

《 解 説 》

ゼオライトの形状選択性 — ビフェニル及び
ナフタレンのアルキル化を例として

杉 義弘

岐阜大学工学部機能材料工学科

多環芳香族炭化水素、特に、ビフェニル及びナフタレンのアルキル化におけるゼオライトの選択性を中心に、形状選択性の発現機構を考察した。これらの反応では、最も小さい分子径を有し、形状選択性の指標である4,4'-ジアルキルビフェニル (4,4'-DABP) 及び2,6-ジアルキルナフタレン (2,6-DAN) の選択率はゼオライトの細孔構造及びアルキル化剤の高さに支配される。

ビフェニルのイソプロピル化では、一次元ストレート細孔を有する12員環ゼオライトMOR、AFI及び14員環ゼオライトCFIは、高い4,4'-ジイソプロピルビフェニル (4,4'-DIPB) 選択率を与えるが、ケージ型細孔を有する12員環ゼオライトATS及びIFR、14員環ゼオライトDON、SFH及び3次元ゼオライトFAU、BEA及びCONの4,4'-DIPB選択率は低かった。これらのゼオライトによる選択率の差は、細孔内において嵩高い異性体を生成する遷移状態が規制されることに基づく。即ち、MOR等のゼオライトでは、嵩高い異性体を生成する遷移状態が規制され、最も小さい4,4'-DIPBが選択的に生成する。しかし、そのほかのゼオライトでは、嵩高い異性体に対する立体規制が十分でないので、形状選択性よりも、速度論的及び／または熱力学的な支配を受ける。しかし、アルキル化剤を変え、嵩高い置換基を導入すると、MOR以外のゼオライトでも4,4'-DABPの選択率が向上した。このことは、置換基が大きくなるにつれ、大きいゼオライト細孔でも嵩高い異性体に対する立体規制が働く様になると考えられる。

同様の傾向がナフタレンのアルキル化においてもみられ、細孔構造と β,β -及び2,6-選択率の間に相関関係が存在する。

キーワード：ゼオライト、形状選択性、ビフェニル、ナフタレン、立体規制、遷移状態、細孔構造

1. はじめに

形状選択性は、ゼオライト等の規則的微小空間を反応場とする触媒反応において、分子の形状または大きさにより、基質、生成物及び遷移状態等の間に幾何学的な差が生じることにより起こる選択性である。これらの形状選択性は、反応物、生成物及び／または遷移状態が微小空間において立体規制されることにより発現する¹⁻²⁾。この意味で、通常の有機反

応が、分子自体の持つ性質に従い速度論的及び／または熱力学的支配を受け、異性体の混合物を生成するのは異なる選択性である。

触媒設計を行う上で、選択性の制御が最も重要である。特に、ゼオライトの持つ微小空間における立体規制に基づき発現する形状選択性は、機能性材料に求められる立体的に小さい対称的な異性体生成の尺度である¹⁻²⁾。この際、形状選択性は、細孔空間の構造に支配されるので、各種のゼオライトがどのような機能を持つかを解明することは、触媒設計に大きな意味を持つと期待される。

著者らは、ゼオライトの構造と機能の相関を明らかにする研究の一環として、多環芳香族炭化水素のアルキル化反応におけるゼオライトの形状選択性に

受理日：2009年4月14日

〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1番1

岐阜大学工学部機能材料工学科

e-mail: ysugi@gifu-u.ac.jp

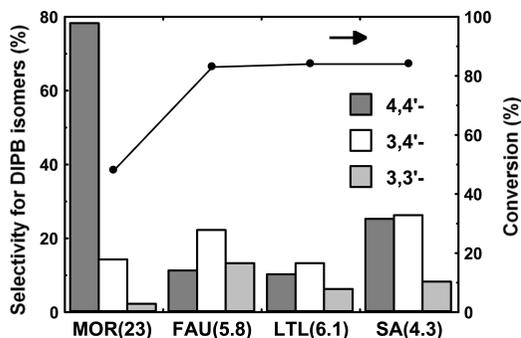


図1 The isopropylation of biphenyl over conventional zeolites. Reaction conditions: catalyst, 1 g; BP, 50 mmol; propylene, 100 mmol; solvent, *trans*-decalin, 20 ml; temperature, 250 °C; period, 4 h.

関する研究を行ってきた²⁻²⁴⁾。本稿では、多環芳香族炭化水素、特にビフェニル及びナフタレンのアルキル化を例として、形状選択性がどの様に発現するかを紹介したい。

2. ビフェニルのアルキル化

2.1 モルデナイト触媒の機能

ビフェニルのイソプロピル化における代表的なゼオライト触媒のジイソプロピルビフェニル (DIPB) 生成活性及び4,4'-DIPB 選択率を図1に示した^{7,8)}。12員環ゼオライトMOR (H-モルデナイト), FAU (HY) 及びLTL (HL) は、それぞれ全く異なる触媒活性及び選択性を示した^{*1)}。即ち、MORは、立体的に最も小さい4,4'-DIPBを選択的に与えたが、FAU及びLTLでは、4,4'-DIPB 選択率が低く、無定形シリカ・アルミナ (SA) とほぼ同等であった。また、10員環ゼオライトMFI (H-ZSM-5) は、触媒活性が低かった。これらの事実は、ビフェニルのアルキル化には、12員環ゼオライトが触媒として適しているが、活性及び4,4'-DIPB 選択率は、その孔径及び細孔構造により変化することを示すものである。

図2にMOR (220) を触媒とするビフェニルのイソ

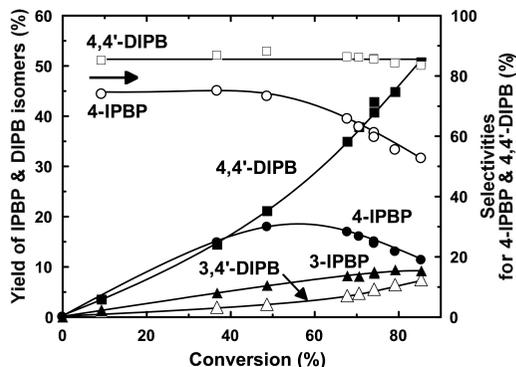


図2 The reaction profile of the isopropylation of biphenyl over HM(220). Reaction conditions: BP, 400 mmol; HM(220), 2 g; propylene pressure, 0.8 MPa; temperature, 250 °C.

