

《 解 説 》

H-ZSM-5 ゼオライト触媒によるリッター型反応

奥原敏夫

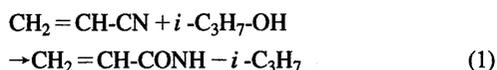
北海道大学大学院地球環境科学研究科

ニトリル基にアルコールを付加させて *N*-アルキルアミドを生成する反応は1948年にリッターとミニエリが硫酸を用いて見出した反応でリッター反応と呼ばれている。その中でもアクリロニトリルとイソプロパノールとの反応は最も有用な反応であるが、これまで触媒反応の例は報告されていなかった。最近、著者らはH-ZSM-5ゼオライトが他の固体酸触媒や液体酸に比べて特異的に高い触媒性能を発揮することを見出した。

1. はじめに

リッター型反応¹⁾は聞き慣れない反応であるが、生成物の一つである *N*-イソプロピルアミドが興味深い物性を持つことが発見されて以来、注目されている。このモノマー水溶液は加熱すると白濁し、冷却すると透明にもどる熱可逆性を示す²⁾。同様にポリマーも加熱すると不透明化する。この曇点はシャープで、親水性や非極性モノマーの導入によって変化する。この感温性ポリマーは、遮光性材料、記録材料、表示材料、感熱素子、分離膜などの用途が考えられている。このポリマーが注目されたのは土壤保水剤としての可能性による。通常のアクリル酸系高吸水性樹脂は吸水倍率は高いが水を放出しないために、植生能がないが、このポリマーは水を吸ったり出したりできるので、土壤保水剤として適した材料として関心がもたれている。

現在、工業的には硫酸を用いるリッター反応(式(1))で製造されている。この硫酸法では、反応温度を室温付近に抑え、大量の硫酸を用いることによって、反応を選択的に進行させている。しかし、その需要が高まれば高まるほど、廃触媒が大量に産出する方法は見直されねばならなくなった。もし、この反応に有効な固体触媒が発見されれば、その意義は大きい。



この反応がかなり難かしいのは、第一にニトリルを活性化するには強酸性が必要なこと、第二に原料アクリロニトリルが重合しやすいこと、第三にイソプロピルアルコールの脱水が起こりやすいからである。

著者らは、従来の硫酸プロセスを固体酸で置き換えることが可能な固体酸の開発を目的とした研究を進めており、その一環としてこの反応に注目した。固体酸の中でも、強酸性をもつ固体のヘテロポリ酸系化合物を念頭において研究をスタートした。

その前に、すでに報告されている関連文献や特許について述べる。均一の強酸触媒や錯体触媒での実施例が報告されている。BF₃³⁾はベンジルアルコールと種々のニトリルの反応を触媒する。また、無水トリフルオロメタンスルホン酸の存在下で1-アルコールとアセトニトリルから *N*-アルキルアミドが生成したとの報告もあるが、触媒的ではない⁴⁾。Pd[(CH₃CN)₂(PPh₃)₂](BF₄)₂はアクリロニトリルと *tert*-ブタノールからのリッター反応に有効であると報告されている⁵⁾。固体酸触媒の例として、スルホン化ポリマー樹脂のNafion-Hがアセトニトリルとベンジルアルコールとの反応に活性であると報告された⁶⁾。しかし、アクリロニトリルとイソプロパノールを促進する触媒は均一および不均一系いずれにおいても報告されていない。

特許では、三井東圧化学が各種ヘテロポリ酸を触媒とする液相リッター反応を行っている⁷⁾が、アクリロニトリルとイソプロパノールとの反応は成功していない。三菱化学⁸⁾はアセトニトリルとアルコールの反応をゼオライトを用いる気固系で行っている。しかし、アクリロニトリルとイソプロパノールとの反応は検討

