

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 12 月 11 日(11.12.2014)



(10) 国際公開番号

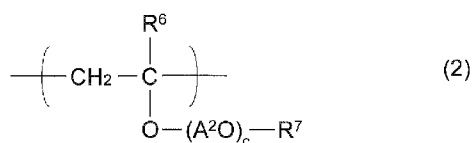
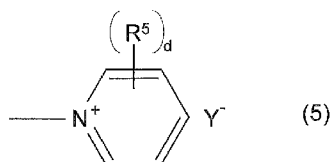
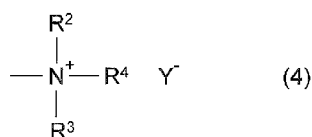
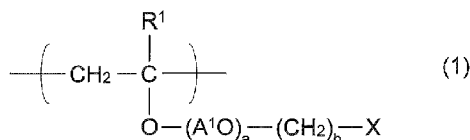
WO 2014/196269 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 216/14 (2006.01) C07D 303/04 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/060483
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 11 日(11.04.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-120342 2013 年 6 月 7 日(07.06.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目 4 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 鈴木崇将(SUZUKI, Takamasa); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 高瀬一郎(TAKASE, Ichiro); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 後藤幸久(GOTO, Yukihiisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町 2 番 1 8 号南森町共同ビル 2 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: IONIC VINYL ETHER COPOLYMER, AND METHOD FOR PRODUCING ORGANIC COMPOUND USING SAME

(54) 発明の名称: イオン性ビニルエーテルコポリマー及びこれを用いた有機化合物の製造方法



(57) Abstract: Provided is an ionic vinyl ether copolymer which enables an epoxidation reaction using hydrogen peroxide in an (organic solvent)/water biphasic system even when an olefin other than allyl-type alcohols is used as a substrate. An ionic vinyl ether copolymer characterized by having a constitutional unit represented by formula (1) and a constitutional unit represented by formula (2). In formula (1), X represents a group represented by formula (4) or a group represented by formula (5).

(57) 要約: アリル型アルコール以外のオレフィンを基質として使用した場合でも、有機溶媒／水の二相系における過酸化水素を用いたエポキシ化反応を可能とするイオン性ビニルエーテルコポリマーを提供する。下記式(1)で表される構成単位及び下記式(2)で表される構成単位を有することを特徴とするイオン性ビニルエーテルコポリマー。式(1)中、Xは、下記式(4)で表される基、又は下記式(5)で表される基を示す。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

イオン性ビニルエーテルコポリマー及びこれを用いた有機化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、イオン性ビニルエーテルコポリマー及びこれを用いた有機化合物の製造方法に関する。より詳しくは、有機溶媒と水との二相系反応場での酸化反応における相間移動触媒として好ましく使用できるイオン性ビニルエーテルコポリマー、及びこれを用いた上記二相系反応場における有機化合物の製造方法に関する。本願は、2013年6月7日に日本に出願した、特願2013-120342号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 酸化剤を用いた酸化反応は様々な用途に利用されており、例えば、第1級アルコールの酸化によるアルデヒド及びカルボン酸の製造、第2級アルコールの酸化によるケトンの製造、不飽和化合物の酸化によるエポキシ化合物やジオールの製造などの各種の有機化合物の製造に利用されている。中でも、酸化剤として過酸化水素を用いた酸化反応は、過酸化水素が安価であり、腐食性を示さず、副生成物が水であることから、環境負荷低減等の観点で近年注目を集めている。

[0003] 過酸化水素を酸化剤として用いた有機化合物の製造方法として、例えば、第四級アンモニウム塩部位を有するアクリレートモノマーとN-イソプロピルアクリルアミドとをラジカル重合させることにより得られるポリマーを、有機溶媒／水の二相系における相間移動触媒として使用し、アリル型アルコールをエポキシ化する方法が知られている（特許文献1、非特許文献1、2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2003-33659号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Angewante Chemie International Edition, 2005, 44, 4536-4538

非特許文献2：Tetrahedron, 2004, 60, 4087-4096

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記先行技術文献に開示された相間移動触媒を含む触媒系では、アリル型アルコールのような酸化反応を受け易いとされる二重結合を有する化合物に対する触媒活性は認められていたものの、アリル型アルコール以外のオレフィン（特に、アリル位に酸素原子を有しないオレフィン）に対しては触媒活性が認められていなかった。例えば、非特許文献2には、シクロヘキセンを基質とした場合に反応が進行しないことが示されている。このため、基質としてアリル型アルコール以外のオレフィンを使用した場合にも適用可能であり、酸化剤として過酸化水素を使用可能な有機化合物の製造方法の開発が望まれているのが現状である。なお、アリル型アルコールの代表例としては、例えば、グリシドール、ゲラニオール、2-シクロヘキセノール、2-ブテン-1-オール、ファルネソール、フィトール等が挙げられる。

[0007] 従って、本発明の目的は、アリル型アルコール以外のオレフィンを基質として使用した場合でも、有機溶媒／水の二相系における過酸化水素を用いたエポキシ化反応を可能とするイオン性ビニルエーテルコポリマーを提供することにある。

また、本発明の他の目的は、有機溶媒／水の二相系において有機化合物（「被酸化有機化合物」と称する場合がある）を酸化し、対応する酸化された有機化合物（「酸化化合物」と称する場合がある）を製造する方法であって、アリル型アルコールを含む広範な基質に適用できる有機化合物の製造方法

を提供することにある。

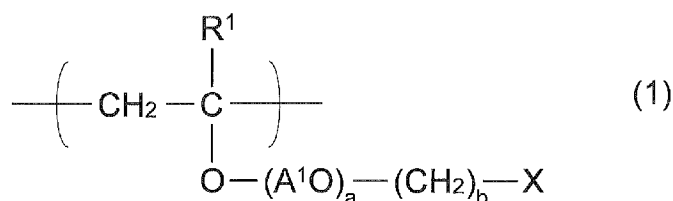
さらに、本発明の他の目的は、アリル型アルコール以外のオレフィンを基質として使用した場合でも、有機溶媒／水の二相系における過酸化水素を用いたエポキシ化反応を可能とする酸化反応用触媒を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定構造のイオン性ビニルエーテルコポリマーを相間移動触媒として用いることにより、アリル型アルコール以外のオレフィンを基質として使用した場合であっても、有機溶媒／水の二相系における過酸化水素を用いたエポキシ化反応が可能であることを見出し、本発明を完成させた。

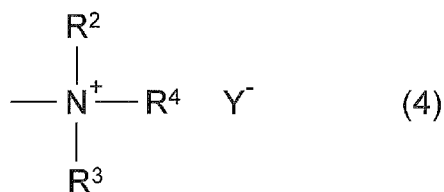
[0009] すなわち、本発明は、下記式（１）

[化1]



[式（１）中、 R^1 は、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基を示す。 A^1 は、炭素数２～４のアルキレン基を示す。 a は０～３６の整数を示し、 a が２以上の整数の場合、複数の A^1 は同一であってもよいし異なってもよい。 b は１～１８の整数を示す。 X は、下記式（４）

[化2]

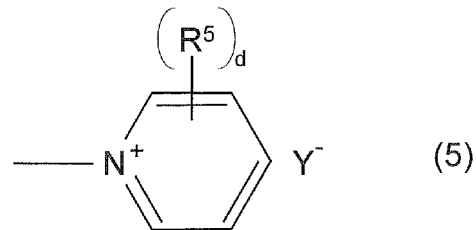


[式（４）中、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、同一又は異なって、炭素数１～１８のアルキル基、又は炭素数２～１８のアルケニル基を示す。 Y^- は、アニオンを示

す。]

で表される基、又は、下記式（５）

[化3]

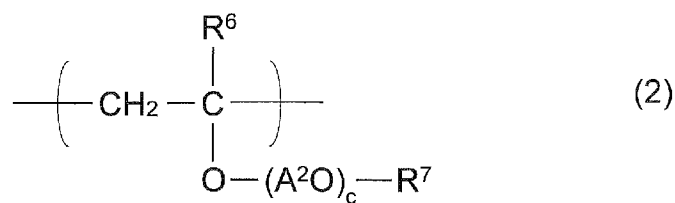


[式（５）中、R⁵は、炭素数１～６のアルキル基、又は炭素数２～６のアルケニル基を示す。dは０～５の整数を示す。Y⁻は、アニオンを示す。]

で表される基を示す。]

で表される構成単位、並びに下記式（２）

[化4]

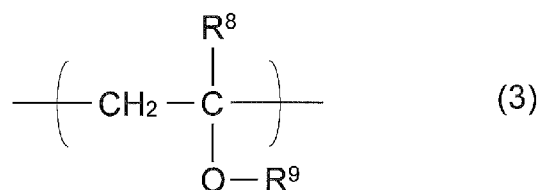


[式（２）中、R⁶は、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基を示す。R⁷は、水素原子、炭素数１～１８のアルキル基、又は炭素数２～１８のアルケニル基を示す。A²は、炭素数２～４のアルキレン基を示す。cは、１～２４の整数を示し、cが２以上の整数の場合、複数のA²は同一であってもよいし異なってもよい。]

で表される構成単位を有することを特徴とするイオン性ビニルエーテルコポリマーを提供する。

[0010] さらに、下記式（３）

[化5]



[式(3)中、R⁸は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。R⁹は、炭素数1～36のアルキル基、又は炭素数2～36のアルケニル基を示す。]

で表される構成単位を有する前記のイオン性ビニルエーテルコポリマーを提供する。

[0011] また、本発明は、有機溶媒と水との二相系反応場において、有機化合物の酸化反応を進行させ、酸化された有機化合物を製造する方法であって、前記二相系反応場の相間移動触媒として、前記のイオン性ビニルエーテルコポリマーを使用することを特徴とする有機化合物の製造方法を提供する。

[0012] さらに、前記酸化反応を、前記イオン性ビニルエーテルコポリマーと、ヘテロポリ酸若しくはその塩又はこれらの前駆化合物とから調製される錯体の酸化物の存在下で進行させる前記の有機化合物の製造方法を提供する。

[0013] さらに、前記ヘテロポリ酸若しくはその塩が、リン原子、並びに、タングステン、マンガン、モリブデン、及びバナジウムからなる群より選択された少なくとも一種の金属原子を含むヘテロポリ酸若しくはその塩である前記の有機化合物の製造方法を提供する。

[0014] さらに、前記前駆化合物が、タングステン、マンガン、モリブデン、及びバナジウムからなる群より選択された少なくとも一種の金属原子を含む無機酸又はその塩、並びに、リン原子含有オキソ酸又はその塩を含む前記の有機化合物の製造方法を提供する。

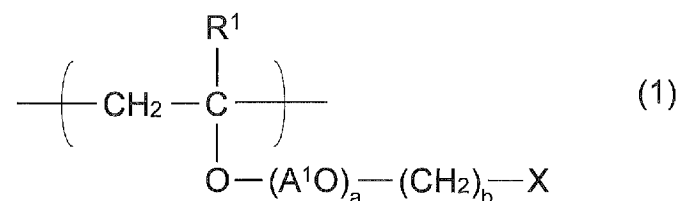
[0015] さらに、前記酸化反応が、過酸化水素を使用したオレフィンの炭素-炭素二重結合のエポキシ化反応である前記の有機化合物の製造方法を提供する。

[0016] また、本発明は、有機溶媒と水との二相系反応場における有機化合物の酸

化反応用の触媒であって、

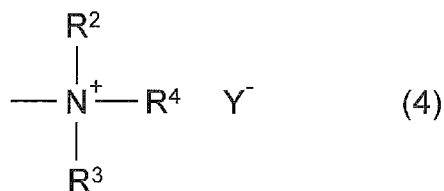
相間移動触媒として下記式（１）

[化6]



[式（１）中、 R^1 は、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基を示す。 A^1 は、炭素数２～４のアルキレン基を示す。 a は０～３６の整数を示し、 a が２以上の整数の場合、複数の A^1 は同一であってもよいし異なってもよい。 b は１～１８の整数を示す。 X は、下記式（４）

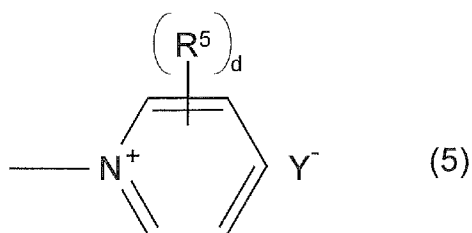
[化7]