プロピル化におけるビフェニル反応率と生成物収率との関係を示した⁴⁾。4,4'-DIPBの収率は、反応率と共に増加したが、4,4'-DIPB 選択率は、反応中一定であった。一方、4-イソプロピルビフェニル (4-IPBP) の収率は反応率50~60%で極大に達し、その後減少した。これに対し3-IPBPは直線的に増加し、また、2-IPBPの生成は前記2異性体に比べ少なかった。これらの結果は、ビフェニルから4-IPBPが他の2異性体に比べて、優先的に生成すること及び生成したIPBP異性体の反応性に差があり、4-IPBPは4,4'-DIPBを生成するが、他のIPBP異性体は、DIPB異性体の生成に係わらないことを示している。この際、ビフェニルから4-IPBPの選択率は65~70%であり、4,4'-DIPBは、4-IPBPから選択率85~90%で生成したことになる。即ち、MORによるビフェニルのイソプロピル化は逐次反応であり、第1段階目のビフェニルからIPBP異性体の生成には、最も小さい4-IPBPが優先的に生成する。第2段階では、4-IPBPから4,4'-DIPBを選択的に生成する。この4-IPBP及び4,4'-DIPBの選択的生成、IPBP異性体間の反応性の差はMORの形状選択性によるものである。なお、第1段階と第2段階の選択性の差は、4-IPBPの4-イソプロピル基の影響により3,4-DIPBの生成が抑制されるためと考えられる。

MORには12員環細孔と8員環サイドポケットが存在する。このうち、8員環サイドポケットは嵩高い有機分子が進入出来ないので、ビフェニルのイソプロピル化は、一次元12員環ストレート細孔内で起

*1 ゼオライトの種類は、特に断らない限り、IZC (International Zeolite Association) が示す Framework Type Code (FTC) で表す²⁵⁾。なお、括弧内に慣用名を示した。

ことと考えられる。従来、MOR 一次元細孔は炭素質生成による細孔の閉そくを起しやすいため、触媒機能を短時間で失活する例が多いとされてきたが、Karge らにより脱アルミニウムによってこれらの失活が改善されることが明らかにされて以来、MOR の触媒機能が注目されるようになった^{25,26)}。我々は、ビフェニルのイソプロピル化反応における脱アルミニウムしたMOR の触媒機能を検討した (図3)¹⁰⁾。MOR の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が低いと触媒活性及び4,4'-DIPB 選択率が低いが、脱アルミニウムにより $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を高くすると、触媒活性及び4,4'-DIPB 選択率共に向上する。特に、MOR ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 220$) では4,4'-DIPB 選択率が90 %近くであり、また、収率も50 %に達した。これらの事実は、脱アルミニウムしたMOR の触媒機能が、脱アルミニウムにより酸濃度が減少するにもかかわらず著しく改善される。この改善は、脱アルミニウムにより有機物からの炭素質生成が減少し、細孔閉塞が改善されることに基づくと考えられる。事実、反応に使用した触媒の熱重量 (TG) 分析から脱アルミニウム前のMOR には多量の炭素質が存在するが、脱アルミニウムによりその量が減少した。即ち、脱アルミニウムによるMOR 触媒活性及び4,4'-DIPB 選択率の向上は、酸点の減少及び酸強度の低下に基づく炭素質生成量の減少によるものであり、アルキル化に参与するMOR の酸点は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比にかかわらず少量であることを示唆している。

反応中に触媒に包接された反応生成物は細孔内で起こる反応を明らかにする上で重要な情報が含まれている。そこで、反応に使用したゼオライトをフッ化水素酸で分解することにより得られる触媒内包接物に含まれるDIPB の異性体分布を検討した (図3)¹⁰⁾。前述のように $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が低いMOR では液相生成物中の4,4'-DIPB 選択率が低い傾向が見られるが、触媒に包接された4,4'-DIPB の選択率は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比にかかわらず、ほぼ一定であった。このことは、MOR 細孔の形状選択性が、脱アルミニウムによる酸濃度の変化によるものではなく、MOR の細孔構造に依存することを示している。この際、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の低いMOR における低い4,4'-DIPB 選択率は、外表面酸点における非選択的反応によるものと考えられる。即ち、反応初期には、細孔内で形状選択的なイソプロピル化が起こるが、反応が進む

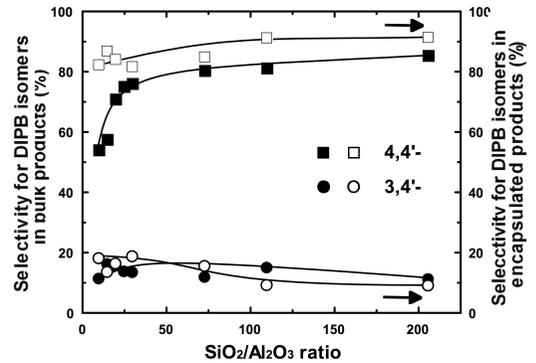


図3 The influence of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of H-mordenite on the isopropylation of biphenyl. Reaction conditions: biphenyl, 200 mmol; MOR ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10 \sim 206$), 2 g; propylene pressure, 0.8 MPa; temperature, 250 °C; period, 4 h.

