

博士論文

芳香族材料の合成に関する研究

2005年

岐阜大学大学院工学研究科

物質工学専攻

工学(工学) 甲249

岸田 徹

目次

	頁
第1章 緒論	
1.1 本研究の背景	1
1.1.1 ポリピロメリット酸イミドについて	1
1.1.2 無水ピロメリット酸(PMDA)の現行法による製造	3
1.1.3 本研究で提案する無水ピロメリット酸の製造法	5
1.1.4 提案する無水ピロメリット酸製造法と本研究の関係	6
1.1.5 多環芳香族炭化水素のクロロメチル化反応	7
1.1.6 環境調和型ポリマーの開発	8
1.1.7 現行によるポリアリレート(2)の合成法と特性	10
1.1.8 エステル交換法によるポリアリレート樹脂(2)の合成	11
1.1.9 ビフェニル骨格を有すポリアリレートの共重合体の合成	12
1.2 本論文の目的および構成	12
1.2.1 本論文の目的	12
1.2.2 各章の構成	14
1.3 引用文献	15
第2章 芳香族炭化水素のクロロメチル化研究	
第1節 緒論	19
第2節 希土類金属トリフレートによる単環芳香族炭化水素のクロロメチル化反応	
2.2.1 概要	21
2.2.2 実験	21
2.2.2.1 試薬	21
2.2.2.2 クロロメチル化反応実験操作	22
2.2.2.3 プソイドクメンおよび <i>o</i> -キシレンのクロロメチル化物の確認分析	24
2.2.2.4 触媒のリサイクル	24
2.2.3 結果と考察	25
2.2.3.1 <i>m</i> -キシレンのクロロメチル化	25
(1) 希土類金属トリフレートの触媒活性の影響	
(2) 温度の影響	
(3) 塩化水素量の影響	
(4) トリオキサン量の影響	

	頁
(5)触媒量の影響	
(6)添加溶剤の影響	
(7)反応時間の検討	
(8)触媒の回収	
2.2.3.2 <i>p</i> -キシレンのクロロメチル化	36
(1)希土類金属トリフレートの影響	
(2)温度の影響	
(3)反応時間の影響	
(4)塩化水素量の影響	
(5)トリオキサン量の影響	
(6)触媒量の影響	
2.2.3.3 プソイドクメンのクロロメチル化	44
(1)温度の影響	
(2)触媒の影響	
(3)塩化水素量の影響	
(4)トリオキサン量の影響	
2.2.3.4 Sc(OTf) ₃ 触媒による単環芳香族炭化水素のクロロメチル化	49
2.2.4 まとめ	52
第3節 希土類金属トリフレートによる多環芳香族炭化水素のクロロメチル化反応	
2.3.1 概要	53
2.3.2 実験	53
2.3.2.1 試薬	53
2.3.2.2 多環芳香族炭化水素のクロロメチル化	54
(1)ビフェニルのクロロメチル化	
(2)9,10-ジヒドロフェナンスレンのクロロメチル化	
2.3.3 結果と考察	57
2.3.3.1 ビフェニル(BP)のクロロメチル化	57
(1)希土類金属トリフレートの影響	
(2)反応温度の影響	
(3)塩化水素量の影響	
(4)トリオキサン量の影響	
(5)添加溶剤の影響	
(6)反応時間の影響	
(7)触媒の回収	
2.3.3.2 9,10-ジヒドロフェナンスレン(DHP)のクロロメチル化	68
(1)希土類金属トリフレートの影響	

	頁
(2) 反応温度の影響	
(3) 塩化水素量の影響	
(4) トリオキサン量の影響	
(5) 添加溶剤の影響	
2.3.3.3 Sc(OTf) ₃ 触媒による多環芳香族炭化水素のクロロメチル化反応	75
2.3.4 まとめ	77
第 4 節 強酸を用いた芳香族炭化水素のクロロメチル化反応	
2.4.1 概要	79
2.4.2 実験	80
2.4.2.1 試薬	80
2.4.2.2 強酸性触媒による芳香族炭化水素のクロロメチル化	80
(1) <i>m</i> -キシレンのクロロメチル化	
(2) ビフェニルのクロロメチル化	
2.4.3 結果と考察	81
2.4.3.1 強酸触媒を用いた <i>m</i> -キシレンのクロロメチル化	81
(1) 酸性触媒の影響	
(2) 触媒量の影響	
(3) 反応温度の効果	
(4) 反応時間の効果	
(5) 塩化水素量の効果	
(6) トリオキサン量の効果	
2.4.3.2 強酸触媒を用いたビフェニルのクロロメチル化	93
(1) 酸性触媒の影響	
(2) 触媒量の影響	
(3) 反応温度の効果	
(4) 塩化水素量の効果	
(5) トリオキサン量の効果	
2.4.4 まとめ	105
2.4.5 引用文献	106
第3章 溶媒可溶性ポリアリレート of 工業的合成法の研究	
第 1 節 緒論	108
第 2 節 熔融重合法による耐熱性ポリアリレートの合成	111
3.2.1 概要	111
3.2.2 実験	112

	頁	
3.2.2.1	試薬	112
3.2.2.2	原料合成	112
	2,7-ジブromo-9,10-ジヒドロフェナンスレンの合成	
	2,7-ジヨード-9,10-ジヒドロフェナンスレンの合成	
3.2.2.3	モノマー合成	114
	9,10-ジヒドロフェナンスレン-2,7-ジカルボン酸ジフェニル エステルの合成	
3.2.2.4	重合方法	117
3.2.3	物性測定法	118
3.2.3.1	フィルム作成	118
3.2.3.2	分子量測定 (GPC)	119
3.2.3.3	示差走査型熱量測定 (DSC)	119
3.2.3.4	動的粘弾性測定 (DMA)	120
3.2.3.5	引張試験	120
3.2.4	結果と考察	122
3.2.4.1	熔融重合によるポリマー合成	122
	(1) ポリマー合成の触媒活性の影響	
	(2) 触媒の影響	
	(3) 酸化鉛 (IV) 触媒量の影響	
	(4) 酸化鉛 (IV) を用いた反応温度の影響	
3.2.4.2	DHP 骨格を有する共重合ポリマー	130
	(1) 構造確認	
	(2) 熱特性	
	(3) 引張強度	
3.2.5	まとめ	135
第3節	ビフェニル骨格を有する共重合ポリアリレート合成	137
3.3.1	概要	137
3.3.2	実験	138
3.3.2.1	原料合成	138
	9,10-ジヒドロフェナンスレン-2,7-ジカルボン酸の合成	
3.3.2.2	共重合反応	139
3.3.2.3	物性測定法	139
3.3.3	結果と考察	140
3.3.3.1	共重合物骨格	140
3.3.3.2	DHPDA-TPA/IPA-ビスフェノール-A の共重合反応	142
	(1) 反応温度の影響	
	(2) 反応時間の影響	

	頁
(3)DHPDA-TPA:IPA(直線性構造:屈曲性構造)の組成比 の検討	
3.3.3.3 DHPDA-TPA/IPA-ビスフェノール-A の共重合ポリマー の引張特性	150
(1)DHPDA:IPA:TPA=X:50:50-X の引張特性	
(2)DHPDA:IPA:TPA=Y:50:50 の引張特性	
3.3.3.4 BPDA-TPA/IPA-ビスフェノール-A の共重合反応	154
(1)反応温度の影響	
(2)BPDA-TPA:IPA(直線性構造:屈曲性構造)の組成比の検討	
3.3.3.5 BPDA-TPA/IPA-ビスフェノール-A の共重合ポリマー の引張特性	159
3.3.4 まとめ	161
3.3.5 引用文献	162
第4章 総括	163
本研究に関する学術報告および特許	171
謝辞	173

第 1 章

緒 論

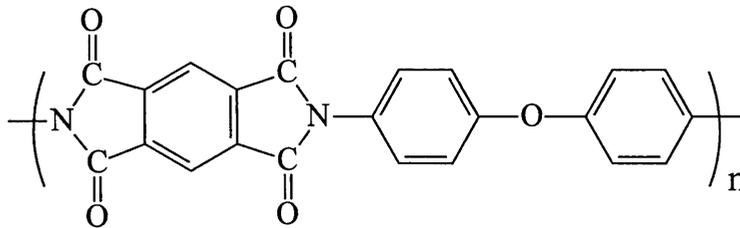
1.1 本研究の背景

1.1.1 ポリピロメリット酸イミドについて

現代社会は、技術革新と共に新しい産業が発展した。特に、石油を原料としてプラスチック、繊維、ゴムなどの高分子材料産業の爆発的な発展がある。これら石油由来のプラスチック製品の普及においては、一般的に軽い、丈夫、腐らないなどの性質を有し、フィルムや容器など複雑な形状に成形、加工が容易であり、低価格などの特徴を持つため、日本のプラスチック生産量は、年産 1864 万トン¹⁾を超え生活のすみずみに普及した。最近の科学技術の急速な進歩に伴い、さらに新規な機能をもつ新たな素材の開発が切望され、プラスチックの中でも強度、弾性率、耐衝撃性、耐摩耗性などの力学的特性、耐熱性、耐寒性、高熱変形温度などの熱的性質、耐薬品性、低誘電率などの化学的、電気的特性等の特徴を持つ種々のエンジニアリングプラスチックが開発された²⁻⁷⁾。これらのエンジニアリングプラスチックは、エレクトロニクス関係、OA 機器、フィルム、精密機械部品、被覆剤、塗料、化学装置関係へ応用されている。

種々のエンジニアリングプラスチックの中でも、1960 年代前半に米国デュポン社⁸⁾で開発されたポリピロメリット酸イミド(1)は、耐熱性、耐寒性、耐衝撃性、耐摩耗性などの特性を持ち合わせたエンジニアリングプラスチックとして注目されている。ポリピロメリット酸イミド(1)は、無水ピロメリット酸(PMDA)と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテルの交互重合によって得られたポリイミド重合体で、超耐熱・超耐寒性ポリイミドフィルムカプトンとして商品化されている。身近なところでは、携帯電話、プ

ラズマテレビパネル、パソコンなどの電子素材として用いられまた、最近では、火星探査車スピリットにもハイテク素材として積載された。

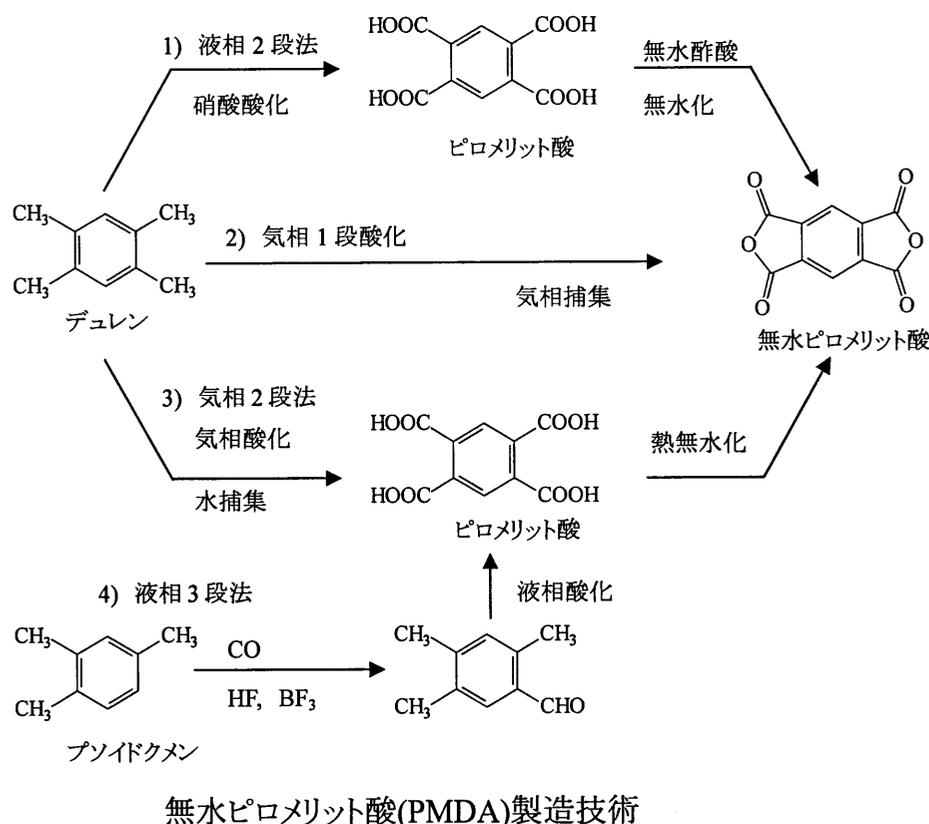


ポリピロメリット酸イミド(1)

このようにポリピロメリット酸イミド(1)は、宇宙、航空産業から身近なエレクトロニクス機器にいたるまで、幅広い先端産業分野で期待されるエンジニアリングプラスチックである。

しかし、このポリピロメリット酸イミド(1)の主原料である無水ピロメリット酸(PMDA)は、数社の大手企業でデュレン誘導体を酸化し、中間体のピロメリット酸(PMA)を製造しているが、この合成方法に困難を要している。

1.1.2 無水ピロメリット酸(PMDA)の現行法による製造



無水ピロメリット酸の製造技術には、フローに示すように大きく大別して3種類ある⁹⁾。ダイセル化学では、高価なデュレンを出発物質として硝酸酸化¹⁰⁻¹¹⁾を行っている。この方法は、収率が高い利点があるが、硝酸を使用するためコスト高になる。三菱ガス化学では、トリメチルベンズアルデヒドの液相空気酸化¹²⁾を行っているが、トリメチルベンズアルデヒドはHF-BF₃を用いてプソイドクメンと一酸化炭素から合成¹³⁻¹⁹⁾している。この方法は、反応終了後のホウ素化合物の処理が困難である。また生成したピロメリット酸を脱水し、無水ピロメリット酸にする工程が発生する。脱水化工程としては、無水酢酸などの無水物を大量に用いた処理²⁰⁾、または高温での熱処理²¹⁻²²⁾をする方法がある。これらの製造法は、いずれも毒性、腐食性の強い反応雰囲気下で反応させるため特殊な材質が必要であり、反応終了後、窒素酸化物やハロゲンなどの廃棄物が発生する環境負荷

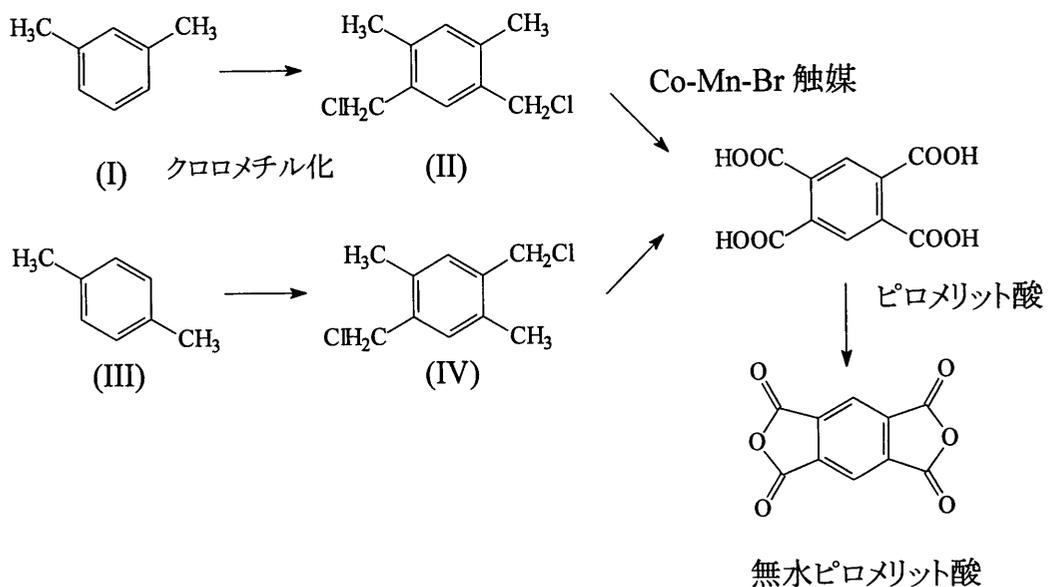
の高いプロセスである。また、日本触媒では、タングステン、バナジウム、モリブデンなどの酸化物触媒を充填した反応器に原料のデュレンを蒸発器で気化し、空気と混合後、300～450℃の高温で送り込みガス状で酸化、脱水を同時に行い、その後冷却捕集する方法である²³⁻²⁵⁾。この方法は、触媒を高温下で用いることや煩雑な反応条件が求められることから高性能な反応装置が必要となり、無水ピロメリット酸の製造原価が高くなっている。

一方、無水ピロメリット酸は、前記したポリピロメリット酸イミドの原料だけでなく、耐熱性ワニス、エポキシ硬化剤の用途があり、最近では、ポリエチレンテレフタレート(PET)の粘度調整剤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んでいるために無水ピロメリット酸の需要が伸びることが予想される原料である。このように工業的に重要な化合物であり、より安価に無水ピロメリット酸を供給できる工業的製造法が切望されている。

1.1.3 本研究で提案する無水ピロメリット酸の製造法

本研究では、第1章 1.1 項で述べたようにポリピロメリット酸イミド(1)に代表されるエンジニアリングプラスチックは、携帯電話などの身近な電化製品にも使用されているにも拘わらず、ポリピロメリット酸イミド(1)の主原料である無水ピロメリット酸(PMDA)は、高価な主原料である。なぜならPMDAは高価なデュレンを原料として毒性や腐食性の強い触媒を用いて酸化する方法や高性能な装置にて300~450°Cで空気酸化、脱水する方法で合成されているため高価な原料となっている。本研究では、エンジニアリングプラスチックの主原料として今後、大きな需要が見込まれるPMDAを安価に供給できるプロセスの提案を行う。

Scheme 1.1 無水ピロメリット酸の合成.



具体的には、Scheme 1.1 に示すように安価な *m*-キシレン(I)や *p*-キシレン(III)を原料としてクロロメチル化反応を行いビスクロロメチル体(II)や(IV)などを代表とするハロメチル化された1,2,4,5置換アルキルベンゼン誘導体を合成する。得られたハロメチル体をコバルト-マンガン-臭素系の触媒を用い酢酸溶媒中で空気酸化し²⁶⁻²⁹⁾、ピロメリット酸(PMA)を合成し、次いで脱水反応をする

ことにより無水ピロメリット酸(PMDA)を製造することを提案する。この方法の利点は、官能基にクロロメチル基を含むため三菱ガス化学で行われているトリメチルベンズアルデヒドの酸化反応より緩和な条件下で反応が進行することと安全にかつ高収率でピロメリット酸を合成できることが期待される。

1.1.4 提案する PMDA 製造法と本研究の関係

本研究では、ピロメリット酸の前駆体である 1,2,4,5-テトラ置換ベンゼンを効率よく合成するためクロロメチル化反応について詳細な検討を行った結果について報告する。なぜなら従来の芳香族炭化水素クロロメチル化反応³⁰⁻³⁴⁾は、塩化亜鉛を触媒とし塩酸とホルムアルデヒドを用いた2相系での反応が行われてきた。そのため、塩化亜鉛触媒は、基質の芳香族炭化水素に対して当モル量以上の触媒を必要とし、反応終了後、大量の金属水酸化物が発生する。その廃棄物の後処理が必要となり環境負荷の高いプロセスであった。本論文では今までクロロメチル化反応触媒としては、知られていない希土類金属トリフラート³⁵⁻³⁷⁾を触媒として反応を行った結果、効率良くピロメリット酸の前駆体である 1,2,4,5-テトラ置換ベンゼンを合成することができた。この触媒の最大の特徴は、

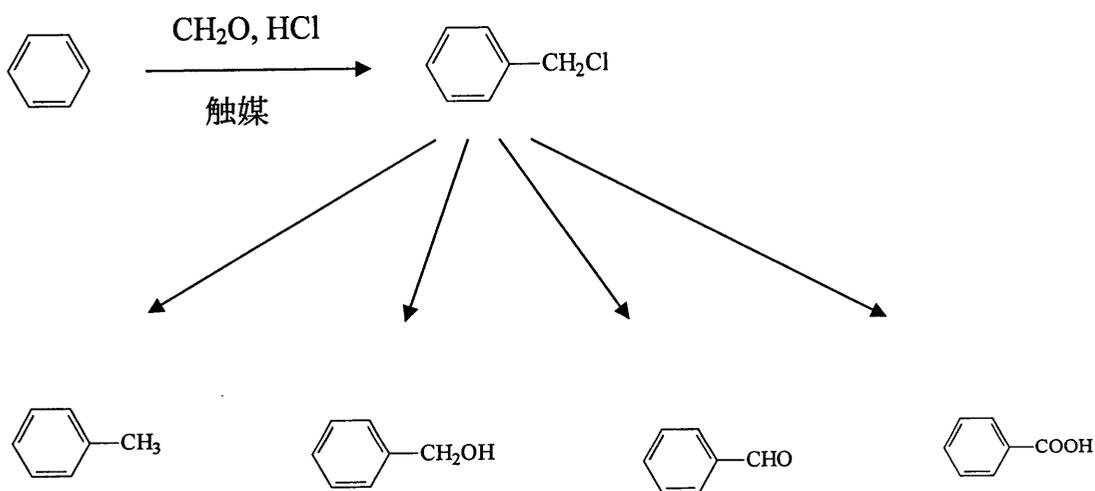
- 1) 触媒量で効果があること
- 2) 反応終了後、水層に触媒が留まり生成物との分離が容易なこと
- 3) 本反応条件で触媒が分解しないため触媒回収ができリサイクルが可能であること

である。従って、反応後に不要な廃棄物が発生しないため従来のクロロメチル化触媒と違い環境負荷の少ない反応である。また触媒がリサイクルであるため、1,2,4,5-テトラ置換ベンゼンのクロロメチル体を安価に供給でき、工業的規模で無水ピロメリット酸を製造することが可能になると考えている。また、硫酸より酸性強度の高い超強酸であるトリフルオロスルホン酸、トリフルオロ酢酸を

触媒としてクロロメチル化反応を行っても高い触媒活性を示したので述べる。

1.1.5 多環芳香族炭化水素のクロロメチル化反応

クロロメチル基は、**Scheme 1.2** に示す様に種々の官能基に容易に変換することが可能であるため、これを導入した芳香族化合物は、各種機能性材料の有用な合成中間体である。特にビフェニル誘導体は、液晶分子や液晶ポリマーの構成要素として有用なので、それらのクロロメチル化の検討は重要である。希土類金属トリフラートや超強酸をクロロメチル化触媒として、多環芳香族炭化水素のクロロメチル化反応を行った。



Scheme 1.2 クロロメチル基の変換例.