していない。

2. 各種固体触媒とリッター反応

予備実験的にアクリロニトリルとイソプロパノールとの反応を典型的なヘテロポリ酸を用いて、均一系で150℃で検討した(結果は後で示す)。しかし、いずれのヘテロポリ酸を用いても収率は低かった。また、固体ヘテロポリ酸の中では高活性な $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ を用いても、残念なことに反応はほとんど進行せず、当初の計画は早くもここで変更せざるを得なくなった。この目的反応を進行させるには、より高い酸強度を有する材料が必要と思われるが、現時点ではそのような固体酸材料は見あたらないので、このリッター反応がどのような特徴があるのかを、まず検討することにした。反応が起こらなくては話が始まらないので、アルコールとして三級カルベニウムイオンを安定に形成できる1-アダマンタノールを選びアクリロニトリルとの反応(式(2))を検討した。

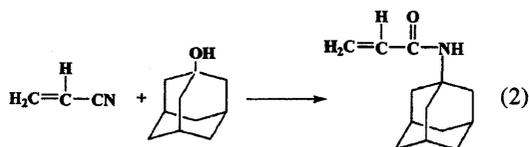


表1にアクリロニトリルと1-アダマンタノールとの反応を各種固体触媒および均一酸触媒で行った結果をまとめた⁹⁾。この反応は $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ やポリマー樹脂のNafionやAmberlystを用いると100℃程度で容易に進行し、選択的に*N*-アダマンチルアクリルアミドが生成した。均一系でのヘテロポリ酸もかなりの性能を発揮した。これらの触媒は超強酸性を有するもの^{10,11)}であり、やはり、超強酸に分類できる程度の強酸が必要かと思われた。

次に同じ三級のアルコールである*tert*-ブタノールとアクリロニトリルとの反応(式(3))の結果を表2にまとめた。この反応では先の反応とは異なり、*tert*-ブタノールは容易に脱水して、気相にイソブチレンとして逃げてしまうのでさらに難しくなる。

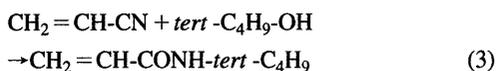


表2に示すように、アダマンタノールの反応と同様に、ポリマー触媒がこの中では優れた特性を示し、収

表1 アクリロニトリルと1-アダマンタノールのリッター反応

Catalysts	Yield ^a /%	Selectivity ^b /%	TON ^c
$\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	97	92.8	42 (100) ^d
HY	79	88.9	2
H-mordenite	6	100	0.3
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	6	100	1
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	9	100	3
H-ZSM-5	17	100	2
Amberlyst 15	100	81.0	1
Nafion-H	97	92.2	8
Nafion-SiO ₂	97	93.4	61
PTS ^e	89	55.3	1
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ^f	95	72.3	6

Reaction conditions: catalyst weight 0.2 g, acrylonitrile 60 mmol, 1-adamantanol 1.3 mmol, 373 K for 6 h. ^a Yield (%) = 100 × (*N*-adamantylacrylamide)/(1-adamantanol added initially). ^b Selectivity % = 100 × (*N*-adamantylacrylamide)/(*N*-adamantylacrylamide + acrylamide). ^c Turnover number: the number of *N*-adamantylacrylamide formed divided by the number of acid sites in the catalyst. ^d On the basis of the surface acid sites. ^e *p*-Toluenesulfonic acid (monohydrate). ^f Hexahydrate.

率は80%に達している¹²⁾。酸化物系固体酸の中では $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ が高い収率を与えるが、32%程度と差がついた。ゼオライト系触媒はこの反応においても見るべき特徴がなかった。

本命の反応であるアクリロニトリルとイソプロパノールとの反応を各種ヘテロポリ酸で検討した結果を表3にまとめた。固体や液体酸ヘテロポリ酸を種々検討したが、収率は10%そこそこであった。 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ のH⁺の一部をCu²⁺に変えると、やや収率の向上がみられたので、Cuの置換量を細かく変化させたが、収率は依然として低い値に留まった。この時点でおおよそ本命の反応をあきらめかけていたが、式1や式2の反応で検討したあまり良い結果が得られていない固体触媒たとえばゼオライト系触媒でも一応この反応と比較して、最後の整理をつけようと、反応をルーチンにこなしていた。

