

還元的酸化法によるプロピレンオキシドの合成

土 井 孝 夫*¹
 藤 田 匠*¹
 森 嘉 彦*¹
 小 栗 元 宏*¹

Synthesis of Propylene Oxide in the Reductive Oxygenation

Takao DOI
 Takumi FUJITA
 Yoshihiko MORI
 Motohiro OGURI

A novel synthesis method for propylene oxide (PO) from propylene, secondary alcohol and oxygen was studied using some catalysts. The mixed catalyst comprising divalent palladium complex and titanosilicate (TS), which is a key catalyst in this method, gave PO high yield. The PO-STY reached 1,700 g-PO/kg-TS/h, which indicated about 70 times higher catalyst activity than that by the hydrogen/oxygen method. The PO selectivity by this method was also comparatively higher, reaching 98% and 48% by propylene- and 2-propanol-basis, respectively.

1. 緒 言

プロピレンオキシド (PO) は世界で700万トン以上生産されている主要工業製品であり、その用途はウレタン樹脂の原料であるポリプロピレングリコール (PPG) や不飽和ポリエステル原料であるプロピレングリコール (PG) に使用されている。

POはプロピレンのエポキシ化により生成するが、その工業的製造法は複雑で、クロロヒドリン法¹⁾、ハルコン法¹⁾、クメン法²⁾ および過酸化水素法²⁾ の様々な方法で製造されている。クロロヒドリン法は、プロピレン、塩素および水を原料にプロピレンクロロヒドリンを生成する工程、次いで石灰乳による脱塩化水素工程でPOが製造されるが、副生塩化カルシウムの処理が必要で、しかも排水負荷が高いプロセスである。

*1 四日市研究所

また、ハルコン法は、エチルベンゼンの空気酸化によるエチルベンゼンヒドロペルオキシドの生成工程、そのヒドロペルオキシドによるプロピレンのエポキシ化工程、次いで副生する1-フェニルエタノールの脱水工程からなる三段工程のプロセスである。この方法はPO 1トンあたり2.5トンのスチレンモノマーが副生するため、併製品の市況の影響を受けやすいプロセスである。

副生物の処理や併製品の市況の影響を受けないプロセスとして、副生物が実質的に水のみであるクメン法や過酸化水素法が企業化された。クメン法は、クメンの空気酸化によるクメンヒドロペルオキシドの生成工程、そのヒドロペルオキシドによるプロピレンのエポキシ化工程、次いで副生する α -クミルアルコールの水素分解工程からなる三段工程のプロセスである。過酸化水素法は、過酸化水素によるプロピレンのエポ

キシ化の一段工程のプロセスであるが、過酸化水素の製造工程を含めれば三段工程になる。いずれも大量の過酸化物をハンドリングする必要があり、製造プラントの大規模化は避けられないプロセスである。

過去に、我々はコンパクトな合成法、即ち、還元的酸化法による直接合成法として、チタノシリケート担持パラジウム触媒の存在下、水素/酸素法によるプロピレンのエポキシ化の一段合成を検討した³⁾。POが高選択的に生成することを見出したが、プロピレン転化率が0.7%、STYが24 g-PO/kg-TS/hと低く、触媒活性と安全性の面で課題が残った。

本報告では、水素の代わりに2級アルコールを水素源として用い、プロピレン、2級アルコールおよび酸素を原料とするPOの合成を試みた。

2. 実験

[1] 触媒調製

(1) MFI型チタノシリケート (TS)⁴⁾

温度計及び攪拌装置を備えた四つ口フラスコにテトラエチルオルトチタネート (東京化成製) 44.1 g、次いでテトラエチルオルトシリケート (東京化成製) 198 gを入れ混合した。この混合溶液に25 wt.%水酸化テトラプロピルアンモニウム水溶液 (東京化成製) 345 gを滴下し、1時間攪拌して熟成処理を行った。この四つ口フラスコを油浴で約90 °Cに加熱し、加水分解によって生じたエタノール及び水を蒸留除去した。