と共に、炭素質生成による細孔閉塞により細孔内の反応が阻害されるようになる。一方、外表面酸点における非選択的反応による高異性体の生成が、引き続き起こるので、4,4'-DIPB 選択性が低下すると考えられる。

著者らは、ビフェニルのイソプロピル化においてMOR 細孔が高い選択性で4,4'-DIPB を与えることに、分子径が最も小さい4,4'-DIPB は、他の高異性体に比較して細孔との立体的相互作用の最も少ない遷移状態を形成するために、形状選択性が発現したものと考えている^{2,4)}。しかし、生成物規制¹⁾、即ち、細孔内で非選択的反応により生成するDIPB 異性体のうち、最も拡散速度の大きい4,4'-DIPB が優先的に細孔外に拡散する機構が関与している可能性がある。著者らは、図3 に示した様に触媒内包接物中の4,4'-DIPB 選択率が $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比によらず高い値を示すことから、この規制が作用する可能性は低いと考えている。

ビフェニルのイソプロピル化は、反応条件により触媒活性及び4,4'-DIPB 選択率が変化する。例えば、図4 に反応温度がDIPB 異性体の選択率に与える効果を示した¹⁰⁾。適当な条件下、例えば、250 °C、プロピレン圧0.8 MPaで行うと、4,4'-DIPB 選択率85 ~ 90 %で円滑に反応が進行する。しかし、約275 °C付近を境にして4,4'-DIPB 選択率の低下が起こり、代わって3,4'-DIPB 選択率が増加する。さらに温度を上げると、3,3'-DIPB の生成が著しくなる。この

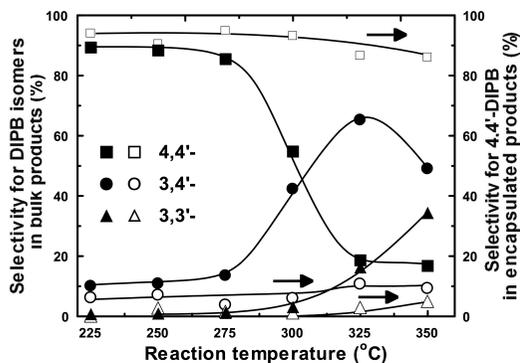


図4 The influence of reaction temperature on the isopropylation of biphenyl. Reaction conditions: biphenyl, 200 mmol; MOR(206), 1 g; propylene pressure, 0.8 MPa; period, 4 h.

際、触媒に包接された4,4'-DIPBの選択率は、高温で多少の低下は認められるものの、高水準を維持しており、細孔内で3,4'-及び3,3'-DIPBの選択率に顕著な増加は起こらなかった。即ち、ビフェニルのイソプロピル化においては、高温においてもMOR細孔内で形状選択的に4,4'-DIPBが生成することが確認された。以上の結果から4,4'-DIPB選択率の低下は、外表面酸点において熱力学的に安定な3,4'-及び3,3'-DIPBに異性化すると考えられる^{*2}。このような外表面酸点における4,4'-DIPBの異性化反応は、低プロピレン圧¹¹⁾、あるいは多量の触媒を用いた際にも見られた¹²⁾。

上記の4,4'-DIPBの選択的生成は、形状選択性の高い細孔内反応が優先し、BPのイソプロピル化及び4,4'-DIPBの異性化等の非選択的反応が触媒外表面で進行しないことによると考えるのが妥当である。著者らは、これらの条件では、外表面酸点上に強く吸着したプロピレンが、BP及びその誘導体の酸点への接近を阻害することが原因であると考えている。一方、細孔内における迅速的な形状選択的イソプロピル化は、細孔内では吸着したプロピレンが立体的制限のためにBP及びその誘導体の吸着阻害を起こさず、迅速に吸着プロピレンと反応し生成物を与え

ると考えられる。外表面で4,4'-DIPBの異性化反応が進行する原因として、温度の上昇、プロピレン圧の低下、触媒量増加等により、プロピレンの吸着が抑制され、プロピレンの吸着しない酸点が現れることが示唆される。この様な酸点においては、4,4'-DIPBの吸着が起こり、吸着した4,4'-DIPBが異性化すると考えられる。

2.2 ゼオライトの構造とビフェニルのイソプロピル化における形状選択性

前節で示した様に、12員環ゼオライトMOR, FAU及びLTLのうち、MORのみがビフェニルのイソプロピル化に形状選択性を発現した。このことは、形状選択性が細孔径及び細孔構造に関係することを示唆している。そこで、著者らは、最近報告された新規ゼオライトがどのような選択性を示すかに興味を持ち、いくつかの12-及び14-員環ゼオライトを合成し、ビフェニルのイソプロピル化における形状選択性の検討を行った⁶⁻¹⁷⁾。

図5に各種ゼオライトの4,4'-DIPB選択率を示した。これらのゼオライトの次元数、細孔入口径及び細孔構造を併せて示した。検討したゼオライト中で、いくつかのゼオライトが形状選択性を発現したが、細孔入口が12員環であるゼオライトのうち、4,4'-DIPB選択率が最も高いのはMORである。また、ストレート細孔を持つAFI(SSZ-24)及びSSZ-31の様なゼオライトも比較的高い選択性を示した。しかし、ケージ型細孔を有するゼオライトLTL, IFR(SSZ-42), ATS(SSZ-55)等及びSTF(SSZ-35; 10員環入口)の場合、4,4'-DIPB選択率は高くとも35%程度であり、高い形状選択性を示すとは言えない。さらに、細孔径がMORより小さいMTW(ZSM-12)では、4,4'-DIPB選択率がMORより低かった。一方、細孔入口が14員環であるCFI(CIT-5)及びDON(UTD-1)は、何れもほぼストレートな細孔を有するが、細孔径に大きな差があり、4,4'-DIPB選択率に大きな差が認められた。即ち、細孔が比較的狭いCFIでは、4,4'-DIPB選択率が60%であり、形状選択性が発現するが、細孔が大きいDONでは4,4'-DIPB選択率が10%台であり、形状選択性が認められなかった。なお、AFI構造を有するSAPO-5及びMAPO-5(M = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn)の4,4'-DIPB選択率は、SSZ-24とほぼ同等であり、また、