[式（４）中、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、同一又は異なって、炭素数１～１８のアルキル基、又は炭素数２～１８のアルケニル基を示す。 Y^- は、アニオンを示す。]

で表される基、又は、下記式（５）

[化8]

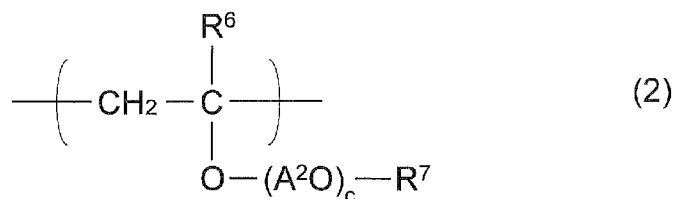


[式（５）中、 R^5 は、炭素数１～６のアルキル基、又は炭素数２～６のアルケニル基を示す。 d は０～５の整数を示す。 Y^- は、アニオンを示す。]

で表される基を示す。]

で表される構成単位、並びに下記式（２）

[化9]



[式（２）中、 R^6 は、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基を示す。 R^7 は、水素原子、炭素数１～１８のアルキル基、又は炭素数２～１８のアルケニル基を示す。 A^2 は、炭素数２～４のアルキレン基を示す。 c は、１～２４の整数を示し、 c が２以上の整数の場合、複数の A^2 は同一であってもよいし異なってもよい。]

で表される構成単位を有するイオン性ビニルエーテルコポリマーを含むことを特徴とする酸化反应用触媒を提供する。

[0017] すなわち、本発明は以下に関する。

[１] 上記式（１）で表される構成単位、並びに上記式（２）で表される構成単位を有することを特徴とするイオン性ビニルエーテルコポリマー。

[２] 上記式（１）中の R^1 が水素原子であり、 A^1 が炭素数２又は３の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基であり、 a が０～２の整数であり、 b が１～４の整数である[１]に記載のイオン性ビニルエーテルコポリマー。

[３] 上記式（４）中の R^2 、 R^3 、及び R^4 の全てが炭素数４～８のアルキル基又は炭素数４～１８のアルケニル基である[１]又は[２]に記載のイオン性ビニルエーテルコポリマー。

[４] 上記式（２）中の R^6 が水素原子、 R^7 が炭素数１～４のアルキル基又は炭素数２～１０のアルケニル基、 A^2 が炭素数２又は３の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基である[１]～[３]のいずれかに記載のイオン性ビニルエーテルコポリマー。

[５] さらに、上記式（３）で表される構成単位を有する[１]～[４]

のいずれかに記載のイオン性ビニルエーテルコポリマー。

〔６〕上記式（３）中の R^8 が水素原子であり、 R^9 が炭素数１～１０のアルキル基又は炭素数２～１０のアルケニル基である〔５〕に記載のイオン性ビニルエーテルコポリマー。

〔７〕上記式（１）で表される構成単位の割合が、イオン性ビニルエーテルコポリマーを構成する構成単位の全量（全構成単位；１００モル％）に対して、１モル％以上である〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のイオン性ビニルエーテルコポリマー。

〔８〕上記式（２）で表される構成単位の割合が、イオン性ビニルエーテルコポリマーを構成する構成単位の全量（１００モル％）に対して、１～９９モル％である〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のイオン性ビニルエーテルコポリマー。

〔９〕上記式（３）で表される構成単位の割合が、イオン性ビニルエーテルコポリマーを構成する構成単位の全量（１００モル％）に対して、０～９０モル％である〔５〕～〔８〕のいずれかに記載のイオン性ビニルエーテルコポリマー。

〔１０〕全構成単位の重合度が、１０～１００００である〔１〕～〔９〕のいずれかに記載のイオン性ビニルエーテルコポリマー。

〔１１〕重量平均分子量が１０００～１０００００である〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載のイオン性ビニルエーテルコポリマー。

〔１２〕有機溶媒と水との二相系反応場において、有機化合物の酸化反応を進行させ、酸化された有機化合物を製造する方法であって、前記二相系反応場の相間移動触媒として、〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載のイオン性ビニルエーテルコポリマーを使用することを特徴とする有機化合物の製造方法。

〔１３〕有機溶媒が、シクロ C_{3-10} アルカノール類、鎖状エーテル類、ケトン類、エステル（鎖状エステル）類、脂肪族炭化水素類、脂環族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、及びフェノール類からなる群

より選択された少なくとも一種の有機溶媒である〔１２〕に記載の有機化合物の製造方法。

〔１４〕水と有機溶媒との割合が、前者／後者（重量比）９０／１０～５／９５である〔１２〕又は〔１３〕に記載の有機化合物の製造方法。

〔１５〕有機溶媒の使用量が、被酸化有機化合物１重量部に対して、０．０１～２０重量部である〔１２〕～〔１４〕のいずれかに記載の有機化合物の製造方法。

〔１６〕前記酸化反応を、前記イオン性ビニルエーテルコポリマーと、ヘテロポリ酸若しくはその塩又はこれらの前駆化合物とから調製される錯体の酸化物の存在下で進行させる〔１２〕～〔１５〕のいずれかに記載の有機化合物の製造方法。

〔１７〕前記ヘテロポリ酸若しくはその塩が、リン原子、並びに、タングステン、マンガン、モリブデン、及びバナジウムからなる群より選択された少なくとも一種の金属原子を含むヘテロポリ酸若しくはその塩である〔１２〕～〔１６〕のいずれかに記載の有機化合物の製造方法。

〔１８〕前記前駆化合物が、タングステン、マンガン、モリブデン、及びバナジウムからなる群より選択された少なくとも一種の金属原子を含む無機酸又はその塩、並びに、リン原子含有オキソ酸又はその塩を含む〔１２〕～〔１７〕のいずれかに記載の有機化合物の製造方法。

〔１９〕前記酸化反応が、酸化剤を使用したオレフィンの炭素－炭素二重結合のエポキシ化反応である〔１２〕～〔１８〕のいずれかに記載の有機化合物の製造方法。

〔２０〕前記酸化反応が、酸化剤として過酸化水素を使用したオレフィンの炭素－炭素二重結合のエポキシ化反応である〔１２〕～〔１９〕のいずれかに記載の有機化合物の製造方法。

〔２１〕前記オレフィンが、（ｉ）炭素－炭素二重結合を有する直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素、及び／又は（ｉｉ）シクロアルケン環（シクロアルカジエン環などのシクロアルカポリエン環も含む）である〔１９〕又は

〔20〕に記載の有機化合物の製造方法。

〔22〕前記オレフィンが、下記式（a）、及び／又は下記式（b）で表される化合物である〔19〕～〔21〕のいずれかに記載の有機化合物の製造方法。

〔23〕前記オレフィンがシクロヘキセン、ビニルシクロヘキセン（3-ビニルシクロヘキセン）、シクロヘキサ-3-エンカルボン酸メチル、4-アリルシクロヘキセン、2-メチル-4-ビニルシクロヘキセン、2-メチル-4-（2-プロペニル）シクロヘキセン、1-メチル-4-（1-メチルエテニル）シクロヘキセン（リモネン）、シクロヘキサ-3-エンカルボン酸シクロヘキセニルメチル、ビス〔1, 3-（シクロヘキサ-3-エンカルボン酸）〕-2, 2-ジメチルプロピルエステル、ビス〔1, 3-（4-メチルシクロヘキサ-3-エンカルボン酸）〕-2, 2-ジメチルプロピルエステル〔4-メチルシクロヘキサ-3-エンカルボン酸=2, 2-ジメチル-3-（4-メチルシクロヘキサ-3-エンカルボニルオキシ）プロピル〕、及び、ビス〔1, 3-（3-メチルシクロヘキサ-3-エンカルボン酸）〕-2, 2-ジメチルプロピルエステル〔3-メチルシクロヘキサ-3-エンカルボン酸=2, 2-ジメチル-3-（3-メチルシクロヘキサ-3-エンカルボニルオキシ）プロピル〕からなる群より選択される少なくとも1つである〔19〕～〔22〕のいずれかに記載の有機化合物の製造方法。

〔24〕イオン性ビニルエーテルコポリマーの使用量が、被酸化有機化合物100重量部に対して、0.1～50重量部である〔12〕～〔23〕のいずれかに記載の有機化合物の製造方法。

〔25〕ヘテロポリ酸若しくはその塩又はこれらの前駆化合物の使用量（前駆化合物の場合にはヘテロポリ酸若しくはその塩1モルに相当する量）が、被酸化有機化合物の被酸化基1モルに対し、0.01～3.00モルである〔16〕～〔24〕のいずれかに記載の有機化合物の製造方法。

〔26〕本発明の有機化合物の製造方法における酸化剤の使用量が、酸化剤として過酸化水素を使用する場合、該過酸化水素（実質的に添加する過酸

化水素)の使用量が、被酸化有機化合物(オレフィン)の被酸化基(オレフィンの炭素-炭素二重結合等)1モルに対して、0.5~3.0モルである[19]~[25]のいずれかに記載の有機化合物の製造方法。

[27] 反応温度(反応系の温度)が、酸化剤として過酸化水素を使用する場合、50~70℃である[19]~[26]のいずれかに記載の有機化合物の製造方法。

[28] 反応系(水相)のpHが、2~7である[12]~[27]のいずれかに記載の有機化合物の製造方法。

[29] 有機溶媒と水との二相系反応場における有機化合物の酸化反応用の触媒であって、相間移動触媒として上記式(1)で表される構成単位、並びに上記式(2)で表される構成単位を有するイオン性ビニルエーテルコポリマーを含むことを特徴とする酸化反応用触媒。

発明の効果

[0018] 本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーは上記構造を有するため、該イオン性ビニルエーテルコポリマーを相間移動触媒として用いることにより、アリル型アルコールに限らず、アリル型アルコール以外のオレフィンを基質として使用した場合であっても、有機溶媒/水の二相系における過酸化水素を用いたエポキシ化反応を効率的に進行させることができる。

図面の簡単な説明

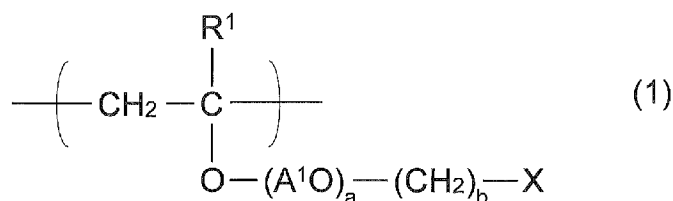
[0019] [図1]実施例の3-ビニルシクロヘキサンのエポキシ化反応の結果を示すグラフ[横軸:反応時間(単位:時間)、縦軸:ガスクロマトグラフィーにおける1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサンのピーク面積の割合(単位:面積%)]である。

発明を実施するための形態

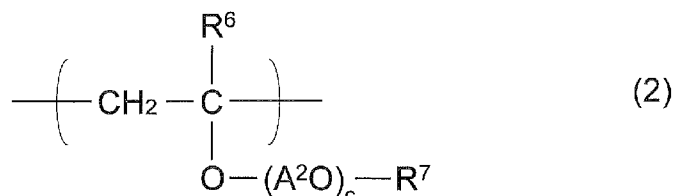
[0020] [イオン性ビニルエーテルコポリマー]

本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーは、下記式(1)で表される構成単位及び下記式(2)で表される構成単位を必須の構成単位(モノマー単位)として有するコポリマーである。

[化10]



[化11]



[0021] 式(1)中の R^1 は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基等の炭素数1～5の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。中でも、 R^1 としては、水素原子が好ましい。

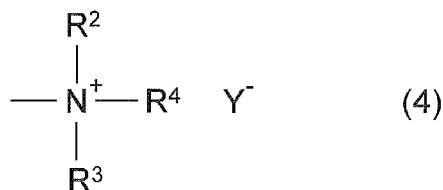
[0022] 式(1)中の A^1 は、炭素数2～4のアルキレン基を示す。炭素数2～4のアルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等の炭素数2～4の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が挙げられる。中でも、 A^1 としては、炭素数2又は3の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましい。また、式(1)中の a は0～36の整数を示し、 a が2以上の整数の場合、複数の A^1 は同一であってもよいし、異なってもよい。 a としては0～2の整数が好ましい。なお、式(1)中に2種以上のオキシアルキレン構成単位 $[\text{A}^1\text{O}]$ が存在する場合、これらのオキシアルキレン構成単位の付加形態は特に限定されず、ランダム型であってもよいし、ブロック型であってもよい。