突然、予期しない結果が飛び込んできた。表1の反応では収率17%、表2でも収率13.7%しか与えなかったH-ZSM-5が表4に示すようにイソプロパノールの反応では他に類を見ない68%の収率を記録したのである¹³⁾。触媒重量を2倍の2gにすると収率は90%を越えた。他のゼオライトも種々検討したが、H-

表2 アクリロニトリルと *tert*-ブタノールのリッター反応

Catalysts	Yield ^a /%	Selectivity ^b /%		Conversion ^c /%		TON ^d
		BAA	AA	<i>t</i> -BuOH	AN	
Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	32.2	94.1	5.9	96.0	13.3	65.0 (153) ^e
HY	14.3	96.2	3.8	89.3	12.5	1.6
H-ZSM-5	13.7	90.5	9.5	86.9	6.3	13.3
H-mordenite	0.6	77.7	32.3	40.4	6.3	0.1
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	6.1	95.3	4.7	72.4	12.3	5.2
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	1.6	100	0	14.3	6.3	2.4
Amberlyst 15	76.0	91.8	8.2	97.4	31.3	4.9
Nafion-SiO ₂	44.6	97.6	2.4	96.6	18.7	11.2
Nafion-H	80.0	80.0	20	98.8	26.7	30.0
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	73.9	96.0	4.0	99.6	25.0	22.2
Cu0.8 ^f	61.3	96.7	3.3	98.9	37.6	38.3
H ₂ SO ₄ ^g	96.8	87.5	12.5	100	37.5	1.4

Reaction conditions: catalyst weight 1.0 g, acrylonitrile 150 mmol, *tert*-butanol 30 mmol, 373 K for 8 h. ^a Yield (%) = 100 × (*N-tert*-butylacrylamide)/(*tert*-butyl alcohol added initially). ^b Selectivity % = 100 × (*N-tert*-butylacrylamide) or (acrylamide)/(*N-tert*-butylacrylamide + acrylamide). *N-tert*-butylacrylamide and acrylamide are abbreviated as BAA and AA, respectively. ^c The conversion (%) is defined as 100 × (mol of acrylonitrile or *tert*-butanol disappeared)/(mol of acrylonitrile or *tert*-butyl alcohol present initially). Acrylonitrile is abbreviated as AN. ^d Turnover number; the number of *N-tert*-butylacrylamide formed divided by the number of acid sites in the catalyst. ^e On the basis of protons on the surface. ^f Cu_{0.8}H_{1.4}PW₁₂O₄₀. ^g 0.18 g catalyst was used.

ZSM-5のみが有効であった。すんでのところ、あやうく見逃すところであった。いま考えると、H-ZSM-5が1-アダマンタノールや*tert*-ブタノールの反応に有効でなかったのは細孔サイズと反応分子サイズから然るべきかもしれない。以下、H-ZSM-5に焦点をあて、詳しく検討を開始した。

3. H-ZSM-5によるリッター反応

H-ZSM-5がなぜ特異的に優れているのかを解明するための一歩として、H-ZSM-5のAl含量(100 Al/(Al+Si)/%)の影響を検討した。Al含量は固体酸の活性点である酸量に対応するし、酸強度やこのゼオライトの特徴である疎水性に大きく影響する。種々のAl含量のH-ZSM-5をそろえ、Al含量と*N*-イソプロピルアクリルアミド(PAAとする)の収率との関係を調べた。図1に示すように収率はAl含量に対して特異的な山型の変化を示し、Al含量2.63%(Si/Al原子比は37に相当)で最大となる特異的な変化を示した^{14,15}。なぜこのようになるのかが次の課題となった。ここで収率は6時間後のPAAの生成量であるので、触媒の活性劣化がある場合には、本来の触媒活性を直接反映しているとは限らない。そこで、反応速度の吟味を行った。

