

シリカ担持チタンフッ素化クロリン錯体を触媒に用いたオレフィンの水中エポキシ化

(岡山理大フロンティア研¹・岡山理大工²) ○山下 雄誠¹・折田 明浩²・赤司 治夫¹
 Epoxidation of olefins using silica-supported fluorochlorin titanium complex as catalyst under aqueous condition (*Okayama University of Science*) ○Yuusei Yamashita, Akihiro Orita, Haruo Akashi

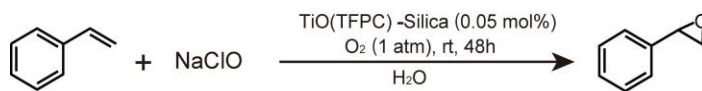
We are developing metal complex catalysts for environmentally benign organic syntheses. We already reported that the zinc(II) TFPC complex (**Zn(TFPC)**) showed a high catalytic activity in oxidation of benzylamines to produce the corresponding *N*-(benzylidene) benzylamines under atmosphere of oxygen and visible light irradiation (TFPC: 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorin).¹⁾ Recently, we found that the titanium fluorochlorin complex (**TiO(TFPC)**, **Figure 1**) served well as an epoxidation catalyst of olefins in CHCl₃/H₂O.²⁾

In this presentation, we report that the titanium fluorochlorin complex immobilized on silica (**TiO(TFPC)-Silica**) catalyzes the oxidation of olefins to the corresponding epoxide in aqueous media. For example, when styrene was stirred in NaClO aqueous solution in the presence of **TiO(TFPC)-Silica** under atmosphere of oxygen at rt for 48 h, the desired oxidation proceeded to provide styrene oxide (Scheme 1). Details will be discussed.

Keyword: transition metal complex, catalyst, epoxidation

我々は金属錯体触媒を用いた環境調和型官能基変換反応に取り組んできた。これまでに我々は、フッ素化クロリンを配位子とする亜鉛(II)錯体 (**Zn(TFPC)**)が、ベンジルアミンを酸化し、対応する *N*-ベンジリデンベンジルアミンを高効率で生成することを報告した¹⁾。さらに、フッ素化クロリンチタン錯体 (**TiO(TFPC)**, **Figure 1**)が、CHCl₃/H₂O 中でオレフィンをエポキシ化する触媒となることを発見した²⁾。

本発表では、**TiO(TFPC)**をシリカゲル上に担持した **TiO(TFPC)-Silica** が、水中でオレフィンを酸化してエポキシドを生成する反応について報告する。例えば、**TiO(TFPC)-Silica** を触媒に用い NaClO 水溶液中、酸素雰囲気下でスチレンを攪拌したところ、スチレンオキシドが生成した (Scheme 1)。



Scheme 1. TiO(TFPC)-Silica-catalyzed epoxidation of styrene

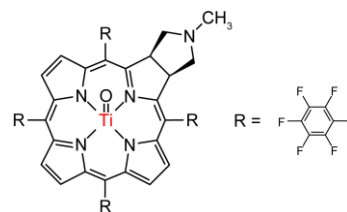


Figure 1. Structure of TiO(TFPC)

- 1) K. Marui, A. Nomoto, H. Akashi, A. Ogawa, *Synthesis* **2016**, 48(1), 31-42.
- 2) T. Sawada, PhD Thesis, Okayama University of Science **2018**.