[0023] 式(1)中の b は1～18の整数を示す。 b としては1～4の整数が好ましい。

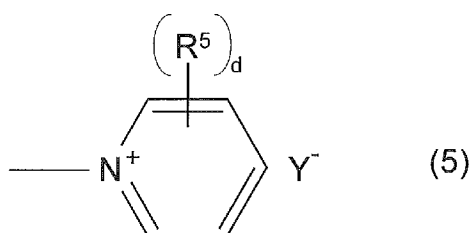
[0024] 式(1)中の X は、下記式(4)で表される基、又は下記式(5)で表さ

れる基（イオン性基）を示す。

[化12]



[化13]



[0025] 式（４）中、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、同一又は異なって、炭素数１～１８のアルキル基、又は炭素数２～１８のアルケニル基を示す。炭素数１～１８のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等の炭素数１～１８の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。上記炭素数２～１８のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基等の炭素数２～１８の直鎖又は分岐鎖状のアルケニル基が挙げられる。中でも、酸化反応をより高効率で進行させる観点で、式（４）中の R^2 、 R^3 、及び R^4 としては、炭素数２～１８のアルキル基、炭素数２～１８のアルケニル基が好ましく、より好ましくは炭素数３～１８のアルキル基、炭素数３～１８のアルケニル基、さらに好ましくは炭素数４～８のアルキル基、炭素数４～１８のアルケニル基である。特に、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の全てが炭素数２～１８のアルキル基又は炭素数２～１８のアルケニル基であることが好ましく、より好ましくは炭素数４～１０のアルキル基又は炭素数３～１８のアルケニル基、さらに好ましくは炭素数４～８のアルキル基又は炭素数４～１８のアルケニル基である。

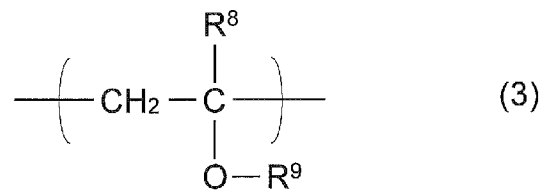
- [0026] 式(4)中、 Y^- はアニオンを示す。 Y^- としては、1価のアニオンに限定されず、例えば、2個以上の $(-NR^2R^3R^4)^+$ の対イオンとして、 Y^{2-} 、 Y^{3-} 等で表されるアニオンであってもよい。 Y^- としては、例えば、塩化物イオン、フッ化物イオン、臭化物イオン等のハロゲン化物イオン；硫酸、リン酸等の無機酸からプロトンを除去した無機アニオン；メトサルフェート、エトサルフェート、メトフォスフェート、エトフォスフェート、各種有機酸（例えば、酢酸、乳酸、クエン酸等）からプロトンを除去した有機アニオン等が挙げられる。
- [0027] 式(5)中、 R^5 は、芳香族性複素環（ピリジン環）上の置換基であり、炭素数1～6のアルキル基、又は、炭素数2～6のアルケニル基を示す。また、 d は、芳香族性複素環上の R^5 の数（置換数）であり、0～5の整数を示す。 Y^- は、式(4)と同様に、アニオンを示す。
- [0028] 本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーは、式(1)で表される構成単位の1種を有するものであってもよいし、2種以上を有するものであってもよい。
- [0029] 式(2)中、 R^6 は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。 R^6 の具体例としては、上述の R^1 と同様のものが挙げられる。中でも、 R^6 としては、水素原子が好ましい。
- [0030] 式(2)中、 R^7 は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、又は、炭素数2～18のアルケニル基を示す。 R^7 の具体例としては、上述の $R^2 \sim R^4$ と同様のものが挙げられる。中でも、 R^7 としては、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数2～10のアルケニル基が好ましい。
- [0031] 式(2)中、 A^2 は、炭素数2～4のアルキレン基を示す。 A^2 の具体例としては、上述の A^1 と同様のものが挙げられる。中でも、 A^2 としては、炭素数2又は3の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましい。また、式(2)中の c は1～24の整数を示し、 c が2以上の整数の場合、複数の A^2 は同一であってもよいし、異なってもよい。なお、式(2)中に2種以上のオキシアルキレン構成単位 $[A^2O]$ が存在する場合、これらのオキシアルキレン構

成単位の付加形態は特に限定されず、ランダム型であってもよいし、ブロック型であってもよい。

[0032] 本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーは、式（２）で表される構成単位の１種を有するものであってもよいし、２種以上を有するものであってもよい。

[0033] 本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーは、さらに、下記式（３）で表される構成単位を有していてもよい。

[化14]



[0034] 式（３）中、 R^8 は、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基を示す。 R^8 の具体例としては、上述の R^1 と同様のものが挙げられる。中でも、 R^8 としては、水素原子が好ましい。

[0035] 式（３）中、 R^9 は、炭素数１～３６のアルキル基、又は炭素数２～３６のアルケニル基を示す。 R^9 の具体例としては、例えば、上述の $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ における炭素数１～１８のアルキル基、炭素数２～１８のアルケニル基と同様のものが挙げられる。中でも、 R^9 としては、炭素数１～１０のアルキル基又は炭素数２～１０のアルケニル基が好ましい。

[0036] 本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーは、式（３）で表される構成単位の１種を有するものであってもよいし、２種以上を有するものであってもよい。

[0037] 本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーは、上記式（１）～（３）で表される構成単位以外の構成単位（「その他の構成単位」と称する場合がある）を有していてもよい。

[0038] 本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーにおける式（１）で表される構成単位の割合は、特に限定されないが、イオン性ビニルエーテルコポリマ

一を構成する構成単位の全量（全構成単位；100モル%）に対して、1モル%以上が好ましく、より好ましくは5～90モル%、さらに好ましくは10～70モル%、特に好ましくは12～40モル%、最も好ましくは30モル%以上である。式（1）で表される構成単位の割合を1モル%以上（特に、30モル%以上）とすることにより、有機化合物の酸化反応（特に、過酸化水素によるオレフィンのエポキシ化）をより高効率で進行させることができる傾向がある。

[0039] 本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーにおける式（2）で表される構成単位の割合は、特に限定されないが、イオン性ビニルエーテルコポリマーを構成する構成単位の全量（100モル%）に対して、1～99モル%が好ましく、より好ましくは5～90モル%、さらに好ましくは10～70モル%、特に好ましくは12～40モル%、最も好ましくは30モル%以上である。式（2）で表される構成単位の割合を1モル%以上（特に、30モル%以上）とすることにより、親水性が向上し、これによって相間移動触媒としての機能が高まる傾向がある。

[0040] 本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーにおける式（3）で表される構成単位の割合は、特に限定されないが、イオン性ビニルエーテルコポリマーを構成する構成単位の全量（100モル%）に対して、0～90モル%が好ましく、より好ましくは10～50モル%、さらに好ましくは30～45モル%である。式（3）で表される構成単位の割合を90モル%以下とすることにより、有機化合物の酸化反応（特に、過酸化水素によるオレフィンのエポキシ化）をより高効率で進行させることができる傾向がある。

[0041] 本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーにおける全構成単位の重合度は、特に限定されないが、10～10000が好ましく、より好ましくは100～5000、さらに好ましくは120～3000である。重合度を10以上とすることにより、有機化合物の酸化反応（特に、過酸化水素によるオレフィンのエポキシ化）をより高効率で進行させることができる傾向がある。一方、重合度を10000以下とすることにより、有機溶媒／水の二相系

反応場で反応を行う場合、水相の粘度が高くなり過ぎることなく、良好な反応性を確保できる傾向がある。

[0042] 本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーの重量平均分子量は、特に限定されないが、1000～100000が好ましく、より好ましくは3000～75000である。また、本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーの分子量分布（＝重量平均分子量／数平均分子量）は、特に限定されないが、1.0～3.0が好ましく、より好ましくは1.0～2.0である。なお、本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーの平均分子量（重量平均分子量、数平均分子量）は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより測定される標準ポリスチレン換算の分子量より算出される。

[0043] [イオン性ビニルエーテルコポリマーの製造方法]

本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーは、特に限定されないが、例えば、下記の方法により製造することができる。

式（１）で表される構成単位へと変換可能な構成単位（「構成単位（i）」と称する場合がある）に対応するモノマー（「モノマー（i）」と称する場合がある）、及び、式（２）で表される構成単位に対応するモノマー（「モノマー（2）」と称する場合がある）、さらに必要に応じて、式（３）で表される構成単位に対応するモノマー（「モノマー（3）」と称する場合がある）や、その他の構成単位に対応するモノマー（「その他のモノマー」と称する場合がある）を共重合させ、その後、構成単位（i）を式（１）で表される構成単位へと変換する方法

[0044] 上記方法は、上述のように、下記の工程１及び工程２を必須の工程として含む方法である。

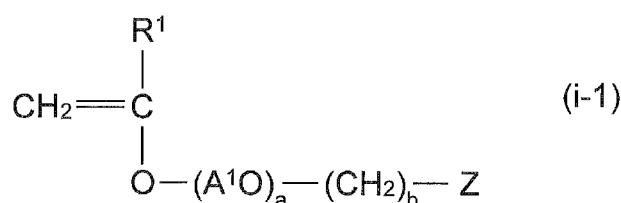
工程１：モノマー（i）及びモノマー（2）を必須成分として含むモノマー混合物を共重合させ、本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーの前駆体となるコポリマー（「前駆体コポリマー」と称する場合がある）を生成させる工程

工程２：工程１で得られた前駆体コポリマーにおける構成単位（i）を、

式（１）で表される構成単位へと変換し、本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーを生成させる工程

[0045] 上記構成単位（*i*）としては、式（１）で表される構成単位に変換可能な構成単位であればよく、特に限定されない。上記構成単位（*i*）に対応するモノマー（モノマー（*i*））としては、例えば、下記式（*i*－１）で表される化合物等が挙げられる。

[化15]



[0046] 式（*i*－１）中、 R^1 、 A^1 、*a*、及び*b*は、式（１）におけるものと同じである。式（*i*－１）中の Z は、保護基により保護されたアミノ基、ハロゲン原子、又はスルフェート基を示す。 Z としての保護基により保護されたアミノ基における保護基としては、公知乃至慣用のアミノ基の保護基が挙げられ、具体的には *Protective Groups in Organic Synthesis 3rd Ed.*、*T. W. Greene, P. G. M. Wuts* 著、*John Wiley and Sons, Inc.*、*1999* 年に記載の保護基等が挙げられる。具体的には、例えば、フタロイル基；*t*－ブトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、*9*－フルオレニルメチルオキシカルボニル基、*2, 2, 2*－トリクロロエトキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；トリフルオロアセチル基等のアシル基；*p*－トルエンスルホニル基、*2, 2*－ニトロベンゼンスルホニル基等のアリールスルホニル基等が挙げられる。 Z としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。 Z としてのスルフェート基としては、メタンスルフェート基、又は

－トルエンスルフェート基等が挙げられる。

[0047] Z が保護基により保護されたアミノ基である式（*i*－１）で表される化合

物としては、例えば、2-フタルイミドエチルビニルエーテル等が挙げられる。2-フタルイミドエチルビニルエーテルが有するフタロイルイミド基は、例えば、工程2において、ヒドラジンと反応させることにより脱保護し、次いで、炭素数1～18のハロゲン化アルキル又は炭素数2～18のハロゲン化アルケニルと反応させることにより、上記式(4)で表される基へと変換できる。また、Zがハロゲン原子である場合には、例えば、工程2において、ピリジン又は置換ピリジンと反応させることにより、上記式(5)で表される基へと変換できる。

[0048] 工程1におけるモノマー（ビニルエーテルモノマー）の共重合は、カチオン重合法により進行させることができる。特に、得られるコポリマーの分子量、組成、構造の制御が容易であり、分子量分布や組成分布が狭い均一な重合体を容易に得られる観点で、リビングカチオン重合が好ましい。

[0049] 工程1におけるモノマーの共重合は、溶媒の非存在下で進行させることもできるし、溶媒の存在下で進行させることもできる。溶媒（重合溶媒）としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；n-ペンタン、n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素；ジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル等が挙げられる。なお、重合溶媒は一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0050] 重合溶媒の使用量は、特に限定されないが、例えば、モノマーの全量100重量部に対して、0～2000重量部の範囲から適宜選択可能である。

