

脂環式エポキシ (メタ) アクリレートの合成

勅使川原 聡 志
加 納 芳 明

Synthesis of Alicyclic Epoxy (meth) Acrylates

Satoshi TESHIGAHARA
Yoshiaki KANO

Heteropolyacid (HPA) catalyzed addition of (meth) acrylic acid to dicyclopentadiene (DCPD) followed by epoxidation with hydrogen peroxide gave DCPD-epoxy-(meth) acrylate (3, 4-epoxy-8-or 9-(meth) acryloxycyclo [5, 2, 1, 0^{2,6}] decane) in good yields. Catalytic activity of H₃PW₁₂O₄₀ (PW₁₂) as a Brønsted acid for the addition reaction was improved by reducing water content 3 to 10 molecules per one HPA unit. Partial ion-exchange of PW₁₂ with Cu²⁺ led to higher selectivity for the reaction.

In the epoxidation of DCPD-(meth) acrylate under phase-transfer catalytic conditions, initial introduction of quaternary ammonium salt to organic phase and previous treatment of PW₁₂ with hydrogen peroxide were found to promote the catalytic reaction cycle effectively.

The present method was found to be applicable to the synthesis of other alicyclic (meth) acrylates and epoxides.

1. はじめに

近年, 光学材料などの用途を目的に新規な透明性エンプラの開発が進められている。このなかで, モノマー原料として脂環基をもつ不飽和カルボン酸エステルが注目されている。これは, バルキーな脂環基をポリマー構造に導入し, 非晶質を高めて透明性を向上させるとともに, 耐熱性をも改善することを目的としている。

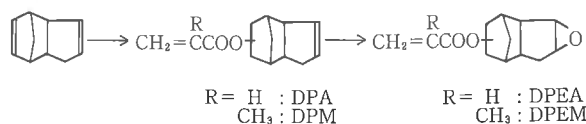
また, 従来よりグリシジルメタクリレート (GMA) に代表される多官能性モノマーが知られている。これは反応性の異なる官能基を有し, ラジカル重合とイオン重合の組合せ使用が可能であることから, 反応性モノマーとして種々の用途に展開されている。

これらのことを背景として, 我々は脂環基としてジシクロペタジエン (DCPD) 骨格を有する二官能の反応性モノマーの合成を試みた。即ち, 新規な化合物である,

DCPD エポキシ (メタ) アクリレート (DPEM, DPEA) の合成法を検討した。

その合成法としては, Scheme 1 に示すエステル化およびエポキシ化からなる合成経路に着目した。

DCPD へのカルボン酸の付加反応によるエステル化反応は知られている。硫酸等の酸触媒による反応では収率は低く, また, 触媒としてヘテロポリ酸 (HPA) を用いる合成法が報告されている。他の酸触媒に比べ高い活性を示すが, DCPD オリゴマーの副生のため選択性は低い²⁾。



Scheme 1 Route of synthesis of DCPD epoxy (meth) acrylate

オレフィンの酸付加反応によるエステル合成は、酸触媒の存在により進行するが、反応を充分コントロールできる触媒種またはその修飾等の検討はほとんどなされていない。

一方、オレフィンのエポキシ化は従来より数多くの研究が行われてきた。比較的安価な酸化剤である過酸化水素によるエポキシ化は、石井らの優れた研究が知られている³⁾。これは HPA 触媒と 4 級アンモニウム塩から構成される相関移動触媒反応であり、高い選択性および生成物の回収の容易さから有用な手法である。しかし、多量の触媒量が必要であることおよび溶媒還流条件下での反応であること等の課題も残されている。

DCPD (メタ) アクリレートは、重合活性なアクロイル基を有し、温和な条件下での反応が必要である。

我々も、液相反応における HPA の高い触媒性能に着目した。その酸触媒機能及び酸化触媒機能の検討を通して、DCPD エポキシ (メタ) アクリレートの高い収率での合成が可能となり、さらに脂環式オレフィン類に適用ができることを見出したので報告する。

2. 実 験

(1) 試 薬

- 1) DCPD: 丸善石油化学製 (純度 $\geq 99\%$)
- 2) アクリル酸 (AA), メタクリル酸 (MAA): 和光純薬製特級品をそのまま使用した。
- 3) $H_3PW_{12}O_{40}$: 和光純薬製特級品を使用した。
- 4) 過酸化水素水: 三菱瓦斯化学製 31% 特級試薬

(2) 触媒調製

- 1) HPA 塩の調製: $H_3PW_{12}O_{40}$ の水溶液に所定量の酢酸塩水溶液を滴下し、 $90^\circ C$ で 2 時間攪拌したのち $120^\circ C$ 蒸発乾固し、さらに $300^\circ C$ で加熱処理した後、放冷することにより得た。
- 2) 加熱前処理: 空气中、HPA 触媒を電気炉中で $100-350^\circ C$, 3 時間加熱処理し、含水量の異なる触媒を調製した。含水量は、TG 分析により求めた。
- 3) 混合配位型 HPA は、文献記載の手法により調製した⁴⁾。