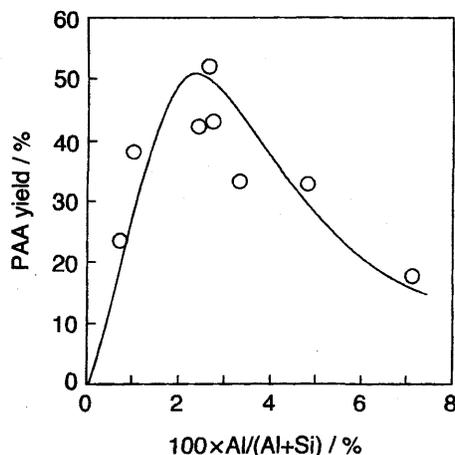


図1 H-ZSM-5におけるAl含量と*N*-イソプロピルアクリルアミド収率との関係

図2に異なったAl含量を持つH-ZSM-5を用いた時の反応の経時変化を示す。いずれのH-ZSM-5でも反応は初期にスムーズに進行しているように見える。反応の後半では速度の低下がみられ、活性劣化があることを示している。H-ZSM-5の酸量はAlの含量と比例するから、単純には反応初速度はAlの含量に比例してもよいように思われるが、図2の結果はむしろ逆に

表3 ヘテロポリ化合物を触媒とするアクリロニトリルとイソプロパノールとのリッター反応

Catalysts ^a	Yield ^a /%	Selectivity ^b /mol %			TON ^c
		PAA	AA	PE	
<i>Solids</i>					
Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	10.0	74.7	5.1	20.1	20 (48) ^d
Ce _{0.7} H _{0.9} PW ₁₂ O ₄₀	9.5	44.3	6.5	49.2	8.6
Nd _{0.7} H _{0.9} PW ₁₂ O ₄₀	8.9	48.1	17.6	34.3	8.1
Sm _{0.7} H _{0.9} PW ₁₂ O ₄₀	9.5	42.3	14.6	43.1	8.6
Gd _{0.7} H _{0.9} PW ₁₂ O ₄₀	7.1	50.0	12.5	37.5	6.5
Sc _{0.7} H _{0.9} PW ₁₂ O ₄₀	8.5	48.1	8.7	43.2	7.5
Y _{0.7} H _{0.9} PW ₁₂ O ₄₀	8.3	45.5	9.0	45.5	7.3
<i>Liquids</i>					
Cr _{0.7} H _{0.9} PW ₁₂ O ₄₀	8.6	42.2	7.2	50.6	7.6
Fe _{0.7} H _{0.9} PW ₁₂ O ₄₀	10.9	51.7	13.8	34.5	9.6
Cu _{0.8} H _{1.4} PW ₁₂ O ₄₀	17.5	62.5	12.5	25.0	10.9
Mn _{0.8} H _{1.4} PW ₁₂ O ₄₀	7.9	62.0	9.9	28.1	4.9
Co _{0.8} H _{1.4} PW ₁₂ O ₄₀	14.8	54.2	12.1	33.7	9.3
Ni _{0.8} H _{1.4} PW ₁₂ O ₄₀	11.0	48.1	7.5	44.4	6.9
Pd _{0.8} H _{1.4} PW ₁₂ O ₄₀	12.8	44.2	10.3	45.5	8.0
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	15.5	47.4	10.5	42.1	4.7
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	14.3	56.3	8.5	35.2	3.1
H ₄ GeW ₁₂ O ₄₀	11.1	52.6	12.3	35.1	2.4
H ₆ CoW ₁₂ O ₄₀	6.9	40.0	20.0	40.0	1.0
H ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂	12.8	50.0	22.2	27.8	2.7
H ₂ SO ₄ ^d	4.8	27.5	33.3	39.2	0.4

Reaction conditions: catalyst weight 1.0 g, acrylonitrile 150 mmol, isopropyl alcohol 30 mmol, and 423 K for 24 h. ^aYield (%) = 100 × (*N*-isopropylacrylamide)/(isopropyl alcohol added initially). ^bSelectivity (%) = 100 × (*N*-isopropylacrylamide) or (acrylamide) or (diisopropyl ether)/(*N*-isopropylacrylamide + acrylamide + diisopropyl ether). *N*-isopropylacrylamide, acrylamide and diisopropyl ether are abbreviated as PAA, AA and PE, respectively. ^cTurnover number; the number of *N*-isopropylacrylamide formed divided by the number of acid sites in the catalyst. ^d0.18 g of the catalyst was used.