蒸留除去された混合物にイオン交換水 604 gを加えた後、その内400 mLをハステロイ製オートクレーブに入れ、170 °C、48時間攪拌して水熱合成を行った。白色の析出物をイオン交換水で洗浄、乾燥を行い、更に550 °Cで5時間焼成してMFI型チタノシリケート (TS) を得た。

(2) チタノシリケート担持パラジウム (Pd/TS) 触媒

テトラアンミンパラジウム塩化物・一水和物 (和光純薬製) 0.06 gを純水 24 mLに溶解し、[1] (1) 項で得られたTS 5.0 gに含浸し、60 °Cで減圧乾燥した。得られた粉末を窒素雰囲気110 °Cで1時間乾燥させた後、150 °Cで1時間水素還元処理を行い、0.5 wt.%Pd/TS触媒を調製した。

(3) ヒドロキシアパタイト担持パラジウム (Pd/HAP) 触媒

Pd/HAP触媒は既報⁵⁾に準じ、調製した。三つ口フラスコに、アセトン 150 mLおよびPdCl₂(PhCN)₂ (和

光純薬製) 0.015 gを入れ混合した。次にりん酸三カルシウム (和光純薬製) 2.0 gを添加し、25 °Cで3時間攪拌後、析出物をろ別しアセトンで洗浄した。室温で3時間乾燥し、0.2 wt.%Pd/HAP触媒を調製した。

(4) パラジウム錯体触媒

代表的な触媒として、Pd(OAc)₂(Bat)の調製法を以下に示す。クロロベンゼン (東京化成製) 5 mL中に、酢酸パラジウム (和光純薬製) 0.011 gと2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン (東京化成製、略称: Bat) 0.036 gを溶解し、室温で15時間攪拌したものを触媒として用いた。

[2] 反応評価

代表的な実験操作を以下に示す。

(1) Pd/TS触媒の反応評価

0.2 Lのステンレス製オートクレーブに、Pd/TS触媒 0.2 g、2-プロパノール (和光純薬製) 62 g、1-ヘキセン (東京化成製) 50 mmol、80% クメンヒドロペルオキシド 芳香族炭化水素溶液 (東京化成製) を入れた。次に、オートクレーブ内を窒素で置換した後、酸素 0.3 MPa、窒素 0.5 MPa (total 0.6 MPa) を圧入し、所定の温度でエポキシ化反応を行った。得られたエポキシ化合物は1,2-ヘキセンオキシドおよび2,3-ヘキセンオキシドであり、これらの総計をヘキセンオキシドの収量とした。

(2) Pd/HAP + TS混合触媒の反応評価

50 mLのシュレンクにPd/HAP 0.1 gとTS 0.2 gを入れ、トリフルオロメチルベンゼン (和光純薬製) 5 mL、1-フェニルエタノール (和光純薬製) 0.12 gを加えた。次に、シュレンクに酸素 5 mL/min、プロピレン 5 mL/minを通気してエポキシ化反応を行った。

(3) パラジウム錯体 + TS混合触媒の反応評価

1) 常圧条件

50 mLのシュレンクに0.05 mmolのPd(OAc)₂(Py)₂ (Py:ピリジン) を含むトルエン溶液 5 mL、TS 0.2 gを入れ、1-フェニルエタノール 0.12 gとトルエン 5 mLを加えた。次に、シュレンクに酸素 5 mL/min、プロピレン 5 mL/minを通気してエポキシ化反応を行った。

ピリジン以外の配位子では、溶媒としてクロロベンゼン、アルコールとして2-プロパノール 2 mLを用い反応を行った。

2) 加圧条件

0.2 Lのステンレス製のオートクレーブに、[1] (4)項で調製したPd(OAc)₂ (Bat) 触媒溶液全量を入れ、2-プロパノール 62 gおよびTS 0.2 gを添加した。次に、オートクレーブ内を窒素で置換した後、プロピレン 50 mmolを2-プロパノールに溶解させた。次いで、酸素 0.4 MPa、窒素 0.2 MPa (total 0.3 MPa) を圧入し、所定の温度で攪拌し、エポキシ化反応を行った。