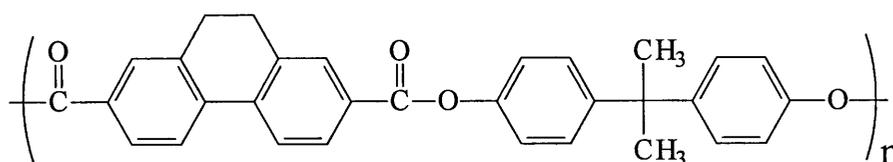
1.1.6 環境調和型ポリマーの開発

エンジニアリングプラスチックは、用途の多様化と高性能のニーズにともない生産数量が着実に伸びてきている。特にエンジニアリングプラスチックの重要な特性として耐熱性と加工性³⁸⁻⁴⁴⁾が挙げられる。高い耐熱性を有する高分子とは、

- 1) 軟化温度、融解温度が高い
- 2) 高温まで力学特性が変化しない
- 3) 熱分解温度が高い
- 4) 高温、長時間で使用しても性能が低下しない

などの条件である。高分子材料は、弱い分子間力による分子の凝集体であるから、軟化温度が低く本来耐熱性に劣るものである。長い間、耐熱性はプラスチックの最大の欠点であったが、近年この欠点は急速に解決されてきた。しかし、耐熱性高分子の問題点は、耐熱性であるがゆえに分解温度以下で射出成形することが困難であるという欠点がある。一般に、強度、耐熱性と成形、加工性は両立が困難であるとされてきた。

杉らに多くのポリアリレート樹脂を見いだされた⁴⁵⁻⁴⁸⁾中でも9,10-ジヒドロフェナンスレンを骨格とするポリアリレート樹脂(2)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、高い力学的強度、耐熱性、耐薬品性、低誘電性、透明性、柔軟性、耐衝撃性に優れ、そして特定の溶媒に可溶性を示す⁴⁹⁻⁵⁵⁾ことから電子材料等の多くの用途で実用化が期待されている。



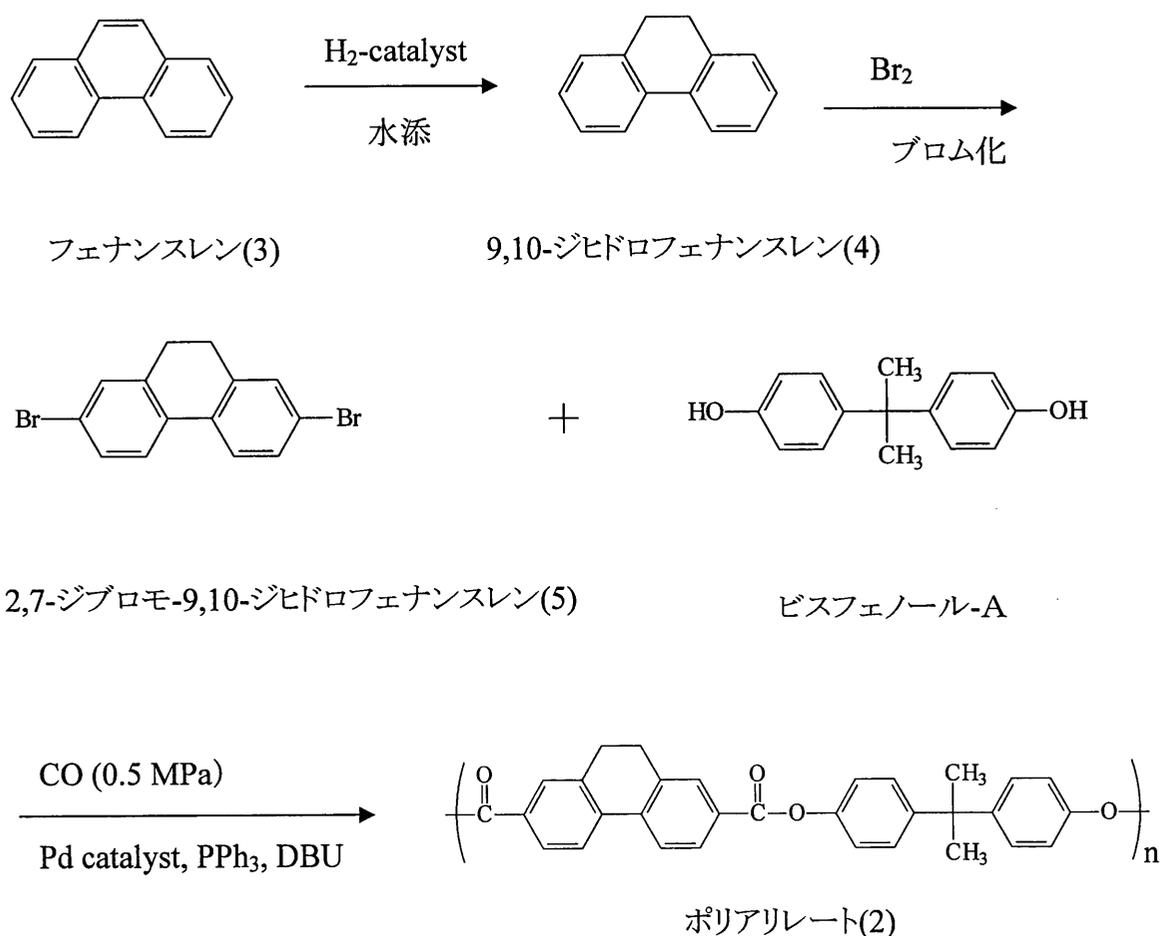
ポリアリレート樹脂(2)

過去にフッ素樹脂、塩化ビニル、ポリカーボネート(PC)、エポキシ樹脂、ポリイミドなど多くの耐熱性ポリマーが開発されてきたが、ほとんどのものは、耐熱温度が低いか、加工性が低いので、ちらかで多用途への実用化が困難であった。

しかし、ポリアレレート樹脂(2)は、400℃近くに達する耐熱性および有機溶媒に可溶なことからフィルムなどに容易に加工することができる。また、力学的強度にも優れているおり、今までの耐熱性樹脂の欠点を解決した。また、(2)は、エンジニアリングプラスチックの性能だけでなく、近年、問題となっている廃プラスチックの処理方法の改善の可能性が秘められている。廃プラスチックの多くは破碎し埋め立て処理や焼却処理になされてきたが、ゴミ処理場の不足、焼却処理では、焼却温度が低いと悪臭、ダイオキシンの発生する問題があり、深刻な社会問題となっている。そこで特定溶媒に可溶性を示す(2)を、複合材とした有機-無機複合材料が創製されれば、廃棄時に溶媒処理を行うことにより、母材とした成分(2)と無機成分を分離でき効率的なリサイクルシステムを構築することができる。従って、(2)は多くの特性を活かした環境調和型ポリマーとして、電子材料等の多くの用途に実用化が期待されている。

1.1.7 現行によるポリアリレート(2)の合成法と特性

ポリアリレート樹脂(2)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ので、エレクトロニクス関係、OA機器、フィルム、特定化学装置、自動車部品等、多岐の分野への利用が期待される。現在、ポリアリレート(2)の合成は、フェナンスレン(3)を原料として、選択還元により9,10-ジヒドロフェナンスレン(4)とし、次に臭素化して2,7-ジブromo-9,10-ジヒドロフェナンスレン(5)とする。(5)とビスフェノール-Aをパラジウム触媒存在下一酸化炭素によるカルボニル化-重縮合法により(2)が合成されている。



Scheme 1.3 ポリアリレートの既存合成ルート.

この方法では、一段で重量平均分子量(M_w)が100,000に達する高分子のポリアリレート樹脂が合成できる利点がある。このポリアリレートの熱的性質を検討したところ、ガラス転移温度は、約270 °Cで、5%重量減温度 Tg_5 が395 °C、10%重量減温度 Tg_{10} が405 °Cと、報告されているポリアリレートの中で最も高い耐熱性を有することが判明した。また、報告されている多くの耐熱性樹脂は、有機溶剤に不溶であるのに対し、このポリアリレート樹脂は、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルムなどの有機溶剤に溶解する。各種の溶剤に可溶であるために、フィルムへの成形が容易である。しかも、このフィルムは、無色透明で高い力学的強度を有する。また、本ポリアリレート(2)は、加工性が高く、かつ多環芳香族ジカルボン酸骨格の特長である耐熱性を兼ね備える数少ない材料で実用化の可能性はある。

1.1.8 エステル交換法によるポリアリレート樹脂(2)の合成

現在、ポリアリレート樹脂(2)は、2,7-ジブromo-9,10-ジヒドロフェナンスレンを經由し一酸化炭素とビスフェノール-Aでカルボニル化-重縮合法によりポリアリレートを合成する。この方法は、一段でポリアリレート(2)を得ることができる有効な合成法である。しかし、触媒として用いるパラジウム錯体および1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセ-7-エン(DBU)が高価であり、また、反応条件の微妙な制御が必要であるため、ポリアリレートを実用化するに至っていない。

本研究では、工業的な合成方法でポリアリレート(2)への合成検討を行った。一般的に、ポリアリレートの合成方法としては、①エステル交換法、②直接エステル化法、③ジカルボン酸クロリドとジオールからのポリエステル合成法などがある。しかし、環境面、コスト面から工業的には①と②の方法が採用されている。工業的に実用化しているポリカーボネート(PC)⁵⁶⁻⁵⁹⁾は、①のエステル交換法、U-ポリマー⁶⁰⁾は、②の直接エステル化法で製造されている。

具体的にポリカーボネート(PC)は、反応性の高い炭酸ジフェニルとビスフェノール-Aを酸化ア

ンチモンやチタン化合物を触媒として 180℃に加熱し、その後、温度を徐々に昇温しながら減圧にしていく。最終的に 0.1torr の減圧下で 270℃まで昇温しながら、副生したフェノールを留去することにより重合反応させて PC を製造している。このエステル交換法を用いてポリアリレート(2)を合成する方法を試みた。

1.1.9 ビフェニル骨格を有すポリアリレート共重合体の合成

共重合は、単独重合では達し得ない新しい高分子の合成や新しい物性、機能の発現のために、工業的にも広く利用されている。例えば、直接エステル化法により製造されている U-ポリマーは、ビスフェノール-Aと無水酢酸を 150℃に加熱し、減圧下で副生した酢酸を留去することにより 2,2,-ビス(4-アセトキシフェニル)プロパンが得られる。その 2,2,-ビス(4-アセトキシフェニル)プロパンに任意のテレフタル酸/イソフタル酸(例えば 50/50)比で混合されたジカルボン酸成分を添加し、減圧下、300℃で加熱しながら酢酸を留去することにより U-ポリマーを製造している。このような直接エステル化法でポリアリレート(2)のさらなる分子量および物性の改良を目指し、炭酸ジフェニルやイソフタル酸(IPA)との共重合を行った。

1.2 本論文の目的および構成

1.2.1 本論文の目的

本論文では、近年しだいに脚高を浴びてきた無水ピロメリット酸の鍵中間体である 1,2,4,5-テトラ置換ベンゼンを工業的規模による生産に関する知見を得ることを目的とした。

従来は、プソイドクメンをクロロメチル化し、1,2,4,5-テトラ置換ベンゼン誘導体を合成していた。しかし、この方法は塩化亜鉛存在下、塩酸、ホルムアルデヒドを用いて、プソイドクメンのクロロメチ

ル化を行い1,2,4,5-テトラ置換ベンゼン誘導体を合成していたが、収率が悪く、また、触媒として大量の塩化亜鉛を使用していたため反応終了後、多くの金属水酸化物が発生し環境負荷性が高かった。

本研究では、安価なキシレン類、プソイドクメンをクロロメチル化し、1,2,4,5-テトラ置換ベンゼン誘導体の合成時に、触媒として希土類金属トリフラートや超強酸を使用してクロロメチル化を行ったところ高収率で1,2,4,5-テトラ置換ベンゼン誘導体を合成することができた。また、これらの触媒は、従来の塩化亜鉛触媒と違い母液を回収することにより触媒の回収が可能になり、不足分の塩化水素を母液に吹き込むことにより次反応でそのまま使用することができる。そして廃棄物はほとんど発生しなかった。ビフェニルなどの工業的に重要な多環芳香族にも適応できたことは有機化学的にも重要である。

また、芳香族材料の研究として、有機溶媒に可溶性新規の高耐熱性ポリアリレート樹脂(2)についての合成研究を行った。(2)は、有機溶媒に可溶性ことから耐熱性フィルムに加工することが可能である。そのため電子回路の基盤フィルムなどに加工することができ、自動車、電子機器などの各分野に期待されている。しかし、重合条件は、精密なコントロールを必要とするため実用化されていない。そのため、工業化されているポリカーボネート(PC)製造法を用いて(2)の合成を行った。また、(2)の主骨格となる9,10-ジヒドロフェナンスレンジカルボン酸とテレフタル酸/イソフタル酸をジカルボン酸成分としてビスフェノール-Aとの共重合の検討を行い、得られた共重合体の物性について述べる。

1.2.2 各章の構成

第1章では、研究の背景として、今後大きく需要が見込まれるエンジニアリングプラスチックの主原料となる無水ピロメリット酸の位置付けとそれの鍵中間体であるクロロメチル基を有する1,2,4,5-アルキルメチル置換ベンゼンの合成触媒として希土類金属トリフラートやトリフルオロメタンスルホン酸のような超強酸を使用すると高収率で合成できる概要を述べた。

また、ポリアリレート樹脂(2)の合成研究においては、その現行の合成方法と特性を述べた。次に、工業的な製造法の概要を述べ、工業的製法としてエステル交換法を用いた(2)の合成を行った。また、9,10-ジヒドロフェナンスレンジカルボン酸とテレフタル酸／イソフタル酸をジカルボン酸成分としてビスフェノール-Aとの共重合を工業的な直接エステル化法の研究について述べた。

第2章の第1節では、無水ピロメリット酸を合成する手段として、希土類金属トリフラートをルイス酸触媒として用いて、単環芳香族炭化水素であるベンゼン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、プソイドクメン等のクロロメチル化の反応条件について検討、解析を行った。

次に、第2章の第2節では、エンジニアリングプラスチックや液晶等の機能性高分子材料の原料として有能なビフェニルの4,4'-位にクロロメチル基を導入するための反応条件の検討について述べた。

また、第2章の第3節では、工業化を視野に入れたクロロメチル化研究として、硫酸より酸性強度が高いトリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸などのプロトン酸触媒を用いてビフェニルと*m*-キシレンのクロロメチル化反応を行った検討結果と解析について述べる。

第3章の第1節では、工業的な合成法であるエステル交換法を用いてポリアリレート(2)の合成を検討した結果について述べる。また、エステル交換法で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炭酸ジフェニルまたはイソフタル酸ジフェニルエステルと共重合を行った結果と得られた共重合ポリマーの物性について述べた。

第3章の第2節では、4,4'-ビフェニルジカルボン酸または、9,10-ジヒドロフェナンスレンジカルボン酸とテレフタル酸/イソフタル酸をジカルボン酸成分としてビスフェノール-Aと共重合を行い、その反応条件の検討を行った結果と得られた共重合ポリマーの物性測定の解析を行った。

第4章では結論として第2章から第3章までの成果をまとめた。

1.3 引用文献

- 1) 化学工業統計年報, 経済産業省経済産業政策局調査統計部編, PP.31-33 (2003).
- 2) 高分子学会編, 高性能高分子系複合材料, 第9章, pp.243-270, 丸善 (1990).
- 3) 井上祥平, 宮田清蔵著, 「高分子材料の化学(応用化学シリーズ4)」, 丸善 (1982).
- 4) 高分子学会編, 「入門高分子材料」, 第4章, pp.33-44, 共立出版 (1986).
- 5) 古川淳二著 「高分子新材料」, 第7章, pp.85-101, 化学同人 (1987).
- 6) 小林四郎編著, 「高分子材料化学(応用化学講座7)」, 朝倉出版 (1994).
- 7) 藤重昇永著, 「不思議なエンジニアリングプラスチック(読売科学選書3)」, 読売新聞社 (1985).
- 8) www.dupont.co.jp デュポン社のホームページ.

- 9) T. Takahashi, *Petotech*, 24, (10), 832, (2001).
- 10) 堀江俊男, 特開昭 46-34695.
- 11) 堀江俊男, 特開昭 54-14097.
- 12) 小松誠, 特開昭 58-2222.
- 13) *Petotech*, 10, (7), 632 (1987).
- 14) G. A. Olah, "Friedel Crafts and Related Reactions", Vol.3, 1153 (1964).
- 15) 米国特許 第 2,485,237 号.
- 16) 米国特許 第 3,284,508 号.
- 17) 米国特許 第 3,948,998 号.
- 18) G. A. Olah, and K. Laali., *Org. Chem.*, **50**, 1483 (1985).
- 19) サーレイ, ランジ. ヤニ, 日本国公表特許公報, 特表 2002-524542.
- 20) 特開昭 62-234086.
- 21) 特開昭 62-59280.
- 22) 特開 2002-69073.
- 23) 高橋 典, 特開平 7-171393.
- 24) 高橋 典, 特開平 8-41067.
- 25) 清岡 靖, 特開平 11-104497.
- 26) ジョン ソナーファ, 特表 2002-533306.
- 27) ジョン ソナーファ, 特表 2002-543172.
- 28) 大越篤, 特開 2002-3440.
- 29) 山内孝介, 特願 2004-052370.
- 30) G. A. Olah, "Friedel Crafts and Related Reactions", Vol.2, Part2, pp.659-784 (1964).

- 31) R. C. Fuson and C. H. McKeever, in "Organic Reactions" John Wiley, New York,
Vol. 1, pp.63-90 (1943).
- 32) G. Blanc, *Bull. Soc. Chim.*, **4**, **33**, 313 (1923).
- 33) R. Quelet, *Bull. Soc. Chim.*, **4**, **53**, 510 (1933).
- 34) L. F. Fiesser and F. C. Novello, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1855 (1940).
- 35) 小林修, 化学と工業, **46**, 1833 (1993).
- 36) M. Moriwaki and S. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 409 (1995).
- 37) S. Kobayashi and K. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7202 (2000).
- 38) 木村良晴, 高分子加工, **40** (7), 314 (1991).
- 39) 高分子学会編, 「耐熱・絶縁材料(高分子新素材 one point-7)」, pp.23-39, 共立出版
(1988).
- 40) 高分子学会編, 「高強度・高弾性率繊維(高分子新素材 one point-9)」, pp.1-21, 共立
出版 (1988).
- 41) 高分子学会編, 「入門高分子材料」, pp.90-97, 共立出版 (1981).
- 42) 高分子学会編, 「エンジニアリングプラスチック(高分子新素材 one point-1)」, pp.75-81,
共立出版 (1987).
- 43) 高分子学会編, 「炭素繊維と複合材料(高分子新素材 one point-13)」, pp.26-71, 共立
出版 (1988).
- 44) 高分子学会編, 「液晶ポリマー(高分子新素材 one point-10)」, pp.20-40, 共立出版
(1988).
- 45) 特開平 6-298927.
- 46) 特開平 6-298928.

- 47) 特開平 7-179599.
- 48) 特開平 8-134193.
- 49) Y.Kubota, K.Takeuchi, T.Hanaoka, and Y.Sugi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 563-571 (1994).
- 50) Y.Kubota, K.Takeuchi, T.Hanaoka, and Y.Sugi, *Catal.Today*, **31**, 27-43 (1996).
- 51) 杉 義弘、窪田 好浩;“材料のエコマテリアル化のための評価・設計技術の確立に関する研究”成果報告書「溶媒可溶型複合材料」, 科学技術庁研究開発局 (1998)
- 52) Y. Ishigure, T.Yamauchi, Y.Kubota, Y.Sugi, M.Miwa, and M.Niikawa, *J. Adv. Sci.*, **13**, 398 (2001).
- 53) Y.Kubota, Y.Sugi, A.Takeno, M.Miwa, Y.Ishigure, T.Yamauchi, and M.Niikawa, Proc. 18th Annual Internat. Pittsburgh Coal Conf. (PCC-2001), Newcastle, Australia, Dec. 5-9, 2001 (ISDN:1-890977-16-0) 16-5 (in CD-ROM).
- 54) 杉 義弘, *ファインケミカル*, **32**, 4, 5-14 (2003).
- 55) M. Nishiwaki, M. Miwa, A. Takeno, T. Yokoi, Y. Kubota, Y. Sugi, T. Kishida, and T.Yamauchi, *Trans. MRS-J.*, **29**, **5**, 2053-2056 (2004).
- 56) M. Sato, K. Kurosawa, K. Nakatsuchi, and Y. Ohkatsu, *J. Polm. Sci., Part A, Polm. Chem.*, **26**, 3077 (1988).
- 57) H. Schnell, *Angew. Chem.*, **68**, 633 (1956).
- 58) Bayer, *Brit. Pat.*, 772,627 (1957).
- 59) M. Ueda, T. Kanno, Y. Iguchi, and Y. Oshino, *U.S.Pat.* 5,025,083 (1991).
- 60) 広瀬勇, 特開平 1-294731.

第 2 章

芳香族炭化水素のクロメチル化研究

第 1 節 緒論

芳香族炭化水素の官能基化反応は、先端材料創製の第一歩である。これらの多くはフリーデルクラフト反応型の反応により行われる。特にアシル化およびクロメチル化反応に関してこれまで塩化アルミニウム、塩化亜鉛、三フッ化ホウ素などのルイス酸が適用されてきた¹⁻⁷⁾。しかし、これらの触媒は、基質に対して1当量以上の使用が必要である。また、これらの触媒は、再使用が不可能であり、多量の廃棄物を発生するので環境負担性が高い問題がある。このために、触媒量で反応を促進でき、かつ再使用が可能な触媒の開発が求められている。

芳香族炭化水素のクロメチル化に関してはホルマリン-塩酸水溶液を用いる研究が多くなされてきた⁸⁻¹²⁾。クロメチル基は、ヒドロキシメチル基、ホルミル基、カルボキシ基、アルキル基等容易に変換できるために、芳香族炭化水素を材料化する際の官能基導入反応として重要である。本反応を促進する触媒として塩化亜鉛、塩化アルミニウム等のルイス酸がこれまで知られている。しかし、本反応は、塩酸およびホルマリンを試薬として水溶液中で行われるために、(1)基質に対して等モル量以上の塩化亜鉛を必要とすること、(2)反応後に大量に発生する金属水酸化物の処理が必要である等の問題点がある。また、ホルマリンの代わりに、トリオキサン、パラホルムアルデヒド等を使用しても上記問題点の解決は困難である。一方、クロメチルメチルエーテル、ジクロロメチルエーテル等を用いる方法¹³⁻¹⁴⁾が提案されているが、これらの化合物は発ガン性に問題があり、実用化は困難である。以上のように従来法を工業的規模で行うことには大きな問題点であり、グリーンケミストリーの観点から革新的な触媒プロセスが望まれる。この問題を解決する方法として

水溶液中で、酸触媒反応を行う触媒の適用が考えられる。

本研究では、無水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の合成する手段として、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)¹⁵⁻²⁰⁾を触媒として用いて、単環芳香族炭化水素のベンゼン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、プソイドクメン等のクロロメチル化の反応条件について検討、解析を行った。

次に、芳香族炭化水素にクロロメチル基を導入された化合物は、容易に多くの官能基に変換できるためにファインケミカル、医薬品、ポリマーの重要中間体物質として用いられる。特に、4,4'-位に置換基を導入したビフェニル誘導体は、液晶や液晶ポリマーの合成に重要な化合物であるが、従来のクロロメチル化反応は、有機層と水層の2相系で塩化亜鉛を触媒として用いられてきた。本研究では、*m*-キシレンや *p*-キシレンのクロロメチル化触媒に利用した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、ルイス酸触媒としてビフェニル、9,10-ジヒドロフェナンスレンなどの多環芳香族炭化水素のクロロメチル化に適用し、触媒としての有効性を検討した²¹⁾。

また、今までルイス酸を用いてクロロメチル化反応が多く行われていたが、硫酸よりも酸性度が高い超強酸²²⁾であるトリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸やトリクロロ酢酸のようなプロトン酸でもクロロメチル化反応²³⁾に活性を示したので述べる。

第2節 希土類金属トリフラートによる単環芳香族炭化水素のクロメチル化反応

2.2.1 概要

Sc(OTf)₃, Yb(OTf)₃ および Sm(OTf)₃ をはじめとする希土類金属トリフルオロメタンスルホネート(金属トリフラート)は、塩酸とトリオキサンを用いた芳香族炭化水素のクロメチル化反応に高い触媒活性を示した。水層、有機層の2相系の反応で金属トリフラートは、基質に対して1-5%と少ない触媒量で活性を示し、反応中も安定である。反応終了後、触媒は、水層に残留し反応生成物と容易に分離が可能であった。また、水層に残った金属トリフラートは、反応後も触媒活性を失うことなく、再利用が可能であった。

Sc(OTf)₃ を触媒として用いた *m*-キシレン、*p*-キシレンのクロメチル化反応は、無水ピロメリット酸の鍵中間体である1,2,4,5-テトラ置換ベンゼンを効率よく合成できた。

2.2.2 実験

2.2.2.1 試薬

トリフルオロメタンスルホン酸スカンジウム(Sc(OTf)₃)、トリフルオロメタンスルホン酸イットリビウム(Yb(OTf)₃)、トリフルオロメタンスルホン酸サマリウム(Sm(OTf)₃)、トリフルオロメタンスルホン酸インジウム(In(OTf)₃)およびトリフルオロメタンスルホン酸ハフニウム(Hf(OTf)₄)は東京化成から購入し、また塩化亜鉛、塩酸、トリオキサンおよびパラホルムアルデヒドはキシダ化学から購入し反応を行った。

2.2.2.2 クロロメチル化反応実験操作

30 ml フラスコに *m*-キシレン 1.0 g(9.4 mmol)とトリオキサン 1.3 g(14.1 mmol)を加えて、35%-濃塩酸 4.9 g(47 mmol)に懸濁し、基質に対して 1 mol%の Sc(OTf)₃を加えた。その後、強かく拌下、70 °C で 5 時間加熱し、反応を完結させた。冷却後、生成物をシクロヘキサンで抽出、水洗浄を行い、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧濃縮した。その残さを再度シクロヘキサンに溶解後 HPLC (Finepack SIL C-18-5 φ4.6×250 mm ;JASCO)で定量分析を行なった。その結果、クロロメチル-2,4-ジメチルベンゼン (**2**)は、収率 73%および 1,5-ビス(クロロメチル)-2,4-ジメチルベンゼン (**3**)は、収率 20%の生成が認められた。それらの生成物は、シクロヘキサン濃縮後、固化した結晶をシリカゲルカラム(溶媒:ヘキサン)により精製した。その後、¹H-NMR、¹³C-NMR、IR および元素分析で測定を行なった。また、触媒を含む抽出分離水層は、減圧下で水を留去し、再び少量の水に溶解後、活性炭処理、ろ過を行なった。その後、水を留去し、減圧乾燥を行ない、白色の Sc(OTf)₃ 結晶を 94%の収率で得た。この取得した Sc(OTf)₃ は、IR 測定にて分解していないことを確認した。

同様に *o*-キシレン、*p*-キシレン、プソイドクメンのクロロメチル反応を行なった。尚、*o*-キシレン、プソイドクメンの反応生成物のシリカゲルカラム(溶媒:ヘキサン)により分離が困難だったためにクロロメチル基をパラジウムカーボン触媒として、水素還元を行いメチル基へ転換した。それに対応する化合物の HPLC の保持時間を比較、および NMR を用いて確認した。下記に、*o*-、*m*-、*p*-キシレンの 1,2,4,5-テトラメチル置換ベンゼン誘導体の同定分析値を示す。

1,5-bis(chloromethyl)-2,4-dimethylbenzene. m.p. 100.7-101.8 °C, IR(KBr): 656(C-Cl) cm⁻¹.