(3) 反 応

(1) 酸付加反応

攪拌装置、冷却還流装置、温度計、滴下ロートを付した 200 ml の四つ口フラスコにメタクリル酸 (MAA 28.6 g:0.33 mol), メチルエチルケトン (24 g), メトキシフェノール (0.03 g), $H_3W_{12}O_{40}$ (1.0 g) を導入し、 $75^\circ C$ で DCPD (44.0 g:0.33 mol) を 1 時間か

けて滴下した。所定時間反応後放冷し、n-ヘキサン中に反応液を投入し、重合物および触媒を析出させた。濾過後、ろ液を 5 重量%炭酸ナトリウム水溶液および純水で洗浄し、減圧濃縮して生成物を回収した。その他、これに準じて諸条件を代えて反応を行った。

(2) エポキシ化反応

攪拌装置、冷却還流装置、温度計を付した 100 ml の三つ口フラスコ中で 31% 過酸化水素水 (6.0 g:54 mmol) $H_3PW_{12}O_{40}$ (0.1 mmol) を溶解させた。クロロホルム (50 ml) に塩化セチルピリジニウム (50 mg), DCPD メタクリレート (DPM 10.0 g:46 mmol) を溶解させた溶液を上記 HPA 触媒を溶解した過酸化水素水に室温で加えたのち、所定の温度、時間で反応させた。反応終了後放冷し、有機相を分液した。また水相をジエチルエーテルで抽出し、これを有機相に加えた。10 重量%チオ硫酸ナトリウム水溶液、5 重量%炭酸ナトリウム水溶液、さらに純水で洗浄したのち、減圧濃縮することにより生成物を回収した。

(4) 分 析

生成物の収率は、GC 分析より内部標準法により求めた。生成物の同定および触媒の分析は、GC-MS (日本電子製 GMS-DX303 型), 1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR (日本電子製 GSX-400), FT-IR (日本電子製 JIR-100 型), XRD 装置 (日本電子製 JDX-11PA 型), TG-DSC 測定装置 (セイコー電子製) により行った。

3. 結果と考察

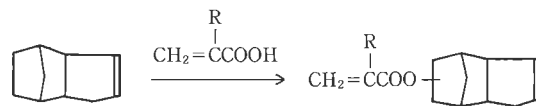
(1) DCPD (メタ) アクリレートの合成

(1) 酸触媒種の検討

種々の酸強度をもつ酸触媒を用い、DCPD への (メタ) アクリル酸の付加反応を検討した。Table. 1 に示すように、反応収率と触媒の酸強度に相関はみられず、 H_2SO_4/SO_3 等の超強酸においても反応は十分に進行しなかった。このなかで、 CF_3SO_3H 触媒では転化率、選択率ともに良好で他の酸触媒と比べ著しく高い収率が得られた。しかしながら CF_3SO_3H は高価であり、工業的観点からは望ましくない。HPA 触媒のなかでタングストリン酸 (PW_{12}), タングストケイ酸 (SiW_{12}) は、超強酸触媒より酸強度が低いにもかかわらず、比較的良い結果を与えた。選択性は低いものの高い転化率を示す。そこで、工業用触媒として可能性をもつ HPA 触媒に着目し検討した。

Scheme 2 に示した①反応系内の水によるアルコールの生成及び②カチオン重合による DCPD オリ

Table 1 Esterification with (Meth) acrylic acid by Acid catalysts with various acid strength (Ho)



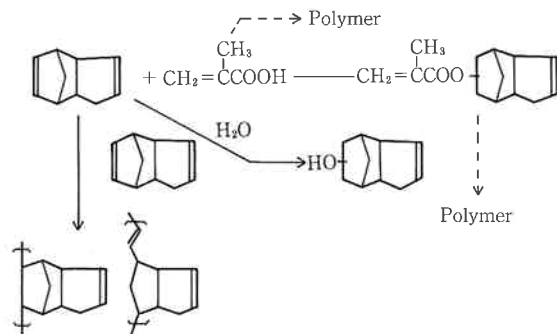
Catalysts	Ho	R	Time /h	Temp. /°C	Conversion ¹⁾ /mol%	Selectivity ²⁾ /mol%
H ₂ SO ₄ -SO ₃ (3-7)	-16.0	CH ₃	7	70	33	40
H ₂ SO ₄ -SO ₃ (5-5)	-15.5	CH ₃	7	70	28	37
H ₂ SO ₄ -SO ₃ (7-3)	-13.4	CH ₃	7	70	35	22
H ₂ SO ₄	-11.9	H	7	70	42	58
		CH ₃	7	75	25	70
FSO ₃ H	-15.1	CH ₃	7	75	31	62
CF ₃ SO ₃ H	-13.4	H	2	70	99	87
		CH ₃	3	75	98	84
Nafion-H	-11.9	H	10	70	84	71
		CH ₃	10	75	78	49
BF ₃ ·Et ₂ O	-11.9	H	3	70	92	68
		CH ₃	5	75	90	52
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	- 8.3	H	3	70	89	88
		CH ₃ ³⁾	5	75	93	47
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	- 8.3	H	3	70	87	90
		CH ₃ ³⁾	5	75	91	49
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀		H	3	70	80	82

