

論文内容の要旨

Liquid-Phase Beckmann Rearrangement Catalyzed by Mesoporous Molecular Sieves and Large-Pore Zeolites

(メソポーラスモレキュラーシーブならびに大細孔ゼオライトを触媒として用いた液相ベックマン転位)

ガームチャラッシリウィチャイ チャワリット

メソポーラスモレキュラーシーブならびに大細孔ゼオライト触媒によるシクロヘキサノンオキシムから ϵ -カプロラクタムへの液相ベックマン転位について研究を行なった。反応温度 130 °C で反応溶媒、アルミニウム含有量と導入方法ならびに触媒構造が触媒作用に及ぼす影響について検討を行なった。ベンゾニトリル (PhCN) 溶媒中、ラクタム収率が増加し、シクロヘキサノンへの副生が押され、さらにオキシムの開環反応と重合反応が抑制されることから、PhCNが最も有効な溶媒であることが分かった。また、適当な塩基性と極性を持つPhCN溶媒が弱い酸点上での触媒的な加水分解反応に必要な水を取り除き、ラクタムへの選択率を向上させる役割を果たした。ピュアシリカMCM-41 は表面シラノール基の酸強度が不十分のためベックマン転位を有効に触媒作用しなかった。メソシリケートの骨格にアルミニウムを導入し酸点を構築することにより、ラクタムを生成する触媒活性と選択性が大きく増加した。オキシムの転化率とラクタム選択率は酸量の増加につれ増えた。さらにAlCl₃によるポスト法を用いて調製したAl-MCM-41 は、水熱法で直接に調製したものより選択的にラクタムの生成を促進した。これは、塩素が結合して形成したtrigonalアルミニウム種に起因する相対的に強い酸点と関連すると思われる。高比表面積のAl-MCM-41 は適切な酸点密度と酸強度を持ち、アモルファスシリカアルミナと他のメソ構造触媒 (SAB-1 とSAB-15) と比べ、液相ベックマン転位により有効であった。

アルミニウム含有量の低いAI-MCM-41と同程度の低い転化率を示すが、大孔径ゼオライトであるモルデナイト、L型ゼオライトとオフタイトは高いラクタム選択性(92-95%)を有した。このような触媒活性と生成物選択性は、細孔入り口の比較的小さいゼオライトの2次元チャンネルがオキシム反応物とラクタム生成物の拡散を制限することと、ゼオライトの有する相対的に強いブレンステッド酸点がベックマン転位反応の触媒活性と生成物選択性には有利ではあるが、生成したラクタムを強く吸着して触媒を速く失活させることにそれぞれ関連すると考えられる。一方、3次元細孔をもつHBEAとHUSYは、高いオキシム転化率を示すが、反応の後半でシクロヘキサノンを多く生成するために比較的低いラクタム選択率(それぞれ86%と75%)を示した。²⁷Al MAS NMR測定によりHUSYゼオライトに多くの骨格外アルミニウム(EFAL)が存在することが分かった。一部分のEFALは強度の異なるルイス酸点を形成した。酸処理または熱処理を行いHUSYを脱アルミニウムすると、骨格アルミニウム(FAL)とEFALが変化し、酸性質の異なる触媒が得られた。ブレンステッド酸点の量に対して反応の初期速度またはオキシム転化率25%でのラクタム収率をプロットすると、直線関係が得られた。この結果はブレンステッド酸点が液相ベックマン転位の触媒活性点であることを示唆した。さらに、150℃でのピリジン吸着・脱離FTIR測定実験から、弱いルイス酸点がシクロヘキサノンオキシムの加水分解反応の活性点であることと、強い酸点がオキシムの二量化または重い化合物の生成を促進し反応系に水を増加させることが分かった。

塩基性添加剤を反応系に共存させることによりHUSY触媒上でもシクロヘキサノンが選択的にラクタムへ転位した。添加剤の添加は、溶液が反応温度になる前に直接に反応系に加えるか蒸気吸着させてから熱処理することで可能である。添加剤はオキシムの転化率を減少させ、その具合は種類に依存した。これは、添加剤が反応分子と触媒活性点への競争吸着し、一部分の酸点がオキシムの転位に利用できなくなるためと思われる。水、メタノール、エタノール、DMSO、アンモニア、ピリジンと2,6-ジメチルピリジンの添加により、ラクタムの選択率は大幅に増加した(>93%)。シクロヘキサノンと二量体の生成が抑えられると同時に

ラクタムの収率が増加した。さらに、触媒の失活も抑制された。PhCN 吸着後の添加剤の導入による *in-situ* FTIR 測定は、添加剤分子が選択的にルイス酸点に吸着し、PhCN 分子が主に弱いブレンステッド酸点に吸着することを示唆した。この結果からシクロヘキサノンオキシムの液相ベックマン転位反応に有効であるのは弱いブレンステッド酸点であることが明らかとなった。