見える。

このことを定量的に示すために、図3にAl含量と酸量および反応初速度の関係を示してある¹⁶⁾。ここで、酸量はNH₃TPD法で実測した¹⁵⁾。初速度は低Al含量領域ではAl含量にともなって増大するが、高Al含量ではむしろ低下する一見奇妙な傾向が見られた。同図に反応中に蓄積されたN原子量の蓄積速度も合わせて示した。窒素原子蓄積速度はAl含量の増大とともに大きくなっている(炭素に対しても同様の傾向がある)。

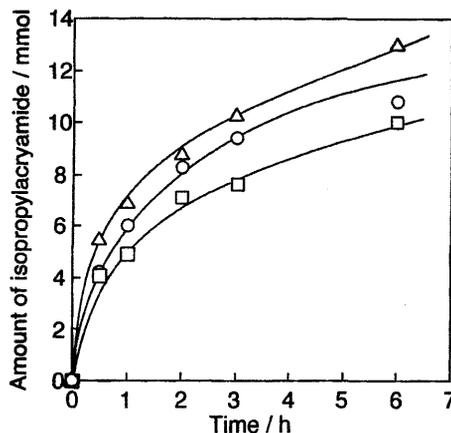


図2 H-ZSM-5を触媒とするリッター反応の経時変化
Al含量: (□): 3.3%, (○): 2.63%, (△): 1.00%

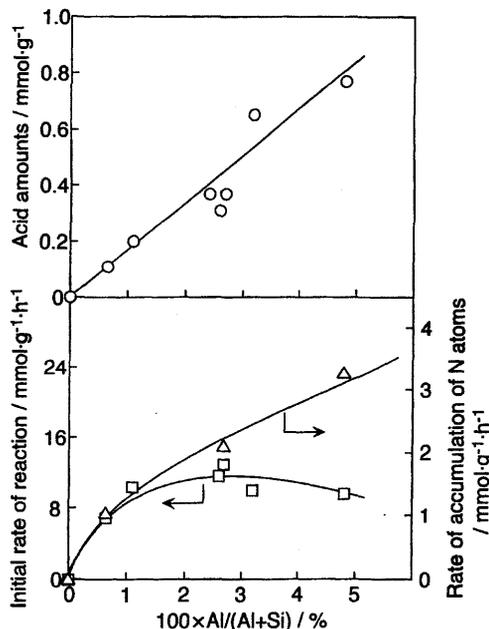


図3 H-ZSM-5における酸量、反応初速度、および窒素原子蓄積速度のAl含量依存性

H-ZSM-5に含まれるAl原子あたりの反応初速度(酸点あたりの反応初速度に対応しここでは比活性とよぶ)を求め、図4に示す。この比活性はAl含量に大きく依存し、Al含量増大に伴って、大きく低下した。同図にH-ZSM-5の疎水性を示す値として水の吸着密度の逆数(実測値¹⁵⁾)をプロットしてある。水吸着から推定した疎水性は比活性の依存性とよく類似

