

## 審査の結果の要旨

氏名 NGAMCHARUSSRIVICHAI Chawalit

$\epsilon$ -カプロラクタムはナイロン-6の製造のための重要な原料であり、もっぱら発煙硫酸中でシクロヘキサノンオキシムをベックマン転位によりつくられている。この方法では硫酸が $\epsilon$ -カプロラクタムよりも多量に副生することから、この硫酸の処分が大きな問題となっており、より環境に調和した $\epsilon$ -カプロラクタムの製造法の開発が大きな課題となっている。ゼオライトは環境調和型化学プロセスのクリーン化のための鍵となる触媒材料として注目を集めているおり、アルミノシリケートは硫酸などの液体酸を代替する固体酸触媒になる。ゼオライトの結晶構造は、独特の触媒反応場を提供するばかりではなく、その分子サイズオーダーの細孔に由来する分子認識機能としての形状選択性も有する。しかし、一方ではゼオライトの細孔サイズの制約により比較的大きな分子の反応が阻害されることもしばしば見られることから、メソ細孔物質の触媒的応用が試みられてきた。

本論文では、ゼオライトやメソ細孔物質を触媒とした液相ベックマン転位反応を取り扱っている。本論文は全6章からなっており、構成は以下の通りである。

第一章は序論であり、本研究の背景、一般的な理論、方法、研究目的について述べている。特にゼオライトやメソ細孔物質を触媒とした気相ベックマン転位反応の研究の概括とそれと比較しての液相ベックマン転位反応の優位性について述べている。

第二章ではメソ細孔シリカを触媒とした液相ベックマン転位を行い、メソ構造、アルミニウム含有量、アルミニウム導入法の違いの効果を調べた。ゼオライトによる気相反応の場合とは異なり、アルミニウムによって生じる酸点の必要性を明らかにした。また、溶媒として、ベンゾニトリルを用いることにより高い転化率とカプロラクタム選択率の達成に成功した。

第三章では脱アルミニウムによって各種の超安定化Y型ゼオライトを調製し、その酸性質と液相ベックマン転位触媒としての機能の相関について調べた。IRならびにNMRによって酸点のキャラクタリゼーションを行い、ベックマン転位の初速度とブレンステッド酸点の量との相関を見だし、ベックマン転位の活性点がこの酸点であると推論した。また、ルイス酸点には少なくとも2種類あることを明らかにし、ベックマン転位反応における役割を明らかにした。

第四章では、超安定化Y型ゼオライト触媒によるベンゾニトリル溶媒中での液相ベックマン転位反応における酸点の挙動ならびにベンゾニトリル中での活性・選択性の向上の理由をIR、熱重量分析などの手段により明らかにすることを試みている。ベッ

クマン転位、オキシムの水和によるシクロヘキサノンの生成、ベンゾニトリルの水和の三種の反応の関連を明かにし、それぞれの反応の活性サイトについて考察を行った。

第五章では超安定化Y型ゼオライト触媒によるベンゾニトリル溶媒における液相ベックマン転位に対する水の添加効果を述べている。特に水を平衡吸着させた後に行う加熱処理温度の調節によりベックマン転位触媒としての機能が大幅に向上することを見いだしている。また、酸処理、ベンゾニトリルの前吸着、ゼオライト 4A によってベックマン転位選択性の大幅な向上にも成功した。また、オキシムの水和によるシクロヘキサノンの生成はルイス酸が関与していることを明らかにした。

第六章では超安定化Y型ゼオライト、ベータ、モルデナイトなどの大細孔ゼオライトやメソ細孔物質を触媒とした液相ベックマン転位における塩基性添加物の効果について述べている。塩基性化合物と触媒の組み合わせによって特殊なサイトに優先的に吸着が起こりカプロラクタム選択性が向上することを見いだした。特にオキシムの水和によるシクロヘキサノンの生成がカプロラクタム選択の低下の大きな原因でありこの反応の活性点であるルイス酸点の被毒が選択性向上につながることを明らかにした。

以上のように本論文は工業的に重要なベックマン転位反応を進ませる活性触媒サイトの構造と反応性、選択性の相関を追究し、その機構に基づいて高い活性と選択性を示す触媒系を実現し、高い機能を具えた触媒の設計指針を提示している。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として認められる。