

## 《解 説》

ビフェニル及びナフタレンのアルキル化反応  
におけるゼオライト触媒の選択性

杉 義 弘

化学技術研究所機能表面化学部

ビフェニルの液相イソプロピル化では H- モルデナイト (HM) ではパラ選択性がイソプロピルビフェニルに関して 70 % 以上、ジイソプロピルビフェニルに関しては 80 % 以上に達したが、HY 及び HL の場合は選択性が認められなかった。HM によるアルキル化は遷移状態における立体規制及び HM 空孔内への IPBP の進入に際する形状選択性により規制されるが、HY 及び HL の場合は、比較的大きい空孔を有するので、反応分子の電子密度による反応性及び反応生成物の安定性により支配されると考えられる。

ナフタレンの気相メチル化では、HZSM-5 が高い 2,6- 及び 2,7-ジメチルナフタレンの選択性がみられたが、HM 及び HY は選択性がなかった。これは HZSM-5 空孔の形状選択的の反応により説明される。

ナフタレンの液相イソプロピル化では、HM のみが、2,6-ジイソプロピルナフタレン (2,6-DIPN) を選択的に生成した。HY 及び HL では 2,6-DIPN の選択性が低かった。240°C において HY を触媒とすると、反応初期では、 $\alpha, \alpha$ -DIPN (1,4-, 1,5-) 及び  $\alpha, \beta$ -DIPN (1,3-, 1,6-, 1,7-) を優先的に生成するが、反応が進むにつれ、 $\beta, \beta$ -DIPN (2,6-, 2,7-) が増加した。HM の場合は、立体規制により  $\alpha$ -位への攻撃が起こりにくいこと及び 2,6-DIPN の方が細孔内拡散速度が高いことによると考えられる。一方、HY 及び HL では当初電子密度の高い  $\alpha$ -位が優先的にイソプロピル化されるが、反応が進むにつれ、イソプロピル基が異性化、トランスアルキル化、不均化などにより熱力学的に有利な  $\beta$ -位に転位すると考えられる。

## 1. はじめに

最近、ビフェニル、ナフタレン等の多環芳香族炭化水素から機能性材料を合成する試みが多く、研究者により行われているが<sup>1,2)</sup>、この出発点は位置選択的に官能基を導入することである。この際、多数の異性体の内から特定の異性体を合成するためには、位置選択的な反応が不可欠である。

芳香族化合物の Friedel-Crafts アルキル化反応は親電子的反応であり、通常電子密度が高い位置に置換が起こる<sup>3)</sup>。例えば、塩化アルミニウムを触媒としてトルエンのアルキル化を行う際、メチル基の電子供与性のためにオルト及びパラ位に反応が起こる。しかし、配向性が支配的でないためにメタ位にも反応が起こる。ビフェニル、ナフタレン等の様に反応しうる位置が多数存在する化合物では、それぞれの位置が反応に関与するので、特定の異性体、例えば立体的に小さく対称性の高い異性体を選択的に合成するには、反応を立体的に規制する形状選択的触媒が必要である。このことを可能にする触媒と

して、ゼオライトが多くの研究者により研究されてきた<sup>4~7)</sup>。しかし、これまで、主として単環芳香族炭化水素が対象とされており、二環以上の芳香族炭化水素に関する系統的な研究は少ない。ここでは、ビフェニル及びナフタレンのアルキル化反応におけるゼオライト触媒の選択性についてまとめた。

## 2. ゼオライトの構造と立体規制

ゼオライトはシリカ及びアルミナを基本とする結晶性アルミナケイ酸塩であり、 $\text{SiO}_2$  の 4 面体構造の組合せによる多くの結晶構造が存在する<sup>8,9)</sup>。これらのゼオライトは各種の化合物の分子直径に近い細孔が結晶表面に開孔している。図 1 に 10 員環を有する ZSM-5、12 員環を有するモルデナイト (HM)、Y 及び L のゼオライト細孔構造を示した<sup>10)</sup>。これらのゼオライトの細孔径は芳香族炭化水素の分子直径に近いので、細孔内の活性点を利用すれば、反応を立体的に規制することが可能になる。