表4 種々の酸触媒によるアクリロニトリルとイソプロパノールとのリッター反応

Catalysts	Yield/%	TON	Conversion/%		Selectivity/mol %		
			AN	IPA	PAA	AA	PE
<i>Solid acids</i>							
H-ZSM-5 (Al = 2.63 %)	62.2	60.2	23.5	86.2	93.3	3.1	3.6
H-ZSM-5 ^a	89.3	86.4	22.3	90.3	93.8	3.5	2.7
HY	7.4	0.8	9.7	37.0	52.6	7.9	39.5
H-mordenite	1.5	0.3	29.4	41.3	68.8	12.5	18.7
H-β	8.5	1.4	6.7	34.6	41.5	5.7	52.8
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	2.8	2.0	12.5	28.6	72.7	0.0	27.3
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	7.7	11.5	6.7	40.0	54.8	4.7	40.5
Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	10.0	47.6	21.5	50.0	74.7	5.1	20.1
Amberlyst 15	10.0	0.6	24.6	83.3	68.7	10.7	20.6
Nafion-SiO ₂	3.0	8.0	33.3	60.0	59.4	12.5	28.1
Nafion-H	6.0	2.1	20.5	57.5	46.9	16.7	36.4
Aciplex-SiO ₂	6.5	4.2	17.6	48.3	34.4	12.4	53.2
<i>Liquid acids</i>							
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	15.5	4.7	15.1	63.8	47.4	10.5	42.1
H ₂ SO ₄ ^b	4.8	0.4	29.4	65.5	27.5	39.2	33.3

反応条件など、表3と同じ。^a 2 g, ^b 0.18 g.

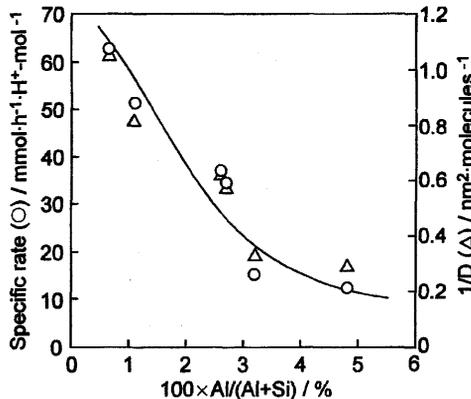


図4 H-ZSM-5 酸あたりの比活性および表面疎水性の Al 含量依存性

した依存性を示している¹⁶⁾。なぜ、このような大きな依存性を示すかは、後半で述べることにする。

ここで大きな問題として、活性劣化が出てきた。生成物である IPAA が H-ZSM-5 の細孔から脱離しにくい可能性があるため、まずこの点を検討した。図5に示すように、室温で PAA の 1,3,5-トリメチルベンゼン溶液を導入すると PAA は容易に細孔内に吸収されることが分かった。さらに、この溶液にアクリロニトリルを加えると、細孔に吸収された IPAA が脱離して

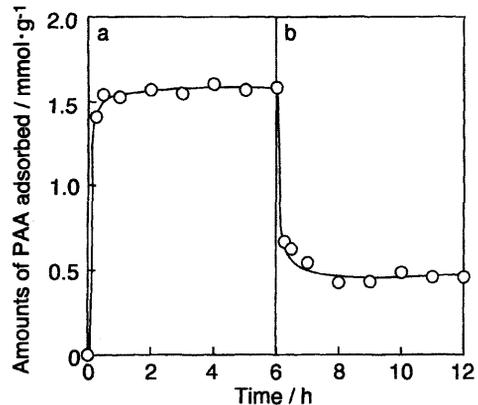


図5 N-イソプロピルアクリルアミドの H-ZSM-5 (Al = 2.63 %) への吸着脱離挙動。(a) 1,3,5-トリメチルベンゼン溶液からの吸着、(b) アクリロニトリル添加による脱離

ることが示された。従って、IPAA の細孔内外の出入りは容易であると結論できる。

活性劣化の原因として反応中のアクリロニトリルの重合やプロパノールから生成するプロペンの重合が考えられる。図3に示すようにかなりの量の重合物が反応初期から蓄積している。炭素蓄積量と触媒の外表面積 (30 m² g⁻¹ 程度) を考慮すると、反応後の外表

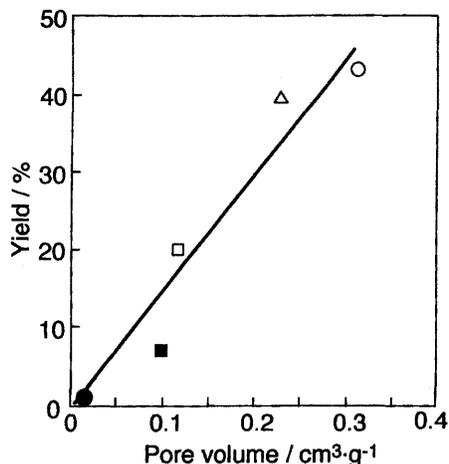


図6 H-ZSM-5 (Al=2.70%) における細孔容積と*N*-イソプロピルアクリロアミド収率の関係。(○): フレッシュ触媒, (●): 反応後, (△): 反応後空気焼成触媒, (■): アクリロニトリル処理触媒, (□): イソプロパノール処理触媒

