<総 説>

(受理:平成26年6月11日)

過酸化水素を用いるハロゲンフリーエポキシ化
Hydrogen Peroxide Epoxidation under Halide-free Conditions今 喜裕*・佐藤 一彦*
Yoshihiro KON and Kazuhiko SATO

1. はじめに

エポキシ樹脂は、二液性接着剤や、加熱して硬化させる一液型接着剤として幅広く利用されている。近年では、優れた接着性に加え、バランスのとれた接着性も示すエポキシ樹脂接着剤が次々と開発されており、従来用途(包装, ラベル, 建材)に加えて、先端材料製造(ディスクやセンサーなど)にも適用範囲を広げている。特に、封止材など光学用途に使用されるエポキシ樹脂は、高い絶縁性能、耐光性、および耐湿性など様々な機能が要求される¹⁾。さらに近年では、環境に配慮した持続的社會への関心が高まり、欧米を中心にハロゲンフリーなエポキシ樹脂を求める動きがでてきた²⁾。このような事情から本稿ではエポキシ樹脂製造に利用できる有用な方法として、ハロゲンを含む化合物を一切使用しない反応条件でありながら、炭素-炭素二重結合(オレフィン)からエポキシ化合物を高効率に合成可能な過酸化水素酸化反応について紹介する³⁾。また、実用的な過酸化水素によるエポキシ化合物製造技術により塩素フリーな封止材原料を製造した例も示す。

2. ハロゲンフリーについて

ハロゲンは周期表で17族に属する元素のことであり、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、アスタチンを指す。ハロゲンを含むプラスチック製品を焼却することでダイオキシンや塩素ガスが発生するとの懸念から、欧州やアメリカでは電子機器関連の学協会を中心にハロゲンフリーを規定している^{2,4)}。日本でも、電子情報技術産業協会(JEITA)がハロゲンフリーの規格を提案しており、その中で、ハロゲンフリーとしてみなせる塩素や臭素の製品中に混入して良

い下限値については、塩素含有率900 ppm以下、臭素含有率900 ppm以下、としている⁵⁾。実際に光学材料用途のエポキシ化合物の場合、芳香族グリシジルエーテル系で塩素含有率数十 ppm、脂肪族グリシジルエーテル系で塩素含有率数百 ppm程度までハロゲン量が低減された製品が増えてきている⁴⁾。

3. 過酸化水素を用いるエポキシ化合物の製造方法

3.1 従来法と過酸化水素酸化法

従来、酸化反応によるエポキシ化合物の合成に使用される有機過酸は、反応後に酢酸などのカルボン酸を廃棄物として副生し、その処理には大量の有機溶剤、エネルギーを使用する。また、現在工業的に最も頻繁に用いられているエピクロルヒドリン法(スキーム1)は、酸化反応ではないが、エポキシ基を主骨格に導入できる極めて有用な方法

今 喜 裕

略歴: 2005年東北大学大学院理学研究科化学専攻博士課程後期修了。同年、産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門 研究員。2013年、同所 触媒化学融合研究センター 主任研究員、現在に至る。
専門分野: 有機合成、環境共生化学

佐 藤 一 彦

略歴: 1990年東北大学大学院理学研究科博士課程修了。同年名古屋大学理学部助手、2000年工業技術院物質工学工業技術研究所主任研究官(招聘研究官)、2013年より産業技術総合研究所触媒化学融合研究センター長、現在に至る。
専門分野: 化学全般、特に有機合成

* (独) 産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター
茨城県つくば市東1-1-1 つくば中央第五 〒305-8565
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
Central 5 Higashi 1-1-1, Tsukuba 305-8565, Japan

従来法:エピクロルヒドリン法

過酸化水素法

特長:塩素を含有する副生物が出ない

スキーム 1 従来法と過酸化水素酸化法

過酸化水素

年産 約20万トン

主な用途:

紙・パルプの漂白
排水処理、半導体洗浄
殺菌、消毒

ヒドラジンの製造

カテコール/ヒドロキノン併産

オキシムの製造

プロピレンオキシドの製造

図 1 過酸化水素と現在工業化されている例

である一方、塩素含有副生物が製品に混入するという課題も持つ。

過酸化水素は酸化反応後に副生する廃棄物が水のみであ

り、環境低負荷な酸化剤として知られている。過酸化水素を酸化剤に用いる塩素フリーエポキシ化技術が確立できれば、従来法を革新しインパクトが大きい(スキーム 1)。過酸化水素は国内出荷量 20 万トン/年前後で製造されており、主な用途は紙・パルプの漂白、排水処理、半導体洗浄、殺菌、消毒である⁶⁾(図 1)。化学品製造に用いられている例としては、三菱ガス化学(株)のヒドラジン製造、宇部興産(株)のカテコール/ヒドロキノン併産法、住友化学(株)のオキシム製造、BASF またはダウ・ケミカルのプロピレンオキシド製造などが知られている。しかし、精密化学品に分類される複雑な構造を持つオレフィン为原料にして、酸化反応によりエポキシ化する触媒の過酸化水素酸化法は、現象として学術的に活発に研究されている一方、実用的製造法として使用された例はほとんどない。高選択的かつ高効率な反応であり且つ、コストやスケールアップを考慮した実用プロセスの開発は極めて難易度が高い。以下、過酸化水素酸化技術の歴史とメカニズムの紹介、さらに現在試みられている実用プロセスに向けた触媒開発の動向を紹介する。