構造規則性細孔内に活性点を持つ触媒による反応

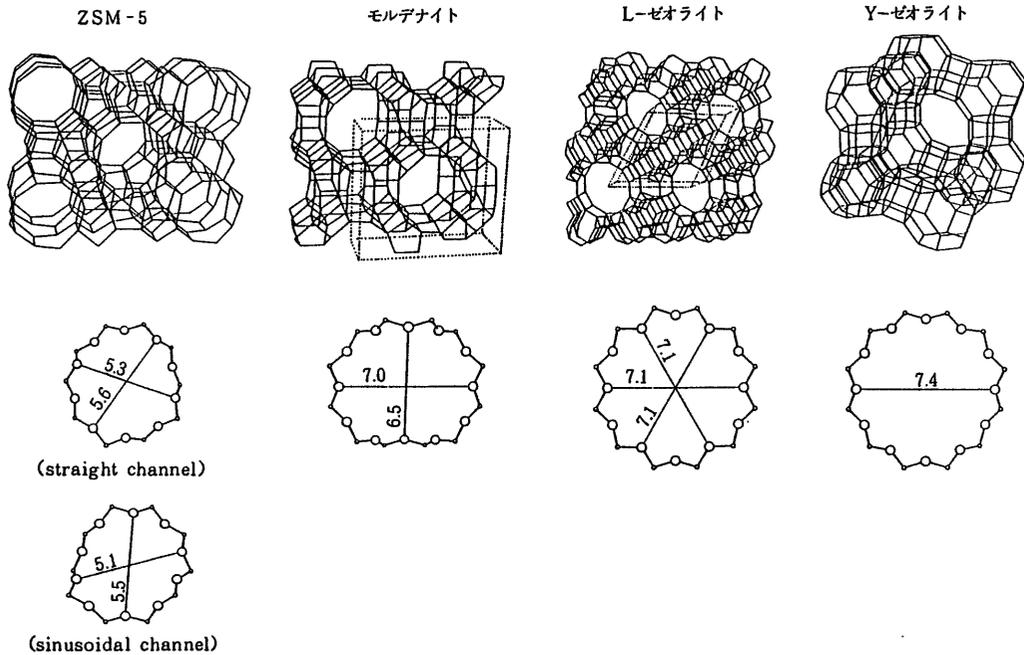


Fig. 1 Pore Structure of Typical 10 and 12 membered Zeolites

○: Silicon ○: Oxygen

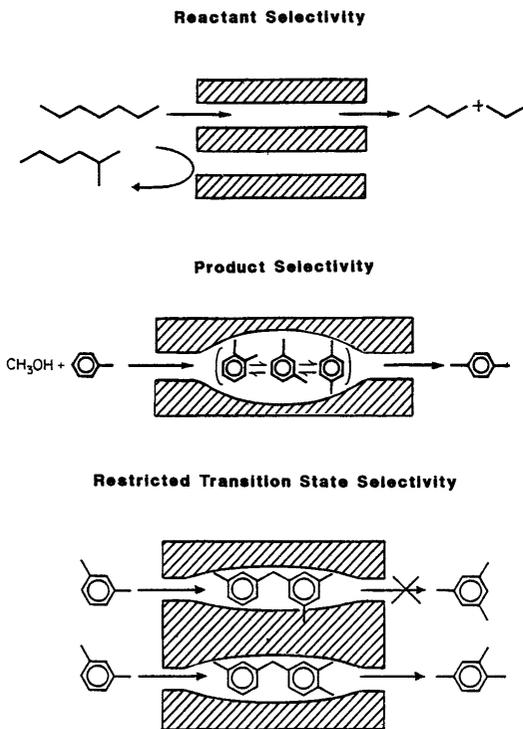


Fig. 2 Mechanism of Shape Selective Catalysis

においては、立体規制を伴う形状選択性が考えられ、その作用の仕方により次の3つに分類できる(図2)<sup>4)</sup>。

① 反応物規制による選択性 (Reactant Selectivity): 反応物が細孔内で反応する際に細孔径の関係から反応物が選択されることに基づくものであり、反応物が細孔内の活性点への接近が規制される時に観測される。ゼオライトは通常ミクロンオーダーの結晶性化合物であるので結晶外表面は内表面の数%以下であり、大部分の活性点は細孔内に存在する。この際活性点が細孔内に均一に存在するとすると細孔内に進入出来る分子の反応が選択的に促進され、進入出来ない分子の反応は起こらない。

② 生成物規制による選択性 (Product Selectivity): 生成物の細孔内拡散の容易さによる選択性であり、拡散が速い小さい分子が細孔から脱離しやすい時に観測される。細孔内に生成した大きい分子は異性化、不均化、分解等により立体的により小さい分子になり、細孔から脱離される。

③ 遷移状態規制による選択性 (Restricted Transition State Selectivity): 細孔内における遷移状態が制限されることによる選択性であり、最もコンパクトな遷移状態を経由する反応が促進される。即ち、複数の反応が可能な場合、また複数の反応位置

がある場合より小さい遷移状態を経由する反応が優先される。

これらの機構の他に交差する複数の細孔構造を有するゼオライトの場合、反応物と生成物あるいは二種類の反応物質が異なる細孔を拡散する“Molecular Traffic Control”機構により反応速度が大きくなることが期待できる<sup>10)</sup>。また、ゼオライト細孔内に進入しにくい分子が関与する反応においても形状選択性が観測されることが報告されており、ゼオライト開孔面あるいは結晶間で“nest”を形成することによると考えられている<sup>11)</sup>。

通常の場合、これらの選択性が複合的に作用する。このために、形状選択性を十分に発現させるためには触媒の細孔構造と基質、生成物及び反応中間体の立体的関係を精密に制御する必要がある。

### 3. ビフェニルのアルキル化反応

#### 3.1 ゼオライト触媒の選択性

ビフェニルのアルキル化反応において、固体触媒、特にゼオライトを触媒とする研究がいくつか報告されている<sup>12~19)</sup>。ビフェニルの分子直径に近い細孔径をもつ各種ゼオライトによるビフェニルのイソプロピル化反応を表1にまとめた<sup>12~14)</sup>。いずれの触媒においてもイソプロピルビフェニルの3種の異性体(2-, 3-, 4-IPBP)及びジイソプロピルビフェニル(DIBP)の多くの異性体を生成するが、生成物の選択性は触媒により著しく異なる。

12員環細孔を有するHM, HY, HLなどのゼオライトを触媒として用いると、ゼオライトにより生成物の位置選択性が大きく変化する。即ち、HY及びHLを触媒とすると無定型固体酸シリカ・アルミ

ナと同様にIPBPの3種の異性体及びDIBPの多くの異性体を生成する。この際、IPBP中のパラ異性体(4-IPBP)の選択率は40-50%程度であり、2-及び3-IPBPもかなりの割合で生成した。一方、HMでは、触媒活性はHY及びHLより低いが、立体的に最も小さい異性体である4-IPBPが70%以上の選択性で得られた。また、細孔径が、上記3種のゼオライトより小さいHZSM-5では反応活性が低かった。イソプロピル基が2個導入されたDIBPにおいても顕著な位置選択性の差が認められた。表4にDIBPの異性体中における4,4'-, 3,4'-及び3,3'-DIBPの選択率を併せて示した。HMではIPBPの生成時と同様の高いパラ選択性が観測され、80%近い選択率で4,4'-DIBPが生成した。一方、HY及びHLは、4,4'-DIBPの選択率がいずれも20%以下であり、これ以外の異性体を多数含む生成物が得られた。

#### 3.2 モルデナイト触媒<sup>12,18)</sup>

前項で述べたようにビフェニルのイソプロピル化においてはモルデナイトのみが立体的に最も小さい異性体である4-IPBP及び4,4'-DIBPを優先的に与え形状選択性が発現した。このことは、モルデナイトが持つ空孔内で反応が進行することを示している。HMは0.67×0.71 nmの12員環及び0.29×0.57 nmの8員環の楕円細孔をもつ2種類のチャンネルが三次元に組み合わされた構造を有しており、前者の楕円形空孔による遷移状態の規制が形状選択性の発現した理由であると考えられる。即ち、2-及び3-IPBPを生成する遷移状態は4-IPBPの場合に比べ、空孔との立体的相互作用がより大きいために4-IPBPの生成が優先すると考えることが出来る。

Table 1 The Isopropylation Catalyzed by Zeolites<sup>13)</sup>

Catalyst (Si/Al <sub>2</sub> )	Reaction Temp. (°C)	Conv. (%)	Product Distribution (%)		Isomer Distribution of IPBP (%)			Isomer Distribution of DIBP (%)		
			IPBP	DIBP	2-	3-	4-	4,4'-	3,4'-	3,3'-
HM (23)	180	16	89	11	7	20	74	75	16	2
	250	48	73	27	5	24	71	78	14	2
HY (5.8)	200	76	60	40	36	23	41	5	8	7
	250	83	61	33	7	48	45	11	22	13
HL (6.1)	200	82	54	36	39	18	43	10	8	6
	250	84	53	47	29	25	46	10	13	6
SA (4.3)	180	67	62	38	36	15	49	16	9	5
	250	84	48	39	18	32	50	25	26	8
HZSM-5 (50)	300	6	100	0	16	30	54	—	—	—

Conditions: Biphenyl (50mmol); Propene (100mmol); Solvent, trans-Decalin (20ml); Catalyst (1g); Reaction Period (4h)

図3にモルデナイト触媒によるビフェニルのイソプロピル化における経時変化を示した。反応初期を除き、4-IPBPの選択率は徐々に減少し、これに対応して2-及び3-IPBPの選択率が増加する傾向が認められた。一方、4,4'-DIBPの選択率は、反応中ほぼ一定であった。このことは、アルキル化が段階的に進行することを示している。即ち、4,4'-DIBPは4-IPBPを経由して生成するのでパラ位に存在するイソプロピル基の影響により選択性が第一段階より高くなると考えられる。なお、この際、2-及び3-IPBPは立体的に大きく第二段階の反応

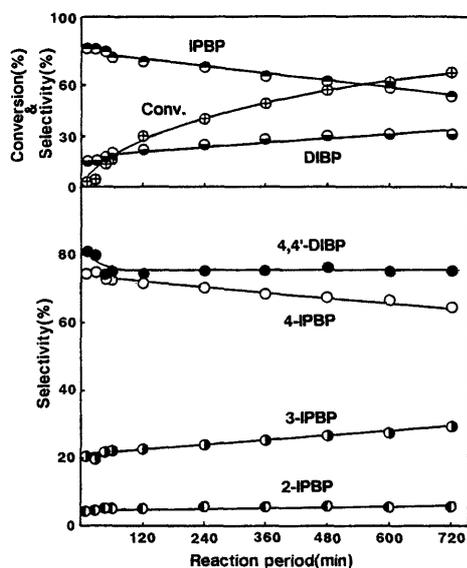


Fig. 3 HM Catalyzed Isopropylation of Biphenyl  
HM(23) 3g; Biphenyl 150mmol; Propene 750mmol; Reaction Temperature 250°C.