[0051] 工程1においてモノマーを共重合させる際に使用する重合開始剤としては、公知乃至慣用の重合開始剤を使用でき、特に限定されないが、塩酸、リン酸、硫酸、シュウ酸、ヨウ化水素、酢酸、トリフルオロ酢酸等のプロトン酸；酸化リン、酸化チタン、酸化アルミニウム等の金属酸化物及びその他の固体酸；塩素、臭素、ヨウ素、塩化ヨウ素、塩化臭素、臭化ヨウ素等のハロゲン；マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、鉄、ホウ素等の塩化物、臭化物、ヨウ化物等のハロゲン化金属；アルミニウム又は亜鉛等のアルキル

化物、グリニャール試薬等のマグネシウムのアルキル化等の有機金属化合物；トリフェニルメチルカルボニウムイオン等の安定なカルボニウムイオン；三フッ化ホウ素－ジエチルエーテル錯体等のルイス酸等が挙げられる。上記共重合においては、重合開始剤と共に、必要に応じて、水、アルコール、プロトン酸等のプロトンを生成する化合物；ハロゲン化アルキル等のカルボニウムイオンを生成する化合物等を共触媒として併用することもできる。

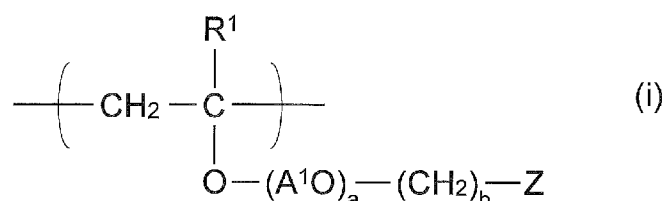
[0052] 上記重合開始剤の中でも、リビングカチオン重合開始剤としては、例えば、 HI / I_2 系開始剤、有機アルミニウム化合物とエーテル又はエステル等の添加剤とを組み合わせた開始剤等の公知乃至慣用の重合開始剤を使用できる。

[0053] 重合開始剤の使用量は、特に限定されず、周知の使用量から適宜選択可能である。

[0054] 工程 1 においてモノマーを共重合させる際の温度（重合温度）は、使用する重合開始剤、モノマー、重合溶媒等の種類によって異なり、特に限定されないが、 $-80 \sim 150^\circ\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $-78 \sim 80^\circ\text{C}$ である。重合時間は、使用する重合開始剤、モノマー、溶媒等の種類によって異なり、特に限定されないが、10分～100時間が好ましい。共重合反応は、回分形式、半回分形式、連続形式等のいずれの形式によっても行うことができる。

[0055] 工程 1 により、下記式 (i) で表される構成単位、及び式 (2) で表される構成単位を必須の構成単位として有する前駆体コポリマーが得られる。前駆体コポリマーは、工程 2 に供する前に、慣用の方法、例えば、濃縮、抽出、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により精製してもよいし、精製しなくてもよい。

[化16]



[式 (i) 中、 R^1 、 A^1 、 a 、 b 、及び Z は、は、式 (i-1) におけるものと同じ。]

[0056] 上記前駆体コポリマーの重量平均分子量は、特に限定されないが、500～100000が好ましく、より好ましくは1000～75000である。また、上記前駆体コポリマーの分子量分布（＝重量平均分子量／数平均分子量）は、特に限定されないが、1.0～3.0が好ましく、より好ましくは1.0～2.0である。なお、上記前駆体コポリマーの平均分子量（重量平均分子量、数平均分子量）は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより測定される標準ポリスチレン換算の分子量より算出される。

[0057] 工程2においては、上記前駆体コポリマーにおける構成単位 (i) を、式 (1) で表される構成単位へと変換し、本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーを生成させる。構成単位 (i) を式 (1) で表される構成単位に変換する方法としては、特に限定されず、有機合成の分野において周知の方法を使用できる。上述のように、 Z がフタロイル基により保護されたアミノ基（フタロイルイミド基）である場合には、ヒドラジンと反応させることにより脱保護し、次いで、炭素数1～18のハロゲン化アルキル又は炭素数2～18のハロゲン化アルケニルと反応させることにより、 Z を式 (4) で表される基へと変換できる。また、 Z がハロゲン原子である場合には、例えば、工程2において、ピリジン又は置換ピリジンと反応させることにより、上記式 (5) で表される基へと変換できる。

[0058] 本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーは、慣用の方法、例えば、透析、濃縮、ろ過、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により精製することができる。

[0059] [有機化合物の製造方法]

本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーは、有機溶媒と水との二相系反応場において有機化合物（被酸化有機化合物）の酸化反応を進行させ、酸化された有機化合物（酸化化合物）を製造する方法における、上記二相系反応場の相間移動触媒として好ましく使用できる。本発明のイオン性ビニルエ

ーテルコポリマーを相間移動触媒として使用することにより、アリル型アルコールに限らず、アリル型アルコール以外のオレフィンを基質として使用した場合であっても、その酸化反応（特に過酸化水素によるエポキシ化反応）を効率的に進行させることができる。なお、本明細書においては、本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーを相間移動触媒として使用する上記有機化合物の製造方法を、「本発明の有機化合物の製造方法」と称する。

[0060] 本発明の有機化合物の製造方法における上記酸化反応は、有機溶媒と水との二相系反応場で実施される。上記有機溶媒としては、水（水溶液等）と二相を形成可能な公知乃至慣用の有機溶媒を使用することができ、また、被酸化有機化合物（特に、オレフィン）の種類等に応じて適宜選択でき、特に限定されないが、例えば、シクロプロパノール、シクロヘキサノールなどのシクロC₃₋₁₀アルカノール類；ジメチルエーテル、ジエチルエーテルなどの鎖状エーテル類；メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル（鎖状エステル）類；炭化水素類（例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素類、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類）；クロロホルム、塩化メチレン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類；フェノール類などが挙げられる。上記有機溶媒は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。中でも、反応効率の観点で、エステル類、芳香族炭化水素類が好ましい。

[0061] 水と有機溶媒との割合は、特に限定されないが、前者／後者（重量比）90／10～5／95の範囲から選択することが好ましく、より好ましくは85／15～10／90、さらに好ましくは80／20～15／85、特に好ましくは75／25～20／80である。また、有機溶媒の使用量は、特に限定されないが、被酸化有機化合物（オレフィン等）1重量部に対して、0.01～20重量部が好ましく、より好ましくは0.05～15重量部、さ

らに好ましくは0.1～10重量部（例えば、0.2～5重量部）である。

[0062] 本発明の有機化合物の製造方法における上記酸化反応は、特に、本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーと、ヘテロポリ酸若しくはその塩又はこれらの前駆化合物とから調製される錯体の酸化物の存在下で進行させることが、上記酸化反応をより高効率で進行させることができる点で好ましい。上記錯体の酸化物は、例えば、反応系中に、酸化剤（特に、過酸化水素）の存在下で、本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーと、ヘテロポリ酸若しくはその塩又はこれらの前駆化合物とを共存させることによって、生成させることができる。

[0063] 即ち、本発明の有機化合物の製造方法は、相間移動触媒として本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーを少なくとも含む、有機溶媒と水との二相系反応場における有機化合物の酸化反応用の触媒（酸化反応用触媒）の存在下で、上記酸化反応を進行させる方法である。上記酸化反応用触媒は、上述のように、本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーと、ヘテロポリ酸若しくはその塩又はこれらの前駆化合物とを少なくとも含むことが好ましい。上記酸化反応用触媒は、酸化剤（特に、過酸化水素）と共存させることにより、本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーと、ヘテロポリ酸若しくはその塩又はこれらの前駆化合物とから調製される錯体の酸化物を生成するものと考えられる。

[0064] 上記ヘテロポリ酸若しくはその塩としては、公知の種々のヘテロポリ酸若しくはその塩を使用することができ、特に限定されないが、例えば、リンタングステン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、タングストモリブドリン酸、タングストモリブドケイ酸、リンバナドモリブデン酸などが挙げられる。中でも、上記ヘテロポリ酸としては、リン（リン原子）、並びに、タングステン、マンガン、モリブデン、及びバナジウムからなる群より選択された少なくとも1種（1種以上）の金属（金属原子）を含むヘテロポリ酸が好ましい。このようなヘテロポリ酸としては、例えば、リンタングステン酸、リンマンガン酸、リンモリブデン酸、リンバナジン

酸などが挙げられる。中でも、特に、コストの観点からリタングステン酸が好ましい。上記ヘテロポリ酸の塩としては、例えば、上記例示のヘテロポリ酸のオニウム塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、遷移金属塩などが挙げられる。

[0065] 上記ヘテロポリ酸若しくはその塩の前駆化合物とは、ヘテロポリ酸若しくはその塩を形成（調製）可能な1種又は2種以上の化合物を意味する。上記前駆化合物は、反応系中で必ずしもヘテロポリ酸若しくはその塩を形成していなくてもよい。上記前駆化合物としては、例えば、タングステン、マンガン、バナジウム、モリブデン、チタン、アルミニウム、ニオブ等の金属原子（好ましくは、タングステン、マンガン、モリブデン、及びバナジウムからなる群より選択された少なくとも1種の金属原子）を少なくとも含む化合物（「金属化合物」と称する場合がある）と、リン、ケイ素、及びヒ素からなる群より選択された少なくとも1種のヘテロ原子（好ましくは、リン（リン原子））を少なくとも含む化合物との組み合わせを用いることができる。即ち、上記ヘテロポリ酸若しくはその塩は、タングステン、マンガン、及びバナジウムからなる群より選択された少なくとも1種の金属原子を含む化合物と、リンを少なくとも含む化合物とから調製されるヘテロポリ酸若しくはその塩であることが好ましい。

[0066] 上記ヘテロ原子を含む化合物としては、例えば、リン原子を含む化合物として、リン酸、ポリリン酸（ピロリン酸、メタリン酸を含む）、（ポリ）リン酸塩 {（ポリ）リン酸の金属塩 [例えば、リン酸カリウム、リン酸ナトリウムなどの（ポリ）リン酸アルカリ金属塩；リン酸カルシウムなどの（ポリ）リン酸アルカリ土類金属塩；リン酸水素カリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウムなどの（ポリ）リン酸水素アルカリ金属塩；リン酸水素カルシウムなどの（ポリ）リン酸水素アルカリ土類金属塩；（ポリ）リン酸アルミニウム塩（リン酸ピロリン酸アルミニウム複塩を含む）などの（ポリ）リン酸金属塩] } などが挙げられる。なお、上記リン原子を含む化合物には、五酸化二リンなどの上記リン原子を含む化合物を合成する材料（

又は原料) も含まれる。上記リン原子を含む化合物は 1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。上記の中でも、取り扱い性、コストの観点から、リン酸又はリン酸塩 (特に、リン酸) 等のリン原子含有オキソ酸又はその塩が好ましい。また、上記ヘテロ原子を含む化合物としては、例えば、ケイ素原子を含む化合物としてケイ酸 (オルトケイ酸、メタケイ酸等)、ヒ素原子を含む化合物としてヒ酸、亜ヒ酸などが挙げられる。

[0067] 上記金属化合物としては、例えば、タングステン、マンガン、バナジウム、モリブデン、チタン、アルミニウム、ニオブなどの金属のハロゲン化物、無機酸塩、有機酸塩、錯体、上記金属原子より構成されたポリ酸又はその塩などが挙げられる。これらの金属化合物は 1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

[0068] 上記金属化合物の中でも、タングステンを含む化合物 (タングステン化合物) としては、例えば、タングステンのハロゲン化物 (塩化タングステンなど) ; タングステンの無機酸塩 (硫酸塩、硝酸塩など) ; タングステンの有機酸塩 (酢酸塩など) ; タングステンを中心金属とする錯体 ; タングステンのイソポリ酸又はその塩 (タングステン酸 ; タングステン酸ナトリウム、タングステン酸カリウムなどのタングステン酸のアルカリ金属塩など)、ヘテロポリ酸又はその塩 (タングストリン酸 (又はタングストリン酸塩) (例えば、12-タングストリン酸、11-タングストリン酸など)、バナジウムタングステン酸、モリブデンタングステン酸、マンガンタングステン酸、コバルトタングステン酸、ケイタングステン酸、リンバナドタングステン酸、マンガンモリブデンタングステン酸又はこれらの塩 (例えば、アルカリ金属塩など) など) が挙げられる。

[0069] 上記金属化合物としては、特に、タングステン、マンガン、モリブデン、及びバナジウムからなる群より選択された少なくとも 1 種の金属原子を含む無機酸 (ポリ酸、イソポリ酸) 又はその塩が好ましい。