3.2 触媒開発の歴史

過酸化水素によるエポキシ化反応を促進する触媒技術の、現象としての発見は 50 年以上前に遡る。比較的安価なタングステン触媒を用いる方法としては、1959 年に Payne と Williams が α 、 β -不飽和カルボン酸のエポキシ化反応を⁷⁾、1983 年には Venturello らがタングステン酸塩、ホスホン酸、および 4 級アンモニウム塩からなる三元系触媒を⁸⁾、1988 年には石井らが種々の基質について高効率エポキシ化反応をそれぞれ報告している⁹⁾。なお、触媒に用い

る金属を限定しなければ、種々の高効率な反応が知られており、例えば、モリブデンやレニウムによるエポキシ化反応、不斉エポキシ化反応、ゼオライトを用いるエポキシ化反応が報告されている^{1,10)}。

3.3 塩素フリーな過酸化水素エポキシ化

1996年、佐藤、野依らは反応性の低い末端オレフィンのエポキシ化反応に、タングステン酸ナトリウム (Na_2WO_4) の他、メチル (トリオクチル) アンモニウム硫酸水素塩 ($[\text{CH}_3(n-\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{HSO}_4$: 以下, QHSO_4) とアミノメチルホスホン酸 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$: 以下, AMPA) を組み合わせることで、あらかじめ複雑な触媒を作成することなく、高効率かつ高選択的に末端エポキシ化が進行する触媒系を発見した¹¹⁾ (図2)。本手法は「ハロゲンフリー」、
「有機溶媒不使用」といった今日の環境低負荷な合成法に必ず使用されるキーワードを、実際の合成法開発と組み合わせ提唱した最初の報告とも言われている。反応のメカ

ニズムを図2に示す^{3b)}。

タングステン酸ナトリウムと過酸化水素が作用し、 $\text{W}-\text{O}-\text{O}$ からなる三角形型の過酸化物を生じ (活性種 A)、アンモニウム硫酸水素塩が活性種 A と対を成すことにより有機相に移動し (活性種 B)、エポキシ化反応が進行する。反応後、酸素を失ったタングステン錯体 (錯体 C) は、水層に戻ったのち (錯体 D) 再度活性化されて活性種 A を形成する。上記触媒サイクルを繰り返してエポキシ化合物が製造される。なお、活性種の構造は、ここではタングステンの単核錯体の形に省略して記載しているが、実際はより複雑である。タングステンが2個、4個、あるいはより多くのタングステンが酸素、水素、リンと組み合わせたクラスター状の化合物が活性種として提案されている¹²⁾。また、エポキシ化が進行する段階 (図2で [] 内に示した部分) に関しては、プロトンの添加による促進や pH の調整、AMPA などホスホン酸のタングステン活性種への配位など種々な要素が絡み合っており、現在も反応機構の解

図2 過酸化水素によるハロゲンフリーエポキシ化技術

明が継続されている^{7,13)}。

3.4 実用化プロセスに向けた展開

過酸化水素を用いて、エポキシ骨格を含む精密化学品を製造する試みが近年活発に行われている。ここでは、過酸化水素法により、テルペンにエポキシを導入した例と、封止材の材料として有用なグリシジルエーテルを合成した例の、二例を示す。

テルペンは松やにを蒸留した際に得られるテレピン油としても知られ、主に炭素数 5, 10, 15 の直鎖状や環状の有機化合物が知られている。テルペンをエポキシ化して生成するテルペンオキッドは高機能な精密化学品としての利用が期待されている¹⁴⁾。従来、テルペンオキッドの工業的な製造法として、過酢酸を酸化剤に用いる方法が知られているが¹⁵⁾、過酢酸法は過酢酸の爆発性が高いうえ、反応後に大量の酢酸を処理し、有機溶剤を大量使用する必要があるなど、環境負荷の高い製造法である。環境低負荷であると共に、より安全、安定、高効率に製造する方法が切望されている。