に関与しないものと推定される。

図4に反応温度に対する選択率の変化を示した。260°C以下では4-IPBP及び4,4'-DIBPの選択率が一定であったが、300°Cではこれらの選択率の低下が著しくなった。このことは反応温度が高くなると、後述するように、4-IPBP及び4,4'-DIBPからより安定なメタ位に置換基を持つ異性体、即ち、3-IPBP、3,3'-及び3,4'-DIBPへの異性化反応が起こることを示している。

HMを触媒とした際のアルケンの構造と反応活性及び選択性を表2にまとめた。エチレンの場合には、

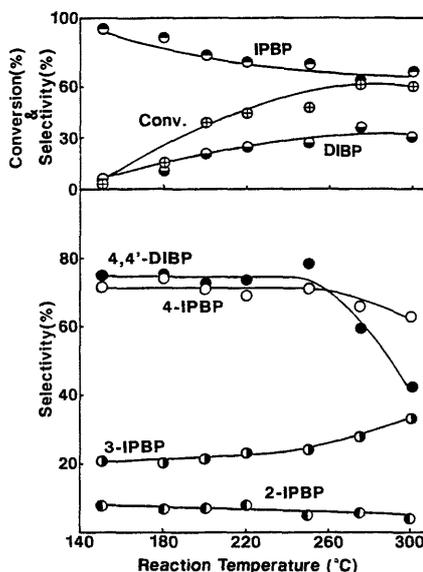


Fig. 4 Effect of Temperature on HM Catalyzed Isopropylation of Biphenyl  
HM(23) 1g; Biphenyl 50mmol; Propene 100 mmol; Reaction Temperature 250°C; Reaction Period 4h.

Table 2 Effect of Alkene on HM Catalyzed Isopropylation of Biphenyl<sup>13)</sup>

Alkene	Reaction Temp. (°C)	Conv. (%)	Product Composition (%)		Isomer Distribution of MABP (%)			Isomer Distribution of DABP (%)		
			MABP <sup>a</sup>	DABP <sup>b</sup>	2-	3-	4-	4,4'-	3,4'-	3,3'-
Ethene	250	20	86	14	36	45	19	7	n. d. <sup>c</sup>	n. d.
Propene	250	48	73	27	5	24	71	78	14	2
Butene-1	220	35	82	17	3	13	82 (2 <sup>d</sup> )	82	7	6
2-Methylpropene	220	41	67	33	—	4	94 (2 <sup>e</sup> )	100	—	—
Hexene-1	220	39	91 <sup>h</sup>	9	{ 2 <sup>f</sup> 12 <sup>g</sup>	{ 8 <sup>f</sup> 14 <sup>g</sup>	{ 90 <sup>f</sup> 75 <sup>g</sup>	{ n. d. n. d.	{ n. d. n. d.	{ n. d. n. d.

Conditions: Biphenyl (50mmol); Alkene (100mmol); Solvent, trans-Decalin (20ml); HM(1g); Reaction Period (4h)

a) Alkylbiphenyl. b) Dialkylbiphenyl. c) Not Determined. d) 2-t-Butylbiphenyl. e) 4-Isobutylbiphenyl. f) 2-Hexylbiphenyl(2-HBP). h) 3-Hexylbiphenyl(3-HBP). i) 2-HBP : 3-HBP = 77 : 23.

パラ選択率が20%以下であり、オルト及びメタ異性体の選択率が高くなった。また、ジエチル置換体のなかにおける4,4'-体の選択率も低かった。しかし、プロピレン以上の高級アルケンでは、高級になるにつれ、パラ選択性が向上する傾向が認められた。これはHMのチャンネル内における反応中間体の立体的制限が大きいことを示していると考えられる。即ち、アルキル化剤が大きくなるにつれ、オルト異性体を生成する遷移状態をとりにくくなることを反映している。とくに立体的に大きい $t$ -ブチル基を含む生成物を与えるイソブチレンではモノ置換体でもパラ選択性が90%以上であり、ジ置換体中では4,4'-体のみを選択的に与えることは注目される。なお、1-ヘキセンの場合は2-ヘキシルピフェニル及び1-ヘキセンが2-ヘキセンに異性化してから反応した少量の3-ヘキシルピフェニルのそれぞれの異性体が得られた。この際の核置換異性体では3-ヘキシルピフェニルの方がパラ選択性が高かった。このことは立体的な嵩高さを反映しているものと考えられる。

ゼオライトの酸点の大部分は結晶内に存在するが、外表面にも酸点が必然的に存在する。これらの酸点における反応では形状選択性が期待出来ず、また、空孔内で生成した異性体の異性化も併発するために選択性が低下することが予想される。一方、多環芳香族炭化水素の分子直径に近い細孔を反応の場として使用するゼオライト触媒では反応中に炭素質析出が起り易い<sup>20~22)</sup>。これら炭素質は多環芳香族炭化水素が酸点において縮合したものであり、ゼオライト外表面の他、細孔内にも生成し、活性劣化の原因になる。これらの炭素質析出及び選択性低下を抑制するには酸点の数、強度及び分布を制御する必要がある。これを実現する方法としてアルミニウム含量の制御が考えられる<sup>23, 24)</sup>。

図5にビフェニルのイソプロピル化におけるHMのSi/Al<sub>2</sub>比の影響を示した<sup>18)</sup>。この際、Si/Al<sub>2</sub>比23以上のHMは、酸処理による脱アルミニウムを行い、調製したものである。Si/Al<sub>2</sub>比を大きくし、酸点を大幅に減少させると一旦活性が減少するが、さらに脱アルミニウムを行うと反応活性が増加する傾向がみられた。また、Si/Al<sub>2</sub>比は増加させると、4-IPBPの選択率は若干向上した。これと共に、2-IPBPの選択率は若干低下したが、3-IPBPの選択率は一定である。一方、4,4'-DIBPの選択性は、Si/Al<sub>2</sub>と共に向上した。なお、フロンガス

