

Spring-8グリーンサスティミナルケミストリー研究会(第3回)

還元的酸化法による プロピレンオキシドの直接合成

東ソー株式会社 ファンクショナルポリマー研究所

土井孝夫

2014年年12月12日

1. 還元的酸化法とは

還元剤の酸化によってO=O結合切断に必要なエネルギーを補償し、小さなエネルギーで酸素分子から親電子酸素活性種を生成させる。

⇒ 飽和炭化水素の酸化、芳香族の水酸化、オレフィンのエポキシ化が進行

Table 1 Thermochemistry of O₂ activation

O ₂ -activation		Δ H (Kcal/mol)
O ₂	→ 2O	119
O ₂ + H ₂	→ O + H ₂ O	1.4
O ₂ + CO	→ O + CO ₂	-8
O ₂ + CH ₃ CHO	→ O + CH ₃ COOH	-10

諸岡, 触媒, 41, 600 (1999)

2. H_2 - O_2 法によるPO合成の検討

- ・過去に H_2 - O_2 法によるプロピレンオキシド(PO)の合成を検討

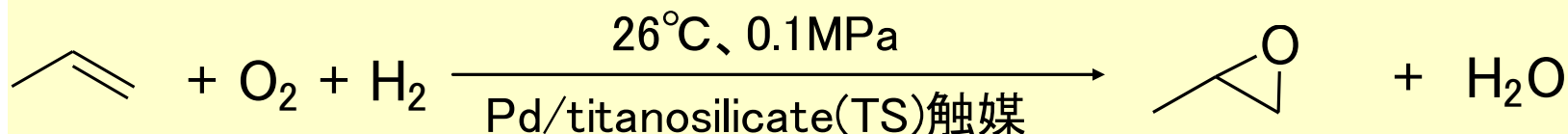


Table2 Effect of supported metal on TS
of direct synthesis of PO with oxygen and hydrogen

Metal	PO-Rate	Phenol-Select.	
	[mmol/h]	PO ¹⁾	C ₃ H ₈
Pd	0.74	99.8	0.2
Pt	0.25	98.8	1.2