NMR: ¹H-NMR(CDCl₃): ppm; 2.39(s,6H,CH₃),4.57(s,4H,CH₂),7.05(s,1H, ArH),

7.25(s,1H,ArH). ¹³C-NMR(CDCl₃): ppm; 18.38,44.34,131.21,133.25,133.51,137.95. Elemental

analysis: C, 59.14 %, H, 5.96 % calculated from C₁₀H₁₂Cl₂. observed: C, 59.01 %, H, 5.97 %.

(Chloromethyl)-2,5-dimethylbenzene . b.p. 59-61°C/2 mmHg, IR(KBr): 673(C-Cl) cm⁻¹.

NMR: ¹H-NMR(CDCl₃): ppm; 2.30(s,3H,CH₃),2.37(s,3H,CH₃),4.56(s,2H,CH₂),

7.08(m,3H,ArH) ¹³C-NMR(CDCl₃): ppm; 18.20,20.77,44.92,129.58,130.44,130.61,

133.95,135.24,135.81.

Elemental analysis: C, 69.90 %, H,7.17 % calculated from C₉H₁₁Cl. observed: C, 70.03 %, H, 7.19 %.

1,4-bis(chloromethyl)-2,5-dimethylbenzene. m.p. 129.3-133.7°C, IR(KBr): 688(C-Cl) cm⁻¹.

NMR:¹H-NMR(CDCl₃): ppm; 2.38(s,6H,CH₃),4.56(s,4H,CH₂)7.15(s,2H,ArH)

¹³C-NMR(CDCl₃): ppm;18.14,44.28,132.15,135.03,136.03.

Elemental analysis: C, 59.14 %, H,5.96 % calculated from C₁₀H₁₂Cl₂. observed: C, 59.33 %, H, 5.99 %.

1,2-bis(chloromethyl)-4,5-dimethylbenzene. m.p. 106.3-106.9°C, IR(KBr): 687(C-Cl) cm⁻¹.

NMR: ¹H-NMR(CDCl₃): ppm;2.25(s,6H,CH₃),4.70(s,4H,CH₂),7.15(s,2H,ArH)

¹³C-NMR(CDCl₃): ppm;19.36,43.29,132.07,133.50,138.02.

Elemental analysis: C, 59.14 %, H,5.96 % calculated from C₁₀H₁₂Cl₂. observed: C, 59.10 %, H, 5.83 %

2.2.2.3 プソイドクメンおよび *o*-キシレンのクロロメチル化物の確認分析

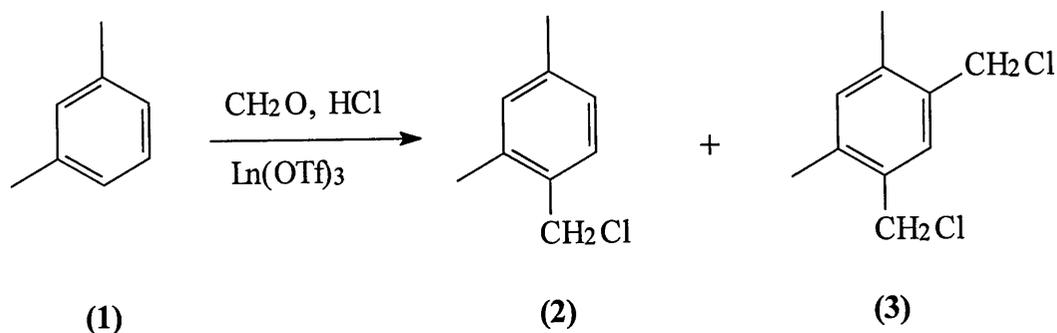
プソイドクメンのクロロメチル化物をシリカゲルカラム(溶媒:ヘキサン)により分離を行なうことができなかったために、200 ml フラスコで反応濃縮物 1.5 g とメタノール 100 ml にて溶解し、減圧窒素置換後、10%-パラジウムカーボン(50%含水量)0.2 g を添加し、さらに減圧窒素置換を行った。その後水素を導入して 1 時間で反応が完結し、クロロメチル基をメチル基へ転換した。その反応液を HPLC で定性分析を行ったところ 1,2,4,5-テトラメチルベンゼン、1,2,3,4-テトラメチルベンゼン、ペンタメチルベンゼンであることが判明した。また、クロロメチル体の GC-MS および NMR の結果より、プソイドクメンのクロロメチル化物は、1-クロロメチル-2,4,5-トリメチルベンゼン、1-クロロメチル-2,3,6-トリメチルベンゼンおよび 1,3-ビス(クロロメチル)-2,4,5-トリメチルベンゼンであると決定した。*o*-キシレンにおいても同じ方法にてクロロメチル体の反応物の構造を確認した。

2.2.2.4 触媒のリサイクル

第 2 章 2.2.2 項と同じ操作で Sc(OTf)₃ 触媒によって反応した反応液の有機層を分離後、水層に乾燥した塩化水素ガスを吹き込み、Sc(OTf)₃ を含む水溶液を塩化水素の飽和液とした。その水溶液に *m*-キシレン 1.0 g とトリオキサソ 1.3 g を加えて 70 °C で 5 時間反応した。その結果、クロロメチル-2,4-ジメチルベンゼン (**2**) および 1,5-ビス(クロロメチル)-2,4-ジメチルベンゼン (**3**) を得ることができた。

2.2.3 結果と考察

2.2.3.1 *m*-キシレンのクロロメチル化



(1) 希土類金属トリフレート触媒活性の影響

希土類トリフレート触媒のクロロメチル化に対する有効性を検討するために、各種の希土類金属トリフレートを用いて *m*-キシレンのクロロメチル化への触媒活性を検討した。その代表的な反応結果を Fig. 2.2.1 にまとめた。同様の条件下で行った無触媒および塩化亜鉛を用いた結果を併せ示した。*m*-キシレンは、塩酸とトリオキサンと各種の触媒を用いたクロロメチル化で 1-クロロメチル-2,4-ジメチルベンゼン (2) および 1,5-ビス(クロロメチル)-2,4-ジメチルベンゼン (3) が生成した。無触媒では、(2) と (3) の合わせた収率は 40%程度にとどまっている。それに対して、金属トリフレートは、無触媒に比べて収率が高く、トリオキサン、塩酸を用いた *m*-キシレンのクロロメチル化触媒として十分な活性作用を示した。*m*-キシレンの転換率からすると $\text{Sc(OTf)}_3 \approx \text{Yb(OTf)}_3 \approx \text{Sm(OTf)}_3 \gg \text{Hf(OTf)}_4 > \text{Ln(OTf)}_3 > \text{無触媒}$ の順番で高くなったが、1,5-ビス(クロロメチル)-2,4-ジメチルベンゼン (3) の合成収率からすると、 $\text{Sc(OTf)}_3 > \text{Yb(OTf)}_3 > \text{Sm(OTf)}_3 \gg \text{Hf(OTf)}_4 > \text{Ln(OTf)}_3 > \text{無触媒}$ の順番で高い結果となった。これらの結果からすると金属トリフレートの中でも特に、 Sc(OTf)_3 、 Yb(OTf)_3 、 Sm(OTf)_3 はクロロメチル化に対し高い触媒活性を示した。本反応は、有機層と水層の2相系の反応であり、これらの触媒は、反応終了後、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。

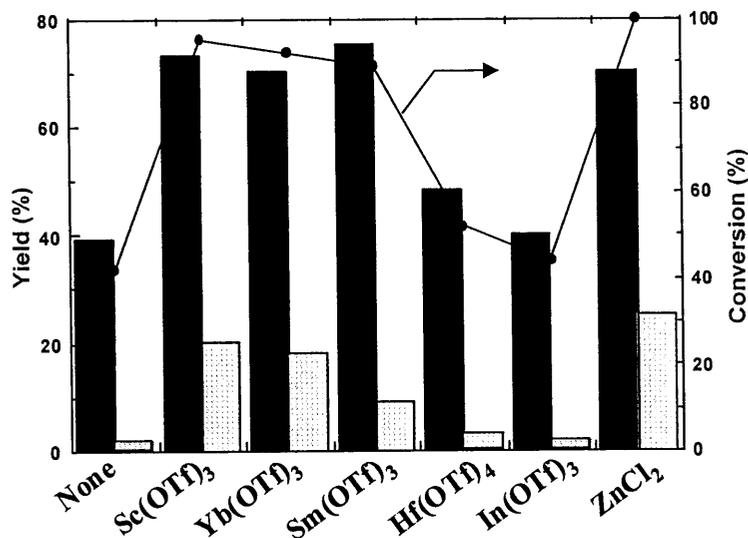


Fig. 2.2.1 Chloromethylation of *m*-xylene catalyzed by rare earth metal triflates. Reaction conditions: triflate, 0.94 mmol; *m*-xylene, 1.0 g (9.42 mmol); conc. HCl, 4.9 g (47 mmol); trioxane, 0.4 g (4.7 mmol); temperature, 70 °C; period, 5 h. ZnCl₂, 1.66 g (9.42 mmol). Legend: ■ 2; ▨ 3.

Table 2.2.1 Effects of ZnCl₂ on the chloromethylation of *m*-Xylene.^{a)}

Run	ZnCl ₂		Conv. (%)	Yield(%)	
	(g)	(eq)		2	3
1	0.0	0.0	42	39	2
2	0.64	0.5	78	68	7
3	1.3	1.0	100	70	25
4	2.6	2.0	100	72	26

Reaction conditions: *m*-Xylene 1.0 g (9.4 mmol); Trioxane 0.42 g (4.7 mmol); conc. HCl 4.9 g (47 mmol); temperature, 70 °C; period, 5 hr

a) By use of the procedure intended for introducing monochloromethyl group.

一方、従来ながらの塩化亜鉛を触媒と使用したときは、Sc(OTf)₃、Yb(OTf)₃、Sm(OTf)₃の触媒を使用したときと同等の結果を得るには、Table 2.2.1のRun 3に示すように*m*-キシレンと等モル量の塩化亜鉛を使用する必要があった。この様に水中で高い酸性を示す希土類金属トリフレートが高い触媒活性を示すことは、クロメチル化反応の有機合成への適用範囲を広げるばかりでなく実用的な観点からも非常に大きな意味を持つと考えられる。

そこで、本触媒系の有効性を明らかにするために、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ を触媒とする *m*-キシレンのクロロメチル化における反応条件の検討を行った。

(2) 温度の影響

Fig. 2.2.2(trioxane/*m*-Xylene = 0.5)には、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ を触媒とする *m*-キシレンのクロロメチル化に対する反応温度の影響を示した。

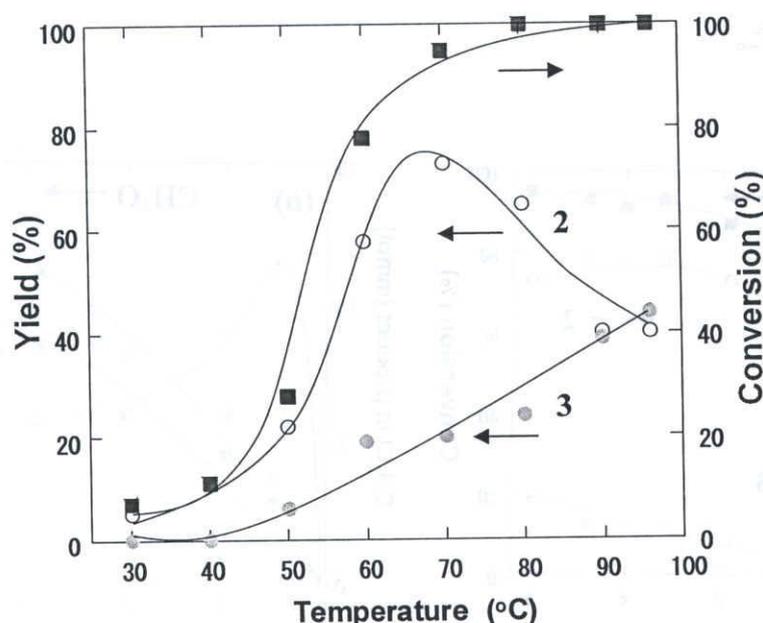


Fig. 2.2.2 Effects of reaction temperature on the chloromethylation of *m*-xylene catalyzed by $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. Reaction conditions: $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, 0.05 g (0.04 mmol); *m*-xylene, 1.0 g (9.4 mmol); conc. HCl, 4.9 g (47 mmol); trioxane 0.4 g (4.7 mmol); period, 5 h.

反応温度と共に触媒活性は高くなり、50-60 °C 以上では効率よくクロロメチル化が進行した。反応温度の上昇とともに1-クロロメチル-2,4-ジメチルベンゼン(2)の収率が増加し、70°Cで(2)の収率の最高値を示し、80-90 °Cでは、(2)の収率の低下が認められた。また、1,5-ビス(クロロメチル)-2,4-ジメチルベンゼン(3)においても反応温度の上昇とともに収率の増加が認められた。さらに、90 °C以上の温度においては、(2)と(3)への合計収率が低下した。この理由は、トリス(クロロメチ

ル)-2,4-ジメチルベンゼンの増加が認められたことと、反応温度が高すぎると、反応に不可欠な塩化水素が揮散するために、反応系における塩酸濃度の低下が起こることにより(2)の収率が低下したと考えられる。

(3) 塩化水素量の影響

前述(2)の結果を基に、70 °Cにおける*m*-キシレンのクロメチル化における塩化水素、トリオキサンの効果を検討した。

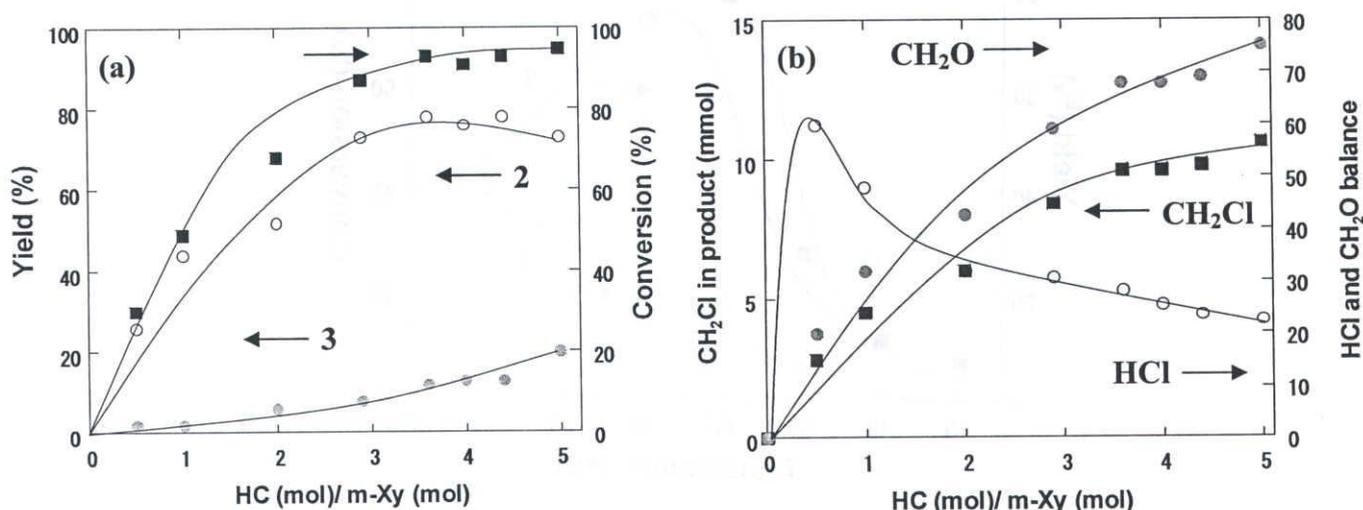


Fig. 2.2.3 Effects of the concentration of hydrochloric acid on the chloromethylation of *m*-xylene catalyzed by Sc(OTf)₃. a: catalytic feature. b: balance of CH₂O and HCl. Reaction conditions: Sc(OTf)₃, 0.05 g (0.094 mmol); *m*-xylene, 1.0 g (9.4 mmol); HCl 17-35 % aqueous solution (8-16 eq.) trioxane 0.4 g (4.7 mmol); temperature, 70 °C; period, 5 h.

Fig. 2.2.3a に 70 °C における塩化水素量の効果を示した。塩酸濃度を変えることにより塩化水素の量を変化させた。塩化水素の存在なしでは、反応は進行せず、塩酸濃度の増加とともに触媒活性は高まり、塩化水素比の増加とともに 1-クロメチル-2,4-ジメチルベンゼン(2)および 1,5-ビス(クロメチル)-2,4-ジメチルベンゼン(3)の生成率が増加した。塩酸濃度 20%以下 (HCl/ *m*-Xylene = ~3) での (2)と (3)の生成率は、塩化水素濃度の増加とともに(2)は増加し、(3)は、僅かしか生

成しなかった。塩酸濃度 20%以上 ($\text{HCl}/m\text{-Xylene} \geq 3$) では、反応が迅速に進行し、(2)が高収率で得られた。この際、(2)がさらにクロメチル化された(3)の量は、塩化水素比を高くすると増加する傾向が認められた。

Fig. 2.2.3b には、生成物 ((2)&(3)) への $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 付加量 ($\text{A}(\text{mol})$): $-\text{CH}_2\text{Cl}$ と反応液中の塩化水素の比 ($\text{A}(\text{mol})/\text{HCl}(\text{mol})$)、ホルムアルデヒドの比 ($\text{A}(\text{mol})/\text{CH}_2\text{O}(\text{mol})$) を示したものである。反応を促進させるためには、塩化水素量を増加させる必要がある。また、ホルムアルデヒドの比 ($\text{A}(\text{mol})/\text{CH}_2\text{O}(\text{mol})$) は、塩化水素量とともに増加した。この結果は、ホルムアルデヒドからクロロメチロールへの活性は、金属トリフレート触媒を必要としたのではなく、塩化水素が重要な働きをしたと考えられる。クロメチル化反応におけるクロロメチロール (ClCH_2OH) の形成には、塩化水素が関与していることを示唆する。

(4) トリオキサン量の影響

Fig. 2.2.4a には、トリオキサンと *m*-キシレンの比がクロロメチル化に与える影響を示した。*m*-キシレンから 1-クロロメチル-2,4-ジメチルベンゼン(2)の収率は、トリオキサン/*m*-キシレン=0.5 ($\text{CH}_2\text{O} / m\text{-Xylene} = 1.5$) で約 70%の値で極大を得られた。さらに、トリオキサン量を多くし、トリオキサン/*m*-キシレン=0.3~1.3 ($\text{CH}_2\text{O} / m\text{-Xylene} = 1 \sim 4$) とすると 2 個のクロロメチル基が導入された 1,5-ビス(クロロメチル)-2,4-ジメチルベンゼン(3)が単調に増加し、 $\text{CH}_2\text{O} / m\text{-Xylene} = 3$ で優先的に生成するようになった。 $\text{CH}_2\text{O} / m\text{-Xylene} = 4 \sim 4.5$ で(3)の収率が 70%で最高値を示した。さらに、トリオキサンを過剰に添加するとポリ(クロロメチル)ベンゼン化合物が生成し、(3)の収率が低下した。

Fig. 2.2.4b は、生成物((2)&(3))への $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 付加量(A(mol): $-\text{CH}_2\text{Cl}$)と反応液中の塩化水素の比(A(mol)/HCl(mol))、ホルムアルデヒドの比(A(mol)/ CH_2O (mol))を示したものである。

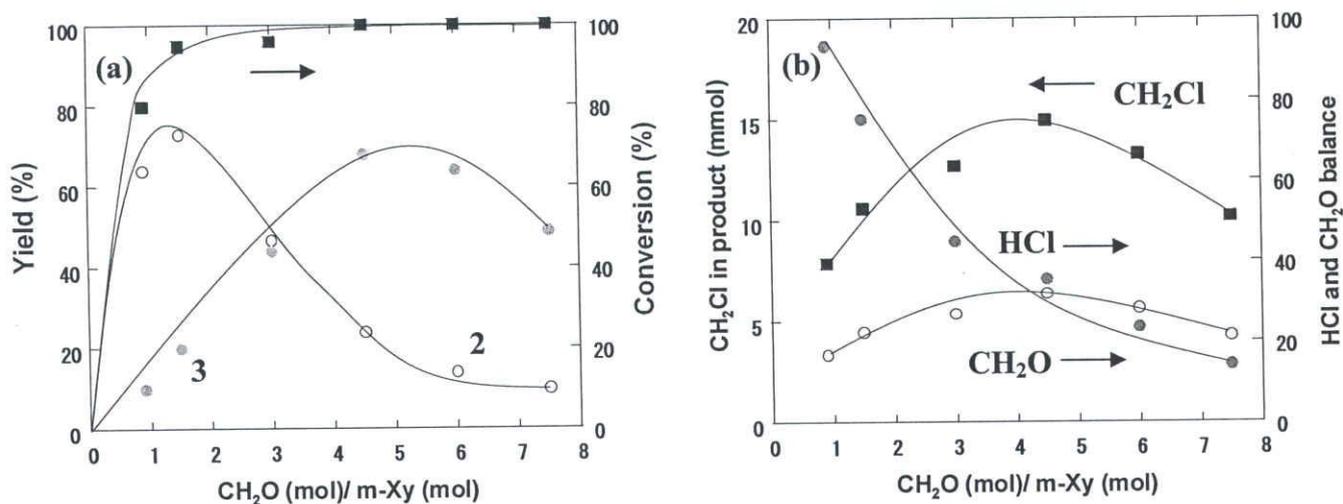


Fig. 2.2.4 Effects of the amount of trioxane on the chloromethylation of *m*-xylene catalyzed by $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. a: catalytic feature. b: balance of CH_2O and HCl. Reaction conditions: $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, 0.05 g (0.094 mmol); *m*-xylene, 1.0 g (9.4 mmol); conc. HCl, 4.9 g (47 mmol); trioxane 0.26-1.12 g (0.9-7.5 eq.) temperature, 70 °C; period, 5 h.

トリオキサン/ *m*-キシレン=1.5 (CH_2O / *m*-Xylene =4.5) でホルムアルデヒドの消費量比 ($\text{A}(\text{mol})/\text{CH}_2\text{O}(\text{mol})$) の極大値を示した。さらなるトリオキサンの添加は、生成物 (**(2)**&**(3)**) の減少を招いた。塩化水素の比 ($\text{A}(\text{mol})/\text{HCl}(\text{mol})$) は、トリオキサン濃度が増加してもほぼ一定であったが、ホルムアルデヒドの比 ($\text{A}(\text{mol})/\text{CH}_2\text{O}(\text{mol})$) は、トリオキサン濃度の増加とともに減少した。これは、トリオキサンが *m*-キシレンに反応する前にホルムアルデヒドへ変化したと考えられる。即ち、トリオキサンからホルムアルデヒドへの活性化は、クロロメチル化の重要な過程である。

(5) 触媒量の影響

Fig. 2.2.5 には、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ の触媒量の効果について示した。 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ を代表とする金属トリフレート触媒は、*m*-キシレンに対して 1 mol% を添加すると十分な効果があり、それ以上多く添加しても触媒活性の向上はなかった。

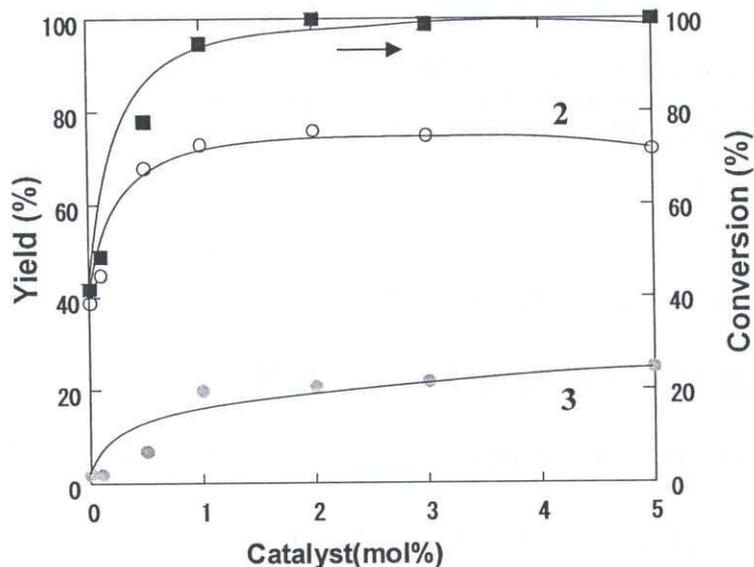


Fig. 2.2.5 Effects of the catalyst amount on the chloromethylation of *m*-xylene catalyzed by $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. Reaction conditions: $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, 0.05-0.25 g (0.094-0.47 mmol); *m*-xylene, 1.0 g (9.4 mmol); conc. HCl, 4.9 g (47 mmol); trioxane 0.4 g (4.7 mmol); temperature, 70 °C ; period, 5 h.