[0070] 即ち、上記ヘテロポリ酸若しくはその塩の前駆化合物としては、タングステン、マンガン、モリブデン、及びバナジウムからなる群より選択された少

なくとも1種の金属原子を含む無機酸又はその塩、並びに、リン原子含有オキソ酸又はその塩の組み合わせが好ましい。

[0071] 本発明の有機化合物の製造方法においては、反応系中に他の成分を共存させることもできる。他の成分としては、例えば、ハイドロキノン類、トリアルキルアミン類、ポリエチレングリコールなどが挙げられる。これらの他の成分の使用量は適宜設定可能であり、特に限定されない。

[0072] (酸化剤)

本発明の有機化合物の製造方法における酸化反応に使用される酸化剤としては、公知乃至慣用の酸化剤を使用でき、特に限定されないが、上述のように、有機溶媒／水の二相系において、アリル型アルコールに限らず、アリル型アルコール以外のオレフィン等の広範な基質を適用できるという本発明の利点を効果的に享受できる点では、過酸化水素を使用することが好ましい。過酸化水素は、安全性の観点で、水溶液（過酸化水素水溶液）の状態で使用することが好ましい。過酸化水素（又は過酸化水素水溶液）は、慣用の方法で合成してもよく、市販品を用いてもよい。過酸化水素水溶液を使用する場合の過酸化水素の濃度は、特に限定されないが、取り扱い性などの観点から、20～70 w/v %が好ましく、より好ましくは22～67 w/v %、さらに好ましくは25～65 w/v %である。

[0073] (有機化合物)

本発明の有機化合物の製造方法において使用される基質としての有機化合物（被酸化有機化合物）としては、特に限定されないが、例えば、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物（「オレフィン」と称する場合がある）、アルコール、ケトンなどが挙げられる。オレフィンを酸化剤で酸化すると、通常、炭素－炭素二重結合（エチレン性不飽和二重結合）がエポキシ化され、対応するエポキシ化合物が生成する。また、条件によっては、ジオールが生成する。第1級アルコールを酸化剤で酸化すると、アルデヒド、カルボン酸等が生成する。第2級アルコールを酸化剤で酸化すると、ケトン、カルボン酸等が生成する。また、ケトンを酸化剤で酸化すると、バイヤービリガー

酸化が進行して、エステル（鎖状ケトンの酸化の場合）、ラクトン（環状ケトンの酸化の場合）が生成する。特に、酸化剤として過酸化水素を用いた場合の最も代表的な酸化反応は、オレフィンの酸化、特に、オレフィンの炭素－炭素二重結合のエポキシ化反応である。以下、オレフィンのエポキシ化（オレフィンの炭素－炭素二重結合のエポキシ化）について詳細に説明するが、本発明の有機化合物の製造方法における酸化反応は当該反応に限らず、上記のいずれの酸化反応であってもよい。本発明の有機化合物の製造方法は、基質（被酸化有機化合物）としてアリル型アルコールに限らず、アリル型アルコール以外のオレフィン等の広範な基質に対して適用できるという点で、特に有用性が高い。

[0074] 上記オレフィンとは、分子内（１分子中）に少なくとも１つのエチレン性不飽和二重結合（非芳香族性炭素－炭素二重結合）を有するものであればよく、特に限定されない。即ち、上記オレフィンとは、分子内に１以上のエチレン性不飽和二重結合を有していてもよい。上記オレフィンには、（i）炭素－炭素二重結合を有する直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素、（ii）シクロアルケン環（シクロアルカジエン環などのシクロアルカポリエン環も含む）を含有する化合物などが含まれる。これらの化合物は、置換基を有していてもよい。なお、液相で酸化反応を行う場合には、上記オレフィンとして、通常、反応条件下で液体又は固体の（又は液体と混和性のある）オレフィンが選択される場合が多い。

[0075] （i）炭素－炭素二重結合を有する直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素としては、例えば、エチレン、プロペン、１－ブテン、２－ブテン、１－ペンテン、２－ペンテン、１－ヘキセン、２－ヘキセン、２，３－ジメチル－２－ブテン、３－ヘキセン、１－ヘプテン、２－ヘプテン、１－オクテン、２－オクテン、３－オクテン、２－メチル－２－ブテン、１－ノネン、２－ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、テトラデセン、ヘキサデセン、オクタデセンなどの C_{2-40} アルケン（好ましくは C_{2-30} アルケン、さらに好ましくは C_{2-20} アルケン）；ブタジエン、イソプレン、１，５－ヘキサレンジエン、１，

6-ヘプタンジエン、1, 7-オクタジエン、デカジエン、ウンデカジエン、ドデカジエンなどの C_{4-40} アルカジエン（好ましくは C_{4-30} アルカジエン、さらに好ましくは C_{4-20} アルカジエン）；ウンデカトリエン、ドデカトリエンなどの C_{6-30} アルカトリエン（好ましくは C_{6-20} アルカトリエン）などが挙げられる。炭素-炭素二重結合を有する直鎖又は分岐鎖状脂肪族炭化水素は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0076] これらの直鎖又は分岐鎖状脂肪族炭化水素は、例えば、芳香族炭化水素基（例えば、フェニル基などの C_{6-10} アリール基など）、ヒドロキシル基、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子など）、メルカプト基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などの C_{1-10} アルコキシ基（例えば、 C_{1-6} アルコキシ基など）など）、ハロアルコキシ基、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基などの C_{1-10} アルキルチオ基など）、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などの C_{1-10} アルコキシカルボニル基（例えば、 C_{2-10} アルコキシカルボニル基など）など）、アシル基（例えば、アセチル基、プロピオニル基、トリフルオロアセチル基などの C_{2-10} アシル基など）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、トリフルオロアセトキシ基などの C_{1-10} アシルオキシ基等）、アミノ基、置換アミノ基、ニトロ基、シアノ基、複素環基（ピリジル基などの窒素原子含有複素環基など）などの置換基を有してもよい。なお、置換基の数及び置換位置は特に限定されない。

[0077] 置換基を有する上記直鎖又は分岐鎖状脂肪族炭化水素としては、例えば、置換基としてアリール基（例えば、フェニル基など）を有する上記直鎖又は分岐鎖状脂肪族炭化水素（たとえば、フェニルエチレン（又はスチレン）、1-フェニルプロペン、2-フェニル-1-ブテン、1-フェニル-1, 3-ブタジエン、1-フェニル-1, 3-ペンタジエンなど）などが挙げられる。なお、置換基としてアリール基（例えば、フェニル基など）を有する上記直鎖又は分岐鎖状脂肪族炭化水素は、アルケニル基（例えば、ビニル基、

アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基などの、 C_{2-10} アルケニル基（好ましくは、 C_{2-6} アルケニル基）などで置換されている芳香族化合物と称することもでき、このような芳香族化合物は、側鎖に少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有している限り、上記アルケニル基及び／又は芳香環に置換基（例えば、上記例示の置換基など）を有していてもよく、上記アルケニル基と芳香環との間に、連結基（後述する連結基など）を有していてもよい。

[0078] (i i) シクロアルケン環（シクロアルカジエン環などのシクロアルカポリエン環も含む）を含有する化合物としては、例えば、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロノネン、シクロデセン、シクロウンデセン、シクロドデセンなどの C_{3-20} シクロアルケン（好ましくは C_{4-14} シクロアルケン、さらに好ましくは C_{5-10} シクロアルケン）；シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、1, 3-シクロヘプタジエン、1, 4-シクロヘプタジエン、1, 5-シクロオクタジエン、シクロデカジエンなどの C_{5-20} シクロアルカジエン（好ましくは C_{5-14} シクロアルカジエン、さらに好ましくは C_{5-10} シクロアルカジエン）；シクロオクタトリエンなどの C_{7-20} シクロアルカトリエンなどが挙げられる。シクロアルケン環を有する化合物は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。上記の中でも、 C_{3-20} シクロアルケンが好ましく、さらに C_{5-10} シクロアルケン〔例えば、 C_{6-8} シクロアルケン（例えば、シクロヘキセンなどの C_{5-6} シクロアルケンなど）〕を好ましく使用できる。

[0079] これらの化合物は、シクロアルケン環に置換基を有していてもよい。置換基の数および置換位置は特に限定されない。置換基としては、(i) 炭素-炭素二重結合を有する直鎖又は分岐鎖状脂肪族炭化水素の項で例示の置換基の他、例えば、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基などの C_{1-10} アルキル基（好ましくは C_{1-6} アルキル基）など）；ハロアルキル基；アルケニル基（例えば、上記例

示のアルケニル基など) ; アリール基 (例えば、フェニル基などのC₆₋₁₀アリール基など) などが挙げられる。

[0080] 上記オレフィン、複数のアルケン単位及び／又はシクロアルケン単位を含む化合物であってもよい。上記複数のアルケン単位及び／又はシクロアルケン単位を含む化合物における複数のアルケン単位及び／又はシクロアルケン単位は、同種であってもよく、異種であってもよい。また、上記複数のアルケン単位及び／又はシクロアルケン単位は、単結合で結合（直接結合）していてもよく、連結基を介して結合していてもよい。上記連結基は、1種であってもよく、複数種であってもよい。なお、上記「アルケン単位」とは、上記(i)炭素-炭素二重結合を有する直鎖又は分岐鎖状脂肪族炭化水素に対応する1価又は多価基であってもよく、アルカジエン単位などのアルカポリエン単位も含む意味で用いる。また、上記「シクロアルケン単位」とは、上記(ii)シクロアルケン環を含有する化合物に対応する1価又は多価基であってもよく、シクロアルカジエン単位などのシクロアルカポリエン単位も含む意味で用いる。

[0081] 上記連結基は、通常、多価基（例えば、2価の基など）である。連結基は、例えば、アルキレン基（例えば、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、2-メチルブタン-1,3-ジイル基等のC₁₋₂₀アルキレン基など）、シクロアルキレン基（例えば、1,4-シクロヘキシレン基等のC₄₋₁₀シクロアルキレン基など）、アリーレン基（例えば、フェニレン基、ナフタレンジイル基などのC₆₋₁₀アリーレン基など）、カルボニル結合、エステル結合、アミド結合、エーテル結合及びウレタン結合から選択された少なくとも1種で構成される。

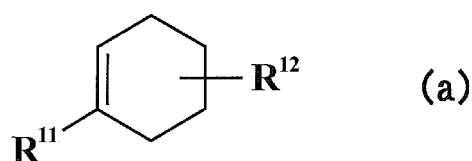
[0082] 上記オレフィンの炭素数（置換基及び／又は連結基を含む場合には、置換基及び／又は連結基（置換基と連結基の両方を含む場合には、置換基及び連結基）に含まれる炭素数を合算した個数）は、特に限定されないが、2~40個が好ましく、より好ましくは6個以上（例えば、6~30個）、さらに好ましくは6~25個、特に好ましくは6~20個（例えば、7~20個）

である。

[0083] このようなオレフィンは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。上記オレフィンは、(i i) シクロアルケン環（例えば、 C_{3-20} シクロアルケン環、好ましくは C_{6-20} シクロアルケン環、特にシクロヘキセン環）を含有する化合物であることが好ましい。上記オレフィンは、1又は複数のシクロアルケン環（特にシクロヘキセン環）を有していてもよい。

[0084] 代表的な上記オレフィンには、例えば、下記式(a)

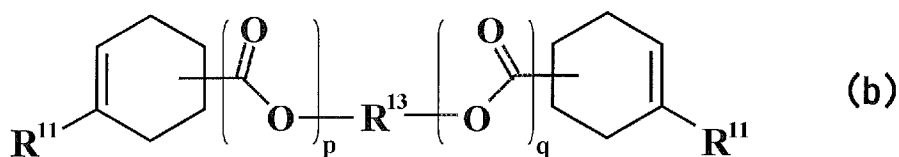
[化17]



[式(a)中、 R^{11} は、水素原子又はアルキル基を示し、 R^{12} は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、又はアルコキシカルボニル基を示す。]

で表される化合物や、下記式(b)

[化18]



[式(b)中、 R^{13} は単結合、又は、直鎖若しくは分岐鎖状アルキレン基を示す。 R^{11} は、同一又は異なって、前記に同じ。 p 及び q は、同一又は異なって、0又は1以上の整数である。]

で表される化合物などが含まれる。なお、 p 及び q が0であり、 R^{13} が単結合である場合には、上記式(b)で表される化合物は、2つのシクロヘキセン環が直接結合した構造を有する。