Cat. : 0.5wt.%-metal/SiO₂ 1.0g

conditions : 45 °C, 0.1MPa, C₃/H₂/O₂=60/40/40 60ml t-BuOH

○反応成績 : プロピレン転化率 0.8%、PO選択率(C3基準): 99.7%

○技術課題 : ①低転化率、②爆発に対する安全性、③H₂基準の低PO選択性

➡ 水素源として2級アルコールを用いた還元的酸化法によるPO合成を検討

3. Pd/TS触媒によるエポキシ化の検討

- ・CHPを添加すると添加したCHP以上のエポキシ体が生成。
→ 触媒的にエポキシ反応が進行すると推測。

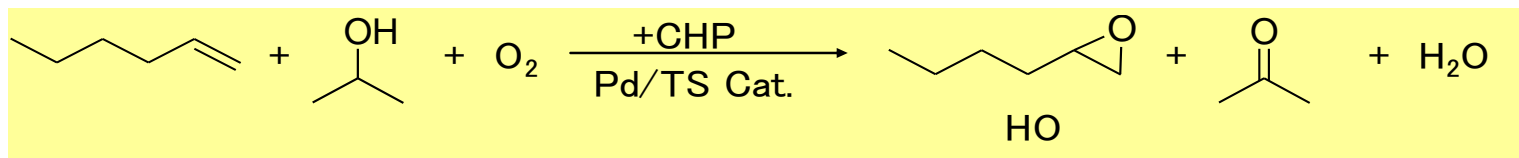


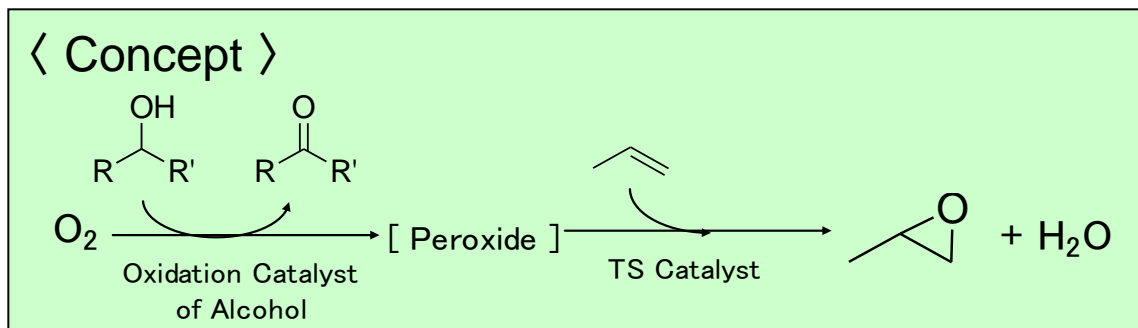
Table3 Epoxidation of 1-hexene using Pd/TS catalyst

No.	Catalyst	Temp. [°C]	Time [h]	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	3.6
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 : cumenehydroperoxide, HO : 1,2- and 2,3-hexylene oxide

4. アルコール酸化反応触媒とTSとの混合触媒によるエポキシ化の検討



1) Pd/ヒドロキシアパタイト(HAP)とTSの混合触媒の検討

- ・フェニルエタノールは容易にアセトフェノンに転化したが、POは0.01%と僅か。
→生成した過酸化物がPd(0)で分解したため。

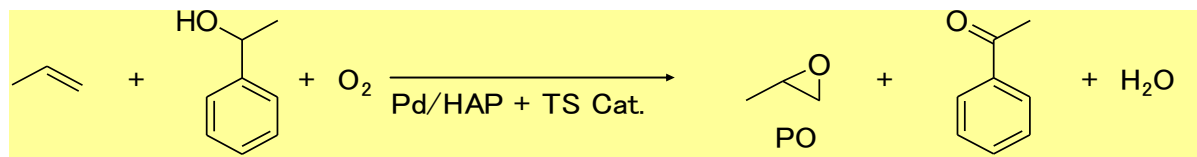


Table 4 Alcohol oxidation and epoxidation using Pd/HAP catalyst

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, TS 0.2 g, 1-phenylethanol 0.12 g, (trifluoromethyl)benzene 5 mL
 conditions : 90 °C, 70 min, AcP : acetophenone

2)パラジウム(Ⅱ)錯体とTSの混合触媒の検討

・Pd(OAc)₂Bat触媒は最も性能が良かった。

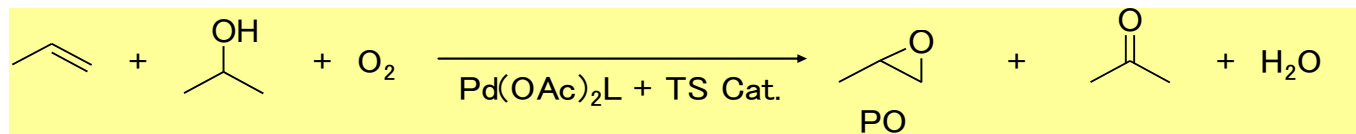
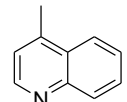
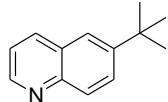
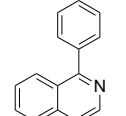
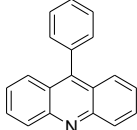
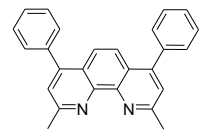
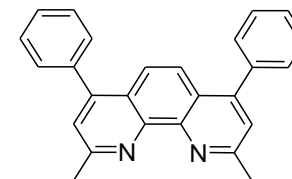


