

プロピレンの直接エポキシ化に関する理論的研究

(京大院工) ○渡邊 敬宏, 倉本 圭, 江原 正博, 中辻 博

【序】プロピレンの酸素による直接エポキシ化は、工業的にも注目されている触媒反応であるが、選択的に高収率でプロピレンオキドを生産できる触媒は未だ実用化されていない。その原因としては、我々の過去の研究から、プロピレンにはアリル水素があり、表面吸着酸素によってアリル水素が引き抜かれる反応経路が、C=C への酸素挿入からエポキシ化の反応経路よりもエネルギー的に進行しやすいためと考えられる[1]。そこで本研究では、理論的立場から、どのような触媒-吸着酸素系がアリル生成を抑制し、エポキシ化反応にのみ有効であるかを調べるために、まずプロピレンといくつかの気相酸素種との反応を検討した。さらに、その結果に基づいて、具体的な触媒系を検討した。

【方法】まず、気相酸素種とプロピレンによる、酸素挿入からエポキシ化/アリル水素引き抜き反応について検討を行い、どのような酸素種がエポキシ化に有効であるかを考察した。そして、どのような触媒を用いれば、気相酸素種による検討で得られた望みの酸素種を実現でき、エポキシ化を進行させられる可能性があるかを、単核の Cu で検討した。

【結果】プロピレンと気相酸素種 ($^1\text{O}_2, ^3\text{O}_2, \text{O}_2^-, \text{O}_2^{2-}, ^1\text{O}, ^3\text{O}, \text{O}^-, \text{O}^{2-}$) との反応を検討した結果、 $^1\text{O}_2$ がエポキシ化に有効である結果が得られた (図1)。即ち、各酸素種について、エポキシ化/アリル水素引き抜きの反応のバリアの高さや生成物の安定性を比較した結果、 $^1\text{O}_2$ ではエポキシ化の反応経路がアリル水素引き抜きよりも 20kcal/mol 程度安定であった。この理由を HOMO-LUMO 相互作用の観点から考察すると、 $^1\text{O}_2$ がプロピレンの C=C π 結合に垂直に近い場合、酸素の HOMO からプロピレンの π^* 軌道への donation だけでなく、プロピレンの π 軌道から酸素の LUMO への back-donation も考えられ、この2組の軌道間相互作用により遷移状態がより安定化するためと考えられる (図2)。また、 $^1\text{O}_2$ の donor 性は C=C 二重結合の

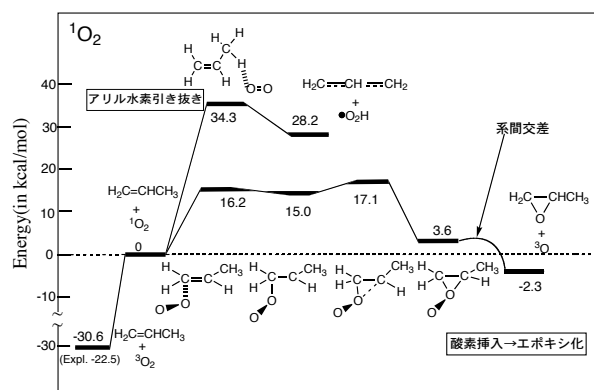


図1 $^1\text{O}_2$ とプロピレンのエポキシ化/アリル水素引き抜き反応のエネルギー図(MP2/DZ1P)

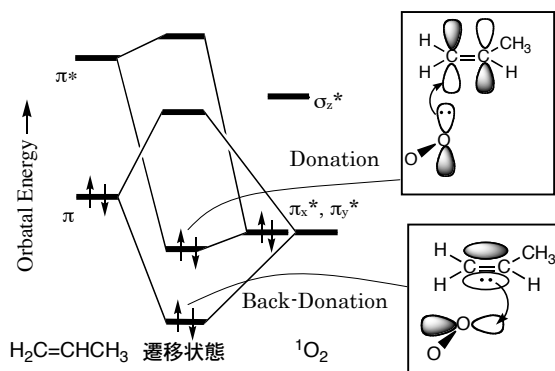


図2 プロピレンと $^1\text{O}_2$ との軌道相互作用

活性化に、accepter 性は O=O 二重結合の切断に働いていると考えられるが、それに比べ、アリル水素引き抜きの反応については、C-H σ 結合は C=C 結合等比べて活性化しにくいと考えられるため、活性化エネルギーは高くなっている。また、図 1 の気相反応では生成したアリルは不安定化であるが、金属表面では吸着により安定化してしまうと考えられる。その他の酸素種についても、エポキシ化の反応の方がエネルギー的に有利なものもあったが、 $^1\text{O}_2$ と比較して、また過去の研究等からも総合的に判断して、 $^1\text{O}_2$ が今回調べた酸素種の中で一番望ましいと考えた。

