

氏 名 (本籍) 岸 田 徹 (大阪府)
学 位 の 種 類 博 士 (工学)
学 位 授 与 番 号 甲 第 249 号
学 位 授 与 日 付 平 成 17 年 3 月 25 日
専 攻 物質工学専攻
学 位 論 文 題 目 芳香族材料の合成に関する研究
(Synthetic studies on aromatic materials)
学位論文審査委員 (主査) 教 授 杉 義 弘
(副査) 教 授 三 輪 實 教 授 松 居 正 樹

論文内容の要旨

芳香族炭化水素のクロロメチル化研究

近年、脚光を浴びてきた無水ピロメリット酸は、エンジニアリングプラスチックのポリピロメリット酸イミドや耐熱性ワニスやリサイクルされた PET の分子量増加剤などの用途開発も進み、工業的に重要な化合物である。この無水ピロメリット酸を製造するために鍵中間体になる 1,2,4,5-テトラ置換ベンゼンを安価な *m*-, *p*-キシレンをクロロメチル化し、1,2,4,5-テトラ置換ベンゼンの合成法の検討を行った。

本研究では、効率よくクロロメチル基を導入するために水溶媒中で特異的な酸触媒機能が報告されている希土類金属トリフルオロメタンスルホナート (金属トリフラート) を触媒として用い、*m*-キシレン、*p*-キシレン、プソイドクメン等の単環芳香族炭化水素のクロロメチル化の反応条件について検討を行った。その結果、希土類金属トリフラートは、触媒量で単環芳香族炭化水素のクロロメチル化に高い触媒活性を示した。特に、その中でも $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 、 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 、 $\text{Sm}(\text{OTf})_3$ はクロロメチル化に対し高い触媒活性を示し、*m*-キシレン、*p*-キシレンからピロメリット酸の鍵中間体である 1,2,4,5-テトラメチル置換ベンゼン誘導体を効率よく合成することができた。金属トリフラートは、塩酸に芳香族炭化水素、トリオキサンを懸濁した有機層と水層の 2 相系で 70-80℃ に加温した反応でも安定であり、反応終了後、触媒は水層に存在するので容易に反応物から分離することができた。また、この水層を次の新しい反応に使用しても触媒活性の劣化なく新しい反応に使用することができた。さらに、助触媒として酢酸やギ酸などの有機酸を溶媒として添加すると、クロロメチル化生成物の収率が向上した。

これらで得たクロロメチル化技術をビフェニル(BP)、9,10-ジヒドロフェナンスレン(DHP) やナフタレンなどの多環芳香族炭化水素に適用した。ビフェニルなどにクロロメチル基を導入したものは、液晶原料や耐熱性ポリマー等の工業的に魅力的な新規素材の原料となる。(BP) や(DHP)の芳香族炭化水素に金属トリフラートを用いてクロロメチル化を行った結果、金属トリフラートは、*m*-キシレンと同様に触媒量で多環芳香族炭化水素の

クロロメチル化にも高い触媒活性を示した。

ビフェニル (BP) は、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ を触媒としてビス置換体として 4,4'-位および 2,4'-ビス (クロロメチル) ・ビフェニルとモノ置換体として 4'-位および、2-クロロメチル・ビフェニルの混合物として得た。4,4'-位と 2,4'-位の位置選択性は、すべての触媒において 7:3 であった。9,10-ジヒドロフェナンスレン (DHP) もまた $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ を触媒としたクロロメチル化において高収率で 2,7'-ビス (クロロメチル) ・9,10-ジヒドロフェナンスレンを得ることができた。

次に、工業化を視野に入れ強酸性物質存在下で *m*-キシレンやビフェニルをクロロメチル化した。その結果、硫酸より酸強度が強いトリフルオロメタンスルホン酸やトリフルオロ酢酸などは、短い反応時間で効率よくクロロメチル化が促進された結果を述べた。

