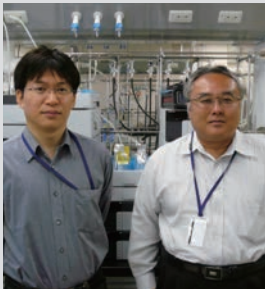


# テルペンを安全かつ高効率にエポキシ化

## 環境負荷の少ない過酸化水素を用いた酸化技術



### 今 喜裕

こん よしひろ (左)  
y-kon@aist.go.jp

環境化学技術研究部門  
精密有機反応制御第3グループ  
研究員  
(つくばセンター)

### 佐藤 一彦

さとう かずひこ (右)  
k.sato@aist.go.jp

環境化学技術研究部門  
主幹研究員  
(つくばセンター)

過酸化水素を用いるクリーンな酸化技術に有用な新規触媒開発を行っています。触媒の高効率化、低コスト化を含めた実用的酸化プロセスの開発を目指しています。

### 関連情報：

#### ● 共同研究者

内匠 清、笹川 巨樹、恵崎 陽一郎 (荒川化学工業 (株))、小野 豊、蜂谷 宝人 (前産総研特別研究員)

#### ● 参考文献

H. Hachiya *et al.*: *Synthesis*, 44, 1672-1678 (2012).

#### ● 用語説明

\*テルペン、テルペンオキシド：植物や昆虫、菌類などによって作り出される化合物。この記事では松やにを蒸留して得られる主に炭素数 10 個からなる低沸点成分の総称として使用している。

\*\*エポキシ化：炭素-炭素二重結合から、炭素 2 個と酸素 1 個からなる三角形の構造へと変換する酸化反応の一つ。

#### ● プレス発表

2012年5月29日「テルペンを安全かつ高効率にエポキシ化する技術を開発」

●この研究開発は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の支援を受けて行っています。

### テルペンオキシド製造技術の課題

最近、化学産業では、松やになど石油以外の原料から機能性化学品を製造する技術が期待されています。松やにを蒸留して得られるテルペン\*は複雑な環状の構造を持っており、これらをエポキシ化\*\*したテルペンオキシド\*は将来の高性能電子材料の原料として期待されています (図1)。これまで、テルペンオキシドの実用的な製造技術としては過酢酸法が主流でしたが、過酢酸法は爆発性が高く、反応後に酢酸が排出され、かつ環境に負荷のかかる有機溶媒を大量に使用するという問題があり、過酢酸以外の酸化剤を用いる安全で低環境負荷の製造技術が求められていました。

### 三元系触媒と添加剤の開発

今回私たちは、クリーンな酸化剤である過酸化水素を利用した酸化技術によって、テルペンから高効率にテルペンオキシドを製造する新しい製造法を開発しました。

テルペンの主成分である  $\alpha$ -ピネンを過酸化水素酸化技術によりエポキシ化する方法はこれまで多数報告されています。しかし反応効率を高めるために、高価なレニウムを触媒に使ったり、有機溶媒を大量に使用したりするなど、コスト面や環境負荷の観点から問題がありました。 $\alpha$ -ピネンの実用的なエポキシ化法を実現するためには触媒に安価なタングステンを使い、有機溶媒を使用せず高効率に  $\alpha$ -ピネンオキシドを製造できる新

たな製造法を開発しなければなりません。ところが、一般に有機溶媒がない状態で  $\alpha$ -ピネンを過酸化水素によって酸化すると、共存する酸性の水によって、生成した  $\alpha$ -ピネンオキシドが加水分解してしまいます。

そこで私たちは、 $\alpha$ -ピネンオキシドを加水分解から保護する添加剤を開発し、新たに開発した三元系触媒と組み合わせることで  $\alpha$ -ピネンオキシドの高効率製造技術を確立しました。三元系触媒については、さまざまな組み合わせを検討し、タングステン酸ナトリウム・メチルトリオクチルアンモニウム硫酸水素塩・フェニルホスホン酸の組み合わせからなる触媒が最適とわかりました。また、添加剤としては硫酸ナトリウムが最適でした。この技術によって室温で速やかにエポキシ化反応が進行し、 $\alpha$ -ピネンオキシドが収率 89%、選択率 99% 以上と極めて高効率に得られました。図2に今回開発した  $\alpha$ -ピネンのエポキシ化技術の概略を示します。

### 今後の予定

これまでに私たちは、過酸化水素酸化技術において高活性な触媒を原料に応じて開発し、企業との共同研究を通して超長寿命レジストや、半導体封止材など機能性化学品製造へとつなげてきました。今回開発したテルペンの高効率なエポキシ化技術も香料や機能性化学品の実用化へ向け、開発を加速する予定です。

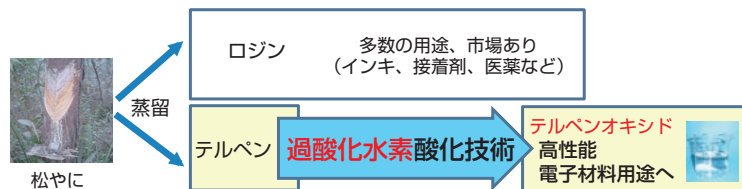


図 1 松やにから電子材料へ



図 2 今回開発した過酸化水素を用いる  $\alpha$ -ピネンのエポキシ化反応