

# グリーンケミストリーを指向した酸化反応触媒の開発

## —メチルトリオキソレニウム触媒／35%過酸化水素による オレフィン類の高効率エポキシ化反応—

評価技術課 山崎茂一 機械電子研究所 横山義之 企画情報課 山崎泰之

### 1. 緒言

グリーンケミストリーの視点に基づく環境負荷の少ない物質生産プロセスに対しては、社会的な要請も強く、重要な研究課題となっている。エポキシ化反応は有機合成化学において重要な官能基変換プロセスであり、環境負荷の少ない酸化剤である過酸化水素を用いたエポキシ化のための高活性、高耐久性触媒への社会的ニーズは高い。

メチルトリオキソレニウム (MTO) は過酸化水素を酸化剤とする優れたエポキシ化触媒の一つである。MTO によるオレフィン類のエポキシ化反応では、ピリジンやピラゾールなどの窒素複素環化合物の添加により、反応が加速されると共に、生成するエポキシドの開環が抑制されることが報告されている。<sup>1</sup> 今回、添加する窒素複素環化合物について検討したところ、3-メチルピラゾールが、これまでに報告されている中では最も優れた添加剤であるピラゾールより優れた性能を有することを見出したので報告する。

### 2. 実験

MTO は、文献記載の方法に従い合成した。<sup>2</sup> エポキシ化反応は、MTO と窒素複素環添加物を溶かした塩化メチレン溶液にオレフィンを溶かし、そこへ 35% 過酸化水素を加え、激しく攪拌する方法で行った。オレフィンの反応率およびエポキシドの収率は、ガスク

ロマトグラフを用いて内部標準法で求めた。

### 3. 結果と考察

まず、シクロヘキセンのエポキシ化反応について、塩化メチレン中 0.2mol%MTO 触媒／35%過酸化水素に、ピリジン、ピラゾール、3-メチルピラゾールを添加した場合を比較した。(Table 1) ピリジン、ピラゾールを添加した場合には、それぞれ 5 時間、3 時間で反応がほぼ完結したのに対し、3-メチルピラゾールを添加した場合には 1.5 時間で反応が終了した。

次に 0.1mol% に MTO を減らした場合、ピリジン、ピラゾールでは 5 時間後の反応率がどちらも 86% であったのに対し、3-メチルピラゾールでは 4 時間で反応はほぼ完結した。

さて、MTO 触媒エポキシ化において、フッ素系アルコールであるトリフルオロエタノール<sup>3</sup> やヘキサフルオロイソプロパノール<sup>4</sup> を溶媒として用いると、触媒量を塩化メチレン中での 0.5mol% から 0.1mol% へ減らしてもスムーズに反応が進行することが報告されている。そこで、3-メチルピラゾールを添加剤としたシクロヘキセンのエポキシ化において、溶媒を塩化メチレンとトリフルオロエタノールの 1:1 の混合系とし、0.02mol% の MTO で反応を行ったところ、最初の 1 時間の反応における反応率は 59% となり、ターンオーバー数は約 3,000 であった。

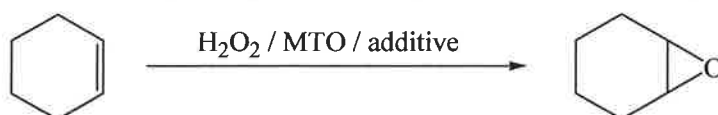


Table 1. MTO-catalyzed Epoxidation of Cyclohexene with 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>a)</sup>

Additive	MTO (mol%)	Time (h)	Conversion (%)	Epoxide (%)
pyridine	0.2	5	99	>99
	0.1	5	86	>99
pyrazole	0.2	3	>99	>99
	0.1	5	86	>99
3-methylpyrazole	0.2	1.5	>99	>99
	0.1	4	>99	>99
	0.05	5	96	>99
	0.05	5 <sup>b)</sup>	99	>99
	0.02	1 <sup>b)</sup>	59	>99

a) Cyclohexene (20 mmol), 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (40 mmol), additive (2 mmol), in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) at rt.

b) Mixture of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) and CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (5 mL) was used as the solvent.