DCPD (330 mmol), (Meth) acrylacid (330 mmol), Methoxyphenol (30 mg), Catalyst (20 mmol), HPA (0.2 mmol)

1) Conversion of DCPD

2) Selectivity of DCPD to DCPD (meth) acrylate

3) Methyl ethyl ketone (20 ml) was used as solvent



Scheme 2 Main and side reactions

ゴマーの生成が副反応として起る。そこで、HPA 触媒の含水量の低減化及び修飾による副反応の抑制を目的とした検討を行った。

(2) HPA 触媒の含水量の影響

HPA (H₃PW₁₂O₄₀·nH₂O) は結晶水及び吸着水として多量の水を含有する。加熱処理温度を変え、含水量の異なる HPA 触媒を調製した。Fig. 1 及び Fig. 2 にアクリル酸またはメタクリル酸による DCPD のエステル化反応結果を示した。アクリル酸によるエステ

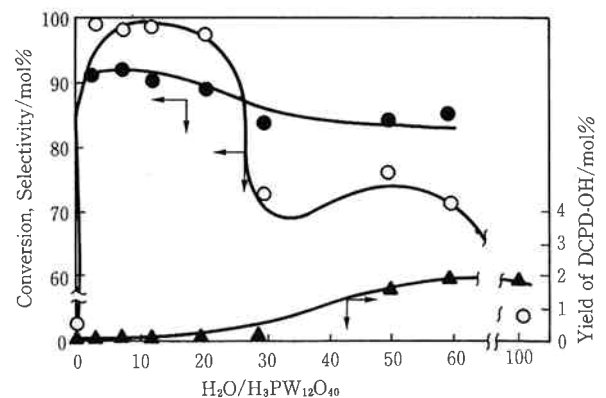


Fig. 1 Dependence of esterification with Acrylic acid on the molar ratio of H₂O/H₃PW₁₂O₄₀ Reacted at 70°C for 2 h

Conversion of DCPD (—○—), Selectivity (—●—), Yield of DCPD-OH (—△—)

ル化反応では含水量の減少により活性及び選択性は向上し、3 < n < 10 あたりで最高を示した。さらに、この含水領域では水和物は全く検出されなかった。ただし、含水量 n < 3 では、活性が著しく低下した。

メタクリル酸によるエステル化反応では、HPA 触媒がメタクリル酸に不溶であるため、メチルエチルケ

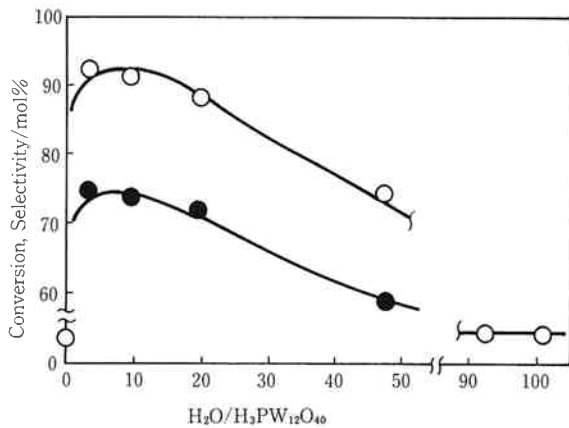


Fig. 2 Dependence of esterification with Methacrylic acid on the molar ratio of $H_2O/H_3PW_{12}O_{40}$
 Reacted at $70^\circ C$ for 5 h
 Conversion of DCPD (—○—), Selectivity (—●—)

トン溶媒として用いた。アクリル酸を用いた反応と同様の効果がみられるものの、高い収率を得るまでには至らなかった。

(3) 対金属カチオン添加効果

メタクリル酸による DCPD のエステル化反応において HPA 触媒の H^+ の一部を金属に置換し、対金属カチオンの効果について検討した。

組成式 $M_{1/m}H_2PW_{12}O_{40}$ (m は M 原子の価数) で表される触媒を調製し、さらに $300^\circ C$ で加熱処理したものを使用した。この性能比較を Fig. 3 に示した。酢酸塩を用いて調製した部分置換された HPA 塩触媒のうち、アルカリ金属及び遷移金属により部分置換された触媒は効果を示し、DPM への選択性は向上した。

HPA の H^+ が金属に置換されることにより酸触媒の活性は低下する傾向にある。このなかで Cu 塩については、触媒活性は維持し、DCPD の重合反応が抑制され、選択性が向上することがわかった。塩基性炭酸銅または硝酸銅を用いて調製された HPA 塩は、酢酸銅で処理された触媒ほどの性能は示さなかった。

(4) 混合配位 HPA 触媒による反応

混合配位 HPA 触媒による検討を行い、その結果を Fig. 4 に示した。ポリ原子が W である PW_{12} 、 SiW_{12} は同等に高活性を示した。それに対し、Fig. 4 に示すように PW_{12} のポリ原子の一部が Mo、V に置換されることにより活性は低下した。特に、Mo に比べ V の置換による活性の低下は著しい。このことは、HPA の酸触媒性能はポリ原子の金属種に依存し、ま

