

Title	HZSM-5ゼオライト触媒を用いた一酸化炭素とトリオキサンからの1,3-ジオキサラン-4-オンの合成
Author(s)	関根, 崇史
Citation	
Issue Date	1998-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2454
Rights	
Description	Supervisor:佐野 庸治, 材料科学研究科, 修士

HZSM-5 ゼオライト触媒を用いた一酸化炭素とトリオキサンからの1,3-ジオキソラン-4-オンの合成

関根 崇史 (佐野研究室)

1. 緒言 一酸化炭素を原料とするカルボニル化反応は種々の均一系および不均一系触媒を用いて検討されているが、最近 H 型ゼオライト触媒上でもベンゼン、アルコールおよびオレフィンのカルボニル化が進行することが *in-situ* ^{13}C MAS NMR により明らかとなった。当研究室でもゼオライト触媒のカルボニル化能に関する研究を進めており、筆者は HZSM-5 ゼオライト上でトリオキサンと一酸化炭素から 1,3-ジオキソラン-4-オン (1,3-DOX-4) が選択的に得られることを見出したので、その詳細について検討した (Figure 1)。

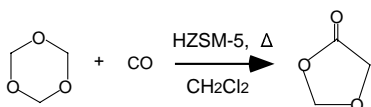


Figure 1 Formation of 1,3-DOX-4 from trioxane and CO.

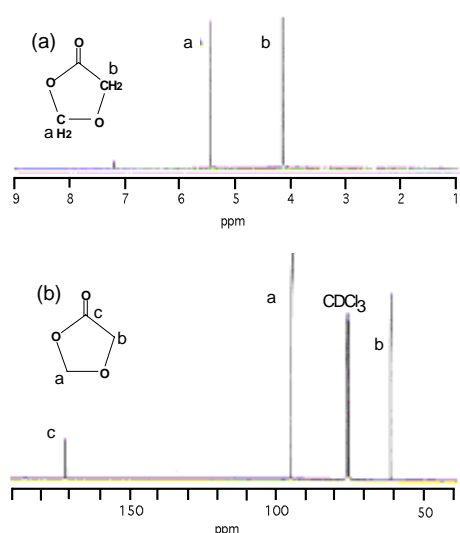


Figure 2 (a) ^1H NMR and (b) ^{13}C NMR spectra of product.

Table 1 Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of HZSM-5 zeolite on trioxane conversion and 1,3-DOX-4 yield.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio	Conversion of trioxane (%)	Yield of 1,3-DOX-4 (%)
53	95.5	58.8
101	60.7	30.0
191	54.5	25.7
3300	12.1	0

Reaction conditions : Trioxane:10 g, CH_2Cl_2 :40 ml, Zeolite:1 g, Initial CO press. at room temp.:35 MPa, Temp.:120 $^\circ\text{C}$, Time:2 h

2. 実験 ZSM-5 ゼオライトは通常の水熱合成法により調製した後、0.6 M 塩酸水溶液を用いて H 型にした。一酸化炭素とトリオキサンとの反応は、攪拌式オートクレーブ (100 ml) を用いて所定の条件下 (反応温度: 40~180 $^\circ\text{C}$, 一酸化炭素初圧: 15~75 MPa, 反応時間: 1~46 h) で行なった。反応終了後、ろ別および蒸留した液体生成物の分析は、GC, GC-MS, IR および ^1H , ^{13}C NMR を用いて行なった。

3. 結果及び考察 Figure 1 には、減圧蒸留によって単離した生成物 (85 $^\circ\text{C}$, 60mmHg) の (a) ^1H 及び (b) ^{13}C NMR スペクトルを示す。 ^1H NMR スペクトルにおける 5.5 及び 4.2ppm の 2 本のピークは、それぞれ OCH_2O と $\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{O}$ のメチレン基の水素に帰属される。 ^{13}C NMR スペクトルにおける 171.3ppm のピークはカルボニル基 ($\text{C}=\text{O}$) に、96.1 及び 62.4ppm のピークはそれぞれ OCH_2O と $\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{O}$ のメチレン基の炭素に帰属される。このことは HZSM-5 上で一酸化炭素とトリオキサンから 1,3-DOX-4 が選択的に生成することを示している。なお、IR 及び GC-MS スペクトルからも 1,3-DOX-4 の生成は確認した。Table 1 には $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の異なる種々の HZSM-5 を用いた場合の結果を示す。ゼオライト骨格構造中に Al をほとんど含まないシリカライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3300$) の場合には 1,3-DOX-4 が全く生成しなかったこと、および HZSM-5 ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の減少つまりプレnstेटド酸点の増加にともない 1,3-DOX-4 収率が増大したことから、カルボニル化反応は HZSM-5 ゼオライト上のプレnstेटド酸点で進行していることが明らかとなった。1,3-DOX-4 はトリオキサンの解重合により生じたホルムアルデヒドと一酸化炭素から生成したものと考えられる。なお、微量ではあったがジグリコール酸無水物が副生成物として生成していた。

keywords

HZSM-5, 1,3-DOX-4, ホルムアルデヒド, カルボニル化反応