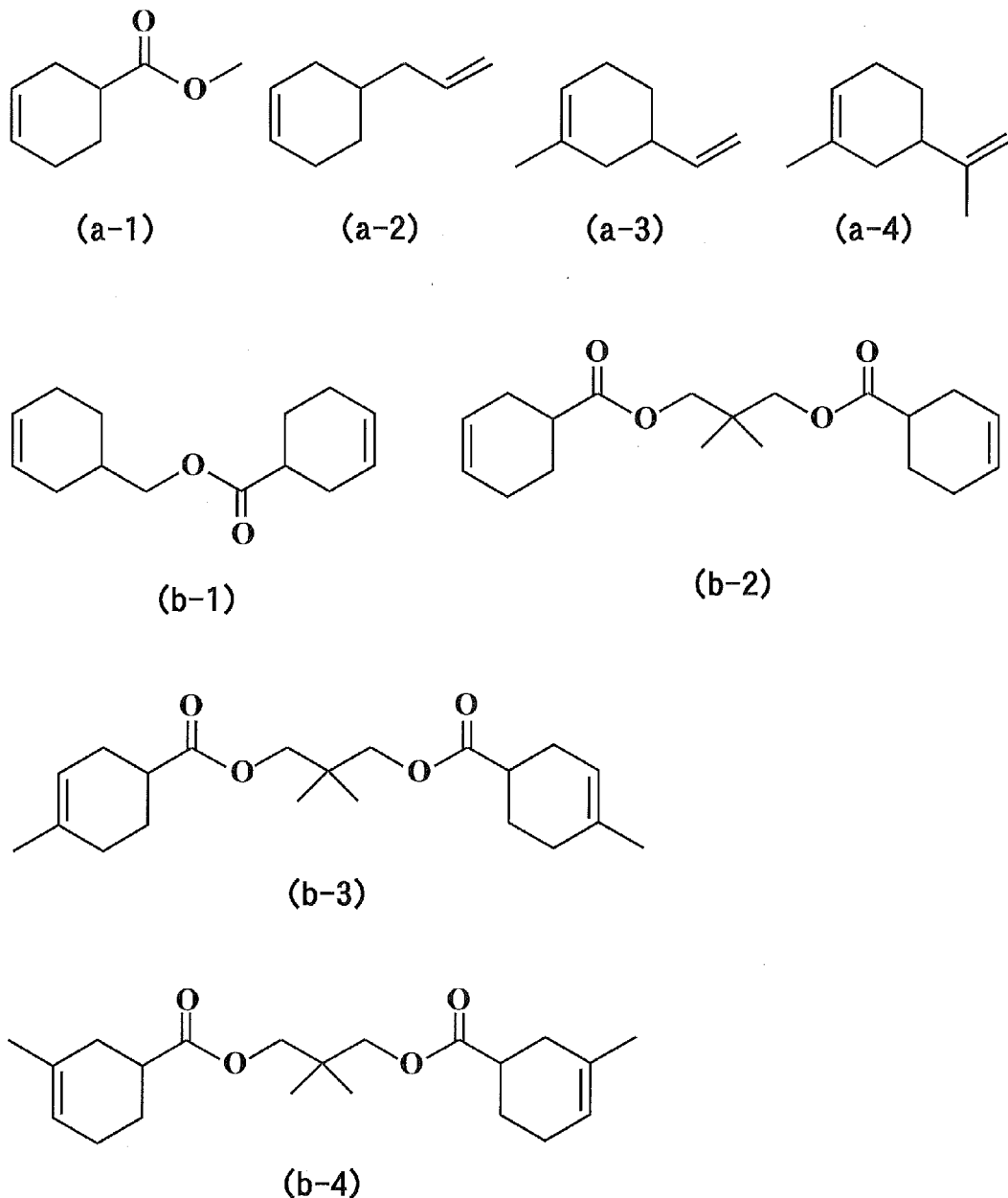
[0085] R^{13} で示される直鎖又は分岐鎖状アルキレン基（アルキリデン基も含む）と

しては、例えば、置換基を有していてもよいアルカン（たとえば、エタン、プロパン、イソペンタン、2, 2-ジメチルプロパンなどの C_{1-20} アルカンなど）に対応する2価の基〔具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジイル基などの直鎖又は分岐鎖状 C_{2-20} アルキレン基（またはアルキリデン基）〕などが挙げられる。また、上記式（b）においてp及びqは、1であることが好ましい。

[0086] 具体的には、上記オレフィンには、例えば、上記式（a）において、 R^{11} 及び R^{12} が水素原子であるシクロヘキセン、 R^{11} が水素原子であり、 R^{12} がビニル基であるビニルシクロヘキセン（3-ビニルシクロヘキセン等）、 R^{11} が水素原子であり、 R^{12} がメトキシカルボニル基であるシクロヘキサ-3-エンカルボン酸メチル（下記式（a-1））、 R^{11} が水素原子であり、 R^{12} がアリル基である4-アリルシクロヘキセン（下記式（a-2））、 R^{11} がメチル基であり、 R^{12} がビニル基である2-メチル-4-ビニルシクロヘキセン（下記式（a-3））、 R^{11} がメチル基であり、 R^{12} がイソプロペニル基である2-メチル-4-（2-プロペニル）シクロヘキセン（下記式（a-4））、 R^{11} がメチル基であり、 R^{12} がイソプロペニル基である1-メチル-4-（1-メチルエテニル）シクロヘキセン（リモネン）；上記式（b）において、 R^{11} が水素原子であり、 R^{13} がメチレン基であり、pが1、qが0であるシクロヘキサ-3-エンカルボン酸シクロヘキセニルメチル（下記式（b-1））、 R^{11} が水素原子であり、 R^{13} が2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジイルであり、p及びqが1であるビス〔1, 3-（シクロヘキサ-3-エンカルボン酸）〕-2, 2-ジメチルプロピルエステル（下記式（b-2））、 R^{11} がメチル基であり、 R^{13} が2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジイルであり、p及びqが1であるビス〔1, 3-（4-メチルシクロヘキサ-3-エンカルボン酸）〕-2, 2-ジメチルプロピルエステル〔4-メチルシクロヘキサ-3-エンカルボン酸=2, 2-ジメチル-3-（4-メチルシクロヘキサ-3-エンカルボニルオキシ）プロピル〕（下記式（b-3））、及び、ビス〔1, 3-（3-メチルシクロヘキサ-3-エンカルボン酸）〕-2, 2-ジメ

チルプロピルエステル [3-メチルシクロヘキサ-3-エンカルボン酸=2, 2-ジメチル-3-(3-メチルシクロヘキサ-3-エンカルボニルオキシ)プロピル] (下記式 (b-4)) などが含まれる。

[0087] [化19]

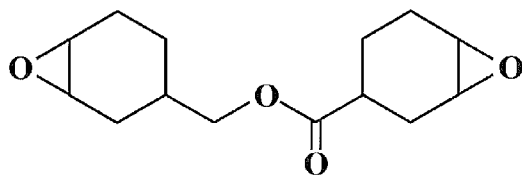


[0088] 例えば、オレフィンとして、上記式 (b-1) で表されるシクロヘキサ-3-エンカルボン酸シクロヘキセニルメチルを用いると、対応するエポキシ化合物 (下記式 (c)) で表される3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル

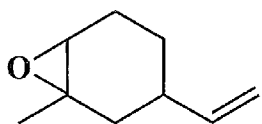
(3, 4-エポキシ)シクロヘキサancarボキシレート)が得られる。また、オレフィンとして、上記式(a-3)で表される2-メチル-4-ビニルシクロヘキセンを用いると、対応するエポキシ化合物(下記式(d-1)で表されるモノエポキシ体及び下記式(d-2)で表されるジエポキシ体)が得られる。さらに、オレフィンとして、上述の1-メチル-4-(1-メチルエテニル)シクロヘキセン(リモネン)を用いると、対応する1, 2-エポキシ-4-(2-メチルオキシラニル)-1-メチルシクロヘキサン(リモネンジエポキシド)が得られる。さらに、オレフィンとして、上記式(b-3)で表されるビス[1, 3-(4-メチルシクロヘキサ-3-エンカルボン酸)]-2, 2-ジメチルプロピルエステル[4-メチルシクロヘキサ-3-エンカルボン酸=2, 2-ジメチル-3-(4-メチルシクロヘキサ-3-エンカルボニルオキシ)プロピル]を用いると、対応する下記式(e)で表されるエポキシ化合物が得られる。また、オレフィンとして、上記式(b-4)で表されるビス[1, 3-(3-メチルシクロヘキサ-3-エンカルボン酸)]-2, 2-ジメチルプロピルエステル[3-メチルシクロヘキサ-3-エンカルボン酸=2, 2-ジメチル-3-(3-メチルシクロヘキサ-3-エンカルボニルオキシ)プロピル]を用いると、対応する下記式(f)で表されるエポキシ化合物が得られる。

[0089]

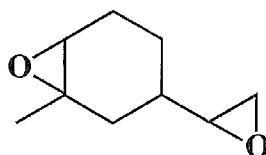
[化20]



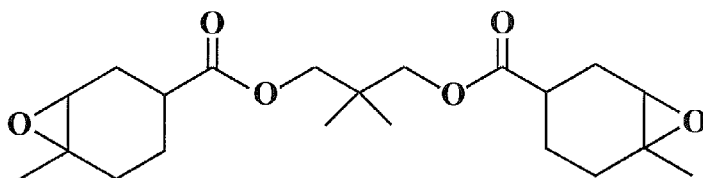
(c)



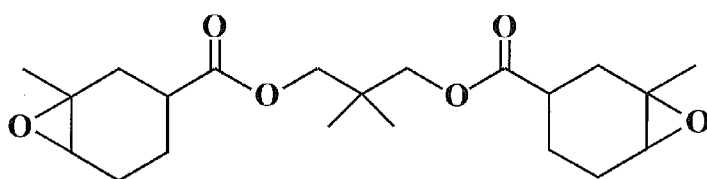
(d-1)



(d-2)



(e)



(f)

[0090] 本発明の有機化合物の製造方法における酸化反応（エポキシ化反応等）は、被酸化有機化合物（オレフィン等）を含む有機相と、水相（ヘテロポリ酸若しくはその塩又はこれらの前駆化合物を含む場合には、これらが含まれる）とで構成される二相系溶液に、過酸化水素又はその水溶液を添加して進行させることが好ましい。なお、本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーの水相及び有機相のそれぞれにおける存在割合は、構造及び温度等に依存する。

[0091] 本発明の有機化合物の製造方法において、本発明のイオン性ビニルエーテ

ルコポリマーと、ヘテロポリ酸若しくはその塩又はこれらの前駆化合物とを反応系中に共存させる方法は、特に限定されない。例えば、あらかじめ本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーと、ヘテロポリ酸若しくはその塩又はこれらの前駆化合物とを混合して組成物とした状態で反応系中に添加してもよいし、本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーと、ヘテロポリ酸若しくはその塩又はこれらの前駆化合物とを別々に反応系中に添加してもよい。

[0092] 本発明の有機化合物の製造方法における本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーの使用量は、特に限定されないが、被酸化有機化合物（オレフィン等）100重量部に対して、0.1～50重量部が好ましく、より好ましくは0.5～30重量部、さらに好ましくは1.0～15重量部である。本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーの使用量を0.1重量部以上とすることにより、酸化反応をより効率的に進行させることができる傾向がある。

[0093] 本発明の有機化合物の製造方法においてヘテロポリ酸若しくはその塩又はこれらの前駆化合物を使用する場合、その使用量（前駆化合物の場合にはヘテロポリ酸若しくはその塩1モルに相当する量）は、特に限定されないが、被酸化有機化合物（オレフィン等）の被酸化基（例えば、オレフィンの炭素－炭素二重結合等）1モルに対し、0.01～3.00モルが好ましく、より好ましくは0.01～1.00モル、さらに好ましくは0.01～0.05モルである。使用量を0.01モル以上とすることにより、酸化反応をより効率的に進行させることができる傾向がある。

[0094] 本発明の有機化合物の製造方法における酸化剤の使用量は、酸化剤の種類等により適宜設定可能であり、特に限定されない。例えば、上記酸化剤として過酸化水素を使用する場合、該過酸化水素（実質的に添加する過酸化水素）の使用量は、特に限定されないが、被酸化有機化合物（オレフィン等）の被酸化基（例えば、オレフィンの炭素－炭素二重結合等）1モルに対して、0.5～3.0モルが好ましく、より好ましくは0.7～2.8モル、さら