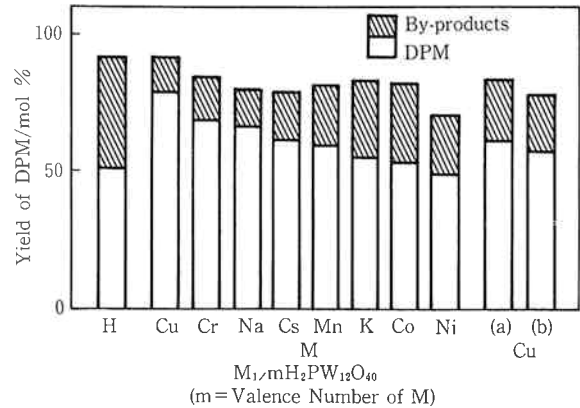


Fig. 3 Esterification of DCPD with Methacrylic acid catalyzed by several HPA salts.
 DCPD (330 mmol), Methacrylic acid (330 mmol), Methyl ethyl ketone (20 ml), HPA salts (0.25 mmol)
 Reactions were carried out at $75^\circ C$ for 5 h
 HPA salts were prepared from PW_{12} and metal acetates, (a) Copper Carbonate, (b) Copper Nitrate

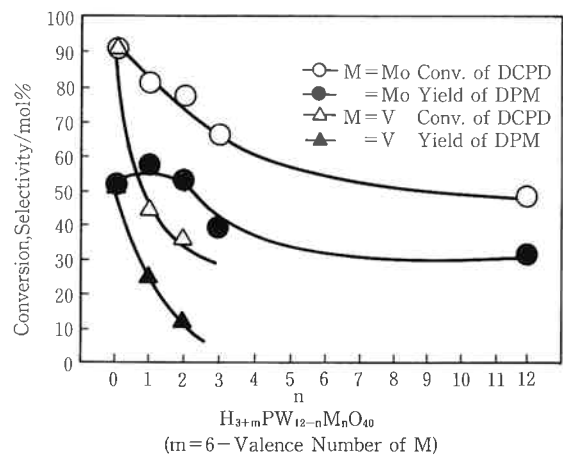


Fig. 4 Esterification of DCPD with Methacrylic acid by $H_3PW_{12-n}MO_nO_{40}$, $H_{3+n}PW_{12-n}V_nO_{40}$ catalysts
 DCPD (330 mmol), MAA (330 mmol), MEK (25 ml) HPA (0.25 mmol)
 Reacted at $70^\circ C$ for 5 h
 M=Mo: Conversion of DCPD (—○—), Selectivity of DPM (—●—), M=V: Conversion of DCPD (—△—), Selectivity of DPM (—▲—)

たポリ原子間の相互作用が酸触媒性能に大きく関与することを示す。

上述の Cu 塩による反応において、酢酸銅を用いて調製した HPA 塩の選択性の向上は、対カチオンとしての効果のみならず、ポリ原子との置換による Cu の混合配位による効果の可能性を示唆する。

(5) HPA 触媒の酸触媒反応機構

酸付加反応における触媒反応機構を明確にするために、基質であるアクリル酸中で PW_{12} の IR スペクトルを測定した。 PW_{12} は、 890 cm^{-1} および 804 cm^{-1} に W-O-W に帰属される吸収を示すが、Fig. 5 に示すようにアクリル酸の存在によって、これらの吸収は高波数側へシフトする。このことは、W-O-W とアクリル酸の強い相互作用を示しており、ヘテロポリアニオンへのアクリル酸の配位を意味する。さらに、アクリル酸の配位が、触媒とオレフィンとの親和性を向上させ、良好に反応が進行すると考えられる。同様の挙動は、カルボニル基を有するメチルエチルケトンでも観察された。

含水量の異なる PW_{12} に湿潤させたメチルエチルケトンの C=O の吸収のシフトを Fig. 6 に示した。含水量の減少にともない C=O の吸収は低波数側へシ

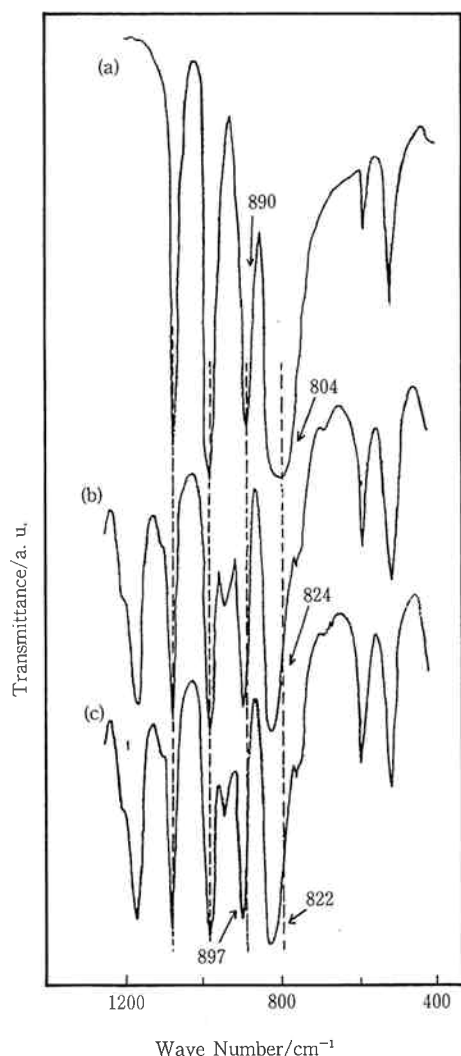


Fig. 5 IR spectra of $H_3PW_{12}O_{40}$ (a) in KBr, (b) in Methylethylketone, (c) in Acrylic acid