面は完全にポリマーで覆われていることが予想される。実際、重合禁止剤を入れないと、活性低下の程度は激しかった。

次に反応に伴う細孔容積の変化をしらべ、それと収率との関連を図6に示す。反応後には細孔容積は著しく低下し、くり返し反応 (なんら処理しない場合) での収率も著しく低かった。また、アクリロニトリルのみを反応条件で接触させた触媒やイソプロパノールのみを接触させた後の触媒でも細孔容積は低下し、収率は細孔容積と関連した。

図7に反応後の触媒の赤外吸収スペクトルを示す。反応後では2244 cm⁻¹にCNの特徴的な吸収がみられた。この吸収は図7に比較として示してあるポリアクリロニトリルに見られる吸収と一致した。原料であるアクリロニトリルに含まれるCNの吸収は異なる波数 (2230 cm⁻¹) にピークを与えるので、図7で見られたピークは原料によるものではない。このことは、劣化の原因がポリアクリロニトリルの細孔閉塞であるとの先の推論を支持する。

触媒再生について述べる。反応後劣化したH-ZSM-5を空气中773 Kで5時間焼成し、くり返し反応を行った結果を図8に示す。この焼成によって触媒活性はほぼ回復した。さらに、この再生は何回も可能であった。

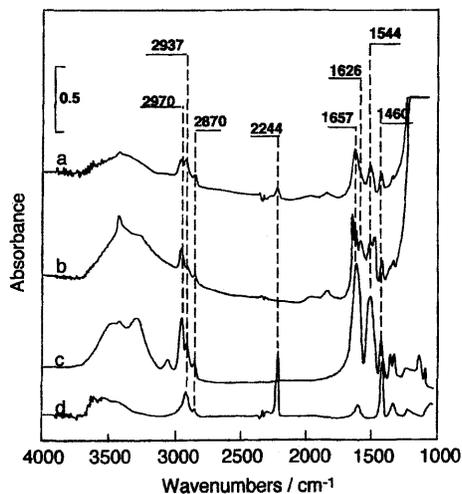


図7 H-ZSM-5の赤外吸収スペクトル。(a) 反応後, (b) *N*-イソプロピルアクリルアミドを吸着させたH-ZSM-5, (c) ポリ*N*-イソプロピルアクリルアミド, (d) ポリアクリロニトリル

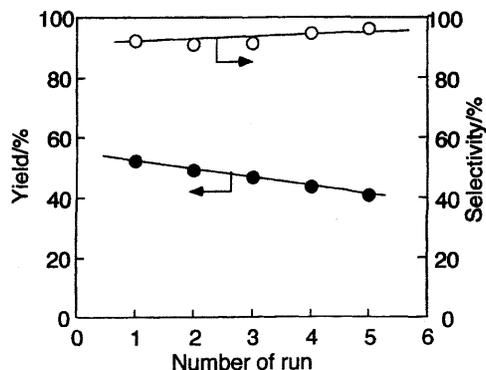


図8 繰り返し反応による活性および選択性の変化。繰り返し反応の間に触媒を500℃で焼成した

最後になぜこの反応にH-ZSM-5が特異的に有効であるかを考察する。冒頭で述べたように、リッター反応ではアルコールから強酸の作用によって生成したアルキルカチオンがCN基のN原子に攻撃してCH₂=CH-C⁺=N-*i*-C₃H₇カチオンが形成される。HO⁻がこれに付加してアミドができる。これらから、アルキルカチオンや先のカチオンを安定化できる強酸性が必要と考えてきた。