[3] 分 析

(1) 生成物の定量

反応液およびガスの分析は、水素炎イオン化検出器 (FID) を備えたガスクロマトグラフで行い、反応生成物を定量した。

(2) 過酸化物の定量

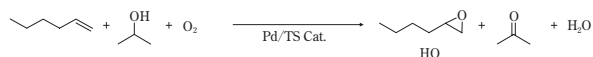
過酸化物の定量は、ヨウ素滴定法で行った。反応液約1 gを秤取し、酢酸 15 mL、クロロホルム 5 mLを添加した後、飽和ヨウ化カリウム水溶液 1 mLを加え、暗所で10分放置した。その後、水 50 mLを加え、デンプン水溶液を指示薬として用い、遊離したヨウ素を0.01 Nのチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定して、過酸化物を定量した。

3. 結果および考察

[1] Pd/TS触媒によるエポキシ化

水素/酸素法によるプロピレンのエポキシ化反応では、チタノシリケート担持金属パラジウム (Pd/TS) 触媒が好適に用いられている³⁾。そこで、0.5 wt.%Pd/TS触媒を用いて、1-ヘキセン (モデル原料)、2-プロパノールおよび酸素を原料とするエポキシ化反応を行った。

反応結果をTable 1に示す。



0.5 wt.%Pd/TS触媒を用いた反応では、エポキシ体

(ヘキセンオキシド; HOと略称) の生成が見られず、エポキシ化反応が進行しなかった (No.1)。アセトンの生成も微量であることから、Pd/TS触媒ではアルコールの酸化反応が進行しないことが、原因として考えられた。

アルコールの酸化反応は、触媒的な酸化反応の他に、自動酸化反応により進行することが知られている⁶⁾。そこで、積極的に自動酸化反応の開始剤となる有機過酸化物を添加し、エポキシ化反応を検討した。クメンヒドロペルオキシド (CHP) を反応系に0.4 mmol添加することにより、添加したCHPの数倍のヘキセンオキシド (HO) が生成した (No.2, 3)。また、反応温度80 °Cで反応時間を3時間から6時間と長くすることにより、HOの生成量が0.7から1.6 mmolと増加した (No.4)。一方、パラジウム金属を担持していないTS触媒では、HOの生成量は0.2 mmolであり、添加したCHPより少ない生成量であった (No.5)。

これらのデータから、有機過酸化物であるCHPの役割は、自動酸化の開始剤やエポキシ化剤としてではなく、チタノシリケートに担持されたパラジウム金属と何らかの作用を起こし、触媒的にエポキシ化反応が進行していると考えられた。

次に、1-ヘキセンの代わりにプロピレンを用いてエポキシ化反応を行い、得られたプロピレンオキシド (PO) は0.5 mmolであり、添加したCHPより生成量が多いことが分かった。

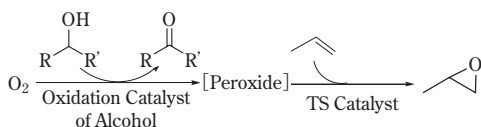
[2] アルコール酸化触媒とTSの混合触媒によるエポキシ化

前項のPd/TS触媒では、エポキシ化反応を進行させるために有機過酸化物の添加が必須であった。そこで、有機過酸化物を必要としない触媒系として、2級アルコールの酸化により過酸化物をin-situで合成しながら、その過酸化物をエポキシ化反応に用いることを想定し、2級アルコールの酸化触媒とエポキシ化触媒 (TS) からなる混合触媒の検討を行った。

Table 1 Epoxidation of 1-hexene using Pd/TS catalyst

No.	Catalyst	Temp. [°C]	Time [hrs]	CHP [mmol]	Products [mmol]		HO/CHP
					HO	Acetone	
1	0.5 wt.%Pd/TS	100	3	0	0	0.04	—
2	0.5 wt.%Pd/TS	100	3	0.4	1.5	10	0.6
3	0.5 wt.%Pd/TS	80	3	0.4	0.7	2.1	1.7
4	0.5 wt.%Pd/TS	80	6	0.4	1.6	4.5	4.0
5	TS	100	3	0.4	0.2	2.1	0.5