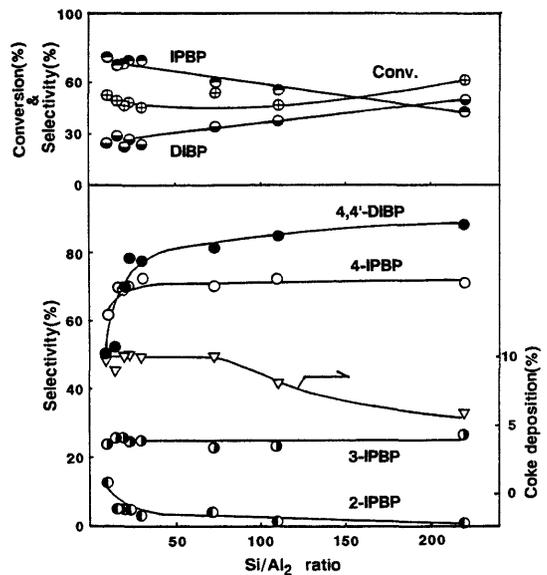


Fig. 5 Effect of Si/Al<sub>2</sub> Ratio of HM in Isopropylation of Biphenyl

HM 1g; Biphenyl 50mmol; Propene 100 mmol; Reaction Temperature 250°C; Reaction Period 4h.

処理によりHMが脱アルミニウムされることが知られているが、この様にして調製したHMを触媒とすると反応性及び選択性が向上することが見いだされている<sup>18)</sup>。これらの結果は、イソプロピル化に関与する酸点は非常に少量であり、一反応点当たりの反応速度は非常に大きいことを示している。この際、脱アルミニウムにより酸点の数が減少するが、外表面酸点が優先的に除去されるため、表面酸点におけるアルキル化反応及び異性化が減少することと対応して高いパラ選択性が達成出来たと考えられる。また、Si/Al<sub>2</sub>比の増加と共に、反応後の炭素質析出も大幅に減少する。炭素質の生成には複数の酸点に関与する必要があるが、脱アルミニウムにより酸点間の距離が大きくなるために炭素質生成が抑制されることを示している。

LeeらはHMとしてZeolen 100を用い、高度な脱アルミニウム(Si/Al<sub>2</sub>=2600)により酸点の制御を行ったところ、非常に高活性及び高寿命を有し、仕込みビフェニルに対し70%以上の収率で4,4'-DIBPを生成することを見いだした<sup>17, 18)</sup>。この触媒にはほとんど酸点が存在しないにも高い活性を示すことは興味ある事実である。この特異的な反応の機構として、HM細孔における“Molecular Traffic Control”を提唱している。即ち、ビフェニル及び生成物は12

員環細孔を出入りするが、プロピレンは(少なくとも一部は)12員環細孔に直交する8員環細孔から進入することにより反応し、細孔内でビフェニルの両端のパラ位に対するアルキル化が起こり4,4'-DIBPを生成するとしており、Molecular Traffic Controlが働くとしている。これらの事実は高度に脱アルミニウムしたHMでは反応酸点が非常に少ないので、一段で二個のイソプロピル基が導入される可能性を示唆するものである。

松田らはHM外表面酸点で進行する可能性のある4,4'-DIBPの異性を抑制するために、表面の酸性の性質の制御を試みた<sup>19)</sup>。即ち、細孔内に進入できないと考えられるホスフィン酸トリブチル(TBP)を用いてHM(HM(20))を修飾したリン修飾触媒を調製した。これらの触媒を用いるクメンのクラッキングの転化率は修飾により影響を受けなかったが、1,3,5-トリイソプロピルベンゼンの場合には修飾によりクラッキングが抑制されたことより、TBP修飾が外表面酸点除去に有効であることを見いだした。この触媒は図6に示した様にDIBP異性体中の4,4'-DIBPの割合が、修飾前には反応時間と共に減少するのに対し、TBP修飾によりほぼ一定になった。このことは、4,4'-DIBPの異性が外表面酸点により進行し、TBP修飾により外表面酸点が除去されるため、4,4'-DIBPの異性が抑制されることを示している。

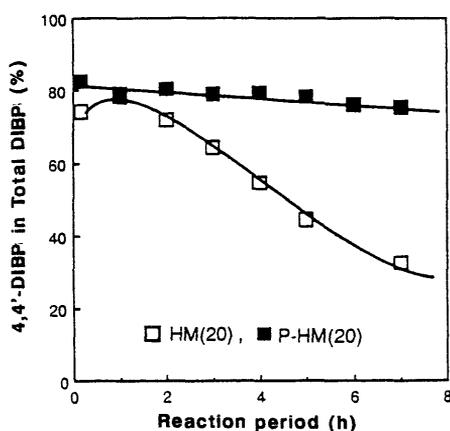


Fig. 6 Effect of the Modification with TBP on Isopropylation of Biphenyl  
HM(20), P-HM(20) 1g; Biphenyl 50mmol; Propene 50mmol; Reaction Temperature 250°C.

### 3.3 HY及びHL触媒<sup>12~14)</sup>

HY及びHLゼオライトはいずれも12員環の細孔を有するが、結晶構造及びそれに基づく細孔の構造はHMと異なった空孔構造を有する。これらのゼオライトを触媒とするビフェニルのイソプロピル化では、HMと異なり、形状選択性に基づく選択性は認められない。即ち、これらのゼオライトは無定形のシリカ・アルミナと同様の選択性を示し、4-IPBPでは50%程度、4,4'-DIBPでは10%以下であり、オルト及びメタ位置換体の生成が著しかった。この際、反応条件により反応生成物が大きく影響される。図7にHYによるビフェニルのイソプロピル化の活性及び選択性に与える反応温度の影響を示した。反応温度が比較的低いときは2-IPBPの生成が著しいが、反応温度が高くなると2-IPBPの生成が減少し、3-及び4-IPBPの選択率が向上した。このことは、低温では電子密度の高いオルト位及びパラ位にアルキル化されるが、反応温度が高くなると分子内及び分子間での異性化が起こるようになり、生成物が熱力学的な安定性に従う様になると考えられる。以上の推測は、IPBPの生成熱、HOMO  $\pi$ -電子密度及びイソプロピルカチオンとビフェニルの $\sigma$ -錯体の生成熱の分子軌道法で計算値からも支持される<sup>14)</sup>。

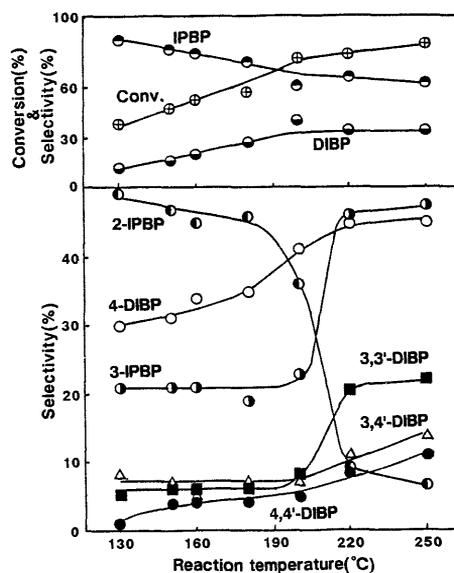


Fig. 7 Effect of Temperature on HY Catalyzed Isopropylation of Biphenyl  
HY(5.8) 1g; Biphenyl 50mmol; Propene 100mmol; Reaction Period 4h.