以上の考察から、エポキシ化に望ましい触媒は、吸着酸素が $^1\text{O}_2$ に類似し、バルクからの電子移動が少なく、アリルを安定化できないような系であることが重要と考えられる。そこで、Cu⁰ によるプロピレンのエポキシ化の報告[1]も参考にして、単核の Cu⁰ に end-on で結合した分子状酸素とプロピレンとの反応経路を検討した。その結果、触媒反応としては活性化エネルギーが高めではあるが、エポキシ化反応の方がアリル水素引き抜きよりも有利に進行する可能性が示された (図 3)。そして、C=C への酸素挿入の遷移状態における分子軌道を調べたところ、 $^1\text{O}_2$ -プロピレンの系と類似の軌道間相互作用が確認された (図 4)。また、単核の Cu では生成アリルの吸着する場は無く、アリルの安定化も起きないと考えられるため、単核の Cu、即ち Cu 錯体触媒等によるエポキシ化反応を提案できる。より現実系に近い Cu 錯体による反応も検討中であり、当日はさらに進んだ結果を発表したいと考えている。

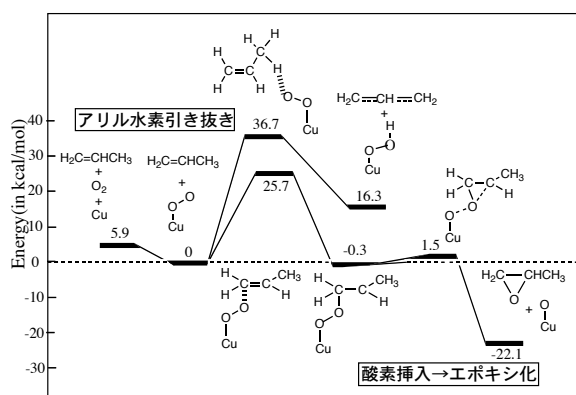


図 3 単核の Cu に結合した $^1\text{O}_2$ とプロピレンのエポキシ化/アリル水素引き抜き反応のエネルギー図 (MP2/DZ1P//UHF/DZ1P)

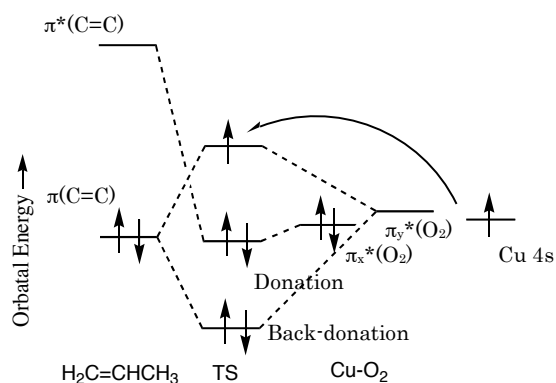


図 4 プロピレンと Cu-O₂ との軌道相互作用

【まとめ】プロピレンと種々の酸素種の気相におけるエポキシ化/アリル水素引き抜きの反応経路を検討した。その結果、 $^1\text{O}_2$ の電子状態を持ち、バルクからの電子移動が少なく、アリルの吸着安定化を起こさないような触媒がプロピレンのエポキシ化に有効と考えられた。これらの条件を実現する触媒系として、単核の Cu に結合した O_2 とプロピレンとの反応経路を検討した結果、単核の Cu はエポキシ化反応を触媒する可能性が示された。このことから、Cu 錯体触媒等によるエポキシ化反応が有効であることを提案した。

【文献】 [1] Z.M. Hu, H. Nakai, H. Nakatsuji, *Surf. Sci.* 1998, 401, 371

[2] J. Lu, M. Luo, H. Lei, X. Bao, C. Li, *J. Catal.* 2002, 211, 552