代表的な固体の強酸であるCs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀やSO₄²⁻/ZrO₂が本命の反応(1)に有効でなかったこと、

さらにはゼオライトでもより酸強度が高いモルデナイトが不活性であることは、単に酸性（酸量や酸強度）がこの反応を促進する要因でないことを示唆する。H-ZSM-5の特徴にその細孔構造があげられる。細孔のサイズ (0.56×0.54 nm) は上記CH₂=CH-C⁺=N-i-C₃H₇カチオンのサイズに近い。明らかに、1-アダマンタノールからのカチオンは細孔内では形成されないから、H-ZSM-5が1-アダマンタノールの反応に不活性であったのであろう。同じゼオライトでもHY、モルデナイト、ペーターは性能が低く、細孔があれば良いと言うわけではない。細孔のサイズが重要だとすれば、細孔内が中間体を安定化するのに良い環境であるのかもしれない。

次の因子について考える。図4に種々のH-ZSM-5の疎水性と比活性との類似性が示されている。H-ZSM-5のもう一つの特徴は細孔内の疎水性であり、これが特異的機能の要因とも考えられている。なぜ、疎水性が関与するのは説明が難しいが、事実としてイソプロパノールの濃度を高めると、生成物PAA量が低下した。つまり、イソプロパノールは阻害効果を示している。OH基を持つイソプロパノールは水と類似の性質を発揮することがあるとすると、疎水性が高くなると、イソプロパノールの阻害が弱められ反応が起りやすくなることになる。これが図4の現時点での解釈である。

文 献

- 1) J. J. Ritter and P. P. Minieri, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 4050 (1948).
- 2) 高分子加工, **38**, 42 (1989).
- 3) H. Firouzabadi, A. R. Sardarian, and H. Badparve, *Synth. Commun.*, **24**, 601 (1994).
- 4) A. G. Martinez, R. M. Alvarez, E. T. Vilar, A. G. Fraile, M. Hanack, and L. R. Subramanian, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 581 (1989).
- 5) S. Ooi, M. Nomura, K. Matsushita, and Y. Inoue, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1100 (1993).
- 6) G. A. Olah, T. Yamato, P. S. Tyer, N. J. Trivedi, B. P. Singh, and G. K. S. Parakash, *Materials Chem. Phys.*, **17**, 21 (1987).
- 7) 三井東圧化学, 特開昭50-135018.
- 8) 三菱化学, 特公平6-17349.
- 9) H. Matsuda and T. Okuhara, *Catal. Lett.*, **56**, 241 (1998).
- 10) T. Okuhara, T. Nishimura, and M. Misono, *Proc. 11th intern. Congr. Catal.*, 581 (1996).
- 11) F. J. Waller and R. W. van Scoyoc, *Chemtech*, **17**, 438 (1987).
- 12) T. Okuhara and X. Chen, *Appl. Catal.*, **200**, 109 (2000).
- 13) X. Chen, H. Matsuda, and T. Okuhara, *Chem. Lett.*, 709 (1999).
- 14) X. Chen, H. Matsuda, and T. Okuhara, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 2657 (2000).
- 15) T. Okuhara and X. Chen, *Microporous Mesoporous Materials*, in press.
- 16) X. Chen and T. Okuhara, submitted.

Ritter-type Reactions Catalyzed by H-ZSM-5 Zeolites

Toshio Okuhara

Graduate School of Environmental Earth Science, Hokkaido University

"Ritter-type reactions" which were first reported by Ritter and Minieri at 1948 with sulfuric acid are reactions to form *N*-alkylamide from nitrile group and alcohols. While the reaction between acrylonitrile and isopropyl alcohol is an important one among them, catalytic synthesis of *N*-isopropylacrylamide was not reported yet. Recently, the authors found that H-ZSM-5 was far superior in catalytic activity to the other solid acids and liquid acids for the reaction of acrylonitrile with isopropyl alcohol to form *N*-isopropylacrylamide.

Keywords: Ritter-type reaction, H-ZSM-5 zeolite, *N*-isopropylacrylamide