*2 300℃におけるDIPB異性体の平衡値は、4,4'-9%, 3,4'-37%, 3,3'-33%, 3,5'-17%, その他4%である。

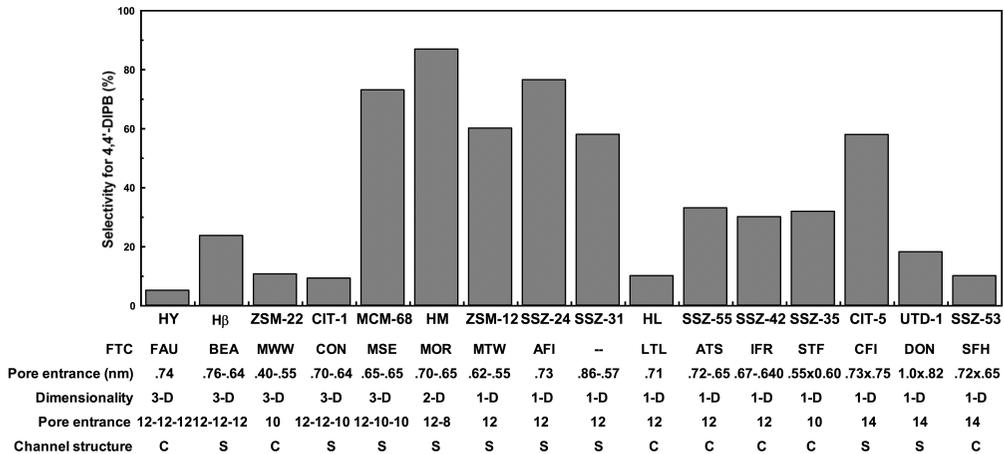


図5 The influence of types of zeolite on the selectivity for 4,4'-DIPB in the isopropylation of biphenyl.
Channel structure: S: straight channels; C: caged channels.

ATS構造を有するMAPO-36 (M = Mg, Zn)でもSSZ-55とほぼ同等であることより、形状選択性は、構成元素ではなく細孔構造に支配されることがわかる^{15,16)}。

以上の様に、4,4'-DIPB選択率はゼオライトの細孔構造に依存することがわかる。形状選択性が発現する条件として、ある範囲内の細孔径を有するストレート細孔が挙げられる。例えば、入口径がMORと同等でも内部にケージが存在する細孔では、高い形状選択性は期待できない。このことは、ゼオライトの持つ立体規制と細孔構造が関連することを意味するものであり、最も小さい異性体である4,4'-DIPBの生成が、細孔内での各異性体の遷移状態の出来やすさの差、即ち、遷移状態における立体規制により依存することを示している。

3次元ゼオライトFAU, BEA (H β), MWW (MCM-22), 及びCON (CIT-1)はいずれも低い4,4'-DIPB選択率を与えた。このことは、細孔内空間における反応場が大きいので立体的な規制が効きにくいことを示すものである。最近、MSE (MCM-68)がビフェニルのイソプロピル化に比較的高い4,4'-DIPB選択率を有することを見出した¹⁷⁾。このゼオライトは、12-10-10員環を有する3次元ゼオライトであり、12員環と10員環の交点に比較的大きな空間を有する²⁷⁾。しかし、ビフェニル及び反応生成物であるIPBP及びDIPB異性体は、12員環を通してのみしか出入りが出来ない構造となっており、基

本的にはMORの12員環と同様のストレート細孔を通して反応が起こり、BP及び生成物が拡散すると考えられるが、さらに類似構造を有するゼオライトとの比較検討を要する(図5参照)。

以上の様にビフェニルのイソプロピル化では、形状選択性の発現にゼオライトの細孔構造を反映する。即ち、DIPB異性体を生成する際のこれらのゼオライトの細孔による立体規制が形状選択性を決定する最も大きな要素である。MORの様に細孔による立体規制が働き、高高い異性体の生成が抑制されれば、最も小さい異性体である4,4'-DIPBの生成が選択的に生成することとなり形状選択性が発現する。一方、細孔が大きいゼオライトを用いると、立体的に高高い異性体(2,x'-DIPB (2,2'-, 2,3'-, 2,4'-))及び高熱力学的に安定な異性体(3,x'-DIPB (3,4'-, 3,3'-))等を主として生成し、ゼオライト細孔による立体規制は効かない。この様な場合は、形状選択性は発現せず、通常の有機反応機構に従い、速度論支配及び/または熱力学支配を受ける^{5,6)}。

2.3 アルキル化剤の嵩高さや形状選択性の関係

前節で示した様に、ビフェニルのイソプロピル化は、ゼオライトの細孔構造の差に基づく立体規制が形状選択性を支配すると考えられる。アルキル化剤の嵩高さを大きくすると、ゼオライト細孔に与える立体規制が大きくなり、特に高高い生成物の生成が抑制されると考えられる。ビフェニルの*sec*-ブチル