(6) 添加溶剤の影響

上述したように本反応によるクロロメチル化反応は、*m*-キシレン、35%-塩酸とトリオキサンを懸濁して金属トリフレートを添加しているために反応系が不均一になることから有機溶媒を添加し、その効果を調べた。主なる結果を Fig. 2.2.6 に示した。

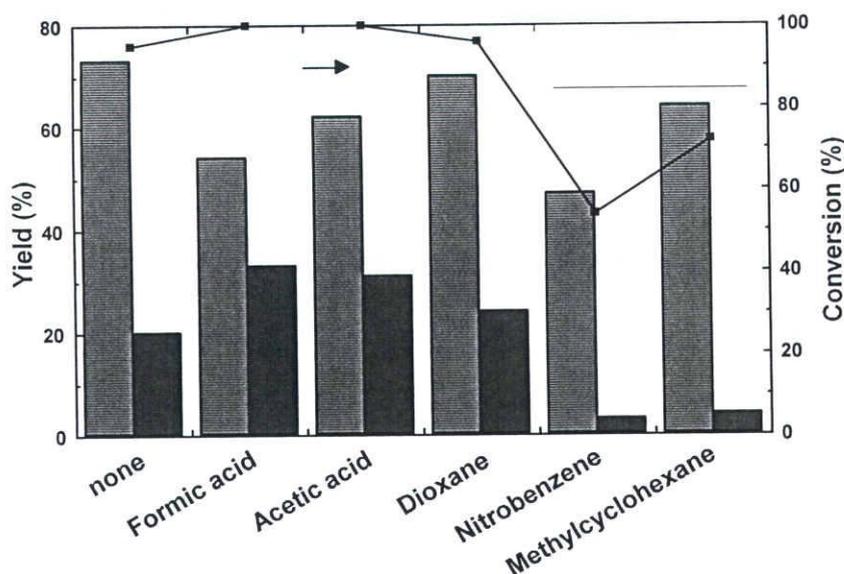


Fig. 2.2.6 Effects of organic additive on the chloromethylation of *m*-xylene catalyzed by Sc(OTf)₃. Reaction conditions: Sc(OTf)₃, 0.046 g (0.094 mmol); *m*-xylene, 1.0 g (9.4 mmol); conc. HCl, 4.9 g (47 mmol); trioxane, 0.43 g (4.7 mmol); additive 1 ml; temperature, 70 °C; period, 5 h.
Legend: 2; 3.

ニトロベンゼン、メチルシクロヘキサン等の添加では、触媒活性の低下が認められた。ジオキサンの添加は、生成物(3)の形成を促進させる働きがある。酢酸、ギ酸の添加は、1,5-ビス(クロロメチル)-2,4-ジメチルベンゼン(3)の生成が増大し、触媒活性の向上が認められた。そこで、酢酸の添加効果を検討した結果を Fig. 2.2.7 に示した。酢酸の添加量を上げると、当初活性が向上し酢酸添加量 0.5-1.0ml で極大に達した。しかし、さらに添加量を大きくすると(3)の収率は低下した。このことは、触媒-酢酸の協奏効果が最大になる添加量が存在することを示唆している。これらのカルボン酸添加効果が、単に生成物の溶解度を向上させることではなく、反応種に関与すること

が考えられる。

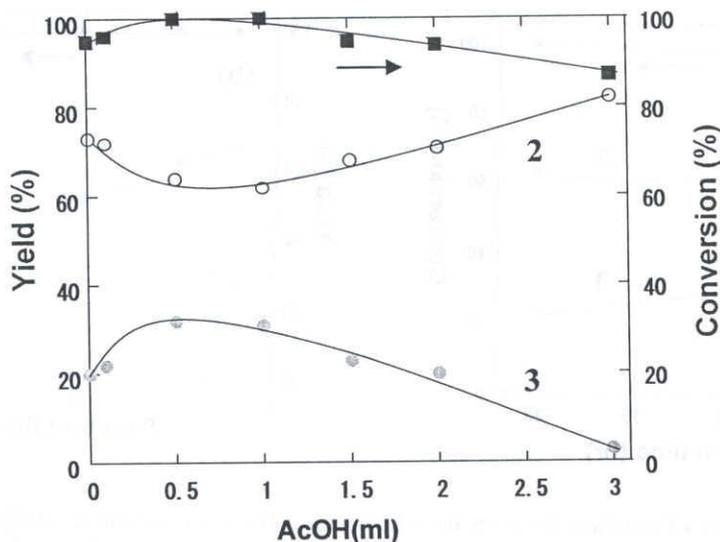


Fig. 2.2.7 Effects of acetic acid on the chloromethylation of *m*-xylene catalyzed by $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. Reaction conditions: $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, 0.05 g (0.094 mmol); *m*-xylene, 1.0 g (9.4 mmol); conc. HCl, 4.9 g (47 mmol); trioxane, 0.4 g (4.7 mmol); AcOH, 0-3 ml; temperature, 70 °C; period, 5 h.

(7) 反応時間の検討

反応時間の影響について検討した結果を **Fig. 2.2.8a** に示す。同時に酢酸を添加することにより触媒が活性化し反応速度が促進されることを確認したため、**Fig. 2.2.8b** に酢酸を添加した結果を示した。**Fig. 2.2.8a** に示す様に、反応時間 2 時間においてすでに転換率 90%を示し、1,5-ビス(クロロメチル)-2,4-ジメチルベンゼン(3)が 12%生成した。5 時間で転換率 95%に達して(3)収率も 20%へ向上した。この結果は、 CH_2O 成分が多く存在しているときは、反応速度も速いことを意味している。10 時間まで(2)が減少するとともに(3)収率が向上したが、(2)と(3)の合計した収率が低下している。このことは、ポリ(クロロメチル)ベンゼン化合物が生成したためである。それ以降ではほとんど変化はなかった。一方、酢酸を添加した **Fig. 2.2.8b** では、反応開始 2 時間で転換率 99%に達し、(2)収率は、67%、(3)収率は、27%生成した。反応時間とともに、(2)が減少し、(3)が増加した

が、反応 10 時間では、ポリ(クロロメチル)ベンゼン化合物が生成した。

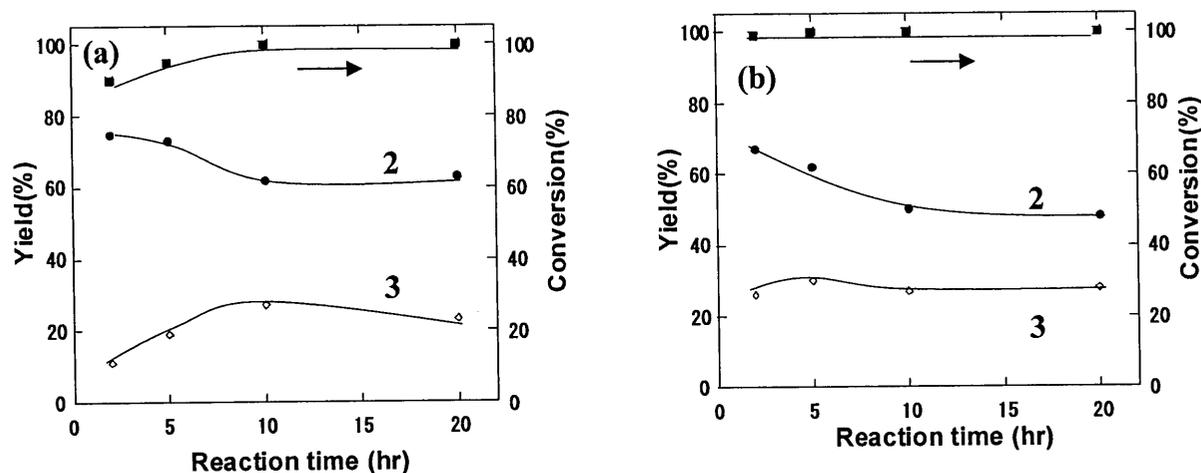


Fig. 2.2.8 Effects of reaction time on the chloromethylation of *m*-xylene catalyzed by Sc(OTf)₃. Reaction conditions: Sc(OTf)₃, 0.05 g (0.94 mmol); *m*-xylene, 1.0 g (9.4 mmol); conc. HCl, 4.9 g (47 mmol); trioxane 0.4 g (4.7 mmol); AcOH (a) none, (b) 1 ml; temperature, 70 °C.

酢酸の無添加では、(3)収率が 10 時間まで増加しているのに対し、酢酸添加した時は、反応 5 時間でほとんど反応が完結した。酢酸を添加することにより触媒活性が増加し、反応速度が早くなることが確認した。

(8) 触媒の回収

グリーンケミストリーの観点から効率よく触媒のリサイクルを行うことは重要である。Sc(OTf)₃ を用いて触媒回収および再使用の 2 面性から評価検討を行った。第一に反応終了後、2 相系の反応液から有機層を分離し、Sc(OTf)₃ を含んでいる水層を回収した。その水層に塩化水素を吹き込み、飽和された塩酸溶液を調整後、*m*-キシレンとトリオキサンを添加し、回収された Sc(OTf)₃ でクロロメチル化反応を行った結果を Table 2.2.2 に示す。

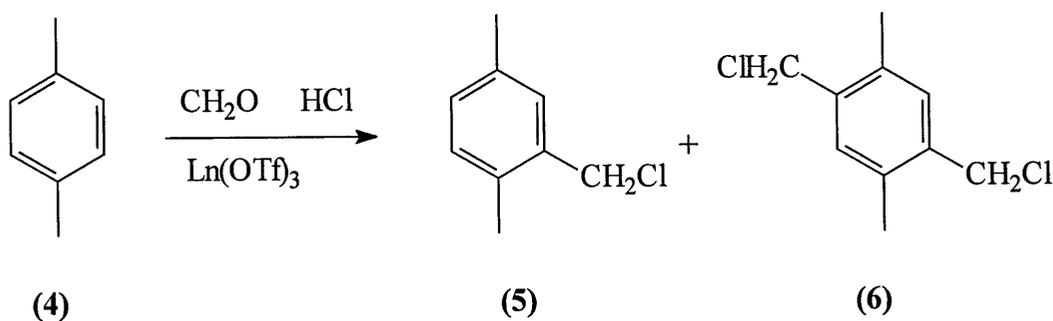
Table 2.2.2 Recycling of catalytic solution in the chloromethylation of *m*-xylene over Sc(OTf)₃.

Catalytic cycle	Conversion(%)	Yield(%)	
		2	3
1st	95	73	20
2nd	79	65	11
3rd	70	62	7

Reaction conditions: *m*-xylene, 1.0 g(9.4 mmol); trioxane 0.43 g(4.7 mmol); Sc(OTf)₃, 0.046 g(0.094 mmol); temperature, 70 °C; period, 5 h.

その結果、Sc(OTf)₃ を含んでいる水層のリサイクル回数に伴い生成物(2)と(3)の収率が徐々に減少した。この触媒活性の低下原因としては、触媒が完全に回収されていないことと若干のオリジナルプロセスとの差異と考えられる。これはリサイクル触媒の反応条件を最適化することにより改善されると考えている。第二に Sc(OTf)₃ 自体の回収として、反応終了後の有機層を分離し、Sc(OTf)₃ を含んでいる水層を濃縮した。その残渣の IR 測定から Sc(OTf)₃ と確認した。Sc(OTf)₃ は高い収率で取得することができ、新しい Sc(OTf)₃ と同様にクロロメチル化に使用することができた。これらの結果は、過剰の塩酸が存在しても金属トリフレートは、分解されないことである。これらの回収検討から Sc(OTf)₃ は、反応条件下でも安定で簡単に回収が可能であることを証明できた。

2.2.3.2 *p*-キシレンのクロロメチル化



(1) 希土類金属トリフレート触媒活性の影響

希土類金属トリフレートが *p*-キシレンのクロロメチル化に対する有効性を検討した。代表的な反応結果を Fig. 2.2.9 にまとめた。同様の条件下で行った無触媒および塩化亜鉛を用いた結果を併せ示した。

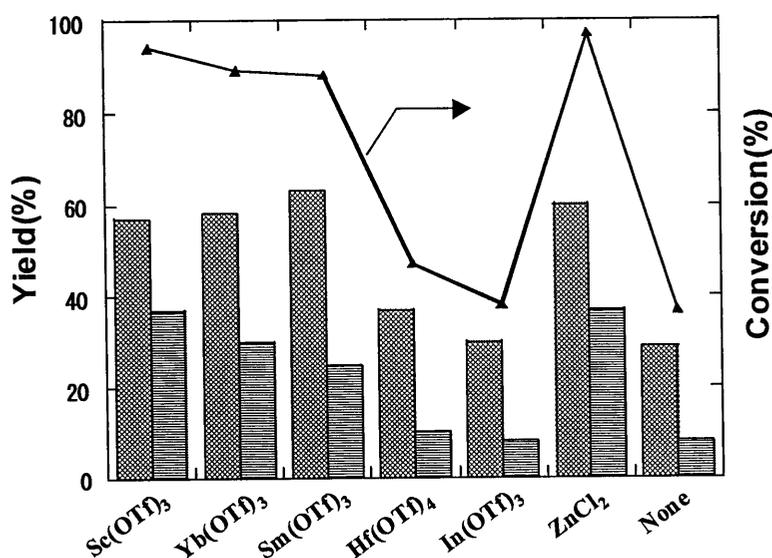


Fig. 2.2.9 Chloromethylation of *p*-xylene catalyzed by rare earth metal triflates. Reaction conditions: triflate, 0.94 mmol; *p*-xylene, 1.0 g (9.42 mmol); conc. HCl, 4.9 g (47 mmol); trioxane, 0.4 g (4.7 mmol); temperature, 80 °C; period, 5 h. ZnCl₂, 1.66 g (9.42 mmol).

Legend: 5; 6.

p-キシレンは、塩酸とトリオキサンと各種の触媒を用いたクロロメチル化で 1-クロロメチル-2,5-ジメチルベンゼン(5)および 1,4-ビス(クロロメチル)-2,5-ジメチルベンゼン(6)を生成した。無触媒では、

(5)と(6)の合わせた収率は、37%程度であった。それに対して、金属トリフレート触媒を添加したときは、無触媒に比べて収率が高く、トリオキサン、塩酸を用いた *p*-キシレンのクロロメチル化触媒として十分な活性作用を示した。*p*-キシレンの転換率からすると $\text{Sc}(\text{OTf})_3 \approx \text{Yb}(\text{OTf})_3 \approx \text{Sm}(\text{OTf})_3 \gg \text{Hf}(\text{OTf})_4 > \text{In}(\text{OTf})_3 > \text{無触媒}$ の順番であり *m*-キシレンと同じ傾向を示した。1,4-ビス(クロロメチル)-2,5-ジメチルベンゼン(6)の合成収率からすると、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3 > \text{Yb}(\text{OTf})_3 > \text{Sm}(\text{OTf})_3 \gg \text{Hf}(\text{OTf})_4 > \text{In}(\text{OTf})_3 > \text{無触媒}$ の結果となった。これらの結果からすると金属トリフレートの中でも特に、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 、 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 、 $\text{Sm}(\text{OTf})_3$ はクロロメチル化に対し高い触媒活性を示した。この結果は、*m*-キシレンと同様の傾向を示した。一方、従来ながらの塩化亜鉛を触媒と使用したときは、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 、 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 、 $\text{Sm}(\text{OTf})_3$ の触媒を使用したときと同等の結果を得るには、*p*-キシレンと等モル量の塩化亜鉛を使用する必要がある。

Table 2.2.3 Effects of ZnCl_2 on the chloromethylation of *p*-Xylene.^{a)}

Run	ZnCl_2		Conv. (%)	Yield(%)	
	(g)	(eq)		5	6
1	0.0	0.0	63	47	16
2	0.6	0.5	87	64	23
3	1.3	1.0	97	60	37
4	2.6	2.0	98	40	58

Reaction conditions: *p*-Xylene 1.0 g(9.4 mmol); Trioxane 0.42 g(4.7 mmol); conc.HCl 4.9 g(47 mmol); temperature, 80 °C; period, 5 hr.

a) By use of the procedure intended for introducing monochloromethyl group.

(2) 温度の影響

Fig. 2.2.10 (trioxane/*p*-Xylene = 0.5)には、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ を触媒とする *p*-キシレンのクロロメチル化に対する反応温度の影響を示した。反応温度と共に触媒活性は高くなり、70-80 °C以上では効率よくクロロメチル化が進行した。反応温度の上昇とともに 1-クロロメチル-2,5-ジメチルベンゼン(5)の

収率が増加し、80-90 °C で(5)の収率の最高値を示した。また、1,4-ビス(クロロメチル)-2,5-ジメチルベンゼン(6)においては、60 °C から 70 °C への反応温度の上昇においては収率の増加が認められたが、それ以上に温度をあげても(6)が増加する傾向を示さなかった。*p*-キシレンは反応温度と共に触媒活性が増加した。反応性は、*p*-キシレンは *m*-キシレンより遅いため、*p*-キシレンのクロロメチル化の詳細な条件検討は、80 °C で行った。

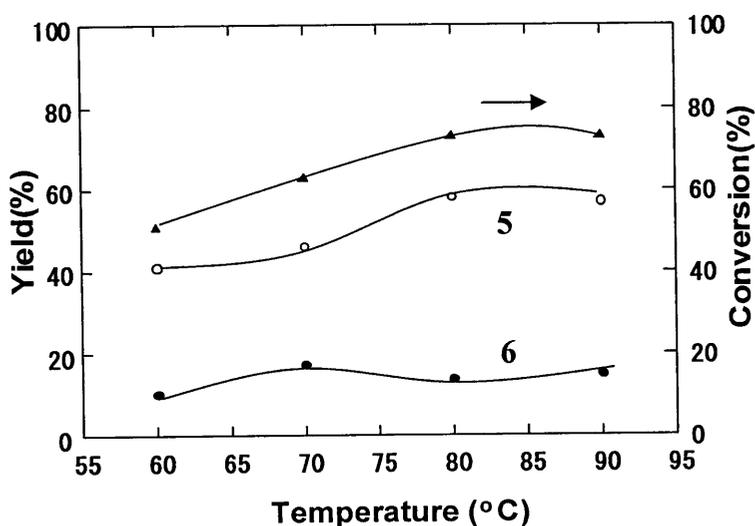


Fig. 2.2.10 Effects of reaction temperature on the chloromethylation of *p*-xylene catalyzed by $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. Reaction conditions: $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, 0.05 g (0.94 mmol); *p*-xylene, 1.0 g (9.4 mmol); conc. HCl, 4.9 g (47 mmol); trioxane 0.4 g (4.7 mmol); temperature, 60-80 °C ;period, 5 h.

(3) 反応時間の影響

p-キシレンは、*m*-キシレンに比較し反応速度が遅いため、80 °C での反応時間の影響を検討した。Fig. 2.2.11 に $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ を用いた *p*-キシレンのクロロメチル化の反応時間の影響を示す。80 °C で 5 時間での転換率は 94%に達し、1-クロロメチル-2,5-ジメチルベンゼン(5)収率は 54%、1,4-ビス(クロロメチル)-2,5-ジメチルベンゼン(6)収率は、37%である。さらに反応時間 10 時間では、転

換率は94%、(5)収率は50%、(6)収率は、44%となり、ビスクロメチル体がやや増加した程度であった。これは、反応時間 5-10 時間でほとんどのホルムアルデヒド(CH_2O)を消費したことを示す。従って、反応時間 20 時間においては、10 時間とは、大きな変化がなかった。

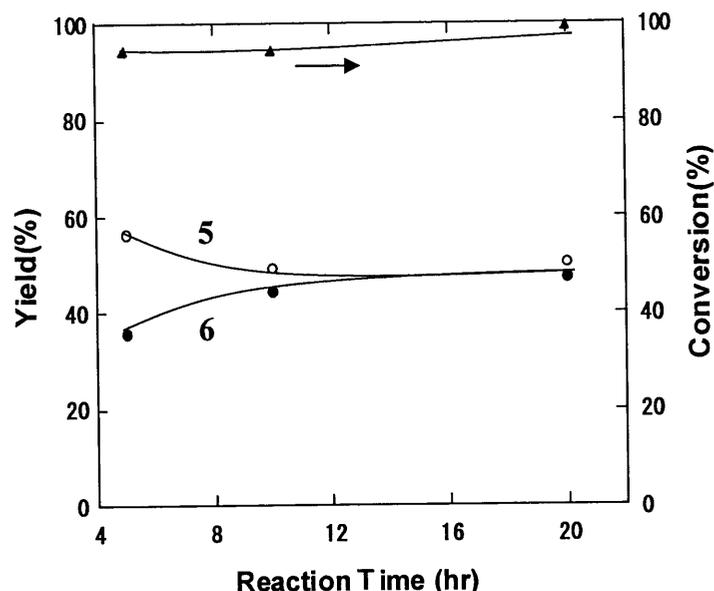


Fig. 2.2.11 Effects of reaction time on the chloromethylation of *p*-xylene catalyzed by $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. a: catalytic feature. Reaction conditions: $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, 0.05 g (0.94 mmol); *p*-xylene, 1.0 g (9.4 mmol); conc. HCl, 4.9 g (47 mmol); trioxane 0.4 g (4.7 mmol); temperature, 80 °C.

(4) 塩化水素量の影響

前述(2)、(3)の結果を基に、80 °Cにおける*p*-キシレンのクロメチル化における塩化水素量、トリオキサン量の効果を検討した。Fig. 2.2.12 に 80 °C における塩化水素量の効果を示した。塩酸濃度を変えることにより塩化水素の量を変化させた。*p*-キシレンに対する塩化水素比(*p*-キシレン/HCl)の増加とともに触媒活性は高まり、1-クロメチル-2,5-ジメチルベンゼン(5)および1,4-ビス(クロメチル)-2,5-ジメチルベンゼン(6)の収率が増加した。塩酸濃度 14%以下 ($\text{HCl}/p\text{-Xylene} = \sim 2$)では、*p*-キシレンは、ほとんど反応しなかった。その後、塩化水素比の増加とともに*p*-キシレンの転換率は比例的に増加した。(5)の収率は、塩酸濃度 14%~28% ($2 \leq \text{HCl}/p\text{-Xylene} \leq 4$)の

範囲で単調に増加したが、塩酸濃度 28%~35% ($4 \leq \text{HCl} / p\text{-Xylene} \leq 5$) の範囲では(5)の増加率は低下し始め、(6)の生成率は増加した。1,2,4,5-テトラ置換ベンゼンとなる(6)を効率よく合成するためには、*p*-キシレンでは、塩化水素比(*p*-キシレン/HCl)は、5以上が必要であった。

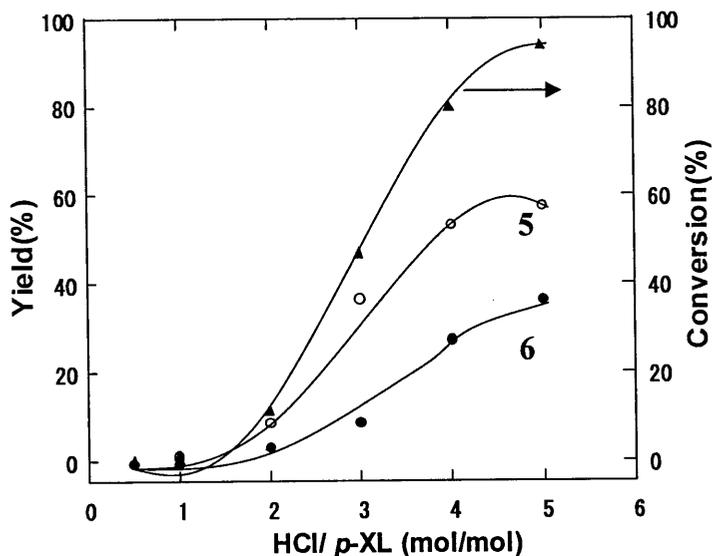


Fig. 2.2.12 Effects of the concentration of hydrochloric acid on the chloromethylation of *p*-xylene catalyzed by $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. Reaction conditions: $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, 0.05 g (0.094 mmol); *p*-xylene, 1.0 g (9.4 mmol); HCl 3.5-35 % aqueous solution (0.5-5 eq.) trioxane 0.4 g (4.7 mmol); temperature, 80 °C; period, 5 h.

