

(山口大学院理工)○寺島沙織\*・隅本倫徳・堀憲次  
(宇部興産)杉本常実・福永泰久

## 1. はじめに

Beckmann 転位はオキシムよりアミド及びラクタム化合物を合成する転位反応である。工業的には、ナイロン6の化学材料となるε-カプロラクタムの合成に広く活用されている。一方、その合成には、発煙硫酸のような強酸が必要であり、それに伴い副生成物の大量に生成する。これは Beckmann 転位が、強酸・高温条件下で進行するためである。

そうしたなか、我々は Ishihara らによって報告された、塩化シアヌルを用いた研究に注目した。この場合、既存より温和な条件下で Beckmann 転位が進行する。また、シクロオキシムの炭素数によって、生成物であるラクタムの収率に差が出ることも報告されている(表1)。しかしながら、塩化シアヌルを用いた詳細な機構は明らかになっていない。

そこで本研究は塩化シアヌルを触媒として、シクロヘキサノンオキシム(炭素数6)の Beckmann 転位について反応機構の検討を行った。更にシクロドデカノンオキシム(炭素数12)についても同様の検討を行っている。

表1. シクロオキシムの炭素数とラクタムの収率

R <sup>1</sup> ,R <sup>2</sup>	time(h),yield(%)	
	condition A	condition B
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	2,30 <sup>a</sup>	
(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub>		6,27
(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub>		1,96
(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>		1,95
(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub>	1,98	1,97

conditionA: C<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub> 5mol%conditionB: C<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub> 2mol%, ZnCl 2mol%<sup>a</sup> C<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub> 10mol%

## 2. 計算方法

反応機構の解析は Gaussian03 プログラムを用い、B3LYP/6-31G\*レベルの密度汎関数理論(DFT)計算によって行った。遷移状態(TS)計算、IRC計算、振動解析、分子構造の最適化を行い活性化エネルギー(Ea)と反応熱(ΔE)を算出した。

## 3. 結果と考察

まず塩化シアヌル(2)を用いた反応では、まずシクロヘキサノンオキシム(1)が反応する。この時、①(図1)に反応により生成する HCl は位置することが判明した。この点を考慮したシクロヘキサノンオキシムの反応機構を図2に示す。

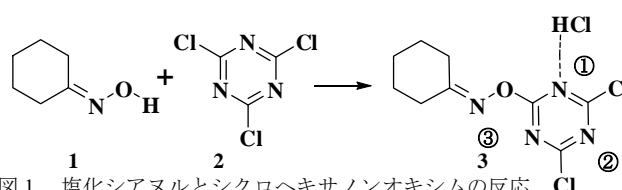


図1. 塩化シアヌルとシクロヘキサノンオキシムの反応

この反応によって生成された物質を MOCT(3)と呼ぶこととし、2分子及び3分子の2と反応した生成物を DOCT(4)、TOCT(5)と呼ぶ。また、4生成では2分子、5生成では3分子の HCl が発生する。本研究ではそれらを考慮して反応解析を行った。

3生成後、(i)3となったオキシム部位がベックマン転位をする、(ii)3と1の反応により4を与える反応の二つが考えられる。ベックマン転位のEaが47.9kcal mol<sup>-1</sup>、4生成のEaは33.4kcal mol<sup>-1</sup>と計算された。この結果は4生成が優先的に進行することを示している。

次に4におけるベックマン転位と、5が生成する反応の比較を行った。それぞれEaは34.6kcal mol<sup>-1</sup>、41.1kcal mol<sup>-1</sup>と計算された。これらの値から3生成後に続く反応としては転位反応が優先的に進行し8を生成すると考えられる。8は、更に1を反応し、4を再生すると共に、ε-カプロラクタム(7)を与える。