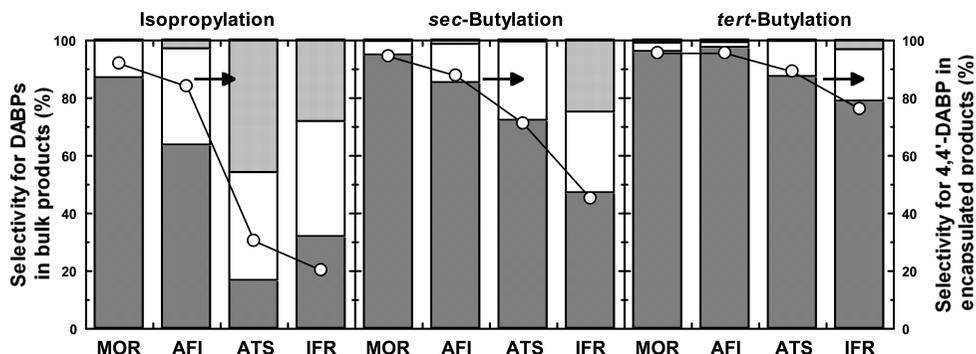


図6 The selectivity for dialkylbiphenyls in the alkylation of biphenyl over the zeolites. Reaction conditions: temperature, 250 °C; BP/zeolite, 200 mmol/g; period, 4 h; pressure: propylene, 0.8 MPa; butene-1 and 2-methylbutene, 0.5 MPa. Legends ■: 4,4'-DABP; □: 3,x'-DABP (3,4'-, 3,3'-, and 3,5-); ▨: 2,x'- DABP (2,2'-, 2,3'-, and 2,4'-); ○: 4,4'-DABP in encapsulated products.

化及びtert-ブチル化を検討し、イソプロピル化と比較した¹⁹⁻²¹⁾。これらの反応が生成する異性体の内、特に4,4'-ジアルキルビフェニル (4,4'-DABP; 4,4'-DIPB, 4,4'-ジ-sec-ブチルビフェニル (4,4'-DSBB) , 4,4'-ジ-tert-ブチルビフェニル (4,4'-DTBB)) の選択率に最も大きな影響を与えるのは最も小さい異性体である4,4'-DABPと2番目に小さい3,4'-DABPの高さの差である。3,4'-DABPの分子直径は、3,4'-DIPB (0.85 nm) = 3,4'-DSSB (0.85 nm) < 3,4'-DTBB (0.90 nm) であるが、ゼオライトの狭い細孔内では、3,4'-DIPB < 3,4'-DSSB < 3,4'-DTBBである。その結果、3,4'-及び4,4'-DABPの高さの差はこの順序に増加し、ゼオライト細孔との立体的相互作用が増加することになる。即ち、アルキル化剤とゼオライト細孔の相関関係を検討することにより形状選択性の発現機構の明確化が期待される。

図6に、一次元12員環ゼオライトを用いたビフェニルのアルキル化における4,4'-, 3,x'-(3,4'-, 3,3'-, 3,5-) 及び2,x'-(2,2'-, 2,3'-, 2,4'-)DABP 選択率を示した²⁰⁾。イソプロピル化において示した様に、ストレート細孔を有するMOR及びAFI (SSZ-24) は高い選択率で4,4'-DIPBを生成したが、ケージ型細孔を有するATS及びIFRでは、4,4'-DIPB 選択率は低く、4,4'-DIPBより高い2,x'-DIPB及び3,x'-DIPBが主として生成した。しかし、sec-ブチル化では、いずれのゼオライトでも4,4'-DSBBの選択率が向上した。これは、イソプロピル基に比べてsec-ブチル基が高いため、ゼオライト細孔内では、対応する

イソプロピル化に比べて3,4'-DSBBと4,4'-DSBBの立体規制の差が大きくなり、4,4'-DSBBの生成がより優位になると考えられる。しかし、AFI, ATS及びIFRでは3,x'-DSBBの生成がかなり多く、また、IFRではさらに高い2,x'-DSBBの生成も認められ、これらの細孔が4,4'-DSSBの生成に対する立体規制が十分に働かないことを示している。一方、tert-ブチル化では、最も小さい4,4'-DTBBが非常に高い選択率で得られ、いずれのゼオライトでも4,4'-DTBB生成に立体規制が有効に働くことが示された。しかし、ATS及びIFRでは、3,4'-DTBBの生成が少量認められ、これらの細孔では、形状選択性が効きにくいことを示唆している。

三次元ゼオライトFAU, BEA, CON及び14員環細孔を有するCFI, DON, SFHを触媒とするビフェニルのアルキル化に関する検討を行った^{19,21)}。イソプロピル化では、これらのゼオライトは、2,x'-及び3,x'-DIPBを主生成物として与え、4,4'-DIPBの選択率が低いことからイソプロピル化に有効な立体的規制が働かないことを示している。一方、sec-ブチル化では、BEAの4,4'-DSSB 選択率がイソプロピル化に比べて改善が見られるが、いずれもゼオライトでも、主生成物は2,x'-及び3,x'-DSSBであり、高い形状選択性は認められなかった。しかし、イソプロピル化より高い2,x'-DSSBが減少し、3,x'-DSSBが増加する傾向が見られた。このことは、イソプロピル基に比べてsec-ブチル基の立体規制が大きいことを示すが、高い4,4'-DSBB 選択率を発現するもので