Table 5 Effect of ligands of palladium complex catalyst on the PO yield

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



Bat : 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline

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

3) 反応条件(温度・酸素分圧)の検討

・反応温度80°C、酸素分圧0.4MPaでPO収率が18%と著しく向上。反応の液は黄褐色透明を維持。

→ LnPd(0)の酸化が促進されたため。

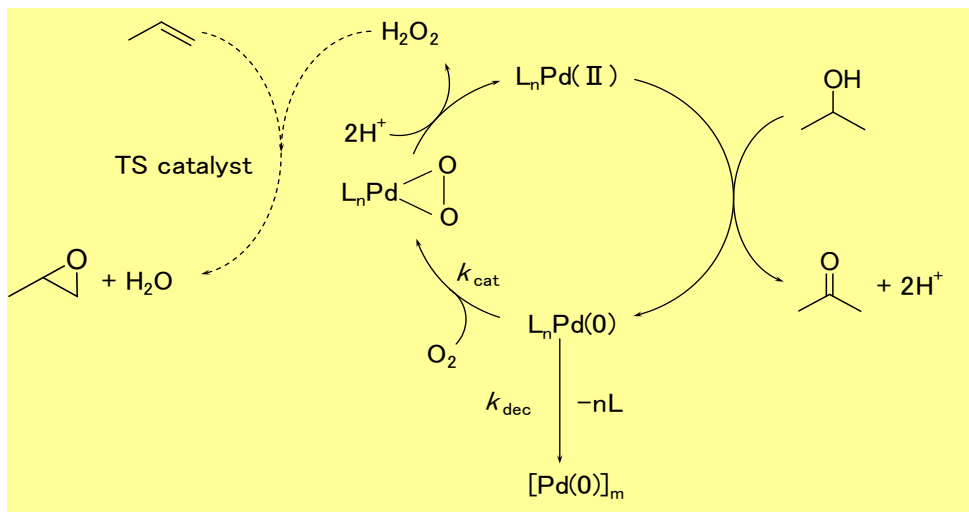
Table 6 Effect of O₂-partial pressure and reaction temperature on the PO yield

No.	Temp. [°C]	Time [h]	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



Scheme Proposed catalytic cycle of palladium complex

(B. A. Steinhoff, S. R. Fix, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 766 (2002))

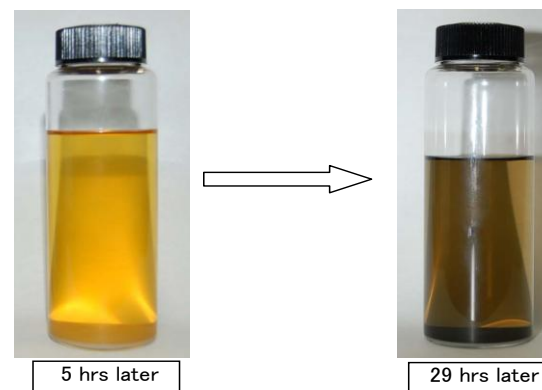


Fig.1 Color of the reacted solution left in air at room temperature under atmospheric pressure

4) プロトン性極性溶媒の検討

- ・DMAc, NMPでは、パラジウム錯体触媒の活性が向上。
- ・DMAcは弱い配位子として作用(LnPd(0)の電子密度を上げ酸化を促進と推測)