溶媒可溶性ポリアリレート工業的合成法の研究

杉らに見出された 9,10-ジヒドロフェナンスレン (DHP) を骨格とするポリアリレート樹脂は、ビフェニル骨格に起因する多くの優れた物性を有するため、力学的強度、耐熱性、耐薬品性、低誘電性、透明性、柔軟性、耐衝撃性に優れ、特定の溶媒に可溶性を示す。本研究では、工業的な合成方法でそのポリアリレート樹脂の合成を試みた。工業的な合成方法として、ジカルボン酸成分をフェニルエステルにして活性を高めた 9,10-ジヒドロフェナンスレンジカルボン酸ジフェニルエステルとビスフェニール-A を酸化アンチモン存在下、エステル交換法による熔融重合を行いポリアリレート樹脂の合成を試みたが、分子量が低く、クロロホルムに溶解するポリマーの収率も低いため十分なポリアリレート樹脂を得ることができなかった。しかし、ポリアリレートの結合基として炭酸ジフェニルや屈曲成分のイソフタル酸 (IPA) を添加して分子量の改善を目的に共重合ポリマーの合成を行った結果、分子量が増大し、収率も改善された。これらで得られたポリマーは、IR 測定や NMR 測定から従来のポリアリレート樹脂と近似した構造であることが明らかになった。また、熱特性では、ガラス転移温度 T_g は、 $245\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 276\text{ }^{\circ}\text{C}$ で従来のポリアリレート樹脂と同等の結果であった。引張特性では、引張強度、ヤング率ともににおいても従来のポリアリレート樹脂と同等の結果を示した。次に DHP 骨格を有するポリアリレートの工業的合成法として DHPDA (9,10-ジヒドロフェナンスレンジカルボン酸)、テレフタル酸 (TPA) イソフタル酸 (IPA) とビスフェノール-A を添加した直接エステル化法にて熔融共重合を行い反応条件の最適化を行った。その結果、分子量が 7 万台まで向上し、収率も改善された。これらの得られた共重合ポリマーの引張特性は、杉らが見出したポリアリレートの引張強度、ヤング率と同等の結果を示した。今後、これらの共重合ポリマーの物性を明らかにすることにより電子材料等の多くの用途に期待されると思われる。

論文審査結果の要旨

本論文は、最近注目の集まっている次世代材料である芳香族材料の合成及び物性に関するものであり、2 部に分かれる。

第一部は、芳香族炭化水素のクロロメチル化に関するものであり、*m*-キシレン等の単環芳香族化合物及びビフェニル等の多環芳香族炭化水素のクロロメチル化触媒の探索およ

びそれらの触媒機能の解析に関するものである。特に希土類金属トリフレートの触媒活性を見出したことに評価される。本触媒は、従来の塩化亜鉛触媒と異なり、回収再使用が可能でありまた、非常に高活性である。また、触媒が水溶性であるために、触媒と生成物の分離が容易である特徴を有している。

さらに検討を多環芳香族炭化水素であるビフェニル及び2,7-ジヒドロフェナンスレンに広げ、本触媒の有効性を明らかにしている。さらに研究を進め、メタンスルホン酸（トリフリック酸）、クロロメチル酢酸、ジクロロ酢酸等の有機強酸を触媒量添加することにより、*m*-キシレンのクロロメチル化が円滑に進むことを見出した。生成物は、1,2,4,5-位にメチル基またはクロロメチル基を有するので、最近需要が急激に増加しているピロメリット酸の骨格を有することから実用化が期待できる。

第二部は全芳香族ポリアリレート合成及び物性に関するものである。従来報告されている9,10-ジヒドロフェナンスレン-2,7-ジカルボン酸とビスフェノール-A からなるポリアリレートは次世代電子材料に適した物性を有することから、より実用的な合成方法の確立が求められてきた。本研究では、9,10-ジヒドロフェナンスレン-2,7-ジカルボン酸とビスフェノール-A の重縮合条件の検討を行った。重合途中の粘度を低下させるために、炭酸ジフェニル及びイソフタル酸を添加したところ、熱可塑性を有するポリアリレートが合成できた。本ポリアリレートは、ホモポリマーに匹敵するガラス転位点を有する強度と耐熱性を兼ね備える新規ポリマーである。

現在実用化されているU-ポリマー（テレフタル酸-イソフタル酸とビスフェノール-A の共重合ポリアリレート）の性能改善を目的都市として、テレフタル酸-イソフタル酸及び9,10-ジヒドロフェナンスレン-2,7-ジカルボン酸を酸成分とするポリアリレートを合成した。生成したポリアリレートは熱可塑性を有し、高温における機械的強度にすぐれていることがわかった。

以上の研究は、次世代産業に不可欠な新規材料の開発に繋がる基盤的な成果であり、博士（工学）論文として十分な内容を有すると判断される。

最終試験結果の要旨

審査委員会は、本論文及び論文別刷等を慎重に審査した結果、本論文が提出された論文別刷3編（国内誌及び国際誌）を基にして記述されていることを確認し、さらに学位論文として十分に完成された内容を有しているものと認めた。その上で最終試験を行った結果、合格と判定した。

なお、審査委員会は、各発表論文共著者による論文提出同意書によって、申請者が各発表論文を学位論文の主論文とすることについて、各論文共著者が承諾していることも合わせて確認した。