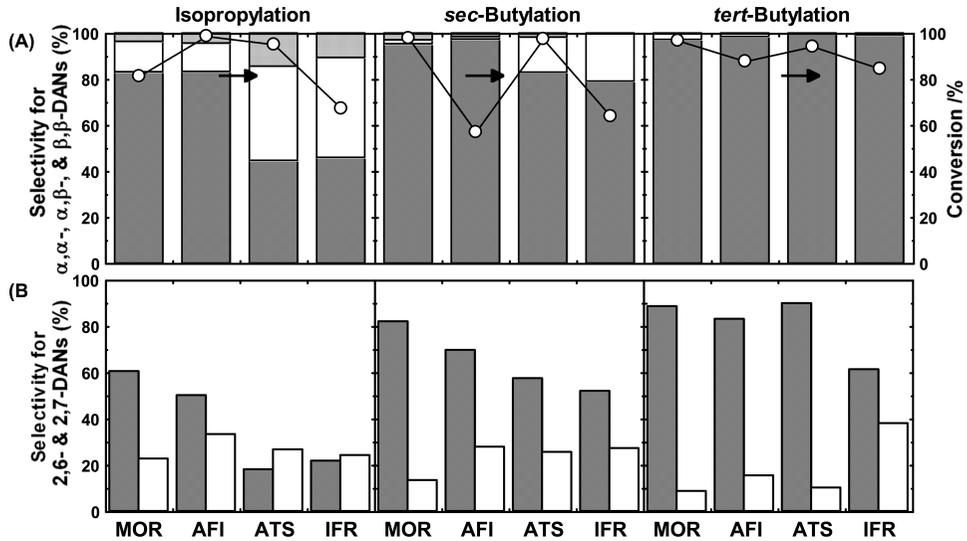


図7 The α,β - and 2,6-selectivities for dialkyl naphthalenes in the alkylation of biphenyl over the zeolites. Reaction conditions: temperature, 250 °C. NP/zeolite, 200 mmol/g; pressure: propylene, 0.8 MPa; butane-1 and 2-methylbutene, 0.5 MPa; period, 4 h. Legends for (A): ■: β,β -DAN (2,6- and 2,7-); □: α,β -DAN (1,3-, 1,6-, and 1,7-); ▨: α,α -DAN (1,4- and 1,5-). ○: conversion. Legends for (B): ■: 2,6 DAN; □: 2,7 DAN.

はなかった。*tert*-ブチル化では、特に、BEA及びCONが80%程度の4,4'-DTBB選択率を与えたが、FAUでは50%台に留まった。また、CFI, DON, SFHはいずれも80%以上の4,4'-DTBB選択率を与えたが、その細孔構造を反映し、この順に低下する傾向が見られた。この際、いずれのゼオライトでも、アルキル化剤の高高さと共に、4,4'-DABP選択率が増加し、細孔内遷移状態の規制が有効に働くことを示している。

以上に示した反応において、ゼオライトに包接された4,4'-DABPの選択率は、いずれの場合も液相生成物のものとほぼ同等であった。これらの結果は、反応場がゼオライト細孔内であり、形状選択性の発現が細孔内における立体規制に基づくことを示している。なお、ビフェニルのアルキル化における各ゼオライトの触媒機能は原報を参照して頂きたい¹⁹⁻²¹⁾。

3. ナフタレンのアルキル化における形状選択性

ビフェニルのイソプロピル化と同様に、ナフタレンのイソプロピル化においても、MORは高い選択率で2,6-ジイソプロピルナフタレン(2,6-DIPN)を生成し、ビフェニルの場合と同様に形状選択性が発現する⁹⁾。そこで、ナフタレンのアルキル化にお

けるゼオライトの構造と形状選択性の関係を検討した²²⁻²⁴⁾。

ナフタレンのアルキル化では、生成するジアルキルナフタレン(DAN)の高高さに基づき、二種類の形状選択性、即ち、 α,α -(1,4-, 1,5-)、 α,β -(1,3-, 1,6-, 1,7-)及び β,β -(2,6-, 2,7-)DANからの β,β -DANの選択を示す β,β -選択率と2,6-DANの選択を示す2,6-選択率を議論する。 β,β -選択率は、DAN異性体中の β,β -異性体のゼオライト細孔内における立体的相互作用を認識するものである。また、2,6-選択率は、 β,β -異性体、特に2,6-/2,7-異性体間の立体的相互作用を認識するものである。これらの形状選択性を議論することにより、ゼオライト細孔が反応に及ぼす立体的相互作用を、より精細に明らかにすることが出来ると考えられる²²⁻²⁴⁾。

図7(A)に12員環一次元ゼオライトの β,β -選択率を示した²²⁾。MOR及びAFIはイソプロピル化、*sec*-ブチル化及び*tert*-ブチル化のいずれにおいても高い β,β -選択率を示し、アルキル化剤の高高さと共に向上した。しかし、ATS及びIFRはイソプロピル化における β,β -選択率は低かったが、アルキル化剤の高高さと共に向上し、特に、*tert*-ブチル化では、いずれのゼオライトでも β,β -選択率がほぼ100%となっ

た。これらの結果は、イソプロピル化においては、 α,α -/ α,β -DIPNの生成がMOR及びAFI細孔により規制され、 β,β -DIPN生成のみが起こるが、ATS及びIFRでは、そのケージ型細孔による立体規制がMOR及びAFIに比べて緩いので、速度論的支配をうける α,α -/ α,β -DIPNの生成が起こると考えられる。しかし、*sec*-ブチル化においては、MOR及びAFIばかりでなく、ATS及びIFRにおいても細孔による立体規制が働き、速度論的支配をうける α,α -/ α,β -ジ-*sec*-ブチルナフタレン (α,α -/ α,β -DSBN)の生成が抑制されるために、 β,β -選択率がイソプロピル化に比べて高くなると考えられる。さらに、*tert*-ブチル化では、いずれのゼオライト細孔でも立体規制が働き、 α,α -/ α,β -ジ-*tert*-ブチルナフタレン (α,α -/ α,β -DTBN)の生成が完全に抑制されるために、ほぼ100%の β,β -選択率が達成されると考えられる。