触媒反応が繰り返されることにより系中の HCl の分子数が増加する。

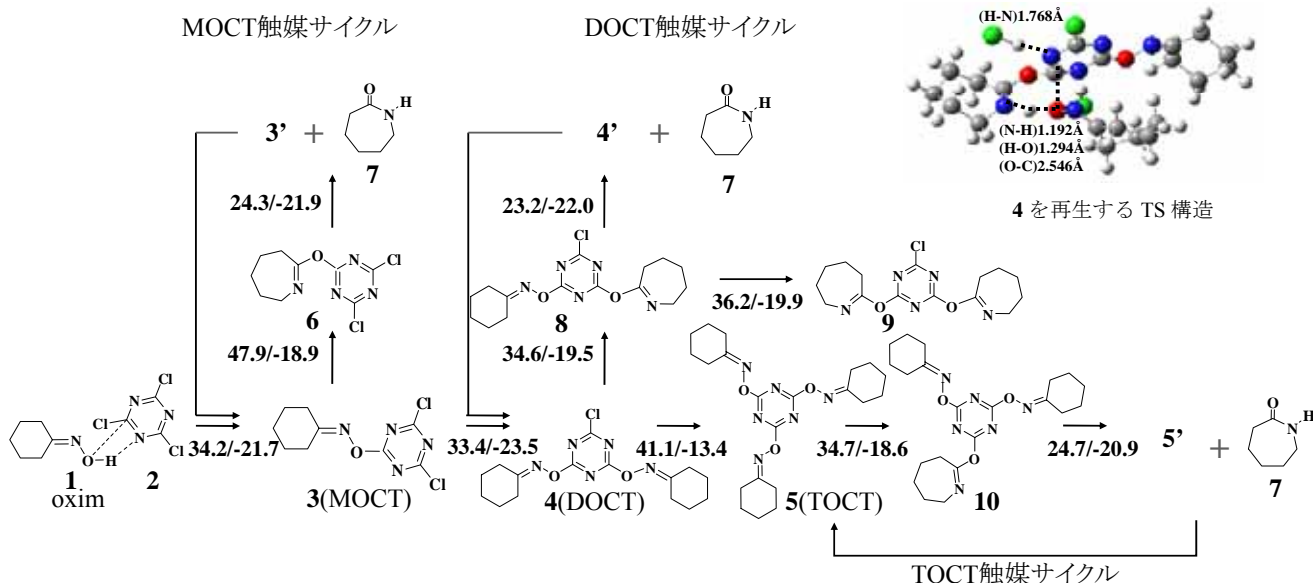


図2. 塩化シアヌルを用いたベックマン転位の反応機構

そのため、HClの分子数や位置を変化させた検討も行った。HClの位置は図1の①、②、③の位置にHClを1分子から3分子置換させて行った。結果を表2に示す。図3には4→8のTS構造を示した。

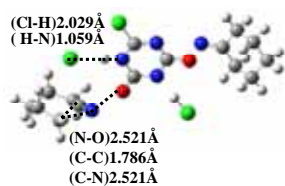


図3. 4→8(ベックマン転位)TS

3のベックマン転位では1分子のHClが関与する時のEaが47.9 kcal mol<sup>-1</sup>であるのに対し、2分子のHClが②、③の位置に存在する反応では33.7 kcal mol<sup>-1</sup>と計算された。HClの分子数がEaに大きく影響していることがわかる。これに対し4生成については、あまり大きい影響を与えていない。HClが系中に過剰にある場合等は、4を触媒とする反応の優位性が小さくなると思われる。

3や5を触媒とする反応や、5経由で7を生成する反応も、シクロドデカノンオキシムの反応についても、この効果を考慮して現在研究を行っている。結果については、当日口頭で述べる予定にしている。

表2. HClの効果

6C	Ea(kcal/mol)	ΔE(kcal/mol)
MOCTのベックマン転位とHClの分子数(位置)		
1HCl(1)	47.9	-18.9
1HCl(2)	34.9	-18.7
1HCl(3)	48.2	-19.6
2HCl(1,2)	45.1	-18.4
2HCl(1,3)	34.2	-17.9
2HCl(2,3)	33.7	-18.4
DOCT生成とHClの分子数(位置)		
1HCl(1)	33.4	-23.5
1HCl(2)	38.4	-17.3
1HCl(3)	33.8	-19.7
2HCl(1,3)	38.1	-17.8
2HCl(1,2)	32.4	-21.0
2HCl(2,3)	36.3	-14.9
3HCl	35.2	-15.4

水色：図3に用いた値  
紫色：最も低いEa