sites was ascertained by the adsorption of NH_3 at a high temperature (420°C) (Table 5). This site was considered to be of Brønsted type. The CF_3Cl -treated Al_2O_3 also promoted the reactions of benzene with CF_3COCF_3 , $\text{CF}_3\text{CF}(\text{O})\text{CF}_2$, CF_3CHO , and other CF_3 -containing compounds (Fig. 5 and Table 7).

~~~~~