#### 4. ナフタレンのメチル化反応

塩化アルミニウムを触媒とするナフタレンのメチル化反応においては反応初期には1-メチルナフタレン(1-MN)を優先的に生成するが、1-MNから2-メチルナフタレン(2-MN)への異性化速度が高いので時間を長くすると安定な異性体である2-MNの割合が増加する<sup>3,26)</sup>。しかし、 $\alpha, \beta$ 両異性体の嵩高さや安定性の差が小さいので各種の異性体を生成し位置選択性は低い。

メタノールをアルキル化剤とするアルキル化反応に固体酸触媒を適用することが可能である<sup>26~32)</sup>。固体酸としてはシリカ・アルミナ等の複合酸化物、ゼオライト等の構造規則性酸化物等が、メチル化剤としてはメタノールまたはハロゲン化メチルが用いられる。無定形固体酸は反応活性点に規則性がないので、形状選択性が期待できないために生成物中のメチル基の数及び異性体分布には特定の化合物の選択性が認められない<sup>28)</sup>。一方、ゼオライトの酸点は規則的な結晶構造内に存在するので形状選択性が発現し、特定の異性体を高い選択率で生成することが期待される。この際、ゼオライトの種類により酸点

の立体的環境が異なるので、生成物の選択性が変化する。表3に各種ゼオライトを触媒とするナフタレンのメチル化反応における位置選択性をまとめた<sup>27)</sup>。メチルナフタレン異性体の生成比をみると、細孔径0.6 nmの10員環を持つHZM-5は2-MN/1-MN比が8.1に達するが、これより細孔径が大きいHM及びHYではこの比が1.7程度である。ジメチルナフタレン(DMN)の生成にも同様な傾向が認められる。DMNには10種類の異性体が存在するが、この内2,6-及び2,7-体が最も立体的に小さい。シリカ・アルミナ触媒では、位置選択性が発現せず、2,6-及び2,7-体の選択性が低い<sup>28)</sup>。一方、HZSM-5系ゼオライトを触媒とすると、立体規制を伴う形状選択性が働き、 $\alpha$ 及び $\beta$ -位置間での反応を規制できる<sup>26~32)</sup>。即ち、立体的に小さい2,6-または/及び2,7-DMNの選択率が高くなるが、両異性体の差は認識することは出来ずほぼ同量生成する。しかし、CeZSM-5を触媒とすると、DMN中の2,6-体選択率は76%に達する<sup>31)</sup>。同様の選択性は、2-MNのメチル化反応においても観測され、HZSM-5を触媒とする2-MNのメチル化反応で

Table 3 Zeolite Catalyzed Methylation of Naphthalene<sup>27)</sup>

Catalyst	HZSM-5 (I)	HZSM-5 (II)	HM <sup>a</sup>	HY <sup>b</sup>
Catalyst Wt (g)	0.5	0.5	5	5
WHSV (h <sup>-1</sup> )	3.16	3.16	1.18	1.18
Reaction Temp. (°C)	400	400	400	450
Reaction Period (h)	0.5	3.33	0.5	1.33
Conversion (%)	≈5	9	29	47
Product Composition (wt %)				
MN	50.2	65.3	55.5	44.1
EN <sup>c</sup>	10.4	3.9	4.4	1.1
DMN	33.1	20.8	26.1	28.7
TMN	5.6	7.5	10.5	18.7
TTMN <sup>d</sup>	0.7	2.1	2.7	6.3
PMN <sup>e</sup>	—	0.4	0.6	1.1
MN Isomer Distribution (%)				
2-	89	89	65	63
1-	11	11	35	37
DMN Isomer Distribution (%)				
2,6- + 2,7-	65.6	80.8	35.1	32.2
1,3-	14.0	10.2	29.6	30.0
1,6-	12.9	7.8	17.9	18.2
2,3- + 1,5- (+ 1,4-?)	5.4	1.2	11.5	13.3
1,2-	2.1	0.0	5.9	6.3
1,8-	0.0	0.0	0.0	0.0

Feed Composition : Naphthalene : MeOH : Mesitylene, 1 : 6.61 : 3.57 (mol).

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 20.2 (I), 64.0 (II).

a) Zeolon 200 (H). b) SK-40. c) Ethylnaphthalene. d) Tetramethylnaphthalene.

e) Polymethylnaphthalene.

は2,6-及び2,7-DMNの選択率は80%以上, 両異性体の比は1.4~1.7程度である<sup>32)</sup>。HM, HY等の12員環ゼオライトでは, 立体規制を受けるには細孔内の空間が大きすぎると考えられ, 2,6-及び2,7-DMNを併せた選択率は32~35%程度である<sup>27)</sup>。

FraenkelらはZSM-5系ゼオライトによるこれらの位置選択性は原料のナフタレン及び生成物のメチルナフタレン類がゼオライト内に進入出来ないと考え, ゼオライト粒子間で起こると考えた<sup>27)</sup>。一方, Derouaneらはゼオライト外表面の“Nest”において形状選択性が発現することを提唱している<sup>10)</sup>。しかし, ZSM-5と同等の細孔径を有するZSM-22等におけるメチルナフタレンの吸着<sup>33)</sup>, メチル化反応<sup>29)</sup>あるいは2-MNの不均化反応<sup>29, 34, 35)</sup>における触媒挙動を考え併せるとゼオライト細孔内で反応が起こると考えるのが妥当であろう。即ち, これらのメチル化における活性及び選択性の差はゼオライト細孔における反応分子の拡散及び遷移状態における立体規制の差に基づくと推定される。

以上をまとめるとナフタレンのメチル化においては, HZSM-5の形状選択性により立体的に小さい異性体である2,6-及び2,7-DMNを高い選択率で生成するが, HM, HY等の12員環ゼオライトの酸点はメチル化されたナフタレン異性体の差を認識する立体的環境にはないと考えられる。

## 5. ナフタレンのイソプロピル化反応

### 5.1 ゼオライト触媒の選択性<sup>36, 37)</sup>

ナフタレンのアルキル化反応では,  $\alpha$ -位が $\beta$ -位よりも反応性が高いので, まず $\alpha$ 位が置換された

生成物を与えるが, 反応時間を長くしたり, 反応温度を上げるとより安定な $\beta$ -体の割合が増加する。この際,  $\alpha$ ,  $\beta$ 両異性体の割合はアルキル化剤の大きさを反映する。塩化アルミニウムを触媒とする平衡時の $\alpha/\beta$ 比はメチル化では3であるが, エチル化及びイソプロピル化では, この比が高くなり, それぞれ9.5, 65.7である。この様な平衡の差は, 反応の選択性に反映され, アルキル化剤が立体的に大きいほど $\alpha/\beta$ 選択性が改善される。