0.5 wt.%Pd/TS 0.2 g, 1-hexene 50 mmol, 2-propanol 62 g, O₂ 0.3 MPa, N₂ 0.6 MPa
CHP: cumenhydroperoxide, HO: 1,2- and 2,3-hexene oxide

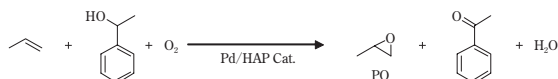


Scheme 1 The concept of propylene oxide synthesis in this study

(1) Pd/HAPとTSの混合触媒

ヒドロキシアパタイト担持金属パラジウム (Pd/HAP) 触媒は、アルコール酸化触媒として高い触媒活性を示し、同時に過酸化物が生成することが知られている⁵⁾。そこで、0.2 wt.%Pd/HAP触媒を用い、1-フェニルエタノールの酸素酸化による追試を行った。1-フェニルエタノールの酸化は容易に進行し、アセトフェノンが収率93%で得られた。過酸化物の定量分析から過酸化物の生成を確認できたが、その生成量は1-フェニルエタノール基準で0.6%と僅かであった (Table 2, No.1)。

このPd/HAPを用い、TSとの混合触媒系で、プロピレン、1-フェニルエタノールおよび酸素を原料とするエポキシ化反応を行なった。プロピレンオキシド (PO) は収率0.01%と極微量の生成を確認するに留まった (Table 2, No.2)。



PO収率が低い原因を探るため、Pd/HAP触媒を用いた過酸化水素の安定性試験を行った (Table 3)。HAP触媒単独および無触媒 (Blank) では、室温中、過酸化水素は分解されることなく安定に存在していた (Table 3, No.2, 3)。しかし、Table 2, No.1で使用したPd/HAP触媒を過酸化水素水溶液に添加した直後から、激しく気体が発生しはじめ、30分後には殆どの過

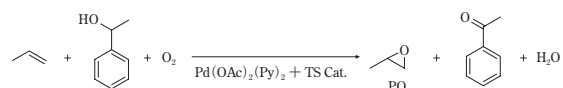
酸化水素が分解することが分かった (Table 3, No.1)。これらの結果から、アルコールの酸化反応により生成した過酸化物は、エポキシ化反応に関与することなく金属パラジウム (0価) 上で速やかに分解するため、POが生成しない原因と推測された。

(2) パラジウム錯体とTSの混合触媒

1) Pd(OAc)₂(Py)₂錯体

金属パラジウム (0価) は過酸化物を速やかに分解してエポキシ化反応に使用できないことから、次に2価のパラジウム錯体を検討した。Pd(OAc)₂(Py)₂錯体触媒の存在下、1-フェニルエタノールの酸素酸化による追試⁷⁾を行い、1-フェニルエタノールはアセトフェノンに容易に転化し、収率69%でアセトフェノンが得られた。また、同時に過酸化物も収率47%と、好収率で生成することを確認した (Table 4, No.1)。

このPd(OAc)₂(Py)₂錯体を用い、TSとの混合触媒系で、プロピレン、1-フェニルエタノールおよび酸素を原料とするエポキシ化反応を行なったが、PO収率は僅かに0.01%であった (Table 4, No.2)。反応終了後、Pd(OAc)₂(Py)₂錯体とTSの混合触媒の懸濁液を静置することによりTS触媒を沈殿させ、溶液部分を観察した。溶液部分は黄色透明液から黒色液に変化していたことから、パラジウム錯体触媒はパラジウムブラックとして還元析出していることが示唆された。



2) Pd(OAc)₂L_n錯体における配位子 (L) の影響

パラジウム錯体の安定性を向上させるために、単座および二座の窒素系配位子を用い、Pd(OAc)₂L_n錯体における配位子 (L) の影響を検討した。

Table 2 Alcohol oxidation and epoxidation using Pd/HAP catalyst

No.	Catalyst	Flow rate [mL/min]		Yield [%]		
		O ₂	Propylene	PO	AcP	Peroxide
1	0.2 wt.%Pd/HAP	5	—	—	93	0.6
2	0.2 wt.%Pd/HAP+TS	5	5	0.01	84	—