(5) トリオキサン量の影響

Fig. 2.2.13a には、トリオキサンと *p*-キシレンの比がクロロメチル化に与える影響を示した。*p*-キシレンの転換率は、トリオキサン / *p*-キシレン = 0.3 ($\text{CH}_2\text{O} / p\text{-Xylene} = 1.0$) では、転換率は 86% で (5) 収率は 70%、(6) 収率は 16% であり、添加したホルムアルデヒド分をほぼ消費した。トリオキサン / *p*-キシレン = 0.3 ~ 0.9 ($\text{CH}_2\text{O} / p\text{-Xylene} = 1.0 \sim 3.0$) では、転換率は、増加し続けそれ以上の比率では転換率はほぼ 100% であった。トリオキサンの増加とともに (5) 収率は単調に減少し、それに反して 1,4-ビス(クロロメチル)-2,5-ジメチルベンゼン (6) 収率は増加し、トリオキサン / *p*-キシレン = 2.5 ($\text{CH}_2\text{O} / p\text{-Xylene} = 7.5$) で 65% の収率で得ることができた。*p*-キシレンは、*m*-キシレンと違いト

リオキサンを多く添加してもポリ(クロロメチル)ベンゼン化合物を副生することはなく、トリオキサンの増加とともに(6)収率は増加した。

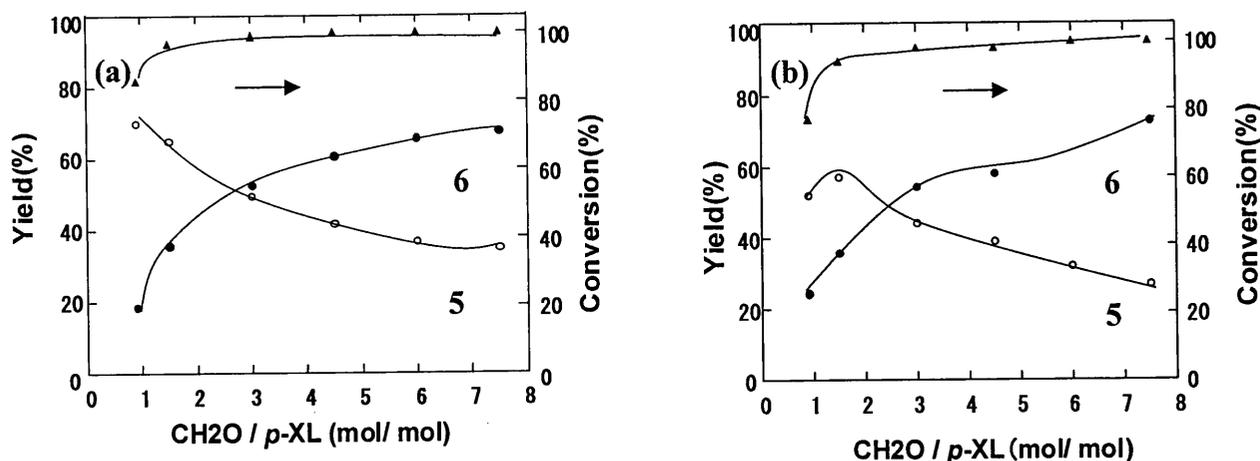


Fig. 2.2.13 Effects of the amount of trioxane on the chloromethylation of *p*-xylene catalyzed by Sc(OTf)₃. Reaction conditions: Sc(OTf)₃, 0.05 g (0.094 mmol); *p*-xylene, 1.0 g (9.4 mmol); conc. HCl, 4.9 g (47 mmol); trioxane 0.25-2.12 g (0.9-7.5 eq.); AcOH (a) none, (b) 1ml; temperature, 80 °C; period, 5 h.

Fig. 2.2.13b には、酢酸添加時におけるトリオキサンと *p*-キシレンの比がクロロメチル化に与える影響を示した。*p*-キシレンの転換率は、トリオキサン/ *p*-キシレン=0.3 (CH₂O / *p*-Xylene=1.0) では、転換率は 77%であり酢酸を添加していないときよりも転換率は悪かった。この理由は、(5)の収率は 52%、(6)収率は 25%であり、(6)収率が無添加時より多くなり、反応系に存在したホルムアルデヒドをすべて消費したため転換率が 77%になった。このことは、酢酸を添加することによりビスクロロメチル体へのクロロメチル化が促進したことが分かる。酢酸を添加していないときと同様にトリオキサン/ *p*-キシレン比を増加させると転換率はほぼ 100%になり、トリオキサン比の増加とともに(5)収率は単調に減少し、それに反して 1,4-ビス(クロロメチル)-2,5-ジメチルベンゼン(6)収率は増加し、トリオキサン/ *p*-キシレン=2.5 (CH₂O / *p*-Xylene=7.5) で 73%の収率で得ることができた。*p*-キシレンにおいても酢酸を添加することにより触媒活性が増大することが分かった。また、酢酸を添加した反応系においてもポリ(クロロメチル)ベンゼン化合物を副生することはなかった。これら

の結果は、酢酸を添加することにより触媒活性を向上し、(6)収率は増加させることができ、トリオキサン/*p*-キシレンの比を増加させても、*m*-キシレンと違いポリ(クロロメチル)ベンゼン化合物を副生しないため、1,2,4,5-テトラ置換ベンゼン誘導体を効率合成することができると思われる。

(6) 触媒量の影響

Fig. 2.2.14 には、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ の触媒量の効果について示した。 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 触媒量は、0.1-2.0 mol%の添加量の間で検討した。

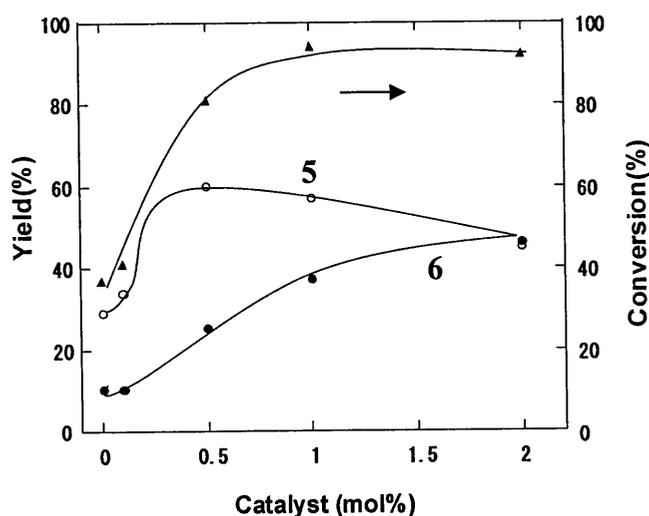
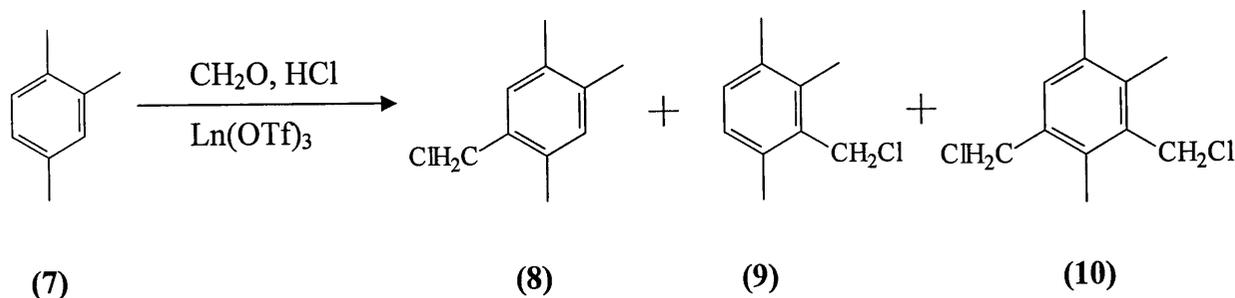


Fig. 2.2.14 Effects of the catalyst amount on the chloromethylation of *p*-xylene catalyzed by $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. Reaction conditions: $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, 0.00-0.093 g (0.0-2.0 mol%); *p*-xylene, 1.0 g (9.4 mmol); conc. HCl, 4.9 g (47 mmol); trioxane 0.4 g (4.7 mmol); temperature, 80 °C ; period, 5 h.

0.1-1.0 mol%の間では *p*-キシレンから(5)と (6)への転換率は増大した。(5)収率では、0.5 mol%で極大を示し、それ以上では減少した。2 mol%の添加量でホルムアルデヒド分をすべて消費し、(6)収率は増大した。*p*-キシレンは、*m*-キシレンより反応性が小さく $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ の添加量を多くすることにより反応速度が向上した。この結果から *p*-キシレンから効率よく(6)を合成するには、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 触媒量は、1.0 mol%必要と思われる。

これらの $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 触媒量を用いた *p*-キシレンのクロロメチル化の反応条件の検討を行った結果、*p*-キシレンから1,2,4,5-テトラ置換ベンゼン誘導体である(6)を合成時、*m*-キシレンと違いポリ(クロロメチル)ベンゼン化合物を副生しないため選択的に効率よく合成することができる。

2.2.3.3 プソイドクメンのクロロメチル化



(1) 温度の影響

Fig. 2.2.15 (trioxane/ Pseudocumene = 0.5)には、 Sc(OTf)_3 を触媒とするプソイドクメンのクロロメチル化に対する反応温度の影響を示した。

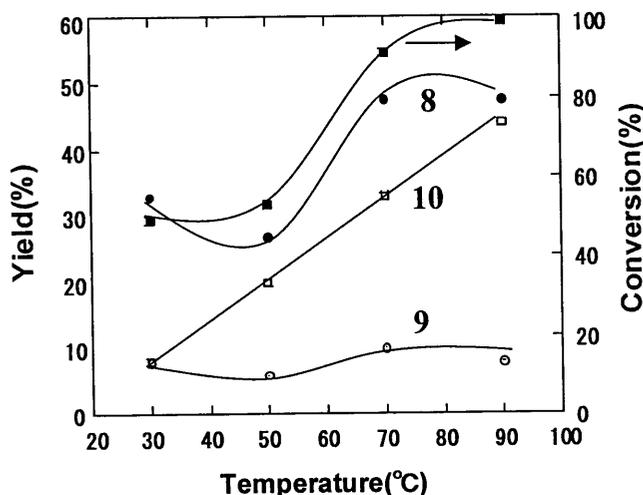


Fig. 2.2.15 Effects of reaction temperature on the chloromethylation of pseudocumene catalyzed by Sc(OTf)_3 . Reaction conditions: Sc(OTf)_3 , 0.04 g (0.083 mmol); pseudocumene, 1.0 g (8.3 mmol); conc. HCl, 4.3 g (41.7 mmol); trioxane 0.38 g (4.2 mmol); temperature, 60-80 °C ;period, 5 h.

プソイドクメンは、クロロメチル化反応に非常に鋭敏に反応し、30 °C の反応温度でも効率的にクロロメチル化が進行した。反応とともにクロロメチル-2,4,5-トリメチルベンゼン(8) , クロロメチル-2,3,6-トリメチルベンゼン(9) , 1,3-ビス(クロロメチル)-2,4,5-トリメチルベンゼン(10)らの生成物を得た。反応温度30 °Cでは、工業的に付加価値の高い1,2,4,5-テトラ置換体ベンゼンである(8)を優

位な選択性で得ることができたが転換率は低い。さらに反応温度を上昇させるとビスクロロメチル体(10)が単調に増加し、反応温度 70-90 °C で原料のプソイドクメンも完全に転換された。反応温度 90 °C では、ビス体(10)の生成率が増大し計算値でほぼホルムアルデヒドをすべて消費した。プソイドクメンは、*m*-、*p*-キシレンよりも反応性が大きく反応温度で各置換体への選択的なコントロールは困難であった。この結果から 70 °C で触媒量、トリオキサン量と塩酸量の影響を検討した。

(2) 触媒の影響

Fig. 2.2.16 に、70 °C での $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ を触媒とするプソイドクメンのクロロメチル化に対する触媒量の影響を示した。プソイドクメンは、無触媒でも反応性は大きく、転換率が 58% に達した。 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ の添加量を多くすることにより転換率が増加し、添加量を 1-3 mol% でホルムアルデヒド量をほぼすべて消費した。 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 触媒の添加量で選択的な生成物のコントロールは困難であると思われる。

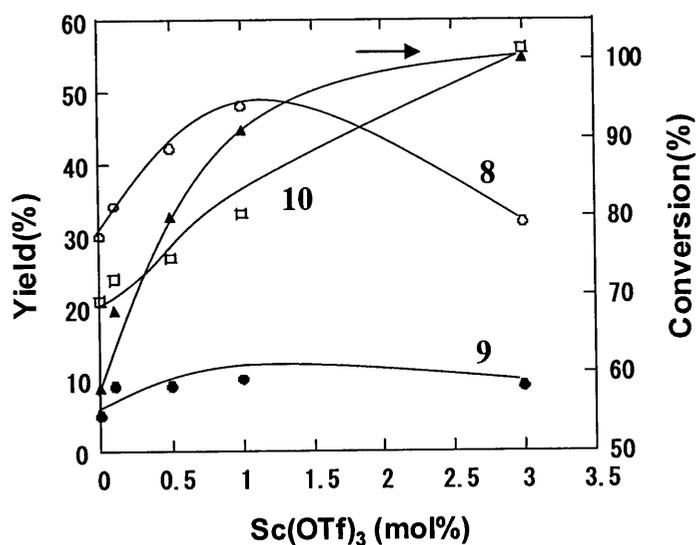


Fig. 2.2.16 Effects of the catalyst amount on the chloromethylation of pseudocumene catalyzed by $\text{Sc}(\text{OTf})_3$.

Reaction conditions: $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, 0.00-0.082 g (0.0-2.0 mol%); pseudocumene, 1.0 g (8.3 mmol); conc. HCl, 4.3 g (41.7 mmol); trioxane 0.38 g (4.2 mmol); temperature, 70 °C; period, 5 h.

(3) 塩化水素量の影響

70 °C における塩化水素とプソイドクメンの比 ($\text{HCl}(\text{mol})/\text{プソイドクメン}(\text{mol})$) が、プソイドクメンのクロロメチル化に対する効果について検討した。Fig. 2.2.17 に 70 °C における塩化水素量の効果を示した。塩酸濃度を変えることにより塩化水素の量を変化させた。塩酸の存在なしでは、反応

は進行せず、塩酸濃度 14%以下 ($\text{HCl}(\text{mol})/\text{プソイドクメン}(\text{mol}) = \sim 2$)では、反応性は低かった。塩酸濃度の増加とともに触媒活性は高まり、(8) と (9)の生成率も増加した。

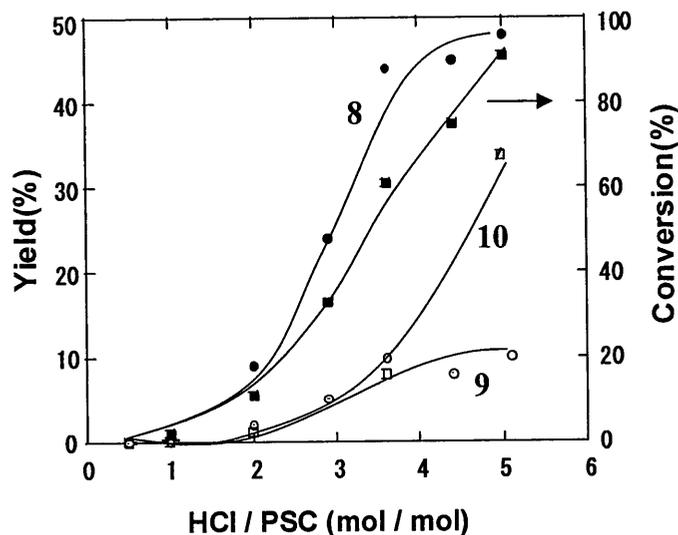


Fig. 2.2.17 Effects of the concentration of hydrochloric acid on the chloromethylation of pseudocumene catalyzed by $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. Reaction conditions: $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, 0.04 g (0.083 mmol); pseudocumene, 1.0 g (8.3 mmol); HCl 3.5-35 % aqueous solution (0.5-5 eq.) trioxane 0.38 g (4.2 mmol); temperature, 80 °C; period, 5 h.

塩酸濃度 25%以下 ($\text{HCl}(\text{mol})/\text{プソイドクメン}(\text{mol}) = 3.6$)で(8)／((8) + (9))の選択率が 67%で選択率(転換率 75%)の極大値を得た。さらに、塩酸濃度 30%以上 $\text{HCl}(\text{mol})/\text{プソイドクメン}(\text{mol}) \geq 4.4$ では、(10)の生成も増大して選択率は低下した。従って、反応性の高いプソイドクメンから 1,2,4,5-テトラ置換ベンゼン誘導体を合成する場合は、塩化水素比を低下させて触媒活性を弱めて合成する必要があると思われる。

(4) トリオキサン量の影響

Fig. 2.2.18 には、トリオキサンとプソイドクメンの比がクロロメチル化に与える影響を示した。トリオキサン/ プソイドクメン=0.3 (CH_2O / プソイドクメン=0.9) のトリオキサン量が低濃度の段階からクロロメチル化反応が迅速に進行し、1,2,4,5-テトラ置換ベンゼン(8) 47%、ビス体(10) 28%の収率で得た。このトリオキサン量が低濃度の段階から添加量に対するホルムアルデヒド源をすべて消費している。さらに、トリオキサン量を増加させると、転換率は、100%付近を示し、ビス体(10)の収率は増大し、トリオキサンの添加量では、選択性をコントロールすることはできなかった。

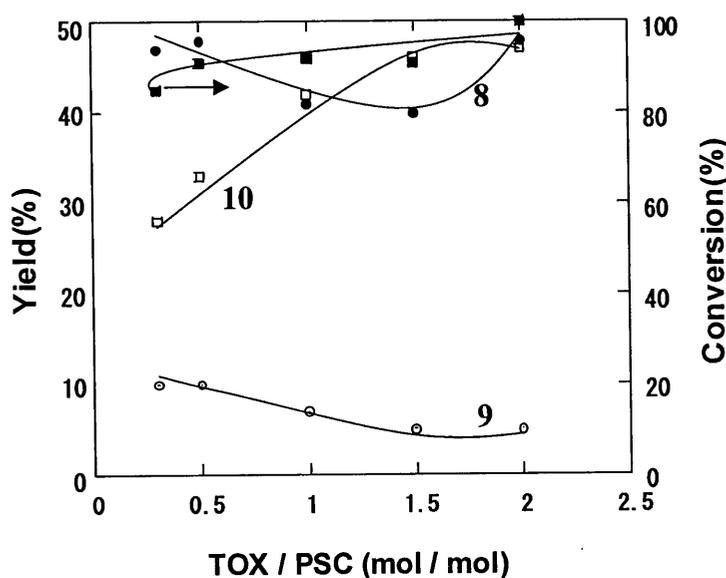


Fig. 2.2.18 Effects of the amount of trioxane on the chloromethylation of pseudocumene catalyzed by $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. Reaction conditions: $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, 0.04 g (0.083 mmol); pseudocumene, 1.0 g (8.3 mmol); conc. HCl, 4.3 g (41.7 mmol); trioxane 0.25-2.12 g (0.9-7.5 eq.); temperature, 80 °C; period, 5 h

プソイドクメンのこれらの反応因子の検討の結果、塩酸濃度の変化により多少の選択性が得られ、(8)を優先的に 67%で合成することができた。しかし、工業的に付加価値の高い 1,2,4,5-テトラ置換ベンゼン(8)等を合成するには、プソイドクメンを出発物質では、選択性が低いこと、また位置異性体の単離は、再結晶法、カラムクロマト等の一般的処方では分離することは困難であった。した

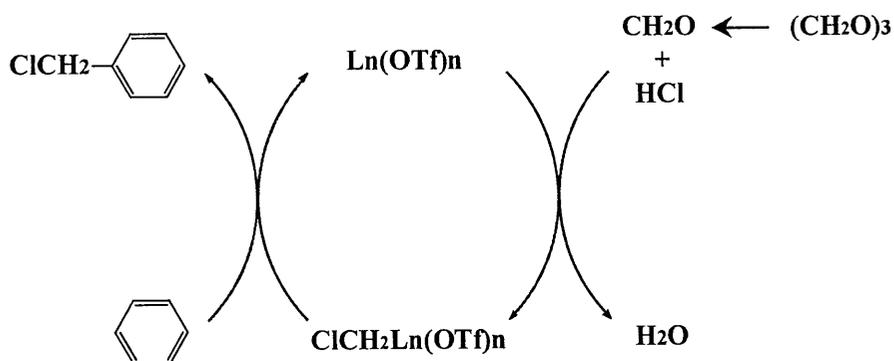
がって、1,2,4,5-置換体ベンゼンの誘導体合成するには、プソイドクメンより *m*-キシレン、*p*-キシレンが有効であった。

クロロメチル基は、有機合成反応では非常に魅力的な官能基である。芳香族炭化水素のクロロメチル化触媒として希土類金属トリフレートを用いて、その他の芳香族炭化水素のクロロメチル化反応への有効性について検討した。

2.2.3.4 スカンジウムトリフレート触媒による単環芳香族炭化水素のクロロメチル化

Table 2.2.4 に単環芳香族炭化水素に Sc(OTf)₃ を適応したクロロメチル化反応の結果を示す。反応条件は、反応温度 70°C、トリオキサン/*m*-キシレン=0.5 (ホルムアルデヒド/*m*-キシレン=1.5) の比較的マイルドな条件下で行った。ベンゼン、トルエン、キシレン、ミスチレン、デュレンは、高い転換率でクロロメチル化反応が起こった。これらの多くの芳香族炭化水素のクロロメチル化では、モノクロロメチル体は高収率でジ置換体の収率は低かった。クロロメチル化されたジ置換体は、従来ながらの塩化亜鉛触媒と同様にオルソーパラ配向性で導入された。その結果、*m*-キシレンは、1-クロロメチル-2,4-ジメチルベンゼン(**2**)を選択的に得られた。同様に *p*-キシレンは、1-クロロメチル-2,5-ジメチルベンゼン(**5**)を選択的に得ることができた。一方、*o*-キシレンのジ置換体は、1,2-ビス(クロロメチル)-4,5-ジメチルベンゼン、1,4-ビス(クロロメチル)-2,3-ジメチルベンゼンを得た。プソイドクメンのモノクロロメチル体は、1-クロロメチル-2,4,5-トリメチルベンゼン、1-クロロメチル-2,3,6-トリメチルベンゼンの2種類の異性体が生成し、1,2,4,5-トリメチルベンゼン誘導体を高い選択性で合成することはできなかった。クメン、*t*-ブチルベンゼンは、**Table 2.2.4** に示すように僅かに反応した。ブロモベンゼンとシアノベンゼンはクロロメチル化されなかった。**Scheme 2.1** に推測される触媒の反応機構を示す。第一に、塩酸の酸触媒によってトリオキサンをホルムアルデヒドに分解し、次にホルムアルデヒドと塩化水素が金属トリフレートとともに複合体を形成する。その複合体は、(A)か

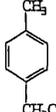
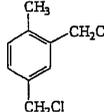
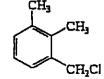
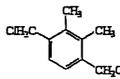
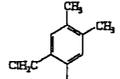
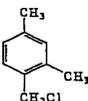
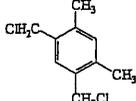
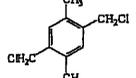
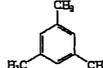
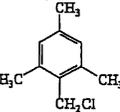
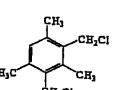
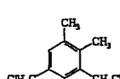
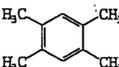
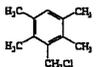
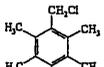
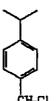
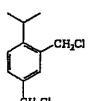
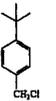
(B)のどちらかで反応が進行すると思われる。



Scheme 2.1 Plausible mechanism.

