

グリーンケミストリーを指向した酸化反応触媒の開発(2)

—メチルトリオキソレニウム触媒／過酸化水素によるアルケン類のエポキシ化反応における高分子担持窒素複素環の添加効果—

評価技術課 山崎茂一 機械電子研究所 横山義之 生活工学研究所 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ける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。¹ 私たちはこれまでに、3-メチルピラゾールが、ピリジンやピラゾールより優れた性能を有すること²や、酸に対し不安定なエポキシドを生成する反応において、1-メチルイミダゾールを添加することにより、エポキシドの開環が強く抑制されること³を見出し報告してきた。しかし、こうした添加剤は基質に対し10 mol%程度と多量の添加が必要であり、また反応後その分離も問題となる。そこで今回、ポリビニルピリジンのような高分子に結合した窒素複素環化合物を用いることで、分離を容易にし、かつ再使用を可能にできないか検討したので報告する。

2. 実験

MTO は、文献記載の方法に従い合成した。⁴ エポキシ化反応は、MTO とシクロヘキセンを溶かした溶液に高分子窒素複素環を加え、そこへ35%過酸化水素水を加え、激しく攪拌する方法で行った。反応率およびエポキシド、ジオールの収率は、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

今回は、市販され入手容易なポリビニルピリジン (PVP) の効果について検討した。PVPとして、ジビニルベンゼンで2%架橋されたもの、25%架橋されたもの、さらにJandaJel™ポリピリジンと呼ばれるものを用いた。JandaJel™とはジビニルベンゼンの代わりに、よりフレキシブルな化合物で架橋されたもので、溶媒に対する膨潤性が高いことが知られている。

まず、シクロヘキセンを基質とし、PVPを添加したエポキシ化反応について検討した。塩化メチレンとアセトニトリルの混合溶媒中、MTO 触媒(0.5 mol%) / 35%過酸化水素水 / PVP (10 mol%) を用いてエポキシ化反応を行った結果を、Table 1 に示した。塩化メチレン-アセトニトリル混合溶媒系では、塩化メチレン中の反応に比べ反応速度は遅くなるものの、添加剤を加えなくてもエポキシドの開環はかなり抑制されエポキシドが66%、ジオールが13%で得られた。



Table 1 MTO-Catalyzed Epoxidation of Cyclohexene

additive	time (h)	convn (%)	epoxide (%)	diol (%)
-	5	>99	66	13
pyridine	5	>99	>99	<1
PVP(2%cross-linked)	3	78	87	5
PVP(25%cross-linked)	4	77	82	6
PVP(JandaJel™)	5	98	93	3

Cyclohexene (10 mmol), H₂O₂ (20 mmol), MTO (0.05 mmol), additive (1 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) + CH₃CN (4 mL) at 20°C.

Table 2 MTO-Catalyzed Epoxidation of Cyclohexene with JandaJel™-polypyridine

JandaJel (mol%)	time (h)	convn (%)	epoxide (%)	diol (%)
10	5	98	93	3
5	4	>99	94	5
2	4	>99	88	7
1	4	>99	82	10
0.5	5	>99	71	14

Cyclohexene (10 mmol), H₂O₂ (20 mmol), MTO (0.05 mmol), JandaJel™-polypyridine (1-0.05 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) + CH₃CN (4 mL) at 20°C.

この系にピリジンを添加すると、エポキシドの開環はほぼ抑制され、定量的にエポキシドが得られた。PVPを添加した場合、ジビニルベンゼン 2%架橋のものでは反応率が 78%で、エポキシド 87%、ジオール 6%の選択性であった。25%架橋の場合もほぼ同じ結果が得られた。一方、JandaJel™は、ジビニルベンゼン架橋PVPより良好な結果を与え、反応率 98%でエポキシド 93%、ジオール 3%であった。この様に、PVPはピリジンそのものには及ばないものの、何も添加しない場合に比べ、ジオールの生成を抑えエポキシドの収率を向上させることがわかった。

最も良好な結果が得られた JandaJel™を用いて、その添加量について検討した。(Table 2) その結果 JandaJel™を 10 mol% から 0.5 mol% へと減らすにしたがい、ジオールの生成量が増加した。10 mol% と 5 mol% の場合を比較すると、ジオールの生成量は 5 mol% の方がやや多いものの、エポキシドの収率はほぼ同じであり、5 mol% の添加でも良好な結果が得られることがわかった。

ピリジンを添加した MTO 触媒エポキシ化反応では、添加したピリジンは反応終了時には、ピリジンNオキシドに酸化されていることが報告されている。では、PVPはエポキシ化反応のあとどうなっているのかをIRで調べてみたところ、Nオキシドに酸化されていることがわかった。

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、高分子担持

PVP-Nオキシドが添加剤として有効かどうか検討したところ、なにも添加しない場合に比べ若干ジオールの生成を抑制し、エポキシドの選択性が向上したものの、PVPに比べ明らかに性能は低く、再使用には適さないことがわかった。

4. まとめ

ポリビニルピリジンが MTO 触媒エポキシ化反応において、ピリジンに代わる添加剤としてジオール生成を抑制することを明らかにした。その中でも、有機溶媒に対する膨潤性が高い JandaJel™-polypyridine が、良好な結果を与えることがわかった。しかし、ポリビニルピリジンは反応条件下Nオキシドに酸化され、再利用の点では良い結果を得ることができなかった。今後は、反応条件下に酸化を受けないピラゾールを分子中に有する高分子を合成し、その添加剤としての性能および再利用性について検討する予定である。

「参考文献」

- 1) K.B. Sharpless et al. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3991.
- 2) 山崎、第 38 回酸化反応討論会講演要旨集 P-27、札幌 2005.11.18.
- 3) 山崎、日本化学会第 86 春季年会講演予稿集 3 J1-38、船橋 2006.3.29.
- 4) W.A. Herrmann et al. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4431.

Effect of Polymer-Supported Nitrogen Heterocycles on Methyltrioxorhenium-Catalyzed Epoxidation of Alkenes with Hydrogen Peroxide

Shigekazu YAMAZAKI, Yoshiyuki YOKOYAMA and Yasuyuki YAMAZAKI

Methyltrioxorhenium (MTO)-catalyzed epoxidation of cyclohexene with aqueous hydrogen peroxide have been investigated in the presence of polyvinylpyridine (PVP) as an additive. The hydrolysis of cyclohexene oxide produced by MTO-catalyzed epoxidation was suppressed by the addition of PVP. Among the PVP examined, JandaJel polypyridine that is known to have high swelling characteristics exhibited highest effect.