0.2 wt.%Pd/HAP 0.1 g, 1-phenylethanol 0.12 g, (trifluoromethyl)benzene 5 mL
conditions : 90 °C, 70 min, AcP : acetophenone

Table 3 Stability test of H₂O₂ by Pd/HAP catalyst

No.	Catalyst	Weight [g]	H ₂ O ₂ [mmol]		Consumption [mmol]
			Before	After	
1	0.2 wt.%Pd/HAP(used)	0.05	1.0	0.1	0.9
2	HAP	0.05	1.0	1.0	0.0
3	Blank	—	1.0	1.0	0.0

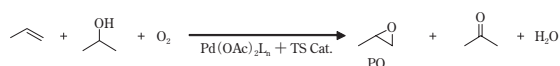
conditions : 20 °C, stirring for 30 min

Table 4 Alcohol oxidation and epoxidation using Pd(OAc)₂(Py)₂ catalyst

No.	Catalyst	Flow rate [mL/min]		Yield [%]		
		O ₂	Propylene	PO	AcP	Peroxide
1	Pd(OAc) ₂ (Py) ₂	5	—	—	69	47
2	Pd(OAc) ₂ (Py) ₂ +TS	5	5	0.01	36	—

Pd(OAc)₂(Py)₂ 0.05 mmol, TS 0.2 g, 1-phenylethanol 0.12 g, toluene 10 mL
 conditions : 80 °C, 2 hrs, AcP : acetophenone

反応結果を**Table 5**に示す。



単座配位子では、プロピレンのエポキシ化はほとんど進行せず、4-メチルキノリン、6-*tert*-ブチルキノリンおよび9-フェニルアクリジン配位子を用いたパラジウム錯体の触媒系のみが、ピリジン配位子の場合と同様にPOを僅かに生成した。また、触媒懸濁液の溶液部分も黒色に変化しており、パラジウムブラックが析出していた (No.1-4)。

一方、二座配位子である2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン (Bat) では、POが収率0.5%で生成した。触媒懸濁液の溶液部分も黒色ではなく黒褐色となり、パラジウム錯体の安定性が若干向上したように見えた (No.5)。

パラジウム錯体触媒を用いるアルコールの酸化反応において、剛直で、しかも空間的に広がり大きな配位子がパラジウムブラックの析出を抑えることが知られている⁸⁾。Pd(OAc)₂ (Bat) 錯体の安定性向上の兆

しはBat配位子の立体的要因によるものと推測された。

3) 反応条件の影響

最もPO収率の高かったPd(OAc)₂ (Bat) 触媒を用い、反応温度および酸素分圧の影響を検討した。反応結果を**Table 6**に示す。

反応温度 60 °C、常圧反応 (酸素分圧 0.05 MPa) では、PO収率は0.5%であった (No.1)。反応条件として、温度 60 °Cで酸素分圧を0.40 MPaに高め、加圧条件で反応を行うことにより、PO収率は1.7%に向上することが分かった。触媒懸濁液の溶液部分は黄色透明溶液を維持しており、パラジウム錯体が安定に存在することが示唆された (No.2)。さらに、反応温度を80 °Cに高めることにより、PO収率は18%と著しく向上することが明らかになった (No.3)。触媒懸濁液の溶液部分は反応直後も黄色透明溶液を維持していたが、常圧で29時間放置すると、溶液部分は黒色に変化しパラジウムブラックの析出が認められた (**Fig. 1**)。

Stahlらによれば、アルコールの酸化反応における

Table 5 Effect of ligands of palladium complex catalyst on the PO yield

No.	Ligand (L)	Yield [%]		Color*
		PO	Acetone	
1		trace	0.3	black
2		trace	0.3	black
3		0.0	0.2	black
4		trace	0.2	black
5		0.5	2.3	blackish brown