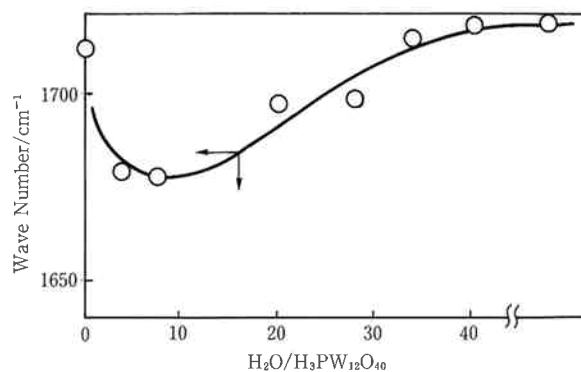


Fig. 6 Influence of the molar ratio of $H_2O/H_3PW_{12}O_{40}$ on shift of $\nu(C=O)$ of Methylethylketone

フトする。このことは、含水量の減少により W-O-W と C=O との相互作用が増大していることを示す。また、多量の水が存在したり、無水状態ではこのようなシフトは観察されない。

この挙動は反応結果とよく一致する。HPA の酸性の発現は、ヘテロポリアニオンにより解離された結晶水による⁵⁾とされている。HPA の含水量の減少にともなう HPA とカルボン酸の相互作用を Fig. 7 に模式的に示した。含水量の減少に伴い、水1分子当りに及ぼすポリアニオンによる解離効果が大きくなり、Fig. 7(III) の状態での反応が最も高活性を示すものと考えられる。

(2) DCPD (メタ) アクリレートのエポキシ化反応

酸化剤として過酸化水素水を用い、タングストリン酸 (PW_{12}) と 4 級アンモニウム塩 (QAS) を触媒系とする相間移動触媒反応³⁾を適用した。この相間移動触媒反応の機構は、Fig. 8 (I) のスキームにより説明されている³⁾。

ヘテロポリ酸 4 級アンモニウム塩は、高い疎水性を示し、

1) ペルオキシ活性種の生成および

2) 有機相に取り込まれた触媒の水相側への再移動が反応律速となっていると考えられる。そこで、触媒量の低減および反応温度を下げることを目的として、反応方法の改良による検討を行った。

(1) 反応方法の検討

種々の反応方法による結果を Fig. 9 に示した。

ヘテロポリ酸 4 級アンモニウム塩を触媒として使用するかまたは PW_{12} と QAS を同時に反応系内に導入すると、反応は十分に進行しない (Fig. 9(a), (b))。これに対して、予め QAS を有機相に溶解させ、 PW_{12} を過酸化水素水に溶解させた後、両者を混合して反応を行うと、



Table 2 Epoxidation of DPM with H₂O₂ by several HPA Catalysts

Catalyst	Time/h	Conversion /mol%	Selectivity /mol%
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	3	99	97.2
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	24	trace	
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	24	10.4	98.6
H ₃ PW ₁₁ MoO ₄₀	3	86.3	98.1
H ₃ PW ₁₀ Mo ₂ O ₄₀	3	78.4	98.2
H ₃ PW ₆ Mo ₆ O ₄₀	3	32.3	97.3
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ (=10/2)	3	75.6	98.1
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ (=6/6)	3	34.5	96.3

DPM (23 mmol), 31% H₂O₂ (26 mmol), CHCl₃ (20 ml), HPA (0.05 mmol), Cetylpyridinium Chloride (0.15 mmol)

Reactions were carried out in the same manner shown in Fig. 9(c)

Table 3 Effect of Onium salts on Epoxidation

Onium Salts	Time /h	Conversion /mol%	Selectivity /mol%
(CH ₃) ₄ N ⁺ Cl ⁻	7	12.3	98.0
(n-C ₃ H ₇) ₄ N ⁺ Cl ⁻	7	80.3	96.2
(n-C ₄ H ₉)N ⁺ Cl ⁻	5	92.1	98.2
(n-C ₈ H ₁₇) ₃ CH ₃ N ⁺ Cl ⁻	3	99.0	98.1
 N ⁺ (CH ₂) ₁₅ CH ₃ Cl ⁻	3	99.0	97.6
 N ⁺ (CH ₂) ₁₅ CH ₃ Br ⁻	3	99.0	98.5
(n-C ₄ H ₉) ₄ P ⁺ Cl ⁻	5	94.3	98.6