図7(B)に示した様に、2,6-選択率はゼオライト及びアルキル化剤により大きく影響される。イソプロピル化では、MORの2,6-選択率は60%であり、2,6-DIPNが2,7-DIPNに比べて優位であった。また、AFIでは、2,6-選択率が50%程度であったが、2,6-DIPNは2,7-DIPNに比べて多かった。一方、ATS及びIFRは2,6-選択率は20%程度であり、また、2,6-/2,7-DIPNの生成はほぼ同等であった。即ち、イソプロピル化においては、MOR及びAFI細孔は2,6-/2,7-DIPNの差を認識できるが、ATS及びIFRでは、 β,β -選択率が低いことを考え合わせると、2,6-/2,7-DIPNの差を認識するには、細孔が大きすぎると思われる。しかし、*sec*-ブチル化ではいずれのゼオライトでも、細孔内における2,6-/2,7-DSBNの立体的な差が大きくなるために、2,6-選択率が高くなる傾向が見られた。しかし、MOR、AFI、ATS、IFRの順に2,6-選択率が低くなった。これらの差は、前節までに示した様に、細孔内の反応場が、この順に広がることに対応している。*tert*-ブチル化では、2,6-選択率がさらに高くなり、特に、MOR、AFI、ATSでは、80~90%に達した。一方、IFRは、他のゼオライトに比べて2,6-選択率が低く、70%程度であった。これらの差は、IFRの細孔が他のゼオライトに比べて広いことに対応している。

1次元14員環ゼオライトCFI、DON、SFH及び3次元ゼオライトFAU、BEA、CONでも β,β -選択率

はアルキル化剤の高高さと共に高くなり、特に*tert*-ブチル化では β,β -選択率はほぼ100%であった^{23,24)}。しかし、2,6-選択率ではゼオライト間に差が見られ、CFI、DON、SFHでは2,6-選択率がアルキル化剤の高高さと共に向上した²³⁾。一方、FAU、BEA、CONでは*tert*-ブチル化においても2,6-/2,7-DTBNがほぼ同量であった²⁴⁾。このことは、*tert*-ブチル化においてFAU、BEA、CON等のゼオライトは、 β,β -DTBNと α,α -/ α,β -DTBN間の差を完全に認識出来るが、2,6-体と2,7-体の差を認識出来ないことを示している。

4. おわりに

本稿においては、多環芳香族炭化水素の形状選択的アルキル化反応を例としてゼオライトの形状選択的触媒反応を議論した。

ビフェニルのアルキル化におけるゼオライトによる形状選択性の指標である4,4'-ジアルキルビフェニルの選択率が、ゼオライト細孔における立体規制に基づく高い異性体の生成抑制に基づくことを明らかにした。即ち、ストレート細孔を有するMOR、AFIの様なゼオライトでは、アルキル化剤が小さいイソプロピル化でも形状選択性が発現するが、ケージ型細孔を持つATS、IFRでは、イソプロピル化では形状選択性が発現しない。一方、アルキル化剤が高高い*sec*-ブチル化及び*tert*-ブチル化では、ATS、IFR等のゼオライトでも形状選択性の発現が見られた。さらに、同様の形状選択性の向上は、14員環ゼオライト及び3次元ゼオライトでも見られた。

ナフタレンのアルキル化においてもゼオライト細孔及びアルキル化剤により形状選択性の指標である β,β -及び2,6-ジアルキルナフタレンの選択率が変化した。高高いアルキル化剤を用いるといずれのゼオライトでも高い β,β -選択率が観測され、 β,β -体以外の異性体の生成が抑制された。一方、細孔径及び高高さにより2,6-/2,7-体の差の認識が変化した。しかし、3次元細孔を有するBEA、FAU、CONは、*tert*-ブチル化においても2,6-/2,7-体の差を認識が出来ないことが明らかになった。以上の事実は、ゼオライトの形状選択性が、細孔構造及びアルキル化剤の高高さに基づく立体規制によるものであることを示している。

これらのことから、ゼオライト触媒による多環芳

香族炭化水素のアルキル化における形状選択性の発現は、ゼオライト細孔内における立体規制に支配されると結論される。

本稿で示した多環芳香族炭化水素のアルキル化におけるゼオライトの挙動は、形状選択性を利用したゼオライト触媒を設計する上で、いくつかの因子を考慮する必要性を示唆している。例えば、① 目的の異性体を合成することを考える上で、細孔内における基質及び生成物と活性点の立体的相互作用の解析を行う必要がある。② ゼオライト細孔は、ゼオライト特有のものであり、最適構造を見出すことが必要である。結晶外表面酸点の不活性化を行う必要がある等が挙げられる。

ゼオライトの形状選択性を利用した工業プロセスは、これまで、比較的簡単な単環芳香族炭化水素の変換に限られてきた。今後は、より複雑な分子の合成への適用が課題であり、細孔内における立体規制のデザインが不可欠である。本稿がそのきっかけになることを期待したい。