Pd(OAc)₂L_n 0.05 mmol, TS 0.2 g, 2-propanol 2 mL, chlorobenzene 10 mL
 conditions : 60 °C, 2 hrs, O₂ 5 mL/min, propylene 5 mL/min

* : color of solution after the reactions

Table 6 Effect of O₂-partial pressure and reaction temperature on the PO yield

No.	Temp. [°C]	Time [hrs]	Pressure [MPa]		Propylene Conv. [%]	PO Select. [%]		PO Yield [%]	Color*
			Total	O ₂ -partial		Propylene basis	2-Propanol basis		
1	60	2.0	0.10	0.05	0.5	100	20	0.5	blackish brown
2	60	3.0	0.80	0.40	1.7	98	45	1.7	yellow
3	80	3.0	0.96	0.40	18	98	35	18	yellow

Pd(OAc)₂(Bat) 0.05 mmol, TS 0.2 g, No.1 propylene 27 mmol, No.2,3 propylene 50 mmol, N₂ 0.3 MPa
 solvent : No.1 2-propanol 2 mL + chlorobenzene 10 mL, No.2, 3 2-propanol 80 mL + chlorobenzene 5 mL

* : color of solution after the reactions

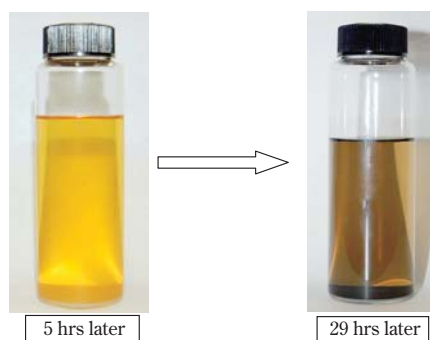


Fig. 1 Color of the reacted solution left in air at room temperature under atmospheric pressure

パラジウム錯体の触媒反応サイクルはScheme 2の様に進行すると提案されている。即ち、2価のパラジウム錯体はアルコールを酸化して0価のパラジウム錯体に還元され、その0価パラジウム錯体は酸素により酸化され、パーオキシ錯体が形成し、さらに2個のプロトンにより過酸化水素を生成し、触媒サイクルが成立する⁹⁾。本報告の常圧条件での反応 (Table 6, No.1) では、0価のパラジウム錯体の酸化が進み難く、そのために配位子 (L) の脱離が生じ、パラジウムブラックとして析出したと考えられた。酸素分圧を高め、加圧条件で反応を行う (Table 6, No.2, 3) ことで、0価のパラジウム錯体は酸化が促進されるようになり、パーオキシ錯体を經由して2価のパラジウム錯体を形成する触媒サイクルがスムーズに進行するようになったと推測された。即ち、POの生成が増加した理由は、

パラジウム錯体の還元析出が抑制され、触媒サイクルが進行することにより、過酸化物の生成量が増加し、TS触媒でのエポキシ化反応が進行したためと考えた。

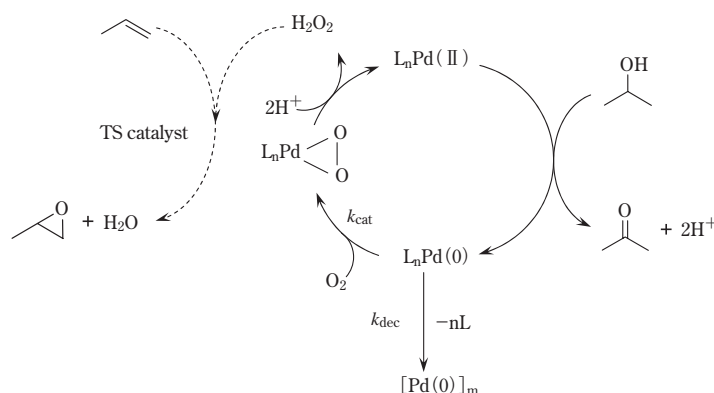
(3) パラジウム錯体とTSの混合触媒における溶媒の検討

前記の2価のパラジウム錯体とTSの混合触媒では、原料の一つである2-プロパノールを、更にはパラジウム錯体の調製で使用したクロロベンゼンを溶媒として使用した。パラジウム錯体および配位子 (L) の溶解性の観点から、溶媒としてアミド化合物等の4種類の非プロトン性極性溶媒を選定し、触媒活性および選択性への影響を検討した。