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

DMI : 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone

conditions : 80 °C, 90 min, propylene 50 mmol, O₂ 0.4 MPa, N₂ 0.3 MPa

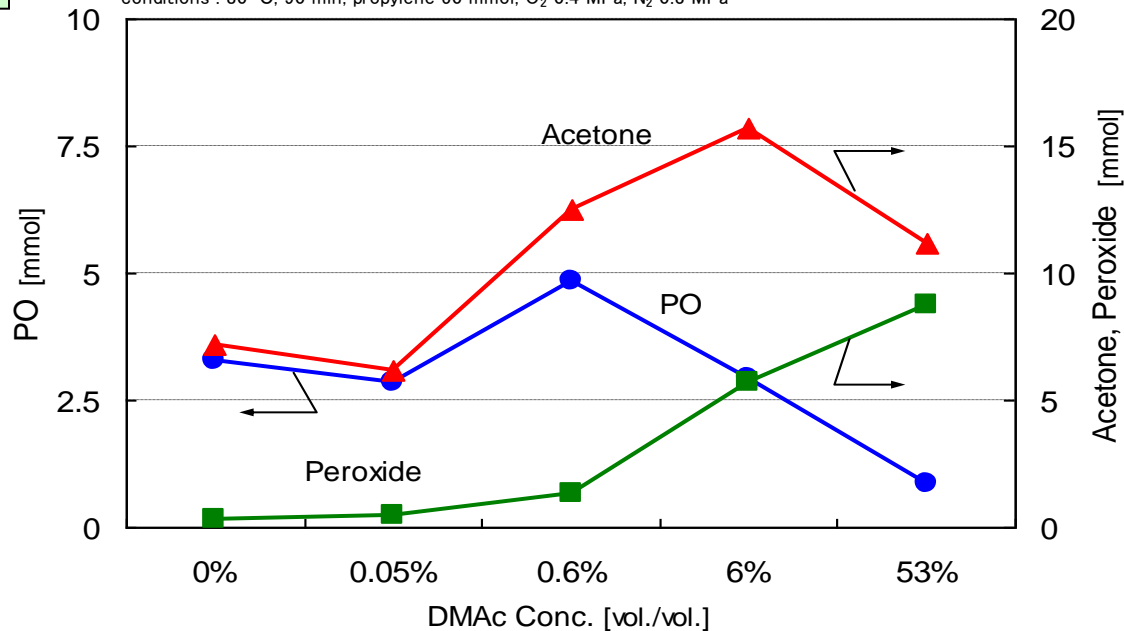
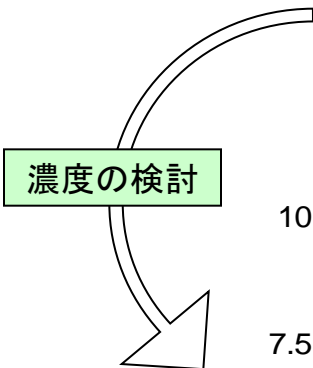


Fig.2 Effect of DMAc concentration on the products

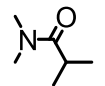
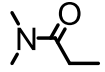
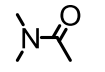
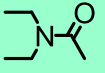
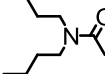
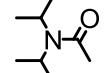
Pd(OAc)₂(Bat) 0.05 mmol, TS 0.2 g, solvent 85 mL (2-propanol + DMAc)

conditions : 80 °C, 90 min, propylene 50 mmol, O₂ 0.4 MPa, N₂ 0.3 MPa

5) アミド化合物の添加効果

- ・DEAcは最も高いPO生成量を示した。(PO-STY = 1,700 g/kg-TS/h)
- ・TMPAおよびDIPAcは、立体障害により活性が低下したと推測。

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

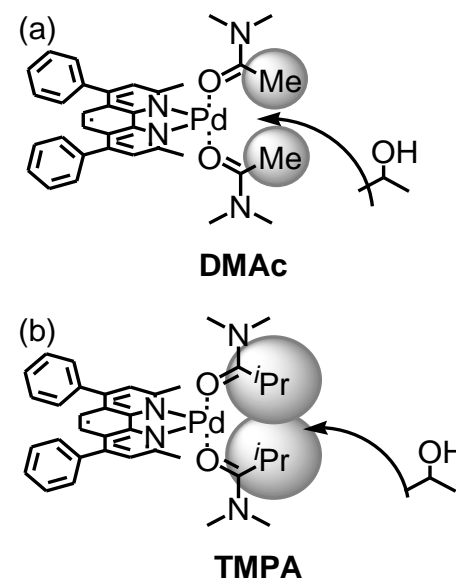


Fig.3 Plausible chemical structure of palladium complexes having amide compounds

5. まとめ

・2価のパラジウム錯体とTSからなる混合触媒を使用し、下記の条件を満たすことで、高い触媒活性 (PO-STY = 1,700g/kg-TS/h) を達成した。

- ① 嵩高い配位子の使用 (Bat配位子)
 - ② 反応条件 (温度・酸素分圧)
 - ③ 溶媒 (DEAc) の使用
- ・副生するケトンは、既存触媒技術で容易に2級アルコールに変換でき、リサイクル使用が可能。



本PO合成法はクリーンな製造法として期待される。