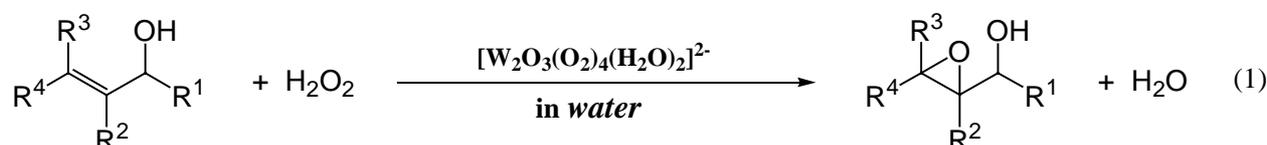


水溶媒中での過酸化水素を酸化剤としたアリルアルコール類の高効率のエポキシ化反応

(CREST・東京大学大学院工学系研究科) 鎌田慶吾・山口和也・引地史郎・水野哲孝

近年、環境汚染やエネルギー問題等から、持続可能な未来社会を築くための化学、すなわちグリーンケミストリーという概念が極めて重要視されている。化学プロセスにおけるグリーンケミストリーとは、廃棄物は生成してから処理するのではなく、生成しないようにする“環境に優しいもの作り”を行うことである。例えば、本研究で扱ったアリルアルコールのエポキシ化反応（接着剤や合成中間体として非常に有用な化合物であるエポキシドを合成する有機合成反応，Eq. (1) 参照）では、現行プロセスで広範に用いられている高価で環境への負荷も大きいヒドロペルオキシドや過酸などの酸化剤，毒性や発癌性，発火の危険性の高い有機溶媒を使用しないことにある。我々は 1) 資源・エネルギーの有効利用，2) 環境・健康への影響，3) 安全性，4) 経済性・効率性という点を最重要課題とし，より実践的なエポキシ化反応プロセスの構築を目的とした。



まず，多量の副生成物を生じる高価な酸化剤の代わりに，副生成物が水のみであり安価な過酸化水素を，有害な有機溶媒の代わりに最も安価で毒性・発火などの心配のない水溶媒を用いることに注目した。このようなグリーンな反応条件下，我々は構造制御されたタングステン酸素錯体 $\text{K}_2[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が，種々のアリルアルコール類のエポキシ化反応に対し，極めて優れた触媒能を示すことを見出した。本反応系は，これまでの報告例のような高い反応温度や有機溶媒・過剰量の過酸化水素の使用を必要とせず，アリルアルコールと等量の過酸化水素のみを用いて，32 °C という温和な温度で反応が高効率に進行することが明らかとなった。また，反応終了後，触媒は有機溶媒に不溶であるため，生成物は抽出により容易に分離可能であった。さらに，本触媒は反応前後で安定であるため，触媒の溶解した水相は活性を低下させることなく再使用が可能であった。以上，本反応系が，水・過酸化水素という環境に優しい溶媒・酸化剤を用い，温和な条件下で極めて高効率に反応を進行する再使用可能なグリーンプロセスであることが明らかとなった。

[参考文献] K. Kamata, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, 345, 1193.