有機溶媒不在下、既知のタングステン触媒系を用いてテルペンの過酸化水素酸化を行った例が知られているが、同時に共存する酸性の水によって生成したテルペンオキッドが加水分解し、狙いとするエポキシ化合物は全く得られない¹⁶⁾。著者らは、経済産業省および NEDO の支援のもと、荒川化学工業 (株) と共同研究を行い、テルペンの主成分として知られる α -ピネンを高効率かつ高選択的にエポキシ化する新規触媒を開発した¹⁷⁾。従来のタングステン触媒系による過酸化水素酸化反応を再度詳細に検討したところ、生成する α -ピネンオキッドを加水分解させる主要因が、90℃の反応温度であることを突き止めた。よりマイルドな温度条件として 30℃での最適反応条件を探索し、pH が 4 から 6 程度の弱酸性条件下でフェニルホスホン酸 (PhPO_3H_2) を助触媒に使用することにより、 α -ピネンオキッドが収率 87% で得られる触媒系を開発した¹⁸⁾。

さらに、スケールアップに対応し、より安全性を高めた触媒の開発を行い、前記触媒系を改良し、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) を添加することで、 α -ピネンオキッドを数百グラム/バッチスケールで製造可能な触媒の目途をつけた。ここで開発したプロセスは、1) 爆発性のない 35% 以下の濃度の過酸化水素水を用いる、2) 有機溶媒を使用せず、 α -ピネンと過酸化水素水の直接接触により反応させる、3) 生成する α -ピネンオキッドは一切分解せず、精製操作が容易、4) 塩素フリー、5) 反応温度が 20 から 40℃程度で、制御し易く省エネルギー、など実用化に展開可能な要素を多数含んでいる¹⁷⁾。本開発技術は図 3 に示すように、 α -ピネンに限らず、種々のテルペンのエポキシ化に対応することができ、それぞれ高収率でエポキシ化合物を与え

他のテルペン類への適用

図 3 テルペン類のエポキシ化

表 1 アリルフェニルエーテルの塩素フリーエポキシ化

W触媒	助触媒	N触媒	温度 (°C)	反応率 (%)	選択率 (%)
Na_2WO_4	AMPA	QHSO_4	70	52	1
$\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{WO}_4$	PhPO_3H_2	$\text{CH}_3(\text{n}-\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{N}$	50	64	69

る。

次に、経済産業省および NEDO の支援のもと、昭和電工 (株) と共同開発した 3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル-4,4'-ジオールジグリシジルエーテル (TMBDG) の製造方法について紹介する。モデル化合物としてアリルフェニルエーテルを選択し、触媒開発を行った結果を表 1 に示す。まず、従来最もエポキシ化反応に活性があるとされる Na_2WO_4 , AMPA, QHSO_4 を組み合わせた触媒系で検討したが¹⁶⁾、テルペンの場合と同様に生成するエポキシの加水分解により、原料の反応率は 52%、選択率は 1% であった。反応活性を保ちつつ、加水分解を抑制する反応条件を探索した結果、 Na_2WO_4 , タングステン酸 (H_2WO_4), PhPO_3H_2 , メチルジオクチルアミン ($\text{CH}_3(\text{n}-\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{N}$) から成る触媒系を採用すると、反応時間 1 時間でエポキシ化合物が 69% の選択率で得られることを確認した¹⁹⁾。開発した製造法を元に、触媒の改良を行い、最終的に TMBDG の塩素フリー製造に成功した。得られた製品のデータを表 2 に示す。GC 純度 94%、エポキシ当量は 186 であり、エポキシ当量からの純度を計算しても 94% である。他社品 (前述のエピクロロヒドリン法により合成) に比較して、過酸化水素法では融点や各温度での粘度について、ほとんど差がみられなかった。また、検出塩素濃度 (イオンクロマト分析) はおよそ 2 ppm 程度であるため、数百 ppm のオーダーで塩素を混入している他社製品に比べ大幅に含有塩素量が低減されているといえる。アリル体構造に由来して製品粘度も低く、高フィラー充填が可能である。

表2 塩素フリー TMBDG と他社品との比較

サンプル名	他社品	開発品 (TMBDG)
製品グレード	超低塩素品	最終製品
GC純度 ^{*1} (%)	98.7	93.7
残存塩素 (ppm)	262.5	2.445
エポキシ当量	198	186
融点 (°C)	103.0	110.8
粘度 ^{*2} (mPa·S)	120 °C	33 ~ 37
	140 °C	13 ~ 29
	160 °C	5 ~ 11
		2 ~ 7