- (A) ホルムアルデヒドと塩化水素は、クロメタノールとなり、金属トリフレートとともに複合体を形成する。
- (B) ヒドロキシメチル・トリフレート複合体は、ホルムアルデヒドから形成され、Cl が付加することにより複合体を形成する。

メカニズム(A)は、(B)より進行しやすい。なぜなら、塩酸の存在がなければ、(B)の反応が進行しないからである。芳香族炭化水素と複合体は、求電子付加にてクロメチル化反応が起こる。この様に、アルキル置換芳香族炭化水素のクロメチル化では Sc(OTf)_3 が、高い触媒活性を有し、目的生成物を与えたと推測している。

Table 2.2.4 Chloromethylation of alkylbenzenes										
Entry	Substrate	Conv.(%)	Products and yield(%)							
1		73		67		3	-	-	-	
2		100		37		32	-	-	-	
3		100		35		11		2.8		22
4		95		73		20	-	-	-	
5		94		65		33	-	-	-	
6		100		70		30	-	-	-	
7		100		48		10		33	-	
8		91		74		16	-	-	-	
9		26		17		4	-	-	-	
10		9		6	-	-	-	-	-	
11		0	-	-	-	-	-	-	-	
12		0	-	-	-	-	-	-	-	

Reaction condition: substrate, 1g; (HCHO)₃, 0.5 equiv.; Sc(OTf)₃, 1 mol%; temperature, 70 °C; period, 5 h.

2.2.4 まとめ

芳香族炭化水素のクロロメチル化反応は、有機合成化学上、魅力的な官能基導入反応であるが、従来は、クロロメチル化触媒として塩化亜鉛を存在下、濃塩酸とホルマリン、トリオキサン、パラホルムアルデヒド等のホルムアルデヒド前駆体と反応させることにより行われてきた。このために、水層と有機層の2相系で反応するため触媒が基質とほぼ同モル当量必要であり、また反応後に発生する金属水酸化物の処理に問題があり、環境負担性の高い化学プロセスであった。

本研究では、このような問題を解決するために、水中でも酸性を保持するルイス酸になる希土類金属トリフラートをクロロメチル化に適用した。希土類金属トリフラートは、種々の反応においてルイス酸触媒として応用されているが、水層と有機層の2相系でのクロロメチル化反応では、全く用いられていない触媒である。希土類金属トリフラートは、触媒量で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、その中でも特に、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 、 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 、 $\text{Sm}(\text{OTf})_3$ はクロロメチル化に対し高い触媒活性を示した。

本反応は、塩酸に炭化水素、トリオキサンを懸濁し、金属トリフラートを添加した有機層と水層の2相系で 70-80 °C に加温した反応である。この条件下でも金属トリフラートは、安定であり反応終了後、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活性の劣化なく新しい反応に使用することができる。さらに、有機酸及びジオキサンなど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。

新規素材と期待されている耐熱性ポリイミドの重要原料である無水ピロメリット酸は、現在複雑な反応条件で合成されている。本研究法にて *m*-キシレン、*p*-キシレンからビスクロロメチル置換体を合成することにより、無水ピロメリット酸の鍵中間体である 1,2,4,5-テトラ置換ベンゼンを容易に合成することができた。これらの成果は、クロロメチル化反応の環境負担性を大幅に低下させる可能性が大きいと思われる。

第3節 希土類金属トリフレートによる多環芳香族炭化水素のクロロメチル化反応

2.3.1 概要

希土類金属トリフルオロメタンスルホネート($\text{Sc}(\text{OTf})_3$, $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, $\text{Sm}(\text{OTf})_3$, $\text{In}(\text{OTf})_3$, $\text{Hf}(\text{OTf})_4$)は、塩酸とトリオキサンを用いたビフェニル誘導体(ビフェニル、9,10-ジヒドロフェナンスレン)の有機層と水層の2相系反応でクロロメチル化反応に高い触媒活性を示した。金属トリフレートは、反応条件下で安定であり反応終了後、活性の劣化をすることなく水層から触媒を回収することができた。ビフェニル(**BP**)は、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ を触媒としてビスクロロメチル体として4,4'-位および2,4'-ビス(クロロメチル)-ビフェニル(**Ia**, **Ib**)とモノクロロメチル体として4-位および、2-クロロメチル-ビフェニル(**IIa**, **IIb**)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い収率で2,7-ビス(クロロメチル)-9,10-ジヒドロフェナンスレン(**III**)を得ることができた。

2.3.2 実験

2.3.2.1 試薬

スカンジウム、イッテリビウム、サマリウム、ハフニウム、インジウムトリフレートおよびビフェニル、9,10-ジヒドロフェナンスレンは東京化成から購入し、塩化亜鉛、塩酸、トリオキサン、パラホルムアルデヒドはキシダ化学から購入し反応に使用した。

2.3.2.2 多環芳香族炭化水素のクロロメチル化

(1) ビフェニルのクロロメチル化

30 ml フラスコにビフェニル(**BP**)1.5 g(9.7 mmol)とトリオキサン 6.55 g(72.7 mmol)を加えて、35%-濃塩酸 16.4 g(157 mmol)に懸濁し、基質に対して 5 mol%のスカンジウムトリフラートを加えて、80 °C で 22 時間保持した。冷却後、生成物をクロロホルムで抽出、水洗浄を行い、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧濃縮した。その残さを再度クロロホルムに溶解後、HPLC (Finepack SIL C-18-5 φ4.6×250 mm ;JASCO)で定量分析を行なった。その結果、4,4'-ビス(クロロメチル)-ビフェニル(**Ia**) (収率 48%), 2,4'-ビス(クロロメチル)-ビフェニル(**Ib**) (収率 22%),4-(クロロメチル)-ビフェニル(**IIa**)(収率 18%), 2-(クロロメチル)-ビフェニル(**IIb**) (収率 9%)の生成が認められた。また、それらの生成物の単離は、濃縮残渣をメタノールで懸濁し、ろ過することにより、結晶物は、(**Ia**)と(**IIa**)に分離され、母液には、(**Ib**)と(**IIb**)に分離された。母液は、溶剤を留去し、結晶物(**Ia**、**IIa**)と母液残分(**Ib**、**IIb**)をそれぞれ別にシリカゲルカラム(溶媒:ヘキサン-クロロホルム)により精製した。その後、¹H-NMR、¹³C-NMR、IR および元素分析で測定を行なった。

(2) 9,10-ジヒドロフェナンスレンのクロロメチル化

30 ml フラスコに 9,10-ジヒドロフェナンスレン(**DHP**)1.5 g(8.3 mmol)とトリオキサン 5.6 g(62.2 mmol)を加えて、35%-濃塩酸 14.0 g(134.4 mmol)に懸濁し、基質に対して 5 mol%のトリフラートを加えて、80 °C で 22 時間保持した。冷却後、生成物をクロロホルムで抽出、水洗浄を行い、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧濃縮した。その残さを再度クロロホルムに溶解後、HPLC (Finepack SIL C-18-5 φ4.6×250 mm ;JASCO)で定量分析を行なった。その結果、2,7-ビス(クロロメチル)-9,10-ジヒドロフェナンスレン(**III**) (収率 80%), 2-(クロロメチル)-9,10-ジヒドロフェナンスレン(**IV**) (収率 9%) の生成が認められた。また、これらの生成物は、シリカゲルカラム(溶媒:ヘキサン-クロロホルム)により精製し、¹H-NMR、¹³C-NMR、IR および元素分析で測定を行なった。

それらの結果を下記に示す。また、同様に、ナフタレン、2,6-ジメチルナフタレン、1,5-ジメチルナフタレンジフェニルエーテル、ベンゾフェノン等のクロロメチル化を行った。

4,4'-Bis(chloromethyl)biphenyl (Ia). m.p. 143.1-144.3 °C. IR(KBr): 677 cm^{-1} (C-Cl). $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 4.64 (s, 4H, CH_2), 7.47 (d, 4H, $J=8.3\text{Hz}$, ArH), 7.55 (d, 4H, $J=8.3\text{Hz}$, ArH) ppm. $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 45.95, 127.46, 129.11, 136.76, 140.65 ppm. Elemental analysis: C, 66.95 %, H, 4.82 %. calculated from $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$. observed: C, 66.97 %, H, 4.95 %.

2,4'-Bis(chloromethyl)biphenyl (Ib). m.p. 28-32 °C. b.p. 155 °C/2 mmHg. IR(KBr): 673 cm^{-1} (C-Cl). NMR: $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 4.50 (s, 2H, CH_2), 4.63 (s, 2H, CH_2), 7.26 (m, 1H, ArH), 7.37 (m, 2H, ArH), 7.41 (d, 2H, $J=2\text{Hz}$, ArH), 7.46 (d, 2H, $J=8\text{Hz}$, ArH), 7.52 (m, 1H, ArH) ppm. $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 44.32, 45.91, 128.11, 128.52, 128.56, 129.48, 130.22, 130.58 ppm. Elemental analysis: C, 66.95 %, H, 4.82 %. calculated from $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$. observed: C, 67.24 %, H, 4.89 %.

4-(Chloromethyl)biphenyl (IIa). m.p. 66.8-69.8 °C. IR(KBr): 688 cm^{-1} (C-Cl). $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 6.4 (s, 2H, CH_2), 7.42 (m, 5H, ArH), 7.587 (d, 4H, $J=8\text{Hz}$, ArH) ppm. $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 46.04, 127.12, 127.49, 127.53, 128.81, 129.05 ppm. Elemental analysis: C, 77.04 %, H, 5.47 %. calculated from $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Cl}$. observed: C, 77.22 %, H, 5.39 %.

2-(Chloromethyl)biphenyl (IIb). b.p. 116 °C/2 mmHg. IR(KBr): 702 cm^{-1} (C-Cl). $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 4.497 (s, 2H, CH_2), 7.26 (m, 1H, ArH), 7.35 (m, 3H, ArH), 7.40 (t, 5H, $J=3\text{Hz}$, ArH), 7.52 (m, 1H, ArH) ppm. $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 44.38, 127.39, 127.86, 128.24, 129.07, 130.25 ppm. Elemental analysis: C, 77.04 %, H, 5.47 %. calculated from $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Cl}$. observed: C, 77.27 %, H, 5.28 %.

2,7-Bis(chloromethyl)-9,10-Dihydrophenanthrene (III). m.p. 150.8-154.2 °C. IR(KBr): 694 cm⁻¹ (C-Cl). ¹H-NMR(CDCl₃): 2.88 (s, 4H, Ar-CH₂-Ar), 4.60 (s, 4H, CH₂), 7.26 (m, 2H, ArH), 7.32 (d, 2H, J=2Hz, ArH), 7.72 (d, 2H, J=2Hz, ArH) ppm. ¹³C-NMR(CDCl₃): 28.81, 46.17, 124.17, 127.30, 128.45, 134.19, 136.71, 137.89 ppm. Elemental analysis: C, 69.33 %, H, 5.09 %. calculated from C₁₆H₁₄Cl₂. observed: C, 69.24 %, H, 5.12 %.

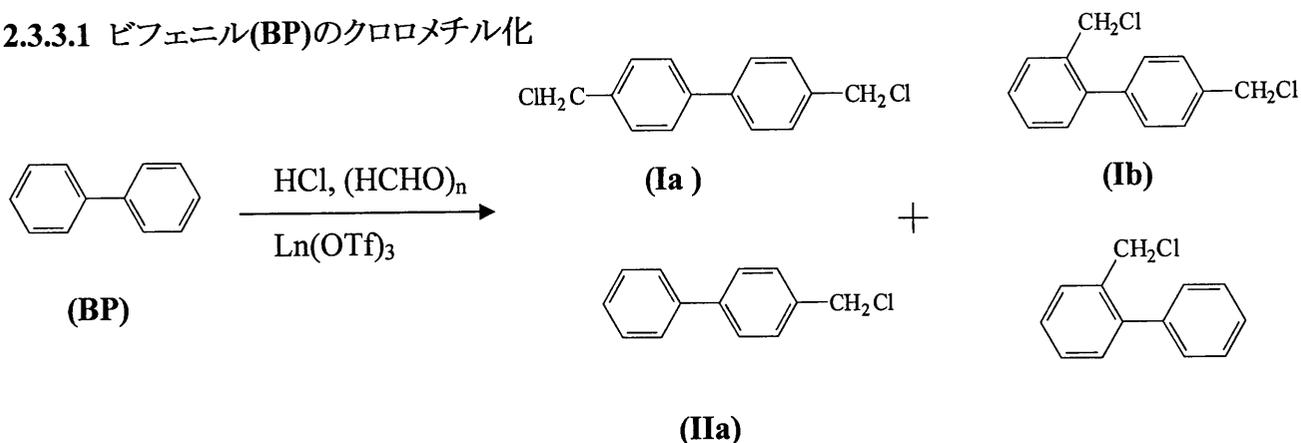
2-(Chloromethyl)-9,10-Dihydrophenanthrene (IV). m.p. 47-48 °C. IR(KBr): 688.5 cm⁻¹ (C-Cl). ¹H-NMR(CDCl₃): 2.842 (s, 4H, Ar-CH₂-Ar), 4.61 (s, 2H, CH₂), 7.26 (m, 5H, ArH), 7.71 (m, 2H, ArH) ppm, ¹³C-NMR(CDCl₃): 28.83, 46.22, 123.76, 124.02, 126.98, 127.21, 127.65, 128.15, 128.37, 136.32, 137.81 ppm. Elemental analysis: C, 78.77 %, H, 5.73 %. calculated from C₁₅H₁₃Cl. observed: C, 78.85 %, H, 5.81 %.

1,3-bis(chloromethyl)-naphthalene. m.p. 129.7.3-130.2 °C, IR(KBr): 575(C-Cl) cm⁻¹.
NMR:¹H-NMR(CDCl₃): ppm; 5.00(s,2H,CH₂),5.02(s,2H,CH₂),7.45(s,1H,ArH),7.54(m,2H,ArH), 7.63(m,1H,ArH), 8.17(m,2H,ArH).
¹³C-NMR(CDCl₃): ppm;44.23,44.56,124.46,125.28,126.07,126.88,127.00,131.52.

1,5-bis(chloromethyl)-2,6-dimethylnaphthalene. m.p. 231.7 °C, IR(KBr): 633(C-Cl) cm⁻¹.
NMR:¹H-NMR(CDCl₃): ppm;2.56(s,6H,CH₃),5.08(s,4H,CH₂),7.42(d,2H,ArH) ,8.03(d,2H,ArH)
¹³C-NMR(CDCl₃):ppm;19.46,39.93,124.14,129.94,130.64,130.79,134.60.

2.3.3 結果と考察

2.3.3.1 ビフェニル(BP)のクロロメチル化



(1) 希土類金属トリフレート触媒活性の影響

多環芳香族の中でもビフェニルは、耐熱性ポリマー、液晶ポリマー、医薬中間体等の工業的に付加価値の高い原料の骨格を有しているため、ビフェニルを増炭し、活性の高いクロロメチル基を効率よく導入することは工業的に重要である。そこでビフェニルなどの芳香族のクロロメチル化触媒として過去に知られていない希土類トリフレート触媒として反応を行い、クロロメチル化に対する有効性を検討した。

クロロメチル化のホルムアルデヒド源としてトリオキサン、塩酸、触媒として各種の希土類トリフレートを用いてビフェニル(BP)のクロロメチル化への触媒活性を検討した。代表的な反応結果をFig.2.3.1にまとめた。同様の条件下で行った無触媒および塩化亜鉛を用いた結果を併せ示した。

ビフェニル(BP)は、塩酸、トリオキサンと各種の触媒を用いたクロロメチル化で 4,4'-ビス(クロロメチル)-ビフェニル(Ia)、2,4'-ビス(クロロメチル)-ビフェニル(Ib)、4-(クロロメチル)-ビフェニル(IIa)、2-(クロロメチル)-ビフェニル(IIb)が生成した。希土類金属トリフレートは、触媒量でクロロメチル化に高い触媒活性を示した。

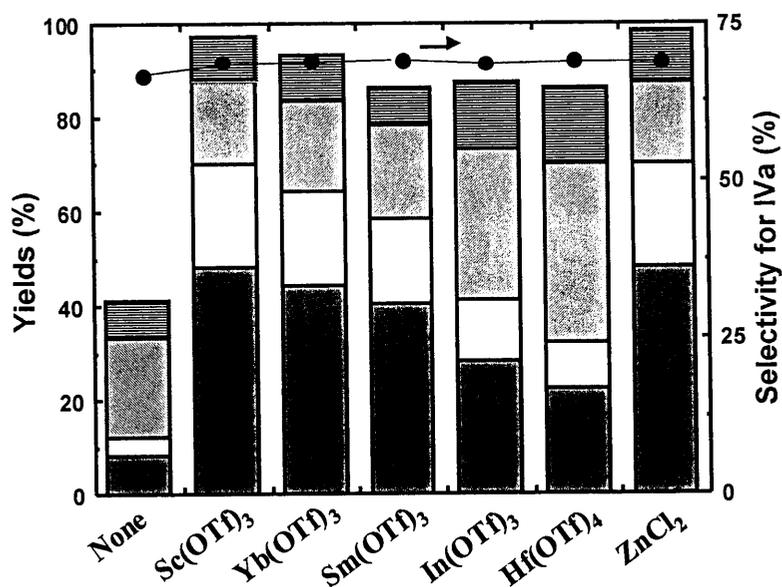


Fig.2.3.1 Effects of type of triflate on the chloromethylation of BP. Reaction conditions: Biphenyl 1.5 g (9.7 mmol); catalyst 0.5 mmol (triflate), 9.7 mmol (ZnCl₂); trioxane 6.6 g (72.7 mmol); conc. HCl 16.4g (157mmol); temperature, 80 °C; period, 22 h. Legend: ■ Ia; □ Ib; ▨ IIa; ▩ IIb.

Table 2.3.1 Effects of ZnCl₂ on the chloromethylation of BP.

Run	ZnCl ₂		Conv. (%)	Yield(%)			
	(g)	(eq)		Ia	Ib	IIa	IIb
1	0.0	0.0	41	8	4	21	8
2	0.7	0.5	70	9	3	42	17
3	1.3	1.0	97	48	22	17	11
4	2.7	2.0	100	68	22	5	3

Reaction conditions: Biphenyl 1.5 g(9.7 mmol); Trioxane 6.55 g(72.7 mmol); conc.HCl 16.4 g(157 mmol);temperature, 80 °C; period, 22 hr.

本反応の条件下では、すべての希土類金属トリフレートにおいて 90%以上の転換率を得た。Ia, Ib, IIa, IIb のすべての総合収率においては、Sc(OTf)₃ > Yb(OTf)₃ > Sm(OTf)₃ ≧ In(OTf)₃ > Hf(OTf)₄ > 無触媒の順番で収率が増加した。また、Ia, Ib のビスクロロメチル体収率においても同じ順番で収率が増加した。これらの結果から金属トリフレートの中でも特に、Sc(OTf)₃、

Yb(OTf)₃、Sm(OTf)₃ はクロロメチル化に対し高い触媒活性を示した。しかし、*p*-位にクロロメチル基が導入された **Ia** と **IIa** への選択性はすべての金属トリフレート触媒において約 70%であった。本反応は、有機層と水層の2相系の反応であり、これらの触媒は、反応終了後、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。一方、触媒なしでクロロメチル化を行ったときは、**Ia**、**Ib**、**IIa**、**IIb** のすべての総合収率は約 40%にとどまった。また、従来の塩化亜鉛を触媒と使用したときは、Sc(OTf)₃、Yb(OTf)₃、Sm(OTf)₃の触媒を使用したときと同等の結果を得るには、Table 2.3-1 の Run3 に示すようにビフェニル(BP)と等モル量の塩化亜鉛を使用する必要があった。そこで、本触媒系の有効性を明らかにするために、金属トリフレートの中でも **Ia** の収率が最もよい Sc(OTf)₃ を触媒とし、ビフェニル(BP)のクロロメチル化における反応条件の検討を行った。

(2) 反応温度の影響

Fig. 2.3.2 には、Sc(OTf)₃ を触媒とするビフェニル(BP)のクロロメチル化に対する反応温度の影響を示した。

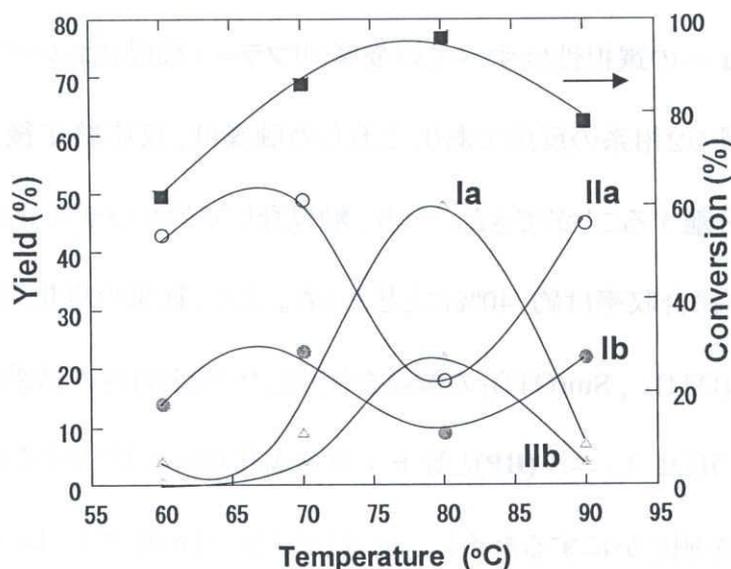


Fig.2.3.2 Effects of temperature on the chloromethylation of BP. Reaction conditions: BP 1.5 g (9.7 mmol); Sc(OTf)₃ 0.24 g (0.5 mmol); Trioxane 6.6 g (72.7 mmol); conc. HCl 16.4 g (157 mmol); period, 22 h.

反応温度と共に触媒活性は高くなり、60-80 °C 以上では効率的にクロロメチル化が進行した。ビフェニルのクロロメチル化では、反応温度 60-70 °C でモノクロロメチル体である 4-(クロロメチル)-ビフェニル(IIa)と 2-(クロロメチル)-ビフェニル(IIb)の収率が増加し、70 °C で(IIa)収率 50%と(IIb)収率 20%でモノ体収率の極大値を示し、その後、80 °C で最小値を示した。さらに、反応温度を 90 °C に昇温することにより再度(IIa)と(IIb)の収率が増加した。一方、80 °C での 4,4'-ビス(クロロメチル)-ビフェニル(Ia) 収率は、約 50%と 2,4'-ビス(クロロメチル)-ビフェニル(Ib) 収率は、約 20%で最高収率を得た。さらに、反応温度を 80-90 °C へ昇温することによりビス体収率は低下した。これらの結果は、70-80 °C に反応温度を高めることによりモノクロロメチル体からビスクロロメチル体への収率増加を強め、また、80-90 °C においてビスクロロメチル体の収率の低下が認められた。90 °C へ温度を高めて収率が低下した原因は、第 2 章の *m*-キシレンでも述べたように反応温度が高すぎるために、塩化水素が揮散し、反応系における塩酸濃度の低下が起こり(Ia,Ib)の収率が低下したためである。しかし、反応温度の変化においては、*p*-位にクロロメチル基が導入された

(Ia)、(IIa)の位置選択性は、70%で選択性の向上には至らなかった。

(3) 塩化水素量の影響

前述(2)の結果を基に、80 °Cにおけるビフェニルのクロロメチル化における塩化水素、トリオキシンの効果を検討した。Fig. 2.3.3に塩酸濃度を変えることにより塩化水素量を変化させ、80 °Cにおけるビフェニルに対する塩化水素量(HCl / BP (mol/mol))の効果を示した。塩酸濃度の増加とともに触媒活性は高まり、塩化水素の増加と共にモノクロロメチル体(IIa)、(IIb)の収率が増加し、HCl / BP(mol/mol)=10(HCl 濃度:20%)で迅速に反応が進行し、HCl / BP (mol/mol)=12(HCl 濃度:26%)でモノクロロメチル体(IIa)、(IIb)収率の極大値を示した。さらに、塩化水素比を増加させることによりモノクロロメチル体(IIa)、(IIb)収率は減少した。一方、ビスクロロメチル体(Ia)、(Ib)収率は、HCl / BP (mol/mol)=~12(HCl 濃度:26%)までは、ほとんど生成せず、HCl / BP (mol/mol) ≥12(HCl 濃度:26%)でモノクロロメチル体の減少と共にビスクロロメチル体の収率が急速に増加し、HCl / BP (mol/mol)=16.5(HCl 濃度:36%)で(Ia)、(Ib)のそれぞれの収率 48%、22%を得た。これらの結果から、塩化水素比の増加は、モノクロロメチル体からビスクロロメチル体への生成率を高めたが、位置選択性は、70%で選択性の向上には至らなかった。

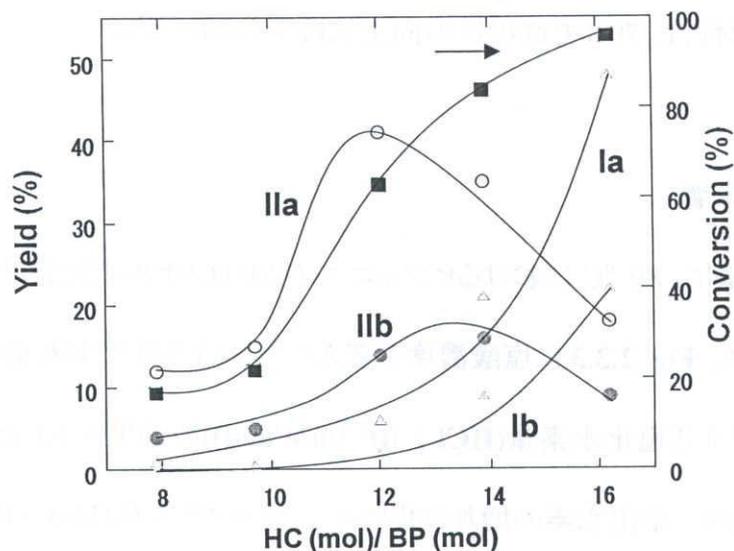


Fig.2.3.3 Effects of amounts of HCl on the chloromethylation of BP. Reaction conditions: BP 1.5 g (9.7 mmol); Sc(OTf)₃ 0.24 g (0.5 mmol); trioxane 6.6 g (72.7 mmol); temperature, 80 °C; period, 22 h.