に好ましくは0.9～2.0モルである。

[0095] 上記酸化反応では、酸化剤として過酸化水素を使用する場合、反応中の酸素発生速度を抑える目的から、本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマー、ヘテロポリ酸若しくはその塩又はこれらの前駆化合物（以上、酸化反应用触媒）、及び被酸化有機化合物（オレフィン等）（これらを総称して「原料」と称する場合がある）、並びにその他の成分（例えば、ハイドロキノン類など）を混合した後、得られる混合溶液（通常、二相系である）に過酸化水素を添加することによって、酸化反応（エポキシ化反応等）を開始させるべきである。なお、各原料を添加し混合する場合、各原料において、全量を一括して（又は一回で）添加してもよく、回分して（又は複数回に分けて）添加してもよい。なお、過酸化水素を添加する場合、全量を一括して（又は一回で）添加した場合、反応熱による反応溶液の急激な温度上昇、及びそれに伴う過酸化水素の分解を抑制するため、回分して（又は複数回に分けて）添加するのが望ましい。過酸化水素を回分して（又は複数回に分けて）添加する方法は、特に限定されないが、例えば、過酸化水素を反応溶液に滴下する方法を利用すると、容易に反応速度を調整でき、反応溶液の急激な温度上昇を有効に防止することができる。

[0096] 反応温度（又は反応系の温度）は、被酸化有機化合物や酸化剤等の種類に応じて適宜設定可能であり、特に限定されない。例えば、酸化剤として過酸化水素を使用する場合には、過酸化水素の分解による酸素発生を考慮し、50～70℃が好ましく、より好ましくは55～65℃である。反応温度を70℃以下とすることにより、酸素の発生を抑制でき、より安全に製造することができる傾向がある。また、上記反応は、常圧下で行ってもよく、減圧下又は加圧下で行うこともできる。

[0097] また、反応系（水相）のpHは、特に限定されないが、2～7が好ましく、より好ましくは3～5、さらに好ましくは3.5～4.5である。

[0098] 反応時間は、特に限定されないが、例えば、酸化剤として過酸化水素を使用する場合には、余剰酸素の発生を避けるため、目的の酸化物が生成した後

、速やかに反応を終了させることが好ましい。

[0099] なお、得られた酸化化合物（エポキシ化合物等）は、目的に応じ、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により原料等から分離精製することができる。

実施例

[0100] 以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例によって限定されるものではない。

[0101] 実施例 1

〔下記式（I-1）で表されるコポリマーの製造〕

2-フタルイミドエチルビニルエーテル（4.31 g）をジクロロメタン（15 mL）に溶解させ、室温下で、2-エトキシエチルビニルエーテル（2.49 g）、イソブチルビニルエーテル（2.6 mL）、及び1,4-ジオキサン（2.1 mL）を順次加え、攪拌した。次いで、-68℃まで冷却し、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体0.1 Mジクロロメタン溶液（4.0 mL）を5分間かけて滴下した。滴下終了後、30分間かけて10℃まで昇温し、メタノール（0.3 wt %アンモニア水溶液含有；5.0 mL）を加え、10分間攪拌した。その後、反応混合物にジクロロメタン（50 mL）を加え、この溶液を、イオン交換水（50 mL）、飽和食塩水（50 mL）で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウム（10 g）と無水硫酸マグネシウム（5 g）を同時に加え、乾燥させた。固体をろ過により除去し、ろ液を減圧下で濃縮することにより、白色スラリー液（8.41 g、「白色スラリー液（1）」と称する場合がある）を得た。

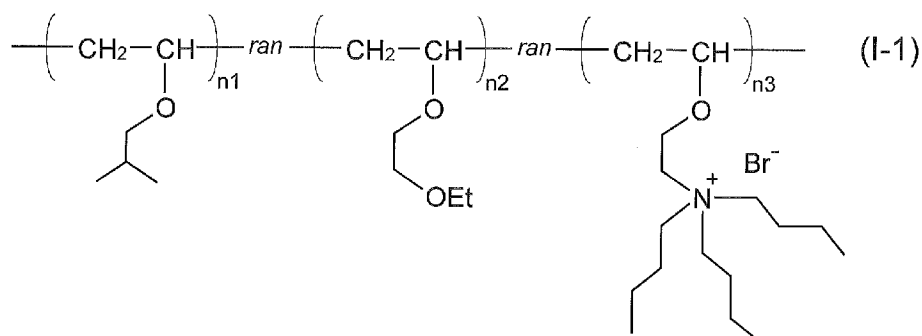
上記白色スラリー液（1）を1,4-ジオキサン（20 mL）に溶解させ、メタノール（10 mL）を加え均一溶液とした。次いで、室温下で、ヒドラジン-水和物（2.4 mL）を加え、攪拌しながら65℃まで昇温し、さらに3時間攪拌を継続した。その後、析出した固体をろ過により除去し、ろ液を減圧下で濃縮した。得られた粗生成物を透析によって精製し、白色スラ

リー液（４．０９ｇ、「白色スラリー液（２）」と称する場合がある）を得た。

上記白色スラリー液（２）をＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（２０ｍＬ）及びエタノール（１０ｍＬ）の混合溶媒に溶解させ、室温下で１－ブロモブタン（９．５９ｇ）を加え、１２０℃まで昇温し攪拌した。１３時間後、室温まで冷却し、減圧下で濃縮した。得られた粗生成物に酢酸エチルを加えることで白色固体を沈殿させ、これをろ過により回収し乾燥させることによって、ＰＴＣ－１（６．１ｇ）を淡黄色液体として得た。得られたＰＴＣ－１の¹H－NMRスペクトル測定により、下記式（１－１）で表されるコポリマーであることが確認された。

¹H－NMR（５００MHz、CDCl₃）：δ ０．８９（t，９H，J＝７．０Hz，CH₃）、１．２３－１．３８（m，３０H，CH₂）、１．５８－１．９４（m，６H，CH₂）、２．７５（s，３H，CH₃）、３．２８－３．３１（m，６H，CH₂）、３．３８（s，３H，CH₃）、３．５４－３．６９（m，２６H，CH₂）、３．８０－３．８２（m，２H，CH₂）、３．９１－３．９３（m，２H，CH₂）

[化21]



[0102] なお、ＰＴＣ－１における $n1/n2/n3$ の比（モル比）は、 $32.4/35.0/32.6$ であった。また、式（１－１）中の「ran」は、各構成単位がランダム共重合により付加していることを意味し、以下も同様である。

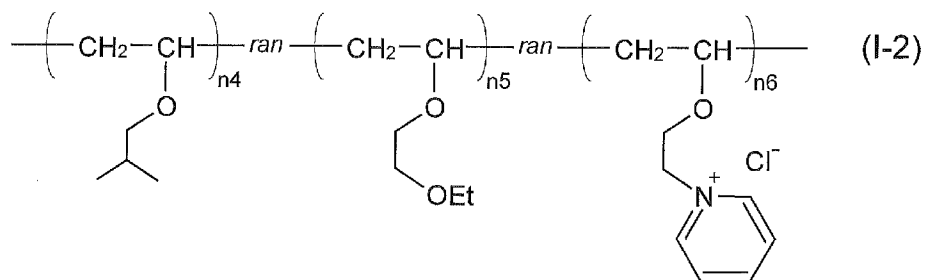
[0103] 実施例２

[下記式（１－２）で表されるコポリマーの製造]

２－クロロエチルビニルエーテル（１．０ｍＬ）、２－エトキシエチルビニルエーテル（１．０６ｇ）、及びイソブチルビニルエーテル（１．３ｍＬ）をジクロロメタン（８．０ｍＬ）に溶解させた。次いで、１，４－ジオキサン（１．０ｍＬ）を加えて－７０℃まで冷却し、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体０．１Ｍジクロロメタン溶液（２．０ｍＬ）を５分間かけて滴下した。滴下終了後、１５℃まで徐々に昇温し、メタノール（０．３ｗｔ％アンモニア水溶液含有；３．０ｍＬ）を加え１０分間攪拌した。その後、反応混合物にジクロロメタン（３０ｍＬ）を加え、この溶液をイオン交換水（５０ｍＬ）、飽和食塩水（５０ｍＬ）で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウム（１０ｇ）を加えて乾燥させた。固体をろ過により除き、ろ液を減圧下で濃縮することにより、淡黄色液体（２．９６ｇ）を得た。これをトルエン（３．０ｍＬ）とピリジン（４．０ｍＬ）の混合溶媒中、８時間還流した。次いで、未反応のピリジンを減圧下で濃縮することにより除去し、ジエチルエーテルを加えて生成物を沈殿させた。その後、ジエチルエーテル相を除去し、残渣を減圧下で濃縮することにより、ＰＴＣ－２（４．０４ｇ）を赤色液体として得た。得られたＰＴＣ－２の¹H－NMRスペクトル測定により、下記式（１－２）で表されるコポリマーであることが確認された。

¹H－NMR（５００MHz、CDCl₃）：δ ０．８９（t，９H，J＝７．０Hz，CH₃）、１．２３－１．３８（m，３０H，CH₂）、１．５８－１．９４（m，６H，CH₂）、２．７５（s，３H，CH₃）、３．２８－３．３１（m，６H，CH₂）、３．３８（s，３H，CH₃）、３．５４－３．６９（m，２６H，CH₂）、３．８０－３．８２（m，２H，CH₂）、３．９１－３．９３（m，２H，CH₂）

[化22]



[0104] なお、PTC-2における $n4/n5/n6$ の比（モル比）は、 $34.5/31.5/34.0$ であった。

[0105] 実施例3

[PTC-1を相間移動触媒として用いた3-ビニルシクロヘキセンのエポキシ化反応]

PTC-1（0.124g）をイオン交換水（2.04g）に溶解させた。ここに、タングステン酸ナトリウム・二水和物（0.197g）、85%りん酸（0.114g）、及び、リン酸水素二ナトリウム・十二水和物（0.0525g）を順次加え攪拌した。5分後、酢酸エチル（9.05g）、及び3-ビニルシクロヘキセン（3.64g）を加え60℃まで昇温し、35%過酸化水素（4.08g）を加え攪拌した。

図1は、上記3-ビニルシクロヘキセンのエポキシ化反応の結果を示すグラフであり、横軸は反応時間（単位：時間）、縦軸はガスクロマトグラフィーにおける1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサンのピークの割合（単位：面積%）である。なお、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサンのピークの割合は、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサンのピーク面積を3-ビニルシクロヘキセンと1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサンのピーク面積の総和により除することにより算出される。

図1に示すように、PTC-1を相間移動触媒として使用することにより、3-ビニルシクロヘキセンの脂肪族環（シクロヘキセン環）中の二重結合のエポキシ化が進行し、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサンが生成することが確認された。

[0106] 実施例 4

[P T C - 2 を相間移動触媒として用いた 3 - ビニルシクロヘキセンのエポキシ化反応]

P T C - 2 (0 . 3 7 3 g) をイオン交換水 (1 . 9 7 g) に溶解させた。ここに、タングステン酸ナトリウム・二水和物 (0 . 1 9 3 g) 、 8 5 % リン酸 (0 . 1 0 8 g) 、 及び、りん酸水素二ナトリウム・十二水和物 (0 . 0 5 5 8 g) を順次加え攪拌した。5 分後、酢酸エチル (9 . 0 3 g) 、 及び 3 - ビニルシクロヘキセン (3 . 1 9 g) を加え 6 0 ° C まで昇温し、 3 5 % 過酸化水素 (4 . 1 0 g) を加え、攪拌した。

図 1 に示すように、P T C - 2 を相間移動触媒として使用することにより、3 - ビニルシクロヘキセンの脂肪族環中の二重結合のエポキシ化が進行し、1, 2 - エポキシ - 4 - ビニルシクロヘキサンが生成することが確認された。

[0107] 実施例 5

[P T C - 2 を相間移動触媒として用いた 3 - ビニルシクロヘキセンのエポキシ化反応]

P T C - 2 の量を 0 . 6 7 3 g に変更したこと以外は実施例 4 と同様にして、3 - ビニルシクロヘキセンのエポキシ化反応を実施した。

図 1 に示すように、P T C - 2 を相間移動触媒として使用することにより、3 - ビニルシクロヘキセンの脂肪族環中の二重結合のエポキシ化が進行し、1, 2 - エポキシ - 4 - ビニルシクロヘキサンが生成することが確認された。

[0108] 実施例 6

[P T C - 2 を相間移動触媒として用いた 3 - ビニルシクロヘキセンのエポキシ化反応]