^{*1} DB-WAX(2 m), 100 → 250 °C (20 °C / min.), 250 °Cで2.5 min.保持

^{*2} レオメーター測定条件: せん断速度 (1 / s) 100, 測定時間 (s) 200, 測定間隔 (s) 2

塩素フリーな過酸化水素エポキシ化技術の開発により、従来品と同等の取り扱いやすさと粘度を保持したまま、塩素含有量だけが圧倒的に少ない製品の開発に成功した。

4. おわりに

本稿では、ハロゲンフリーなエポキシ化合物の製造方法として、過酸化水素を用いるオレフィンからエポキシ化合物への酸化反応について紹介した。基質に応じて最適な触媒を設計することにより、高効率かつ高選択的に、目的とするエポキシ化合物を得ることが出来る。従来法とは異なり、ハロゲンフリー、有機溶媒の使用量を極小化、副生廃棄物は水のみと、環境調和性に優れている。また、温和な条件下で安価な触媒により安全かつ高効率に反応が進行することから、産業競争力の高い手法ともいえる。

ハロゲン、特に塩素フリーな条件で製造されたエポキシ化合物は、絶縁性能が向上する傾向にあり、種々の化学品に展開できると期待されている¹⁹⁾。筆者らは、光学用途として、ソルダーレジスト、封止材や次世代接着剤を見据えた製造方法の開発に着手している。今後、益々過酸化水素酸化技術を用いて製造されたハロゲンフリー製品が増えてゆくと期待される。

謝辞

本原稿の作成にあたり、過酸化水素酸化技術の共同研究を行った荒川化学工業(株)の内匠清氏、笹川巨樹氏、恵崎陽一郎氏および昭和電工(株)の内田博氏、藤田俊雄氏、石橋圭孝氏に厚くお礼申し上げます。また、当時産総研で研

究開発に携わってくれた千代健文氏、小野豊氏、蜂谷宝人氏に厚く御礼申し上げます。なお、本発表成果の一部は、経済産業省およびNEDO「革新的酸化プロセス基盤技術開発」プロジェクトの支援を受けて行われました。

文 献

- 1) 内田博, 日本接着学会誌, **47**, 187 (2011).
- 2) 規格として例えば a) IEC (国際電気標準会議) 61249-2-21; b) 米国 IPC (米国電子回路工業協会) 4101B がある。
- 3) a) Y. Kon, T. Chishiro, H. Uchida, K. Sato and H. Shimada, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **55**, 277 (2012).
b) R. Noyori, M. Aoki and K. Sato, *Chem. Commun.*, 1977 (2003).
- 4) 内田博, ベトロテック, **34**, 101 (2011).
- 5) 国内規格では, JPCA (社団法人 日本プリント回路工業会) の JPCA-ES01 が基板用として知られ, はんだに関してはこの後改訂版 (ET-7304 など) が出されている。
- 6) a) 今喜裕, 佐藤一彦, 化学と工業, **65**, 864 (2012).
b) 浜口高嘉, ファインケミカル, **35**(3), 9 (2006).
- 7) G. B. Payne and P. H. Williams, *J. Org. Chem.*, **24**, 54 (1959).
- 8) C. Venturello, E. Alneri and M. Ricci, *J. Org. Chem.*, **48**, 3831 (1983).
- 9) Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida and M. Ogawa, *J. Org. Chem.*, **53**, 3587 (1988).
- 10) 例えば, a) O. Bortolini, F. Di Furia, G. Modena and R. Seraglia, *J. Org. Chem.*, **50**, 2688 (1985).
b) W. A. Hermann, R. W. Fischer and D. W. Marz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **30**, 1638 (1991).
c) K. Matsumoto, B. Saito and T. Katsuki, *Chem. Commun.*, 3619 (2007); d) P. Wu, Y. Lin, M. He and T. Tatsumi, *J. Catal.*, **228**, 183 (2004). など。
- 11) K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto and R. Noyori, *J. Org. Chem.*, **61**, 8310 (1996).
- 12) a) C. Venturello, R. D'aloisio, J. C. J. Bart and M. Ricci, *J. Mol. Catal.*, **32**, 107 (1985).
b) C. Venturello and R. D'aloisio, *J. Org. Chem.*, **53**, 1553 (1988).
- 13) R. Ishimoto, K. Kamata and N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 4662 (2012).
- 14) a) A. Corma, S. Iborra and A. Velty, *Chem. Rev.*, **107**, 2411 (2007).
b) J. L. Bicas, A. P. Dionísio and G. M. Pastore, *Chem. Rev.*, **109**, 4518 (2009).
c) K. A. D. Swift, *Top. Catal.*, **27**, 143 (2004).
- 15) 特開 2002-80557 など。
- 16) K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto, D. Penyella, and R. Noyori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 905 (1997).
- 17) H. Hachiya, Y. Kon, Y. Ono, K. Takumi, N. Sasagawa, Y. Ezaki and K. Sato, *Synlett*, 2819 (2011).
- 18) Y. Kon, H. Hachiya, Y. Ono, T. Matsumoto and K. Sato, *Synthesis*, 1092 (2011).
- 19) 今喜裕, 内田博, 佐藤一彦, 機能材料, **33**, 40 (2013).