(4) トリオキサン量の影響

Fig.2.3.4 に 80 °C におけるビフェニルに対するトリオキサン量をホルムアルデヒド量に換算(トリオキサン(mol)=CH₂O(3mol))してのその効果を示した。CH₂O / BP(mol/mol) ≤ 15 では、主にモノクロメチル体(IIa)、(IIb)が生成し、CH₂O / BP(mol/mol) = 15 でモノクロメチル体(IIa)、(IIb)のそれぞれの収率が 43%、22%で得られた。さらにトリオキサンを追加することによりモノクロメチル体収率は低下した。一方、ビスクロメチル体は、CH₂O / BP(mol/mol) = ~15 までは、ほとんど生成せず、CH₂O / BP(mol/mol) ≥ 15 で急速に増加し、CH₂O / BP(mol/mol) = 21~24 でビスクロメチル体収率の極大を示し、(Ia)、(Ib)のそれぞれの収率は、48%、22%で得た。

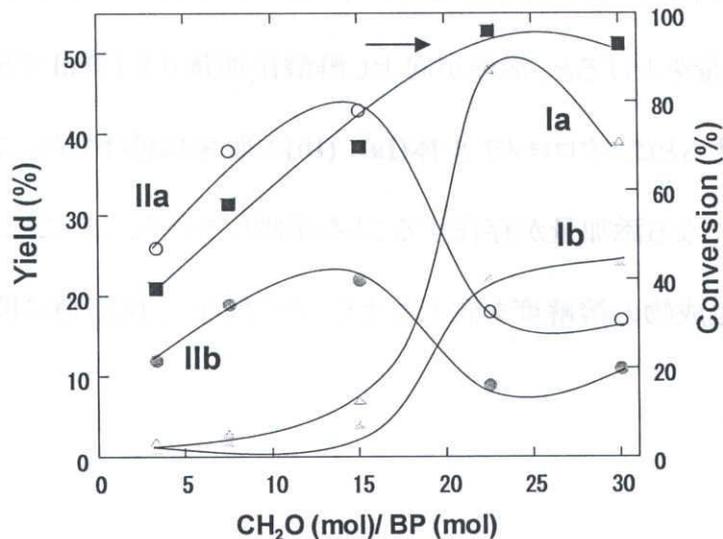


Fig.2.3.4 Effects of amount of trioxane on the chloromethylation of BP. Reaction conditions: BP 1.5 g (9.7 mmol); Sc(OTf)₃ 0.24 g (0.5 mmol); conc. HCl 16.4 g (157 mmol); temperature, 80 °C; period, 22 h.

これらの結果から、CH₂O 比の増加は、モノクロメチル体からビスクロメチル体への生成率を高めることを示している。しかし、トリオキサンを過剰 CH₂O / BP(mol/mol) ≥ 30 に添加すると(Ia)、(Ib)の収率が低下した。これは、ビスクロメチル体にさらにクロメチル基が導入されたポリ(クロメチル)ビフェニル化合物が生成し、(IIa)および(IIb)の収率が低下したためである。CH₂O 比の変化においても、位置選択性は、70%で選択性の向上には至らなかった。

(5) 添加溶剤の影響

上記で述べたように(BP)のクロメチル化反応は、ビフェニル、35%-塩酸とトリオキサンを懸濁して金属トリフレートを添加しているために反応系が不均一になることから有機溶媒を添加し、その効果を調べた。主なる結果を Fig.2.3.5 に示した。ジオキサン、ニトロベンゼン、メチルシクロヘキサンでは、触媒活性を低下させたが、酢酸、ギ酸の添加によりビスクロメチル体(Ia)、(Ib)の生成

が増大し、触媒活性の向上が認められた。そこで、酢酸の添加量効果を検討した結果を Fig.2.3.6 に示した。酢酸の添加量を上げると、活性が向上し酢酸添加量 0.5-1.0ml で極大に達した。しかし、さらに添加量を大きくするとビスクロメチル体(Ia)、(Ib)の収率は低下した。このことは、塩酸-酢酸の共奏効果が最大になる添加量が存在することを示唆している。このことは、これらのカルボン酸添加効果は、単に生成物の溶解度を向上させることではなく、反応種に関与することが考えられる。

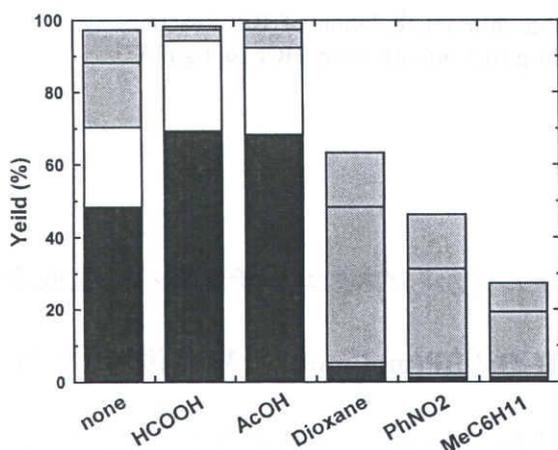


Fig.2.3.5 Effects of type of solvent on the chloromethylation of BP. Reaction conditions: BP 1.5 g (9.7 mmol); Sc(OTf)₃ 0.24 g (0.5 mmol); trioxane 6.6 g (72.7 mmol); conc. HCl 16.4 g (157 mmol); organic additive 4 ml; temperature, 80 °C; period, 22 h. Legend: ■ Ia; □ Ib; ▒ IIa; ▒ IIb.

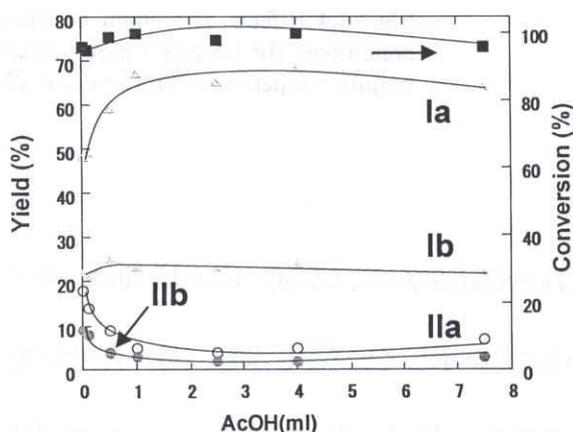


Fig.2.3.6 Effects of amounts of acetic acid on the chloromethylation of BP. Reaction conditions: BP 1.5 g (9.7 mmol); Sc(OTf)₃ 0.24 g (0.5 mmol); trioxane 6.6 g (72.7 mmol); conc. HCl 16.4 g (157 mmol); temperature, 80 °C; period, 22 h.

(6) 反応時間の影響

次に反応時間の影響を検討した。Fig.2.3.7a に 80 °C における温度の影響を示した。反応時間とともに転換率が向上し、反応時間 20 時間付近から転換率の増加率は減少した。モノクロメチル体(IIa)、(IIb)は、反応時間 5 時間でそれぞれ 40%、16%の収率で、測定範囲内で最高値を

示したが反応時間とともに減少した。一方、ビスクロロメチル体(Ia)、(Ib)は、反応時間5時間では、僅かな収率であったが、終始単調に増加傾向を示し、反応時間48時間で(Ia)収率は58%に達した。反応時間の影響においても(Ia)への選択性の改善を行うことはできなかった。次に、Fig.2.3.7bに触媒活性を向上させることができた酢酸を極わずかな量(1ml)を添加した反応時間の影響について示した。

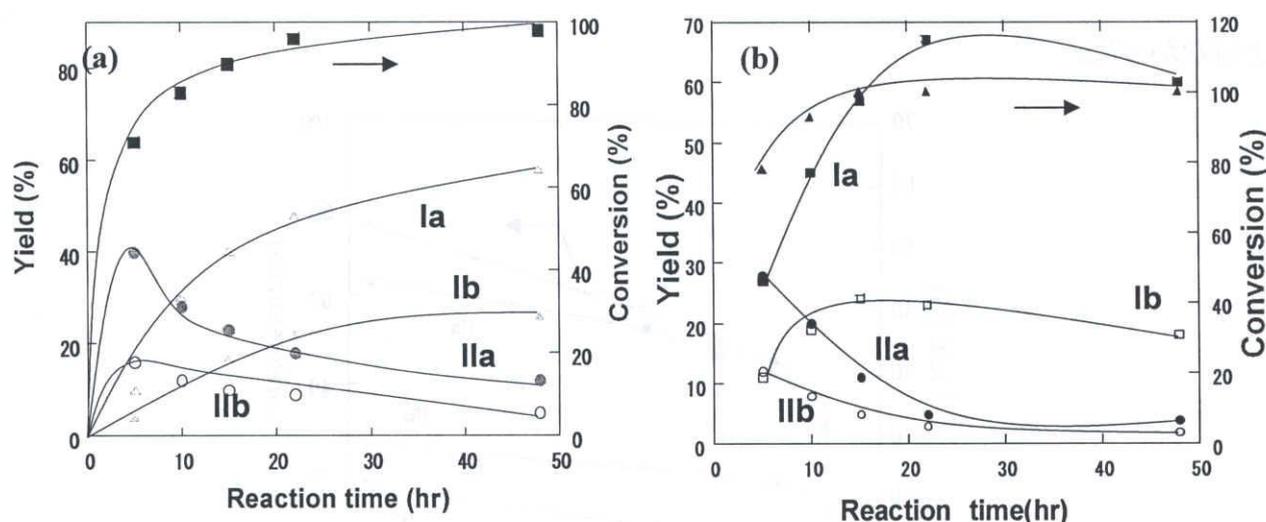


Fig.2.3.7 Reaction profile of the chloromethylation of BP. Reaction conditions: BP 1.5 g (9.7 mmol); Sc(OTf)₃ 0.24 g (0.5 mmol); trioxane 6.6 g (72.7 mmol); conc. HCl 16.4 g (157 mmol); AcOH (a) none, (b) 1ml; temperature, 80 °C; period, 5 h.

酢酸を添加することにより反応時間 15 時間で転換率は、100%に達し、添加していない時に比べ反応速度は早くなった。モノクロメチル体(IIa)、(IIb)は、5 時間ですでに 28%,12%に減少しており、反応時間とともに減少が進み、22 時間では僅かしかなかった。ビスクロロメチル体(Ia)は、反応初期から大きな増加率であり、22 時間付近で極大値を得た。その後、反応時間を延ばすと収率が低下する傾向を示した。(Ib)においても同様に収率は低下した。これは、酢酸により触媒活性が高められ、ポリクロメチル体が生成したためと推定している。

さらに、ビフェニルの *p*-位にクロメチル基を1つ導入された4-クロメチルビフェニル(IIa)は液晶

原料として重要であるため (IIa) の合成を目的として反応時間の検討を行った。

前項までの検討と同様に触媒として Sc(OTf)₃ を使用し、クロロメチル基の数をコントロールするためにトリオキサン量と塩酸量を減量し、反応時間の影響について検討した結果を Fig.2.3.8 に示す。反応時間 5 時間では、転換率 32% と低い (IIa) は優先的に合成され、ビスクロロメチル体はほとんど生成されなかった。反応時間とともに転換率、生成物 (Ia, Ib, IIa, IIb) が、すべて鈍い増加率で増大し、反応時間 48 時間で転換率 76%、(IIa) 収率 44% で最大値を得た。しかし、選択率の向上はなかった。

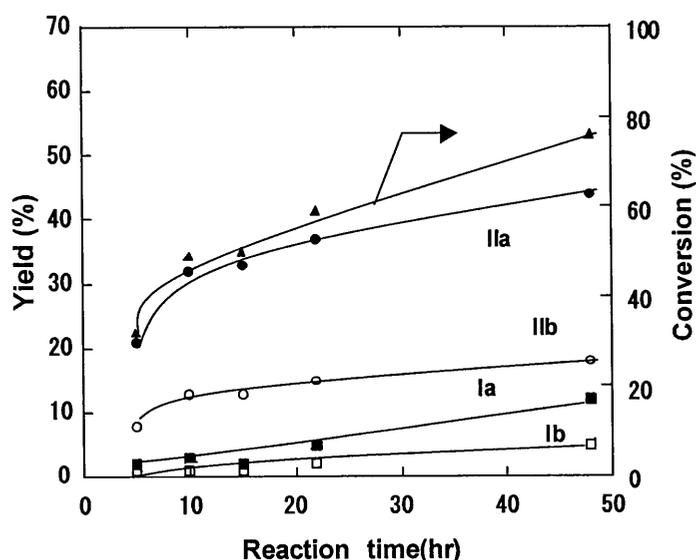


Fig.2.3.8 Effects of reaction time on the chloromethylation of BP. Reaction conditions: BP 1.5 g (9.7 mmol); Sc(OTf)₃ 0.24 g (0.5 mmol); Trioxane 0.88 g (9.7 mmol); conc.HCl 10.1 g (97.3 mmol); temperature, 80 °C. By use of the procedure intended for introducing monochloromethyl group.

(7) 触媒の回収

工業的観点から効率よく触媒のリサイクルを行うことは、重要である。Sc(OTf)₃ を用いて触媒回収および再使用の評価検討を行った。反応終了後、2 相系の反応液から有機層を分離し、Sc(OTf)₃ を含んでいる水層を回収した。その水層に塩化水素を吹き込み、飽和された塩酸溶液

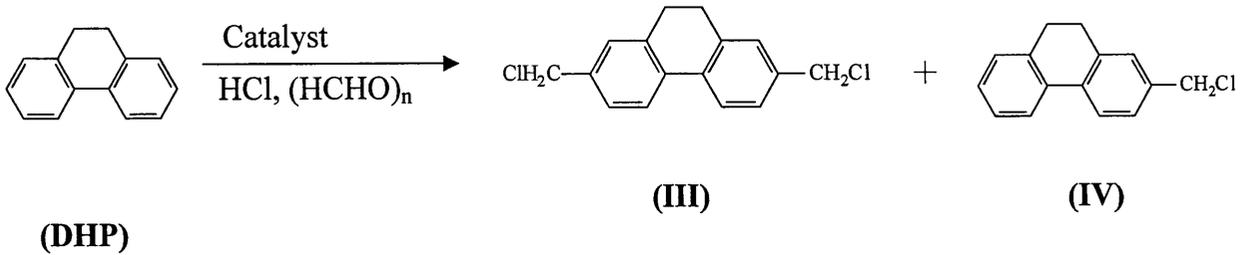
を調整後、ビフェニルとトリオキサンを添加し、クロロメチル化反応を行った結果を **Table 2.3.2** に示す。その結果として、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ を含んでいる水層のリサイクル回数を重ねても生成物(**Ia**, **Ib**, **IIa**, **IIb**)の収率、選択性において有意差なく触媒活性を維持していることを確認した。このように金属トリフラートは、従来の塩化亜鉛触媒と違い触媒回収が可能であるため金属水酸化物などの廃棄物が排出しないため、環境に優しいプロセス触媒と考えられる。

Table 2.3.2 Recycling of catalytic solution in the chloromethylation of biphenyl over $\text{Sc}(\text{OTf})_3$.

Catalytic cycle	Conversion(%)	Yield(%)			
		Ia	Ib	IIa	IIb
1st	96	48	22	18	9
2nd	93	44	19	20	9
3rd	94	45	21	19	8

Reaction conditions: Biphenyl 1.5 g(9.7 mmol); Trioxane 6.6 g(72.7 mmol); conc.HCl 16.4 g(157 mmol);temperature, 80 °C; period, 22 hr.

2.3.3.2 9,10-ジヒドロフェナンスレン(DHP)のクロロメチル化



(1) 希土類金属トリフレート触媒活性の影響

9,10-ジヒドロフェナンスレン(DHP)は、耐熱性高分子ポリマーの重要な骨格であり、反応活性の強いクロロメチル基を DHP 骨格に導入することは、ポリマー中間体合成において重要である。前項までに検討してきたビフェニルにクロロメチル基の導入と同様に 9,10-ジヒドロフェナンスレン(DHP)のクロロメチル化反応について検討を行った。9,10-ジヒドロフェナンスレン(DHP)のクロロメチル化反応における希土類金属トリフレートの有効性を検討した結果を Fig. 2.3.9 に示す。

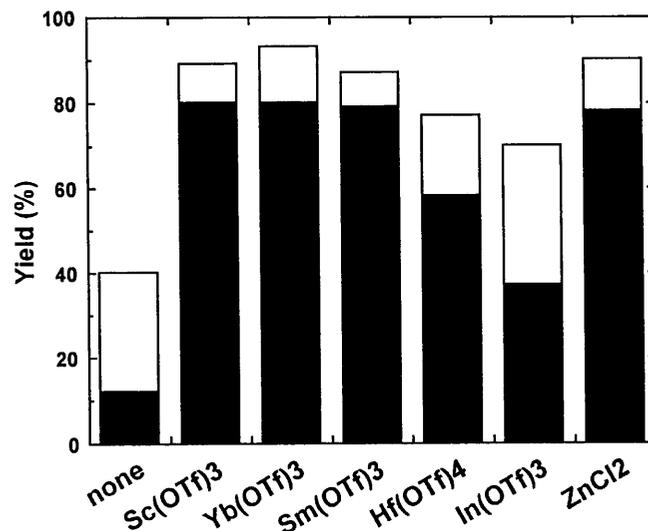


Fig.2.3.9 Effects of type of triflate on the chloromethylation of DHP. Reaction conditions: DHP 1.5 g (8.3 mmol); catalyst, 0.4 mmol(triflates), 8.3 mmol(ZnCl₂); trioxane 5.6 g (62.2 mmol); conc. HCl 14.0 g (134 mmol); temperature, 80 °C; period, 22 h.
Legends: ■ III; □ IV

9,10-ジヒドロフェナンスレン(**DHP**)は、希土類金属トリフラートをを用いたクロロメチル化反応で2,7-ビス(クロロメチル)-9,10-ジヒドロフェナンスレン(**III**)と2-クロロメチル-9,10-ジヒドロフェナンスレン(**IV**)を高収率で得た。9,10-ジヒドロフェナンスレン(**DHP**)は、芳香環がメチレンによって架橋されているためビフェニルとは異なり、メタ位等にクロロメチル基が導入された位置異性体は、ほとんど生成されなかった。金属トリフラートは、触媒量で有効に作用した。本反応条件下においては、すべての金属トリフラートで80%以上の高い転換率であった。

(**III**)と(**IV**)の合計した収率では、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3 \approx \text{Yb}(\text{OTf})_3 > \text{Sm}(\text{OTf})_3 >> \text{In}(\text{OTf})_3 > \text{Hf}(\text{OTf})_4$ の順番で収率が高い。この順番は、 $\text{In}(\text{OTf})_3$ 、 $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ を除いては、ビフェニル(**BP**)と*m*-キシレンと同じであった。これらの結果から金属トリフラートの中でも特に、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 、 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 、 $\text{Sm}(\text{OTf})_3$ はクロロメチル化に対し高い触媒活性を示した。本反応は、有機層と水層の2相系の反応であり、これらの触媒は、反応終了後、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、ビスクロロメチル体(**III**)は、反応中、白色結晶として現れた。一方、触媒なしでクロロメチル化を行ったときは、(**III**)と(**IV**)の合計した収率では、約40%であった。また、従来ながらの塩化亜鉛を触媒と使用したときは、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 、 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 、 $\text{Sm}(\text{OTf})_3$ の触媒を使用したときと同等の結果を得るには、(**DHP**)と等モル量の塩化亜鉛を使用する必要がある。そこで、本触媒系の有効性を明らかにするために、金属トリフラートの中でも(**III**)の収率が最もよい $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ を触媒とし、9,10-ジヒドロフェナンスレン(**DHP**)のクロロメチル化における反応条件の検討を行った。

(2) 反応温度の影響

Fig.2.3.10には、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ を触媒とする9,10-ジヒドロフェナンスレン(**DHP**)のクロロメチル化に対する反応温度の影響を示した。反応温度と共に触媒活性は高くなり、60-80 °C以上では効率的にクロロメチル化が進行した。反応温度の上昇によりモノクロロメチル体(**IV**)が減少するに連れてビス

クロロメチル体(III)が60-70℃では単調に増加し、80℃でビスクロロメチル体(III)収率の極大を示した。さらに、反応温度を上昇させ90℃では転換率、(III)および(IV)収率が減少した。これらの結果は、60-80℃に反応温度を高めることによりモノクロロメチル体からビスクロロメチル体への収率増加を強め、また、80-90℃においてビスクロロメチル体の収率の低下が認められたことは、反応温度が高すぎるために、反応に不可欠な塩化水素が揮散し、反応系における塩酸濃度の低下が起こり(III, IV)の収率が低下したことを示す。

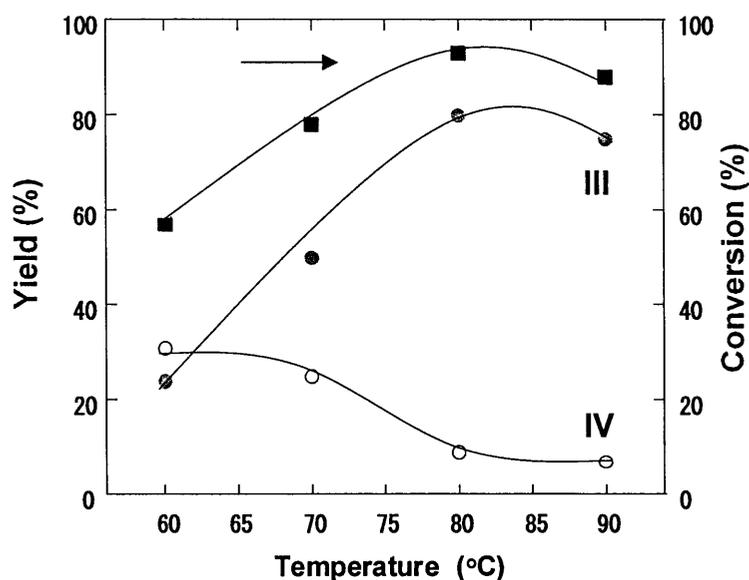


Fig.2.3.10 Effects of temperature on the chloromethylation of DHP. Reaction conditions: DHP 1.5 g (8.3 mmol); Sc(OTf)₃ 0.21 g (0.4 mmol); trioxane 5.6 g (62.2 mmol); conc. HCl 14.0 g (134 mmol); period, 22 h.