反応結果をTable 7に示す。

Table 7に示した非プロトン性極性溶媒を用いてパラジウム錯体を調製し、そのまま溶媒として使用する他、反応時間90分間の条件で、プロピレン、2-プロパノールおよび酸素を原料とするエポキシ化反応を行なった。N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc) およびN-メチル-2-ピロリドン (NMP) 溶媒を用いた場合、クロロベンゼン溶媒よりもPO生成量は低下したが、アセトン生成量が増加するとともに反応液中に過酸化物が多量に存在していることを確認した (Table 7, No.2, 3)。この結果は、パラジウム錯体による2-プロパノールの酸化活性が高まったことを意味している。

そこで、アセトン生成量が最も多かったDMAcを選



Scheme 2 Proposed catalytic cycle of palladium complex

Table 7 Effect of various polar aprotic solvents on the products

No.	Solvent [mL]		Products [mmol]			
	Polar aprotic	2-Propanol	PO	Acetone	Peroxide	
1	chlorobenzene	5	80	3.3	7.1	0.3
2	DMAc	45	40	0.9	11.2	8.8
3	NMP	45	40	0.1	8.7	7.9
4	DMSO	45	40	0.1	2.4	3.2
5	DMI	45	40	0.2	2.0	3.9

Pd(OAc)₂(Bat) 0.05 mmol, TS 0.2 g
 conditions : 80 °C, 90 min, propylene 50 mmol, O₂ 0.4 MPa, N₂ 0.3 MPa

択し、DMAc濃度の影響を検討した。その結果をFig. 2に示す。

DMAc濃度が0.6%以上では、アセトン生成量と過酸化物残留量が増加することが分かった (Fig. 2)。

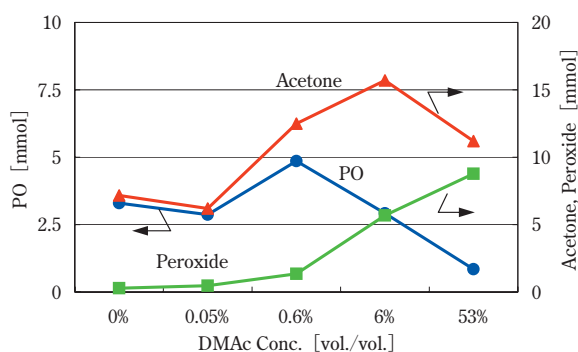








Fig. 2 Effect of DMAc concentration on the products
 Pd(OAc)₂(Bat) 0.05 mmol, TS 0.2 g, solvent 85 mL
 (2-propanol+DMAc) conditions : 80 °C, 90 min,
 propylene 50 mmol, O₂ 0.4 MPa, N₂ 0.3 MPa

DMAcは比較的低濃度でパラジウム錯体触媒の活性を高めていることから、DMAcは溶媒としてではなく、パラジウム錯体の弱い配位子として作用し、Scheme 2のL_nPd(0)の電子密度を上げてL_nPd(0)の酸化を促進しているためと推測された。ただし、DMAc濃度を6%以上に高めるとPO生成量が低下することから、DMAcはTS触媒上でのエポキシ化を阻害していることが示唆された。

次に、種々のアミド化合物を用い、プロピレン、2-プロパノールおよび酸素を原料とするエポキシ化反応を行なった。反応結果をTable 8に示す。

分子内にイソプロピル基を有するN,N,2-トリメチルプロピオンアミド (TMPA) やN,N-ジイソプロピルアセトアミド (DIPAc) はアセトン生成量と過酸化物残留量が少なかった (Table 8, No.1, 6)。これらのTMPAやDIPAcは立体的に嵩高いことから、パラジウム錯体触媒上への2-プロパノールの進入を阻害したた