DPM (23 mmol), 31% H₂O₂ (26 mmol), CHCl₃ (20 ml), HPA (0.05 mmol), Cetylpyridinium Chloride (0.15 mmol), React. temp.: 40°C

Reactions were carried out in the same manner shown in Fig. 9(c)

PW₁₂ が最も優れた反応活性を示す。そこで PW₁₂ のポリ原子を Mo に置換した混合配位型 HPA 触媒を調製し、その効果を検討した。Mo 置換量が増加するに従い、活性は低下した。同じ Mo/W 比での H₃PMo₁₂O₄₀/H₃PW₁₂O₄₀ と混合配位型 HPA 触媒の反応性を比較すると類似した挙動を示すことがわかった。

以上のことから、中心金属はエポキシ化反応性に大きく関与するのに対し、ポリ原子間にはエポキシ化活性に

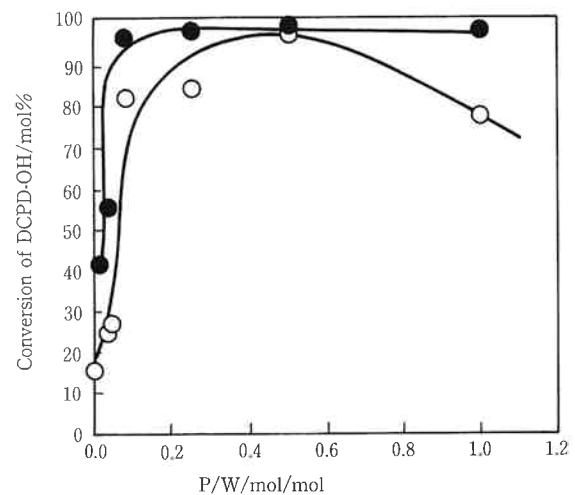


Fig. 10 Effect of the molar ratio of P/W on catalytic activity

DCPD-OH (23 mmol), 31% H₂O₂ aq (26 mmol), H₂WO₄ (0.1 mmol), 85% H₂PO₄, Cetylpyridinium Chloride (0.1 mmol), CHCl₃ (20 ml)

Reacted at r. t. (—○—), 40°C (—●—) for 1 h

関与する相互作用がないことを示す。

(3) 4級オニウム塩の効果

アルキル鎖の異なる4級オニウム塩による反応の比較結果を Table 3 に示した。アルキル鎖の炭素数が4 (例えば、テトラn-ブチルアンモニウムクロライド) については、反応性に殆ど差はみられない。4級オニウム塩のアルキル鎖長は、触媒自体の活性には影響を与えず、ヘテロポリ酸塩の有機相への溶解性に影響し、反応効率に差が表れるものと理解できる。

(4) H₂WO₄-H₃PO₄ 系触媒による反応

PW₁₂ 触媒での反応活性におけるケギン構造の役割を明確にするため、H₂WO₄/H₃PO₄ を触媒とする反応を行った。反応は過酸化水素水に H₂WO₄ を 40°C で溶解し、これに H₃PO₄ を加え、基質/セチルピリジニウムクロリド/CHCl₃ からなる有機相との反応により行った。基質として、重合性のアクリル基を有さない DCPD-OH を用いることで、明確な反応比較をおこなった。

触媒として使用した H₂WO₄ と H₃PO₄ の仕込み割合の反応に及ぼす影響を Fig. 10 に示した。P/W の値の広い範囲で高活性を示す。室温で1時間の反応を比較すると P/W=1/2 付近において最も高い反応活性を示す。

Table 4 に触媒として H₂WO₄/H₃PO₄ 触媒系の代りに他の金属酸素酸/ヘテロ原子化合物触媒系による検討

Table 4 Epoxidation of DPM with H_2O_2 by several Oxometal/heteroatom compound/Cetylpyridinium chloride catalyst systems

Oxometals	Heteroatom compound	Conversion /mol%	Selectivity /mol%
H_2WO_4	H_3PO_4	99.0	96.2
	Ph-P(O)(OH) ₂	83.4	96.8
	H_3BO_3	15.8	95.8
H_2MoO_4	H_3PO_4	28.4	97.4
H_2VO_3	H_3PO_4	trace	

DPM (23 mmol), 31% H_2O_2 (26 mmol), Oxometals (0.05 mmol), Heteroatom compound (0.025 mmol), Cetylpyridinium Chloride (0.05 mmol), $CHCl_3$ (25 ml) Reacted at 40°C for 1 h

結果を示した。 H_2MoO_4 , H_2VO_3 では, H_2WO_4 ほどの反応性は示さなかった。また, H_3PO_4 の代わりに H_3BO_3 を用いても反応活性は示さない。

HPA は, 金属酸素酸とヘテロ原子化合物の縮合体である。酸性条件下, 反応系内で Na_2WO_4 と NaH_2PO_4 から縮合体を形成させ, 相間移動触媒反応を行う手法が報告されている⁶⁾。 H_2WO_4/H_3PO_4 を触媒とする反応に