Table 2. MTO-catalyzed Epoxidation of Olefins with 35% $H_2O_2$ .<sup>a)</sup>

olefin	MTO (mol%)	Temperature (°C)	Time (h)	Conversion (%)	Epoxide (%)
1-methylcyclohexene	0.1	10	5	>99	>99
	0.05	10	24	99	>99
cyclooctene	0.1	RT	2	>99	>99
	0.05	RT	4	>99	>99
	0.02	10	24	99	>99
styrene	0.5	RT	4	>99	97
	0.2	RT	5	92	99
1-decene	0.5	RT	14	97	96
	0.2	RT	22	83	99

a) Olefin (20 mmol), 35%  $H_2O_2$  (40 mmol), 3-methylpyrazole (2 mmol), in  $CH_2Cl_2$  (10 mL).

各種オレフィン類について、3-メチルピラゾールを添加剤としたときのエポキシ化反応について検討した。(Table 2)

1-メチルシクロヘキセンのエポキシ化においても、フッ素系溶媒や高濃度過酸化水素を用いなくても、0.1mol%の触媒を用い、10°C、5 時間の反応で定量的にエポキシドを得ることができた。触媒を 0.05mol%に減らしても、24 時間の反応でほぼ定量的にエポキシドが得られた。

シクロオクテンの場合も、触媒量 0.1mol%のとき 2 時間の反応で、触媒量 0.05mol%のとき 4 時間の反応で、定量的にエポキシドを得ることができた。さらに触媒量を 0.02mol%に減らした場合でも、24 時間後に反応率は 99%となり、このときのターンオーバー数は約 5,000 となった。

これに対し、スチレンのエポキシ化では、触媒量 0.5mol%のとき 4 時間の反応でスチレンは全て消費され 97%の収率でエポキシドが得られた。このとき同時にエポキシドが開環したジオールが 2%得られ、また微量ではあるが (<1%) ベンズアルデヒドが検出された。これは、ピラゾールを添加剤とした場合とほぼ同

等の結果であった。

また、末端オレフィンである 1-デセンの場合、触媒量 0.5mol%のとき 14 時間の反応で 96%のエポキシドが得られた。この場合も、ピラゾールを用いた場合とほぼ同等の結果となった。

#### 4. まとめ

3-メチルピラゾールが、MTO 触媒/35%過酸化水素によるオレフィン類のエポキシ化反応の、優れた添加剤となることがわかった。特に、シクロヘキセンやシクロオクテンの様な内部オレフィンでは、ピラゾールを添加した場合より反応が加速されターンオーバー数も向上し、シクロオクテンのエポキシ化において、ターンオーバー数 5,000 が得られた。一方、スチレンや 1-デセンのような末端オレフィンでは、3-メチルピラゾールの効果はピラゾールの場合とほぼ同等であった。

#### 「参考文献」

- 1) K.B. Sharpless et al. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3991.
- 2) W.A. Herrmann et al. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4431.
- 3) R.A. Sheldon et al. *Chem. Commun.* **1999**, 821.
- 4) J.-P. Bégué et al. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1001.

キーワード：メチルトリオキソレニウム、過酸化水素、エポキシ化反応、酸化反応触媒

## An Efficient Epoxidation of Olefins Using 35% Hydrogen Peroxide and Catalytic Methyltrioxorhenium

Shigekazu YAMAZAKI, Yoshiyuki YOKOYAMA and Yasuyuki YAMAZAKI

A system consisting of  $H_2O_2$  and methyltrioxorhenium(MTO)/3-methylpyrazole in  $CH_2Cl_2$  catalyzes the epoxidation of a wide range of olefins in excellent yields. The reactivity of the new catalytic system surpasses MTO/pyrazole and MTO/pyridine catalysts. Quantitative conversion of cyclic olefins can be obtained with only 0.05mol% MTO and 35%  $H_2O_2$ .