酢酸エチルをトルエンに変更したこと以外は実施例 4 と同様にして、3 - ビニルシクロヘキセンのエポキシ化反応を実施した。

図 1 に示すように、P T C - 2 を相間移動触媒として使用することにより

、 3-ビニルシクロヘキセンの脂肪族環中の二重結合のエポキシ化が進行し、 1, 2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサンが生成することが確認された。

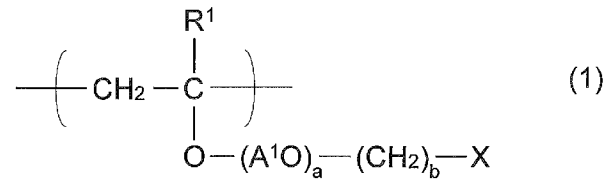
産業上の利用可能性

[0109] 本発明のイオン性ビニルエーテルコポリマーは上記構造を有するため、該イオン性ビニルエーテルコポリマーを相間移動触媒として用いることにより、アリル型アルコールに限らず、アリル型アルコール以外のオレフィンを基質として使用した場合であっても、有機溶媒／水の二相系における過酸化水素を用いたエポキシ化反応を効率的に進行させることができる。

請求の範囲

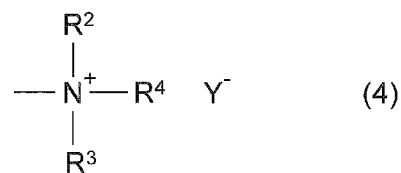
[請求項1] 下記式 (1)

[化1]



[式 (1) 中、R¹は、水素原子又は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基を示す。A¹は、炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基を示す。a は 0 ～ 36 の整数を示し、a が 2 以上の整数の場合、複数の A¹は同一であってもよいし異なってもよい。b は 1 ～ 18 の整数を示す。X は、下記式 (4)

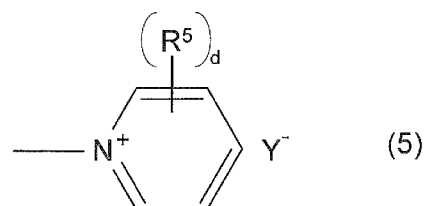
[化2]



[式 (4) 中、R²、R³、及び R⁴は、同一又は異なって、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、又は炭素数 2 ～ 18 のアルケニル基を示す。Y⁻は、アニオンを示す。]

で表される基、又は、下記式 (5)

[化3]



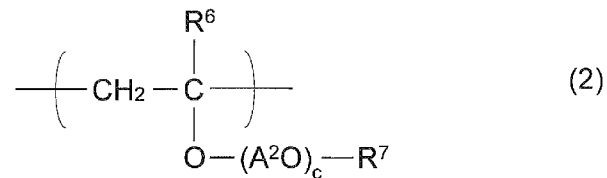
[式 (5) 中、R⁵は、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、又は炭素数 2 ～ 6 のアルケニル基を示す。d は 0 ～ 5 の整数を示す。Y⁻は、アニオ

ンを示す。]

で表される基を示す。]

で表される構成単位、並びに下記式（2）

[化4]

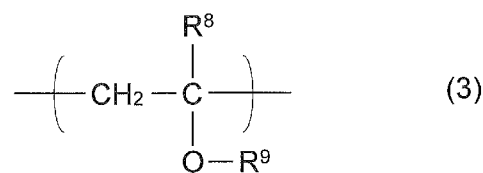


[式（2）中、 R^6 は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。 R^7 は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、又は炭素数2～18のアルケニル基を示す。 A^2 は、炭素数2～4のアルキレン基を示す。 c は、1～24の整数を示し、 c が2以上の整数の場合、複数の A^2 は同一であってもよいし異なってもよい。]

で表される構成単位を有することを特徴とするイオン性ビニルエーテルコポリマー。

[請求項2] さらに、下記式（3）

[化5]



[式（3）中、 R^8 は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。 R^9 は、炭素数1～36のアルキル基、又は炭素数2～36のアルケニル基を示す。]

で表される構成単位を有する請求項1に記載のイオン性ビニルエーテルコポリマー。

[請求項3] 有機溶媒と水との二相系反応場において、有機化合物の酸化反応を進行させ、酸化された有機化合物を製造する方法であって、前記二相

系反応場の相間移動触媒として、請求項 1 又は 2 に記載のイオン性ビニルエーテルコポリマーを使用することを特徴とする有機化合物の製造方法。

[請求項4] 前記酸化反応を、前記イオン性ビニルエーテルコポリマーと、ヘテロポリ酸若しくはその塩又はこれらの前駆化合物とから調製される錯体の酸化物の存在下で進行させる請求項 3 に記載の有機化合物の製造方法。

[請求項5] 前記ヘテロポリ酸若しくはその塩が、リン原子、並びに、タングステン、マンガン、モリブデン、及びバナジウムからなる群より選択された少なくとも一種の金属原子を含むヘテロポリ酸若しくはその塩である請求項 4 に記載の有機化合物の製造方法。

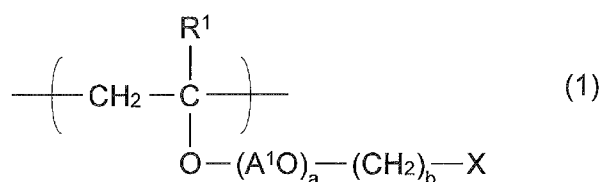
[請求項6] 前記前駆化合物が、タングステン、マンガン、モリブデン、及びバナジウムからなる群より選択された少なくとも一種の金属原子を含む無機酸又はその塩、並びに、リン原子含有オキソ酸又はその塩を含む請求項 4 に記載の有機化合物の製造方法。

[請求項7] 前記酸化反応が、過酸化水素を使用したオレフィンの炭素－炭素二重結合のエポキシ化反応である請求項 3～6 のいずれか一項に記載の有機化合物の製造方法。

[請求項8] 有機溶媒と水との二相系反応場における有機化合物の酸化反応用の触媒であって、

相間移動触媒として下記式（1）

[化6]

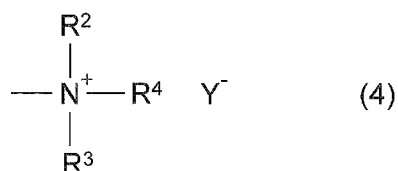


[式（1）中、R¹は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基を示す。A¹は、炭素数 2～4 のアルキレン基を示す。a は 0～36 の整

数を示し、 a が 2 以上の整数の場合、複数の A^1 は同一であってもよいし異なってもよい。 b は 1 ～ 18 の整数を示す。 X は、下記式

(4)

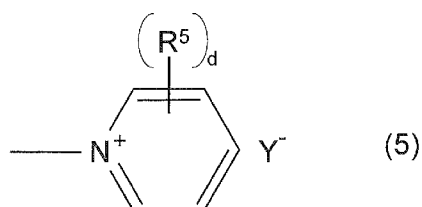
[化7]



[式 (4) 中、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、同一又は異なって、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、又は炭素数 2 ～ 18 のアルケニル基を示す。 Y^- は、アニオンを示す。]

で表される基、又は、下記式 (5)

[化8]

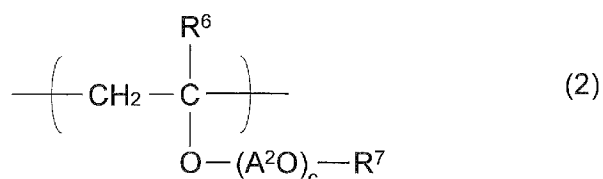


[式 (5) 中、 R^5 は、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、又は炭素数 2 ～ 6 のアルケニル基を示す。 d は 0 ～ 5 の整数を示す。 Y^- は、アニオンを示す。]

で表される基を示す。]

で表される構成単位、並びに下記式 (2)

[化9]

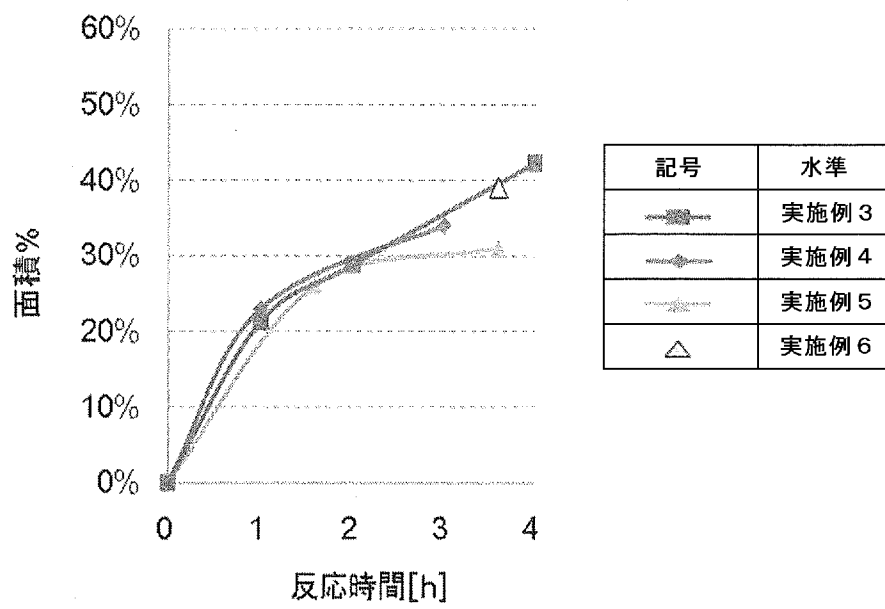


[式 (2) 中、 R^6 は、水素原子又は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基を示

す。R⁷は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、又は炭素数2～18のアルケニル基を示す。A²は、炭素数2～4のアルキレン基を示す。cは、1～24の整数を示し、cが2以上の整数の場合、複数のA²は同一であってもよいし異なってもよい。]

で表される構成単位を有するイオン性ビニルエーテルコポリマー含むことを特徴とする酸化反応用触媒。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060483

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F216/14(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)i, C07D303/04(2006.01)i,
C07B61/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F216/14, B01J31/22, C07D303/04, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-183330 A (Kao Corp.), 03 July 2003 (03.07.2003), claims; examples (Family: none)	1, 2
X	Charles Scott et al., Liquid-Core Capsules via Interfacial Polymerization: A Free-Radical Analogy of the Nylon Rope Trick, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127(12), p.4160-4161	1, 2
X	Carl Scott et al., Interfacial Alternating Free-Radical Copolymerization: A New Route to Liquid-Core Capsules, Polymer Preprints, 2005, 46(1), p.47-48	1, 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 May, 2014 (01.05.14)

Date of mailing of the international search report
01 July, 2014 (01.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060483

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-033659 A (Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.), 04 February 2003 (04.02.2003), (Family: none)	1-8
A	Hiromi Hamamoto et al., A Recyclable Catalytic System Based on a Temperature-Responsive Catalyst, Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44, p. 4536-4538	1-8
A	Yoichi M. A. Yamada et al., Oxidation of allylic alcohols, amines, and sulfides mediated by assembled triphase catalyst of phosphotungstate and non-cross-linked amphiphilic copolymer, Tetrahedron, 2004, 60, p.4087-4096	1-8
P,A	JP 2013-112639 A (Daicel Corp.), 10 June 2013 (10.06.2013), (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F216/14(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)i, C07D303/04(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F216/14, B01J31/22, C07D303/04, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2003-183330 A（花王株式会社）2003.07.03, 特許請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	1, 2
X	Charles Scott et al., Liquid-Core Capsules via Interfacial Polymerization: A Free-Radical Analogy of the Nylon Rope Trick, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127(12), p.4160-4161	1, 2

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 1 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

安田 周史

4 J

3 4 4 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	Carl Scott et al., Interfacial Alternating Free-Radical Copolymerization: A New Route to Liquid-Core Capsules, Polymer Preprints, 2005, 46(1), p.47-48	1, 2
A	JP 2003-033659 A (東京化成工業株式会社) 2003.02.04, (ファミリーなし)	1 - 8
A	Hiromi Hamamoto et al., A Recyclable Catalytic System Based on a Temperature-Responsive Catalyst, Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44, p.4536-4538	1 - 8
A	Yoichi M. A. Yamada et al., Oxidation of allylic alcohols, amines, and sulfides mediated by assembled triphase catalyst of phosphotungstate and non-cross-linked amphiphilic copolymer, Tetrahedron, 2004, 60, p.4087-4096	1 - 8
P, A	JP 2013-112639 A (株式会社ダイセル) 2013.06.10, (ファミリーなし)	1 - 8