おいても, P-W 系の縮合体を形成し, 反応活性を示すものと考えられる。IR 分析より, ケギン構造を有する HPA は生成していない。また, 仕込み P/W 比の広い範囲で高活性を示すことは, PW_{12} 触媒の活性はケギン構造に起因する効果ではないことを示す。

(5) 触媒反応の構造の推定

$H_3PO_4-H_2WO_4$ /4級アンモニウム塩系触媒での反応はペルオキシタングステン酸とリン酸からなる縮合体を活性種とする反応と考えられる。つまり, この活性種が前述の相間移動触媒反応機構に従い, 反応が進行すると推定される。

また, HPA は弱酸性水溶液中で加水分解をうけるが, 塩の形成により安定性は増すことは知られている⁷⁾。さらに

- 1) ヘテロポリ酸4級アンモニウム塩では, 殆ど反応しないこと,
- 2) 過酸化水素中での加熱処理により触媒が活性化されること,
- 3) $H_3PO_4-H_2WO_4$ 系触媒は高活性を示すことから考察すると, HPA 触媒による反応では分解種が生成し, その分解種により高活性な反応を示すものと考えられ

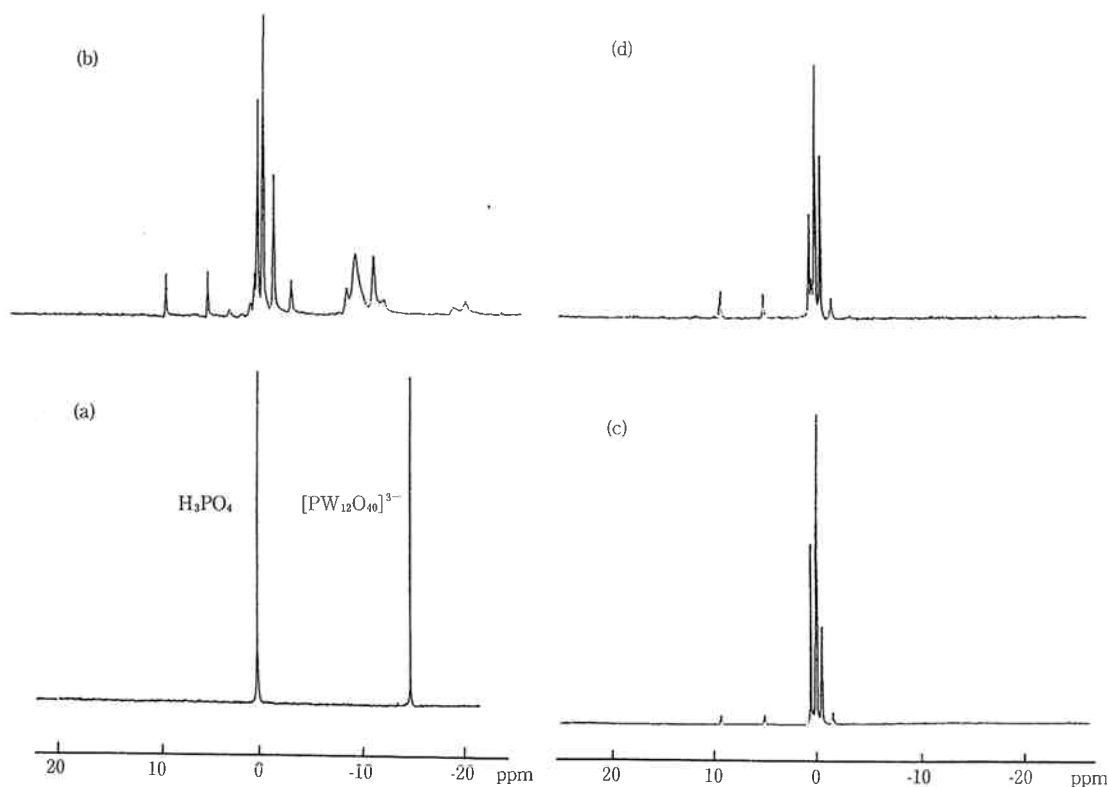


Fig. 11 ^{31}P -NMR, spectra of PW_{12} and H_3PO_4 in aqueous solvent

(a) H_3PO_4 and $H_2PW_{12}O_{40}$,

(b) $H_3PW_{12}O_{40}$ treated with H_2O_2 at 60°C

(c) A mixture of H_2WO_4 treated with H_2O_2 at 60°C and H_3PO_4 (P/W=1/4)

(d) A mixture of H_2WO_4 treated with H_2O_2 at 60°C and H_3PO_4 (P/W=1/2)

る。即ち、触媒の部分的な分解によりポリ原子の末端基が増加し、活性サイトの形成、または新たな縮合錯体の形成により高い触媒活性を示すと予想される。

反応における水相中での HPA 触媒の挙動を ³¹P-NMR 分析により観察した (Fig. 11)。

PW₁₂ は、水溶液中における 60°C での加熱処理後もケギン構造を維持し、単一のピークを示す。これに対し、過酸化水素中での 60°C の加熱処理により、PW₁₂ に帰属されるピークは消失し、複数のピークが検出された。