ナフタレンのイソプロピル化反応においてゼオライト触媒の種類により生成物の位置選択性に差が認められる<sup>36~40)</sup>。例えば, ナフタレンのイソプロピル化反応におけるジイソプロピルナフタレン(DIPN)の異性体分布を表4に示した<sup>36)</sup>。HM(HM(25))を触媒とすると反応活性は低いが, 2,6-及び2,7-体を優先的に生成した。この際, 生成物間の異性化は殆んど起こらず, 異性体分布は反応中ほぼ一定であった。一方, HY及びHLでは1,4-体の生成が著しく, 特にHYでは反応初期に1,4-体を位置選択的に生成した。しかし, 反応時間と共に熱力学的に安定な1,3-, 2,6-及び2,7-体に異性化する傾向が認められた。

### 5.2 モルデナイト触媒<sup>36, 37)</sup>

モルデナイトを触媒とするイソプロピル化は反応性が低いが, 高い形状選択性が観測された。生成量はイソプロピルナフタレン(IPN) > DIPN > トリイソプロピルナフタレン(TIPN)の順であり, ナフタレン→IPNの反応速度に比較して遅い特長がある。Si/Al<sub>2</sub>比の低いHM(11)では急速にナフタレンが消失し, 反応が飽和した。しかし, Si/Al<sub>2</sub>

Table 4 Zeolite Catalyzed Isopropylation of Naphthalene<sup>36)</sup>

Catalyst (Si/Al <sub>2</sub> )	Reaction		Conv. (%)	Yield DIPN (%)	Isomer Distribution of DIPN (%)						
	Temp. (°C)	Period (h)			1,3-	1,4-	1,5-	1,6-	1,7-	2,6-	2,7-
HM (25.3)	240	2	35.6	5.7	7.3	5.1	3.3	4.8	3.8	51.7	24.0
	240	8	68.3	18.4	5.3	3.8	1.9	7.1	6.1	50.8	24.9
HY (7.3)	240	2	94.8	43.9	32.3	14.4	8.2	14.7	13.5	8.5	8.4
	240	8	96.1	47.7	23.7	0.6	0.2	6.8	4.9	32.6	31.2
	160	2	90.0	40.5	15.1	39.8	13.1	11.0	15.5	2.8	2.7
	160	8	94.8	45.4	20.0	36.0	12.7	11.6	13.0	3.3	3.4
HL (6.1)	240	2	92.2	42.5	23.1	32.1	10.0	11.2	16.2	3.8	3.4
	240	8	95.1	42.5	39.9	7.9	6.7	15.3	16.3	6.7	7.2
	160	2	66.6	23.5	14.4	38.0	12.4	10.1	18.6	2.9	2.7
	160	8	88.2	39.5	16.6	40.3	11.9	9.6	15.9	3.1	2.6
HZSM-5 (70)	240	8	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—

Conditions: Naphthalene (0.27 mol); Propene (0.52 mol); Solvent, Undecane (240 ml)  
Catalyst (7g); Reaction Temperature (240°C).

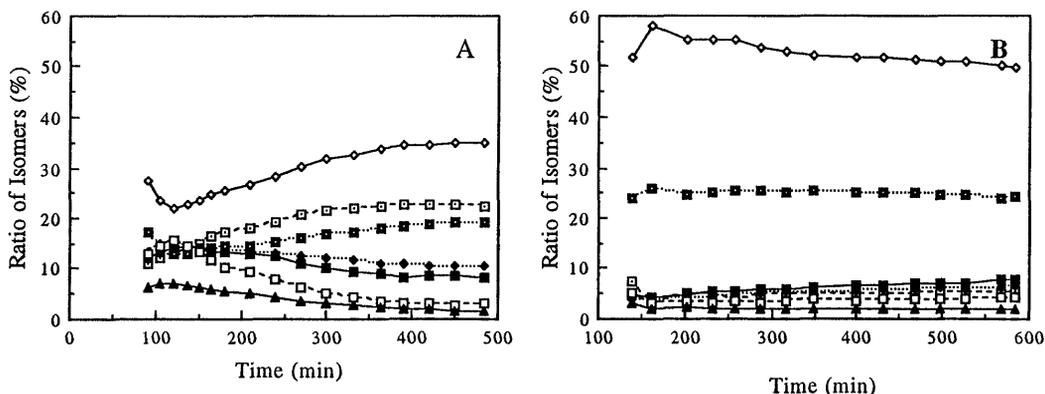


Fig. 8 Effect of Si/Al<sub>2</sub> Ratio of HM on Isomer Distribution of DIPN  
Catalyst HM 7g (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.9 (A); 25.3 (B)); Propene 0.38–0.45 mol; Reaction Temperature 240°C.

---□--- 1,3-DIPN    ...◆... 1,7-DIPN    ...■... 2,7-DIPN    —◇— 2,6-DIPN  
—■— 1,6-DIPN    --□-- 1,4-DIPN    —▲— 1,5-DIPN

比が高くなると、ナフタレン消失速度が低下し、また IPN → DIPN への反応速度が低下した。

図8に生成物分布に対するHMのSi/Al<sub>2</sub>比の影響を示した。Si/Al<sub>2</sub>比の低いHM(11)では反応初期1-IPNの生成が多いが、反応時間と共に2-IPNの割合が増加した。一方、Si/Al<sub>2</sub>比が高くなると2-IPNの割合が高くなり反応中比が一定であった。また、DIPNの生成割合でも同様の傾向が認められた。即ち、Si/Al<sub>2</sub>比が低い場合は、2,6-DIPNの選択率が低く、特に反応初期にα-位に置換基を有する異性体の割合が多かった。しかし、比が高くなると反応中2,6-DIPNの割合がほぼ一定であり、また2,6-DIPNの選択率も高くなった。このことはSi/Al<sub>2</sub>の低いHM(11)では外表面酸点の寄与が大きいが、酸点の少ないHM(25)では、空孔内の反応が優先することを示している。

Leeらは高度に脱アルミニウムしたZeolon 100がナフタレンのイソプロピル化に高い活性及び2,6-DIPN選択性を示すことを報告している<sup>18)</sup>。

HMにDIPN混合物を吸着させると2,6-DIPNが選択的に吸着される。また、2-IPNを吸着させたHMは赤色を呈し、550 nm付近の新しい吸収が生じる。これは2-IPNと酸点が錯体を生成する可能性を示すものである<sup>18)</sup>。

以上の結果は、一段目のイソプロピル化は、HM空孔内の立体規制により1-IPNの生成が抑制され、2-IPNを与えること、更に二段目に反応は細孔による遷移状態の立体規制、錯体生成による電子的効

果及び両異性体の細孔内拡散速度等の相乗効果により2,6-DIPNを選択的に生成したと説明出来る。

### 5.3 HY及びHL触媒<sup>37)</sup>

HM以外のゼオライト触媒はHMと異なる反応経過が観測された。IPNの収率が極大を示したのち減少し、最終的には生成量がDIPN>IPN>TIPNとなる。このことは何れの段階の反応速度も十分速いことがわかる。この際、触媒活性はゼオライト細孔内表面積及び酸量に相関関係が認められ、イソプロピル化反応は細孔内で起こることを示している。即ちナフタレンがこれらのゼオライトの細孔内に円滑に進入し、生成するIPN及びDIPNの拡散速度が大きいので各段階の反応速度に大きな差がないものと思われる。一方、HM及びHZSM-5でも細孔内表面積が大きいにも拘らず反応速度が小さいのはこれらのゼオライトの酸点が細孔内に存在するが、ナフタレンの細孔内拡散速度が低いので反応率が高くないものと考えられる。