Table 8 Effect of various amide compounds on the products

No.	Amide compounds	Products [mmol]			PO Sel. [%] (2-Propanol basis)
		PO	Acetone	Peroxide	
1	 TMPA	0.6	2.6	1.2	24
2	 DMPA	3.9	16.2	4.8	24
3	 DMAc	2.9	15.7	5.7	19
4	 DEAc	8.7	18.2	1.3	48
5	 DBAc	5.1	14.2	2.2	36
6	 DIPAc	0.1	0.1	0.0	100

catalyst : Pd(OAc)₂(Bat) 0.05 mmol, TS 0.2 g, amide 5 mL
 conditions : 80 °C, 90 min, 2-propanol 80 mL, propylene 50 mmol, O₂ 0.4 MPa, N₂ 0.3 MPa

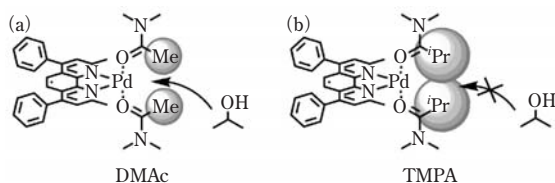


Fig. 3 Plausible chemical structure of palladium complexes having amide compounds

めと考えられた (Fig. 3)。一方、*N,N*-ジエチルアセトアミド (DEAc) が最も高いPO生成量を示し、パラジウム錯体触媒の活性を高めながらも、TS触媒上でのエポキシ化の阻害しないことが明らかになった (Table 8, No.4)。Table 8におけるDEAcとDMAcのPO生成量の違いに関しては、分子サイズの微妙な違いがTS触媒に対して影響を及ぼしているものと推測している。

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (Bat) 錯体とTS混合触媒の存在下、DEAcを用いるプロピレンのエポキシ化反応 (Table 8, No.4) では、TS触媒あたりのPO生成量、即ちPO-STYは1,700 g-PO/kg-TS/hを示した。このSTYは、水素/酸素法によるプロピレンのエポキシ化 (24 g-PO/kg-TS/h) と比較し、約70倍の触媒活性であった。

PO選択率に関しては、プロピレン基準のPO選択率は98%と比較的高く、不純物はプロピレングリコールとPO由来のイソプロピルエーテルであった。また、2-プロパノール基準のPO選択率は48%であり、水素/酸素法の水素基準のそれ (13-18%程度) よりも大幅に向上していた。

4. まとめ

プロピレン、2級アルコールおよび酸素を原料とする新規な還元的酸化法によるプロピレンオキシド合成法を見出した。新合成法の鍵は、2価のパラジウム錯体とチタノシリケート (TS) からなる混合触媒を用いることであり、嵩高い配位子 (Bat配位子)、反応条件 (温度、酸素分圧) および溶媒 (DEAc) を選定することにより、高収率でプロピレンオキシドが得られた。TS触媒あたりのPO生成量、即ちPO-STYは1,700 g-PO/kg-TS/hを示し、水素/酸素法のそれに比べ約70倍触媒活性が向上した。また、PO選択率は、プロピレン基準で98%、2-プロパノール基準で48%と比較的高かった。本反応で副生するケトンは、既存触媒技術で2級アルコールに容易に戻ることができることからリサイクル使用が可能であり、本合成法はクリーンな製造法として期待される。

5. 参考文献

- 1) 石油学会編 新石油化学プロセス、p225 (幸書房)
- 2) 触媒学会編 触媒便覧、p608 (講談社サイエンティフィク)
- 3) 特許第3044836号公報、特許第3837751号公報
- 4) 特許第3697737号公報
- 5) K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 10657 (2004)
- 6) 特開平8-245603号公報、特開平8-245604号公報, US5,846,497, US6,337,412
- 7) T. Nishimura, T. Onoue, K. Ohe, S. Uemura, *J. Org. Chem.*, 64, 64 (1999)
- 8) 辻 康之, 化学技術振興機構 平成15年度 戦略的創造研究推進事業 研究年報 研究実施報告書, 特開2005-68078号公報
- 9) B. A. Steinhoff, S. R. Fix, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 766 (2002)