また、これは過酸化水素水溶液中における H₂WO₄/H₃PO₄ 触媒系のスペクトルと類似していることがわかった。このことは、PW₁₂ の分解種と H₂WO₄/H₃PO₄ 縮合体は類似した活性種を形成していることを示唆している。

PW_n の触媒活性は、Wへの PW_{n-1} の無機リガンド効果⁸⁾ とみなすことができる。中心金属Pの電子供与効果により優れたエポキシ化能を示すと考えられる。その効果が発現する P/W 比の範囲が存在することからも裏付けられる。

Table 5 Esterification of Several Alicyclicolefins with (Meth) acrylic acid by HPA Catalysts

Olefin	(Meth) acrylate	R ¹⁾	Yield/mol %
		H	89
		CH ₃	84
		H	92
		CH ₃	83
		H	81
		CH ₃	72
		H	71
		CH ₃	65
		H	83
		CH ₃	83
		H	76
		CH ₃	76

Olefins (200 mmol), (Meth) acrylic acid (200 mmol) HPA catalyst (0.075 mmol, R=H: H₃PW₁₂O₄₀·nH₂O, R=CH₃: Cu_{1/2}H₂PW₁₃O₄₀·nH₂O, 1 < n < 10)
 R=H: Reacted at 70°C for 2h, R=CH₃: Reacted at 75°C for 5h

1) R=CH₃: methylethylketone (18 ml) was used as solvent

Table 6 Epoxidation of Several Alicyclicolefins by H₃PW₁₂O₄₀ / Cetylpyridinium Chloride catalyst systems

Olefin	Epoxide	Yield/mol %
		97
		94
		93
		98
		97
		96
		96
		91 ²⁾

Olefin (23 mmol), 31% H₃O₂aq (26 mmol), HPA (0.05 mmol), Cetylpyridinium Chloride (0.15 mmol), CHCl₃ (20 ml)

Reacted at 40°C for 3h, used HPA treated with H₃O₂ at 60°C

1) Determined by ¹H-NMR

2) Mw=10×10⁴

[3] 種々の脂環式オレフィン類のエステル化、エポキシ化反応

前述のエステル化及びエポキシ化反応法を他の脂環式オレフィン類に適用した。原料オレフィンとしては、未利用留分から誘導されるオレフィン類を主に選択した。

エステル化反応結果を Table 5 に、エポキシ化反応結果を Table 6 に示した。

エステル化反応において、単環式に比べ多環式オレフィンの反応性は高く、DCPD と同様に容易に種々の脂環式(メタ)アクリレート類が得られた。

エポキシ化反応においては、単環式、多環式を問わず高収率でエポキシ化物が得られることがわかった。

4. ま と め

HPA 触媒は、酸塩基触媒機能および酸化還元機能に優れた特性をもち、実用触媒として広い分野へ適用されている。

今回、HPA 触媒の酸触媒機能および酸化触媒機能を活かして、DCPD への(メタ)アクリル酸の付加によるエステル化およびそのエポキシ化により DCPD エポ

キシ（メタ）アクリレートの合成法を検討し、高収率で目的物を得ることができた。

- 1) エステル化反応において PW_{12} ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$) の含水量を低減 ($3 < n < 10$) し、メタクリレート合成の場合はさらに H^+ の一部を Cu^{2+} に置換することで酸触媒機能が改善できることを見出した。
- 2) エポキシ化反応においては PW_{12} を過酸化水素中で加熱処理することで生成する分解種が活性種となり相間移動触媒反応を促進できることが解った。
- 3) 本手法を脂環式オレフィン類に適用が可能であることを見出し、各種脂環式（メタ）アクリレート、エポキシ化合物を合成することができた。

文 献

- 1) Herman Alexander Bruson et al; *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 4178 (1966)
- 2) 特開昭56-406445, 特開昭56-59735
- 3) Yasutaka Ishii et al; *J. Org. Chem.*, **53**, 5349 (1988)
- 4) Gerge. A. Tsigdions; *Topp. Curr. Chem.*, **76**, 1-64 (1978)
- 5) V. F. Chuaev, E. V. Vapchikova, L. P. Levedeva; *V. I. Spitsyn Doki. Akad. Nauk. USSR*, **210**, 370 (1973); **216**, 826 (1974)
- 6) Laszlo J. Csanyi, Karoly Jaky; *J. Cartal.*, **127**, 42 (1991); Venturello, C. et al; *J. Org. Chem.*, **51**, 1599 (1986)
- 7) P. Souhay, J. Faucherre; *Bull. Soc. Chim. Pr.*, **18**, 355 (1988); J. D. H. Strickland; *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 862 (1952); D. L. Kepert, J. H. Kyle; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978 (1781)
- 8) Craig. L. Hill, Robert. B. Brown; *J. Am. Chem. Soc.*, **108**(3), 537 (1986)



著 者

氏名 勅使川原 聡志
Satoshi TESHIGAHARA
入社 昭和63年4月1日
所属 研究本部
石油化学研究所
第三研究室



著 者

氏名 加納 芳明
Yoshiaki KANO
入社 昭和49年4月1日
所属 研究本部
石油化学研究所
第三研究室
室長