HY及びHLによるナフタレンのイソプロピル化においては反応初期にはα-置換体の生成が著しいが、反応時間と共により安定なβ-置換体の生成が多くなる傾向が認められた。図9にDIPNの異性体分布の変化を示した。反応経過はゼオライト及び反応条件により異なる。HY触媒により250°Cで反応を行うと、当初1,4-DIPNの選択率が約40%近くに達するが、これが時間と共に1,3-DIPNに異性化し、次いで2,6-/2,7-DIPNの等量混合物が生成する様になった。一方、反応温度を160°Cに

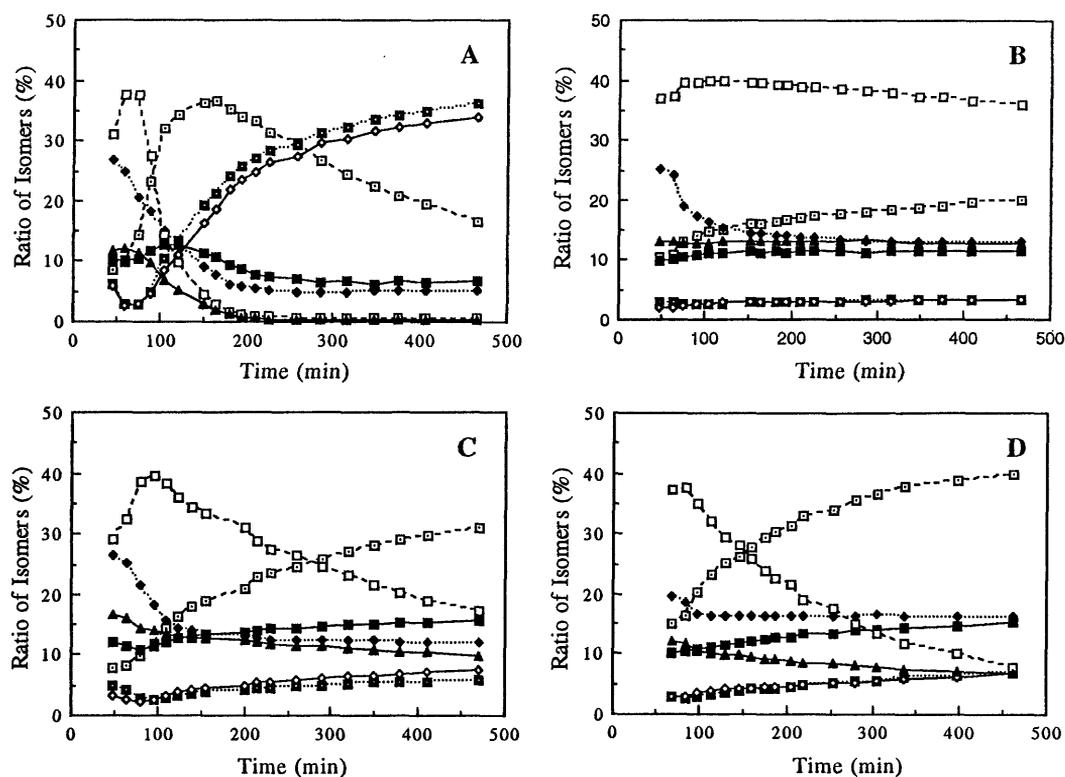


Fig. 9 Isomer Distribution of DIPN in HY and HL Catalyzed Isopropylation of Naphthalene Catalyst 7g. HY(A and B); Ultra Stable Y(C); HL(D) ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  5.6(A); 5.9(B); 6.0(C)); Porpene 0.38–0.45mol; Reaction Temperature 240°C(A, C and D); 160°C(B).  
 --□-- 1,3-DIPN    ···◆··· 1,7-DIPN    ···■··· 2,7-DIPN    —◇— 2,6-DIPN  
 —■— 1,6-DIPN    --□-- 1,4-DIPN    —▲— 1,5-DIPN

すると、1,4-DIPNを優先的に生成し異性化が抑制できた。また、HYから脱アルミニウムを行った超安定HYゼオライトでは異性能が低く、1,3-DIPN以上の異性化が抑制された。HLでも同様に1,3-DIPNが優先的に生成し、2,6-/2,7-DIPNへの異性化は観測されなかった。

ジメチルナフタレンの異性化反応においてはFries則により $\alpha$ 、 $\beta$ 間の異性化に比べ $\beta$ 、 $\beta$ 間の異性化及び環を跨ぐ異性化は起こりにくいことが知られている<sup>41)</sup>。1,4-DIPNから1,3-DIPNへの異性化はこのFries則を満足する異性化であるが、1,3-DIPNから2,6-/2,7-DIPNへの異性化はFries則を満足しない異性化である。イソプロピル基はメチル基に比べ、脱離され易いと考えられるので、1,3-DIPNの $\alpha$ -イソプロピル基が脱離し、より安定な異性体である2,6-/2,7-DIPNに再度アルキル化されるか、トランスアルキル化反応あるいは不均化反応により2,6-/2,7-DIPNを生成するもの

と考えられる。

## 6. おわりに

芳香族化合物のアルキル化反応におけるゼオライトの形状選択性は反応物の分子直径とゼオライト細孔との適応により決まる。単環芳香族化合物であるトルエンのアルキル化、不均化、異性化等には10員環細孔を持つHZSM-5またはこれを修飾したものが高い形状選択性を示すが、ナフタレン、ビフェニル等の二環芳香族炭化水素は12員環ゼオライトであるHY、HL及びHMでないとは十分な反応速度が得られない。この中でもHMのみが特に高い形状選択性を与えた。これは細孔内触媒活性点における遷移状態の立体構造が特定の異性体の生成に有利なることを反映するためと考えられた。一方、HY及びHLではビフェニル及びナフタレンの反応性に支配され、形状選択性は認められないことを示した。

多環芳香族炭化水素から機能性材料を合成するに

は、高度の立体規制が可能な形状選択的触媒が不可欠である。ゼオライトはこれを可能にする触媒の有力な候補ではあるが、未だ性能的に充分とはいえない。触媒細孔の精密制御、酸点の位置及び強度制御等による高機能化が望まれる。