本稿の研究成果は、物質工学工業技術研究所（現産業技術総合研究所）及び岐阜大学における共同研究者の努力の賜である。また、多くの御討論を頂いた関係各位に深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) S. M. Csicsery, *Zeolite*, **4**, 202 (1984).
- 2) Y. Sugi and Y. Kubota, *Catalysis*, **13**, 55 (1997).
- 3) Y. Sugi and M. Toba, *Catal. Today*, **19**, 187 (1994).
- 4) Y. Sugi, Y. Kubota, T. Hanaoka, and T. Matsuzaki, *Catal. Survey Jpn.*, **5**, 43 (2001).
- 5) 杉 義弘, 触媒, **47**, 213 (2005).
- 6) Y. Sugi, K. Komura, and J.-H. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**, 235 (2006).
- 7) T. Matsuzaki, Y. Sugi, T. Hanaoka, K. Takeuchi, H. Arakawa, T. Tokoro, and G. Takeuchi, *Chem. Express*, **4**, 413 (1989).
- 8) 杉 義弘, 松崎武彦, 所 卓爾, 花岡隆昌, 竹内和彦, 屠新林, 竹内玄樹, 石油学会誌, **37**, 376 (1994).
- 9) J.-H. Kim, T. Matsuzaki, T. Hanaoka, Y. Kubota, Y. Sugi, M. Matsumoto, and X. Tu, *Micropor. Mater.*, **5**, 113 (1995).
- 10) Y. Sugi, S. Tawada, T. Sugimura, Y. Kubota, T. Hanaoka, T. Matsuzaki, K. Nakajima, and K. Kunimori, *Appl. Catal. A: Gen.*, **189**, 251 (1999).
- 11) Y. Sugi, X. Tu, T. Matsuzaki, T. Hanaoka, Y. Kubota, J.-H. Kim, M. Matsumoto, K. Nakajima, and A. Igarashi, *Catal. Today*, **31**, 3 (1996).
- 12) Y. Sugi, I. Toyama, H. Tamada, S. Tawada, K. Komura, and Y. Kubota, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, in press.
- 13) R. K. Ahedi, S. Tawada, Y. Kubota, Y. Sugi, and J.-H. Kim, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **197**, 133. (2003).
- 14) H. Maekawa, T. Shibata, A. Niimi, C. Asaoka, K. Yamasaki, H. Naiki, K. Komura, Y. Kubota, Y. Sugi, J.-Y. Lee, J.-H. Kim, and G. Seo, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **279**, 27 (2008).
- 15) M. Bandyopadhyay, R. Bandyopadhyay, S. Tawada, Y. Kubota, and Y. Sugi, *Appl. Catal. A: Gen.*, **225**, 51. (2002).
- 16) H. Maekawa, S. K. Saha, S. A. R. Mulla, S. B. Waghmode, K. Komura, Y. Kubota, and Y. Sugi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **263**, 238 (2007).
- 17) H. Maekawa, A. Iida, C. Naitoh, K. Nakagawa, K. Komura, Y. Kubota, Y. Sugi, D.-H. Choi, J.-H. Kim, and G. Seo, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **274**, 24. (2007).
- 18) T. Shibata, S. Suzuki, H. Kawagoe, K. Komura, Y. Kubota, Y. Sugi, J.-H. Kim, and G. Seo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **116**, 216 (2008).
- 19) Y. Sugi, H. Maekawa, S. A. R. Mulla, A. Ito, C. Naitoh, K. Nakagawa, K. Komura, Y. Kubota, J.-H. Kim, and G. Seo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 1418 (2007).
- 20) Y. Sugi, H. Maekawa, A. Ito, C. Ozawa, T. Shibata, A. Niimi, C. Asaoka, K. Komura, Y. Kubota, J.-Y. Lee, J.-H. Kim, and G. Seo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 2232 (2007).
- 21) Y. Sugi, H. Maekawa, Y. Hasegawa, A. Ito, R. Asai, D. Yamamoto, K. Komura, Y. Kubota, J.-H. Kim, and G. Seo, *Catal. Today*, **131**, 413 (2008).
- 22) Y. Sugi, H. Maekawa, H. Naiki, K. Komura, and Y. Kubota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81**, 897 (2008).
- 23) Y. Sugi, H. Maekawa, H. Naiki, K. Komura, and Y. Kubota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81**, 1166 (2008).
- 24) Y. Sugi, H. Maekawa, Y. Hasegawa, H. Naiki, K. Komura, and Y. Kubota, *Catal. Today*, **132**, 27 (2008).
- 25) H. G. Karge and J. Weitkamp, *Chem. - Ing. Tech.*, **58**, 946 (1986).
- 26) M. Guisnet and P. Magnoux, *Appl. Catal.*, **54**, 1 (1989).
- 27) <http://www.iza-structure.org/databases/>

Shape-selective Catalysis by Large Pore Zeolites in the Alkylation of Biphenyl and Naphthalene

Yoshihiro Sugi

Department of Materials Science and Technology, Faculty of Engineering, Gifu University

Shape-selective alkylation of biphenyl and naphthalene was discussed in order to establish the catalysis by zeolite towards green-chemical organic synthesis. The selectivity for 4,4'-dialkylbiphenyl (4,4'-DABP) in the alkylation of biphenyl (BP) was varied with the types of zeolite and of alkylating agent, and determined by the steric restriction of the transition state of bulky isomers by the channels to predominate the slimmest isomers, 4,4'-DABP, where keys are the structure of zeolite channels and bulkiness of alkylating agent. MOR and AFI, which have straight channels with 12-membered (12-MR) pore entrances, gave high selectivity for 4,4'-diisopropylbiphenyl (4,4'-DIPB) in the isopropylation of BP; however, ATS and IFR, which have caged channels with 12-MR pore entrances, gave low selectivities in the level of 30 ~ 35 %. The channels of MOR and AFI are narrow enough to exclude the bulky isomers. However, the channels for ATS and IFR are too wide for the shape-selective catalysis: the catalysis by these zeolites occurs under kinetic and thermodynamic controls. The bulkiness of alkylating agent enhances the selectivity for 4,4'-di-*sec*-butylbiphenyl (4,4'-DSBB) in the *sec*-butylation and 4,4'-di-*tert*-butylbiphenyl (4,4'-DTBB) in the *tert*-butylation, where the restriction with the channels increases by bulky alkylating agent. Similar increases in the selectivity for 4,4'-DABP occur in the alkylation of BP over three-dimensional zeolites with 12-MR pore entrances: FAU, BEA, and CON, and one-dimensional zeolites with 14-MR pore entrances: CFI, DON, and SFH. The similar features of the shape-selective catalysis occurred in the alkylation of naphthalene.

It is essential to evaluate steric restriction at transition state of product isomers inside the pores of zeolites, and to design and find pore structure appropriate for the target reactions. The deactivation of external acid sites is also important to prevent non-selective catalysis.

Keywords: Zeolite, Biphenyl, Naphthalene, Steric restriction, Transition state, Channel structure