

ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	5. 石油化学
中項目	5-1. 石油化学工業
小項目	5-1-1. オキシ法とブタナール

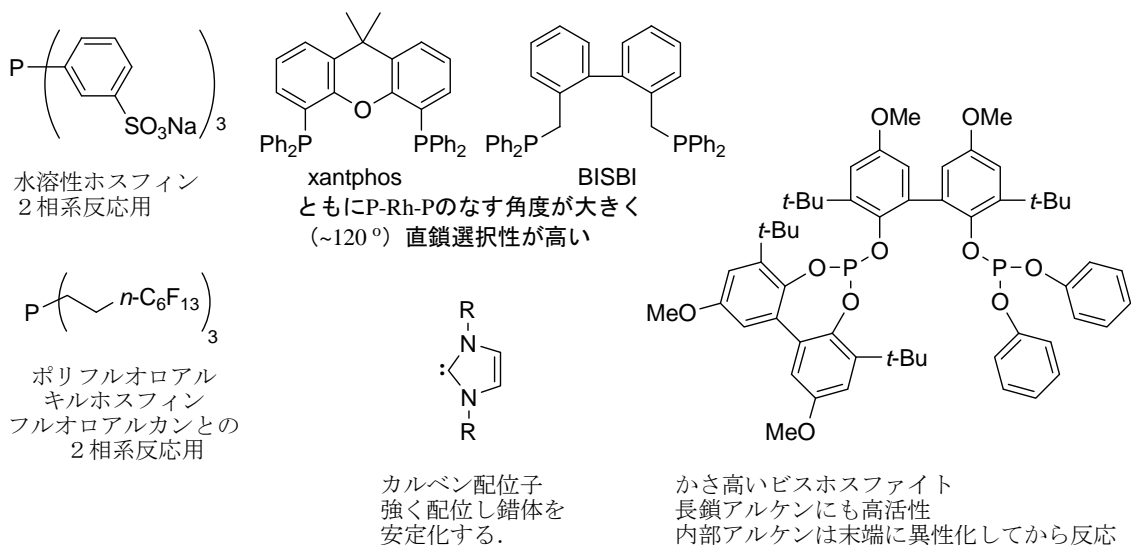
<p>概要（200字以内）</p> <p>コバルトまたはロジウム触媒存在下で、プロピレンに水素と一酸化炭素を反応させると C4 のアルデヒドが得られる。このうち直鎖体のブタナールはアルドール縮合でエナールとしたのち水素添加により分岐高級アルコールとして可塑剤、合成油などとして用いられている。</p>	<p>The reaction scheme shows propene reacting with H₂ and CO in the presence of Co₂(CO)₈ or Rh-phosphine catalyst to produce normal butanal and iso butanal. Below this, two molecules of normal butanal are shown reacting to form a branched alcohol (4-hydroxy-2-methylpentane).</p>
<p>現状と最前線</p> <p>オレフィン類のオキシ反応にはコバルトもしくはロジウム触媒が用いられている。オレフィンとしては C3 から C10 以上の種々の基質が用いられているが、中でもオキシ法によるプロピレンからのブタナールの生産は、工業的に用いられている均一系触媒反応としては最大規模である。</p> <p>以前は安価な Co₂(CO)₈ を用いる方法が一般的であったが、温和な条件で副生成物を出さずに反応の進行するロジウム-ホスフィン触媒系も、広く工業的に用いられるようになった。後者は、配位子を工夫することでさまざまな要求に答えることができる。このため、産学を問わず多くの配位子が開発されている。</p> <p>1. 直鎖選択性オキシ反応触媒の開発</p> <p>直鎖体のブタナールはアルドール縮合でエナールとしたのち水素添加により分岐高級アルコールとして可塑剤、合成油などとして用いられている。また、長鎖の 1-アルケンのヒドロホルミル化で得られる直鎖アルデヒドは、界面活性剤としての用途がある。このため、生成するアルデヒドの直鎖/分岐の比率を上げるための触媒が開発されてきた。P-Rh-P のなす角度 (bite angle) と直鎖選択性の関係が論じられ、2 座ジホスフィン配位子の中でも bite angle が 120 度程度と広いもの (Xantphos, BISBI) が特に高い直鎖選択性を示すことが報告されている。</p> <p>2. 触媒回収・再利用のための工夫</p> <p>ロジウム触媒は高価なため、生成物から分離し、再利用することが望まれている。相分離による分離が最も容易であるため、触媒を有機相以外の相に分配する研究が進められている。</p>	

トリフェニルホスフィンをスルホン化すると、リンのメタ位にスルホン酸基を導入できる。この配位子を用いてロジウム触媒を水相に溶解させ、プロピレンのオキシ反応をおこない、有機相として分離してくるブタナールを回収する方法が工業化されている。この方法は、水相にある程度溶解する C3 のオレフィンには有効だが、長鎖の 1-アルケンには水への溶解度が不十分なため、十分な活性が得られない。このため、触媒をフッ素系溶媒に分配させる手法が開発され注目されている。

3. その他の配位子設計

ロジウム-ホスフィン系触媒では、ホスフィンの解離がおこるため、ホスフィンを過剰に用いる。カルベン配位子はホスフィン配位子に比べて強く配位するという特徴をもつ。また、長鎖の直鎖アルデヒドを得る反応では、末端 1-アルケンからだけではなく、内部アルケンから末端アルケンへの 2 重結合の異性化を伴いながらオキシ反応が進行する例が報告されている。混合物を出発物質として用いられるため、工業的に重要である。

ロジウムと併用された配位子のうち代表的なものを示す。



将来予測と方向性

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

ロジウムが高価なため、効率的な触媒の分離、回収、再利用が望まれる。

- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

キーワード

オキシ法、一酸化炭素、水素、ヒドロホルミル化、コバルト、ロジウム

(執筆者：野崎京子)