### 文 献

- 1) 倉田直次, 科学と工業, **60**, 274 (1986); 化学と工業, **41**, 147 (1988).
- 2) 高分子学会編, 高性能性芳香族系高分子材料, 丸善 (1990).
- 3) G. A. Olah (ed), "Friedel-Crafts and Related Reactions", Vol. 2, Chapters XIV, XXII and XVIII, Interscience Pub., (1964).
- 4) S. M. Csicsery, *Zeolites*, **4**, 202 (1984); *Pure & Appl. Chem.*, **58**, 841 (1986); ゼオライト, **7**, 1 (1990).
- 5) N. Y. Chen, W. E. Garwood, F. G. Dwyer, "Shape Selective Catalysis in Industrial Application", Marcel Dekker (1989).
- 6) 杉 義弘, 表面, **28**, 580 (1990).
- 7) L. B. Young, S. A. Butter, W. W. Keating, *J. Catal.*, **76**, 418 (1982).
- 8) D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons (1974).
- 9) W. M. Meier, D. Holson, "Atlas of Zeolite Structure Types", 2nd ed., Butterworth (1987).
- 10) E. G. Derouane, Z. Gabelica, *J. Catal.*, **65**, 486 (1980).
- 11) E. G. Derouane, J. M. Andre, A. A. Lucas, *J. Catal.*, **110**, 58 (1988).
- 12) T. Matsuzaki, Y. Sugi, T. Hanaoka, K. Takeuchi, H. Arakawa, T. Tokoro, G. Takeuchi, *Chem. Express*, **4**, 413 (1989).
- 13) Y. Sugi, T. Matsuzaki, T. Hanaoka, K. Takeuchi, T. Tokoro, G. Takeuchi, *Chemistry of Microporous Crystals (Studies in Surface Science and Catalysis, 60)*, T. Inui, S. Namba and T. Tatsumi (ed.), Kodansha & Elsevier, 1991, p. 303.
- 14) 竹内玄樹, 岡崎 博, 木藤武利, 杉 義弘, 松崎武彦, 石油学会誌, **34**, 242 (1991).
- 15) 特開昭 63-122635 (三井石化), 63-227529 (呉羽化学), 平1-160926 (新日鉄化学).
- 16) 特開昭 63-122636 (三井石化).
- 17) G. S. Lee, J. J. Maj, S. C. Rocke, J. M. Garces, *Catal. Lett.*, **1989**, 2243.
- 18) G. S. Lee, J. M. Garces, J. J. Maj, *Catalytic Science and Technology*, Vol. 1, (Proc. 1st Tokyo Conf. Adv. Catal. Sci. Techn.), S. Yoshida, N. Takezawa and T. Ono (ed.), Kodansha-VCH, 1991, p. 385.
- 19) 松田 剛, 浦田達生, 斎藤海仁, 菊池英一, 第 37 回石油化学討論会予稿集, p. 80 (1991).
- 20) P. Dejaifve, A. Auroux, P. C. Gravelle, J. C. Vedrine, Z. Gabelica, E. G. Derouane, *J. Catal.*, **70**, 123 (1981).
- 21) N. Neuber, S. Ernst, H. Geerts, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, G. T. Kokotailo, J. Weitkamp, *Catalyst Deactivation 1987 (Studies in Surface Science and Catalysis, 34)*, B. Delmon and G. F. Froment (ed.), Elsevier, 1988, p. 567.
- 22) M. Guisnet, P. Magnoux, *App. Catal.*, **54**, 1 (1989).
- 23) H. G. Karge, J. Weitkamp, *Chem.-Ing.-Tech.*, **58**, 946 (1986).
- 24) M. Sawa, M. Niwa, Y. Murakami, *Appl. Catal.*, **53**, 169 (1989).
- 25) G. A. Olah, J. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1983 (1976).
- 26) D. Fraenkel, M. Cherniavsky, M. Levy, *Proc. 8th Intern. Congr. Catal.*, IV-545 (1984).
- 27) D. Fraenkel, M. Cherniavsky, B. Ittah, M. Levy, *J. Catal.*, **101**, 273 (1986).
- 28) 海老谷幸喜, 服部 英, 田部浩三, 第 17 回石油化学討論会予稿集 p. 90 (1987).
- 29) J. Weitkamp, M. Neuber, *Chemistry of Microporous Crystals (Studies in Surface Science and Catalysis, 60)*, T. Inui, S. Namba and T. Tatsumi (ed.), Kodansha & Elsevier, 1991, p. 291.
- 30) Eur. Pat. Appl., 202752 (ICI), 特開昭 60-172937 (帝人油化).
- 31) Ger. Offen., 3334084 (Hoechst).
- 32) 特開昭 62-295536 (出光), 63-201135 (Ruetgerswerke).
- 33) J. Weitkamp, M. Schwark, S. Ernst, *Chem.-Ing.-Tech.*, **61**, 887 (1989).
- 34) 松田 剛, 余語克則, 永浦利康, 菊池英一, 石油学会誌, **33**, 214 (1990).
- 35) T. Matsuda, K. Yogo, Y. Mogi, E. Kikuchi, *Chem. Lett.*, **1990**, 1085.
- 36) A. Katayama, M. Toba, G. Takeuchi, F. Mizukami, S. Niwa, S. Mitamura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 39.
- 37) 鳥羽 誠, 片山篤彦, 竹内玄樹, 水上富士夫, 丹羽修一, 三田村修一, 投稿準備中.
- 38) 特公昭 50-4570 (呉羽化学); 特開昭 50-69055, 62-226931, 64-9942, 64-9943 (新日鉄), 平1-110636 (日揮化学).
- 39) 特開昭 63-14738, 63-14739, 63-230645, 63-230646 (新大協和石化).
- 40) 特開昭 63-211243, 63-215647 (川崎製鉄).
- 41) G. Sud, A. P. Stuart, *J. Org. Chem.*, **29**, 2539 (1964).

## The Selectivity of Zeolites in the Alkylation of Biphenyl and Naphthalene

Yoshihiro SUGI

National Chemical Laboratory for Industry

In liquid phase isopropylation of biphenyl, para-selectivities are up to 70% for isopropylbiphenyl (IPBP), and 80% for diisopropylbiphenyl (DIBP) over HM, while catalyses of HY and HL zeolites are nonselective. The alkylation with HM to give the least bulky isomer is controlled shape-selectively by steric restriction of the transition state and by the entrance of IPBP isomers to HM channels. Catalyses with HY and HL are controlled by the electron density of reactant molecule and by the stability of product molecules because of relatively large pores of these zeolites.

For the methylation of naphthalene, HZSM-5 shows high selectivity to form 2,6- and 2,7-dimethylnaphthalene, while the catalyses of HM and HY are nonselective. The selectivity of HZSM-5 is explained by shape selective catalysis in ZSM channels.

In the isopropylation of naphthalene, 2,6-Diisopropylnaphthalene (2,6-DIPN) is selectively produced over HM, while the selectivity of 2,6-DIPN is low over HY and HL catalysts. In HY catalysis at 240°C,  $\alpha, \alpha$ -isomers (1,4-, 1,5-) and  $\alpha, \beta$ -isomers (1,3-, 1,6-, 1,7-) are produced preferentially in initial stage, whereas  $\beta, \beta$ -isomers (2,6-, 2,7-) increase as the conversion increases. The results with HM show that  $\alpha$ -positions cannot be attacked because of steric restrictions with HM channels, and that 2,6-DIPN is more suited to diffuse in pores compared with 2,7-DIPN. For the catalyses with HY and HL,  $\alpha$ -positions are more active because of their high electron densities, whereas isopropyl groups move to thermodynamically more stable  $\beta$ -positions by isomerization, transalkylation and/or disproportionation because channels of HY and HL are enough for rearrangement of isopropyl groups.