(3) 塩化水素量の影響

前述(2)の結果を基に、80℃における9,10-ジヒドロフェナンスレン(DHP)のクロロメチル化に対する塩化水素量、トリオキサン量の効果を検討した。Fig.2.3.11に塩酸濃度を変えることにより塩化水素の量を変化させ、80℃における9,10-ジヒドロフェナンスレン(DHP)に対する塩化水素量の

効果を示した(HCl / DHP (mol/mol))。塩化水素が存在しないと反応は進行せず、ビフェニルと同様に塩酸濃度の増加とともに触媒活性は高まり、塩化水素の増加とともに(III, IV)の収率が増加した。モノクロロメチル体(IV)の収率は、HCl / DHP(mol/mol)=10(HCl 濃度:20%)で迅速に反応が進行し、HCl / DHP (mol/mol)=13(HCl 濃度:28%)でモノクロロメチル体(IV)収率の極大値を示した。さらに、塩化水素比を増加させることによりモノクロロメチル体(IV)収率は減少した。一方、ビスクロロメチル体(III)収率は、HCl / DHP (mol/mol)=~10(HCl 濃度:20%)では、ほとんど生成せず、HCl / DHP (mol/mol)≥12(HCl 濃度:26%)でモノクロロメチル体の減少と共にビスクロロメチル体の収率が急速に増加し、HCl / DHP (mol/mol)=16.5(HCl 濃度:36%)で(III)の収率 80%を得た。

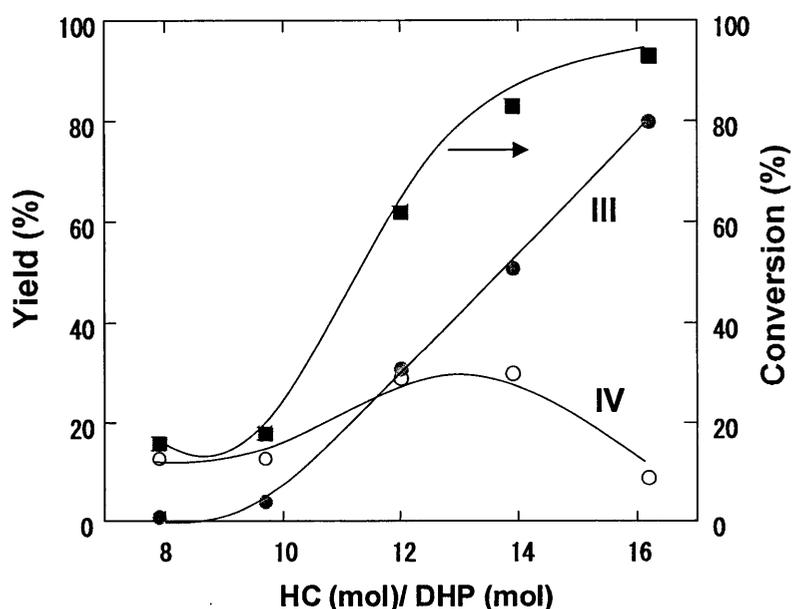


Fig.2.3.11 Effects of amounts of HCl on the chloromethylation of DHP. Reaction conditions: DHP 1.5 g (8.3 mmol); Sc(OTf)₃ 0.21 g (0.42 mmol); trioxane 5.6 g (62.2 mmol); temperature, 80 °C; period, 22 h.

これらの結果から、(DHP)に対する塩化水素比(HCl / DHP (mol/mol))の増加は、モノクロロメ

チル体からビスクロメチル体への生成率を高めることを示している。また、(DHP)においては、塩酸濃度が低い段階 $\text{HCl} / \text{DHP} (\text{mol/mol}) \geq 9 \sim 12$ (HCl 濃度: 18~26%) からビスクロメチル体の生成率が上昇し、 $\text{HCl} / \text{DHP} (\text{mol/mol}) = 12$ (HCl 濃度: 26%) の段階でビス体がモノ体より多く生成するようになった。これは、ビフェニルと違い芳香環が架橋されているためにクロメチル基の導入される箇所が少なく塩酸が効率よく働き、塩酸濃度が低い段階から効率よくクロメチル基が導入されたためと考えられる。

(4) トリオキサン量の影響

Fig.2.3.12 に 80 °C における 9,10-ジヒドロフェナンスレン(DHP) に対するトリオキサン量をホルムアルデヒド量 (トリオキサン (mol) = CH_2O (3mol)) としてのその効果を示した。

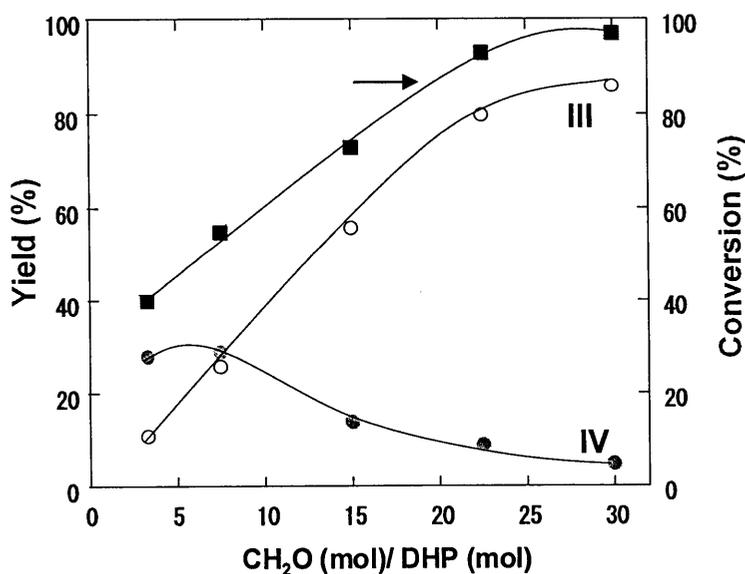


Fig.2.3.12 Effects of amount of trioxane on the chloromethylation of DHP. Reaction conditions: DHP 1.5 g (8.3 mmol); $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 0.21 g (0.4 mmol); conc. HCl 14.0g (134 mmol); temperature, 80 °C; period, 22 h.

ビフェニルと違い $\text{CH}_2\text{O} / \text{DHP} (\text{mol/mol}) \approx 7.5$ のホルムアルデヒド比が低い段階からモノクロ

クロメチル体 (IV) の生成率 29% と高く $\text{CH}_2\text{O} / \text{DHP (mol/mol)} = 5 \sim 25$ に高まるに連れて単調に生成物モノクロメチル体 (IV) の収率が低下し、それに共いビスクロメチル体 (III) の収率が増加した。その後、 $\text{CH}_2\text{O} / \text{DHP (mol/mol)} \geq 25$ では、ビスクロメチル体収率がほぼ飽和した。これは、芳香環が架橋せれているためビフェニルや *m*-キシレンと違いポリクロメチル体の生成がほとんどないためである。

(5) 添加溶剤の影響

Fig.2.3.13 に 80 °C における 9,10-ジヒドロフェナンスレン(DHP)に対する添加溶剤の影響の効果を示した。ギ酸、酢酸の添加により転換率は 100%となったが、反応中に生成するビスクロロメチル体(III)のボール状の白色結晶を溶解させることはできなかった。反応中にビスクロロメチル体(III)の結晶の発生を抑制させる目的でジオキサンを添加し反応を行った。ビフェニルでは、ジオキサンの添加により反応性が抑制されたが、(DHP)においては、大きく反応性の低下には至らなかった。酢酸-ジオキサンの混合溶剤の添加においては、転換率 100%でビスクロロメチル体(III)収率 86%と反応性が増加した。この結果は、(III)の結晶が反応中においても液体であり、有機層と水層の 2 相間の分散性がよく反応効率が向上したためと推測する。

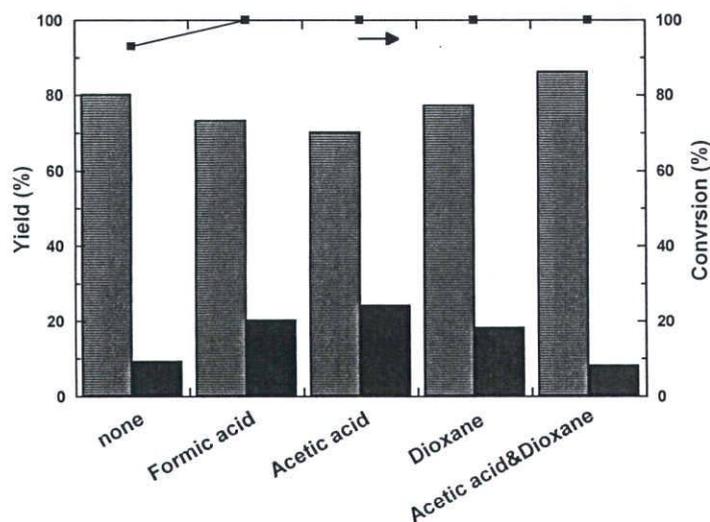
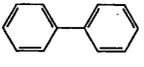
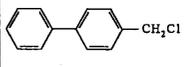
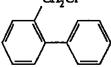
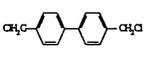
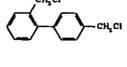
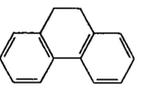
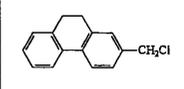
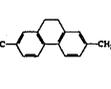
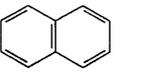
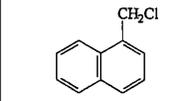
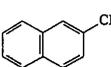
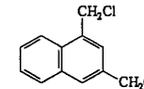
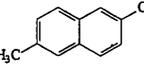
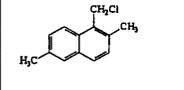
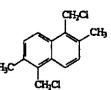
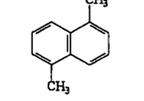
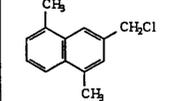
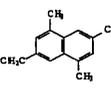
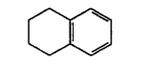
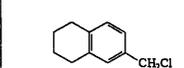
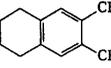
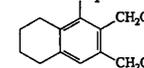
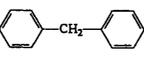
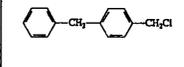
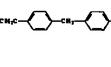
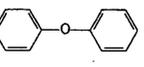
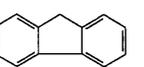
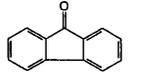
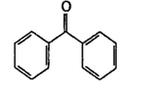
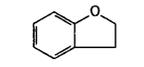


Fig.2.3.13 Effects of organic additive on the chloromethylation of 9,10-dihydro-phenanthrene catalyzed by Sc(OTf)₃. Reaction conditions: Sc(OTf)₃, 0.21 g (0.42 mmol); DHP, 1.5 g (8.3 mmol); trioxane, 5.60 g (62.2 mmol); conc. HCl, 14.0 g (134 mmol); organic additive, 4 ml; Temperature, 80 °C; period, 22 h.

2.3.3.3 Sc(OTf)₃触媒による多環芳香族炭化水素のクロロメチル化反応

Table 2.3.3 に芳香族炭化水素に Sc(OTf)₃ を適応した多環芳香族のクロロメチル化反応の結果を示す。反応条件は、反応温度 80 °C、トリオキサン/ 基質 = 7.5 (ホルムアルデヒド/基質 = 22.5) の比率で行った。ナフタレン、1,5-ジメチルナフタレン、2,6-ジメチルナフタレンは、高い転換率でクロロメチル化反応が起こった。その結果、ナフタレンは、1,3-ビス(クロロメチル)ナフタレンとなり一つのリングに 2 個のクロロメチル基が導入された。2,6-ジメチルナフタレンは、2 個のクロロメチル基は共に活性の高い 1,5-位に導入された。1,5-ジメチルナフタレンは、2-(クロロメチル)-4,8-ジメチルナフタレン、2,6-ビス(クロロメチル)-4,8-ジメチルナフタレンと 2 種類の単離が困難な生成物ができた。テトラリンは、2,3-位に導入され対称構造なものと 3 個のクロロメチル基を導入されたのが優先的に合成した。ジフェニルメタンは、ビフェニルと同様に 4-位、4,4'-位の生成物が優先的に合成された。ジフェニルエーテル、フルオレンは、種々生成物が発生し単離することが困難で構造を確認することができなかった。また、フルオレノンとベンゾフェノンには反応せず、ベンゾフランは樹脂化した。

Table 2.3.3 Chloromethylation of alkylbenzenes										
Entry	Substrate	Conv.(%)	Products and yield(%)							
1		96		18		9		48		22
2		93		9		48	—	—	—	—
3		100		14		5		67	—	—
4		100		18		60	—	—	—	—
5		99		16		44	?	20	?	19
6		100		30		60		7	—	—
7		64		51		10	—	—	—	—
8		99	?	—	—	—	—	—	—	—
9		100	?	—	—	—	—	—	—	—
10		0	—	—	—	—	—	—	—	—
11		0	—	—	—	—	—	—	—	—
12		100	樹脂化	—	—	—	—	—	—	—

Reaction condition: substrate, 1.5 g; (HCHO)₃, 7.5 equiv.; Sc(OTf)₃, 5mol%; temperature, 80 °C; period, 22 h.

2.3.4 まとめ

液晶原料や耐熱性ポリマー等の工業的に重要なビフェニル骨格を有する芳香族炭化水素のクロロメチル化反応は、濃塩酸とホルマリン、トリオキサン、パラホルムアルデヒド等のホルムアルデヒド前駆体を塩化亜鉛の存在下で反応させることにより行われてきた。このために、触媒が基質とほぼ同等量必要であり、また反応後に発生する金属水酸化物の処理に問題があり、環境負担性の高い化学プロセスであった。

本研究では、この様な問題を解決するために、ビフェニル(**BP**)や 9,10-ジヒドロフェナンスレン(**DHP**)などの多環芳香族炭化水素に水中でも酸性を保持するルイス酸、希土類金属トリフラートをクロロメチル化に適用した。希土類金属トリフラートは、触媒量で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。金属トリフラートは、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3 > \text{Yb}(\text{OTf})_3 > \text{Sm}(\text{OTf})_3 \gg \text{In}(\text{OTf})_3 > \text{Hf}(\text{OTf})_4$ の順番で触媒活性が高く、その中でも特に $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, $\text{Sm}(\text{OTf})_3$ は、触媒量で(**BP**)や(**DHP**)のクロロメチル化反応に高い触媒活性を示した。(**BP**)のクロロメチル化において、ビスクロロメチル体 4,4'-ビス(クロロメチル)-ビフェニル(**Ia**), 2,4'-ビス(クロロメチル)-ビフェニル(**Ib**) モノクロロメチル体 4-(クロロメチル)-ビフェニル(**IIa**)と 2-(クロロメチル)-ビフェニル(**IIb**)を生成した。しかし、工業的に重要な *p* 位に導入された(**Ia**)、(**IIa**)への選択性は 70%であった。金属トリフラートの種類を変えても選択性が変わることはなかった。(**DHP**)のクロロメチル化において、ビスクロロメチル体 2,7-ビス(クロロメチル)-9,10-ジヒドロフェナンスレン(**III**)とモノクロロメチル体 2-クロロメチル-9,10-ジヒドロフェナンスレン(**IV**)を高い収率で得た。塩酸に芳香族炭化水素、トリオキサンを懸濁し、金属トリフラートを添加した有機層と水層の2相系で70-80℃に加温した反応で、工業的に重要かつ付加価値の高いビフェニル骨格に活性の高いクロロメチル基を導入することができた。また、この条件下で金属トリフラートは、安定であり反応終了後、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活性の劣化な

く新しい反応に使用することができる。

これらの成果は、第3章で述べる溶媒可溶性ポリアリレート的重要中間体を効率よく合成できたことに繋がる。また、従来のクロロメチル化反応と違い、廃棄物の発生が少なく、触媒の回収、再使用ができ環境負担性を大幅に低下させる可能性が大きく、今後、実用化に期待される。

第4節 強酸を用いた芳香族炭化水素のクロロメチル化反応

2.4.1 概要

芳香族炭化水素にクロロメチル基を導入された化合物は、容易に水酸基、カルボキシル基等に変換できるため、有機化学合成上、魅力的な官能基である。そのため、今まで多くの研究がなされてきたが、従来のクロロメチル化反応の多くは有機層と水層の2相系で触媒として塩化亜鉛が知られている。しかしこれらの反応は、塩酸およびホルマリンを試薬として水溶液中で行われるために、(1)塩化亜鉛は、基質に対して等モル量以上必要とすること、(2)反応後に大量に発生する金属水酸化物の処理が必要である等の問題点があった。

それらの問題を解決するため本論文 第2章の第2節、第3節で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)をルイス酸触媒として芳香族炭化水素のクロロメチル化を行ってきた。さらに工業化を視野に入れ、新規のクロロメチル化触媒の探索を行った。

本章の第2節、第3節で助触媒として酢酸、ギ酸などを添加することにより反応効率が向上することを述べたが、硫酸より酸強度が高い超強酸である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のプロトン酸存在下でもクロロメチル化反応に高い触媒活性を示し、短時間でビフェニルから4,4'-ビス(クロロメチル)-ビフェニル(**1a**)を得ることができた。

2.4.2 実験

2.4.2.1 試薬

トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、クロロ酢酸、トリブromo酢酸、*p*-クロロ安息香酸などの有機酸、硫酸、リン酸およびビフェニルは和光純薬工業から購入し、塩酸、トリオキサンはキシダ化学から購入し反応に使用した。

2.4.2.2 強酸性触媒による芳香族炭化水素のクロロメチル化

(1) *m*-キシレンのクロロメチル化

50 ml フラスコに *m*-キシレン 3.0 g(28.3 mmol)とトリオキサン 1.28 g(14.2 mmol)を加えて、35%-濃塩酸 14.7 g(141.5 mmol)に懸濁し、基質に対して 1mol%のトリフルオロメタンスルホン酸 0.042 g (0.28 mmol)を加えた。その後、強かく拌下、70 °C で 5 時間加熱し、反応を完結させた。冷却後、生成物をシクロヘキサンで抽出、水洗浄を行い、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧濃縮した。その残さを再度シクロヘキサンに溶解後 HPLC (Finepack SIL C-18-5 φ4.6×250 mm ; JASCO)で定量分析を行なった。その結果、クロロメチル-2,4-ジメチルベンゼン(II)は、収率 60% および 1,5-ビス(クロロメチル)-2,4-ジメチルベンゼン(III)は、収率 37%の生成が認められた。

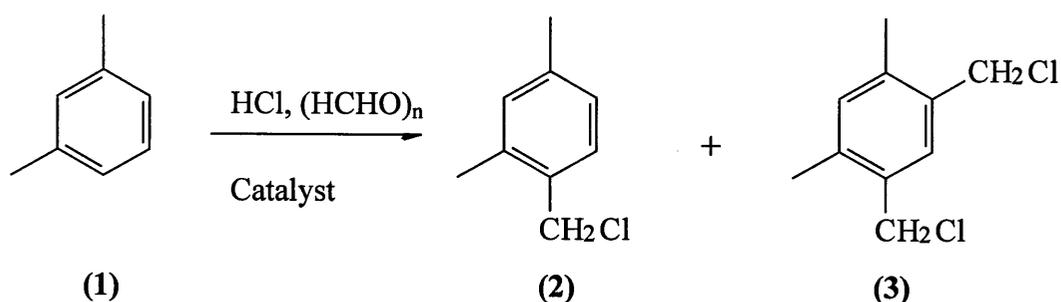
(2) ビフェニルのクロロメチル化

100 ml フラスコにビフェニル(BP)1.5 g(9.7 mmol)とトリオキサン 6.55 g(72.7 mmol)を加えて、35%-濃塩酸 16.4 g(157 mmol)に懸濁し、トリフルオロ酢酸 5.60 g(49 mmol)を加えて、80 °C で 5 時間保持した。冷却後、生成物をクロロホルムで抽出、水洗浄を行い、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧濃縮した。その残さを再度クロロホルムに溶解後、HPLC (Finepack SIL C-18-5 φ4.6×250 mm ; JASCO)で定量分析を行なった。その結果、4,4'-ビス(クロロメチル)-ビフェニル (Ia) (収率 12%), 2,4'-ビス(クロロメチル)-ビフェニル(IIb) (収率 51%),4-(クロロメチル)-ビフェニル

ル(IIa)(収率 12%), 2-(クロロメチル)-ビフェニル(IIb) (収率 5%)の生成が認められた。

2.4.3 結果と考察

2.4.3.1 強酸触媒を用いた *m*-キシレンのクロロメチル化



(1) 酸性触媒の影響

本章の第2節で述べたように、*m*-キシレンをクロロメチル化することにより容易に、無水ピロメリット酸の鍵中間となる1,2,4,5-テトラ置換ベンゼンを合成することができる。第2節では、*m*-キシレンのクロロメチル化反応に金属トリフラートを用いた反応について述べた。工業化を目視するには、原料単価や環境負荷を考えると金属触媒を使用しないことが望ましい。そのため強酸性触媒を用いてクロロメチル化を行い酸性触媒の探索を行った。

クロロメチル化反応のホルムアルデヒド源としてトリオキサン、塩素源として濃塩酸、触媒として各種の強酸性触媒を用いて *m*-キシレンのクロロメチル化への触媒活性を検討した。その代表的な反応結果を Fig.2.4.1.1 にまとめた。

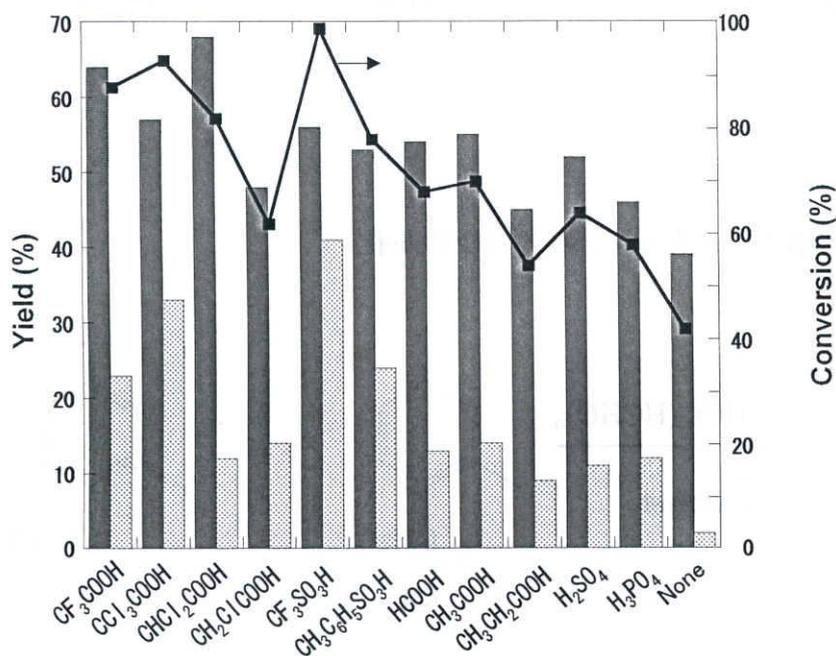


Fig. 2.4.1.1 Effects of type of acids on the chloromethylation of *m*-xylene. Reaction conditions: *m*-xylene, 3.0 g (28.3 mmol); acid catalyst 0.57 mmol (2 mol%); conc. HCl 14.7 g (141.5 mmol); trioxane 1.28 g (14.2 mmol); temperature, 70 °C ; period, 5 h.

Legend: ■ 1; ▨ 2.

種々の酸性触媒は、*m*-キシレンに対して 2mol%量でクロロメチル化に高い触媒活性を示し、1-クロロメチル-2,4-ジメチルベンゼン (2)および 1,5-ビス(クロロメチル)-2,4-ジメチルベンゼン (3)が生成した。それらの酸触媒の中でも、トリフルオロメタンスルホン酸(TFS)、トリフルオロ酢酸(TFA)、トリクロロ酢酸(TCA)、ジクロロ酢酸(DCA)が、特に高い活性を示し、反応 5 時間で 80%以上の転換率で、(2)および(3)が生成した。また、ビスクロロメチル体である(3)収率は、トリフルオロメタンスルホン酸(TFS) > トリクロロ酢酸(TCA) > トリフルオロ酢酸(TFA), *p*-トルエンスルホン酸(PTS) > ジクロロ酢酸(DCA)、クロロ酢酸、硫酸、リン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸 > 無触媒の順番で収率が増加した。これらの結果の傾向は、Table 2.4.1 に示す、水溶液中の化合物の解離定数の逆数の対数值(酸解離指数 pKa)との相関性があると思われる。即ち、硫酸より酸性度が高い超強酸であるトリフルオロメタンスルホン酸(TFS)、*p*-トルエンスルホン酸(PTS)、トリクロロ酢酸

(TCA)、ジクロロ酢酸 (DCA)、トリフルオロ酢酸 (TFA) が、クロロメチル化反応に対し高い触媒活性を示した。

Table 2.4.1 pKa values of acids.

Acid	pKa value
CF ₃ SO ₃ H	-13.6
CH ₃ C ₆ H ₅ SO ₃ H	-2.6
CF ₃ COOH	0.30
CCl ₃ COOH	0.66
CHCl ₂ COOH	1.30
CH ₂ ClCOOH	2.68
HCOOH	3.55
CH ₃ COOH	4.56
CH ₃ CH ₂ COOH	4.67
H ₂ SO ₄	1.99
H ₃ PO ₄	2.15

これらの強酸性触媒の中でも特にクロロメチル化反応に高い活性を示したトリフルオロメタンスルホン酸 (TFS)、トリクロロ酢酸 (TCA)、ジクロロ酢酸 (DCA)、トリフルオロ酢酸 (TFA) の詳細な反応条件の検討を行った。

(2) 触媒量の影響

Fig.2.4.1.2(a)にトリフルオロメタンスルホン酸(TFS)の触媒量の効果について示す。酸性触媒が添加されていないときは、転換率 42%と低く、ビスクロロメチル体(3)の生成もほとんどなかった。しかし、*m*-キシレンに対して 1-2mol%の TFS を添加することにより急激に転換率 90%台に向上し、効率的にクロロメチル化が進行した。

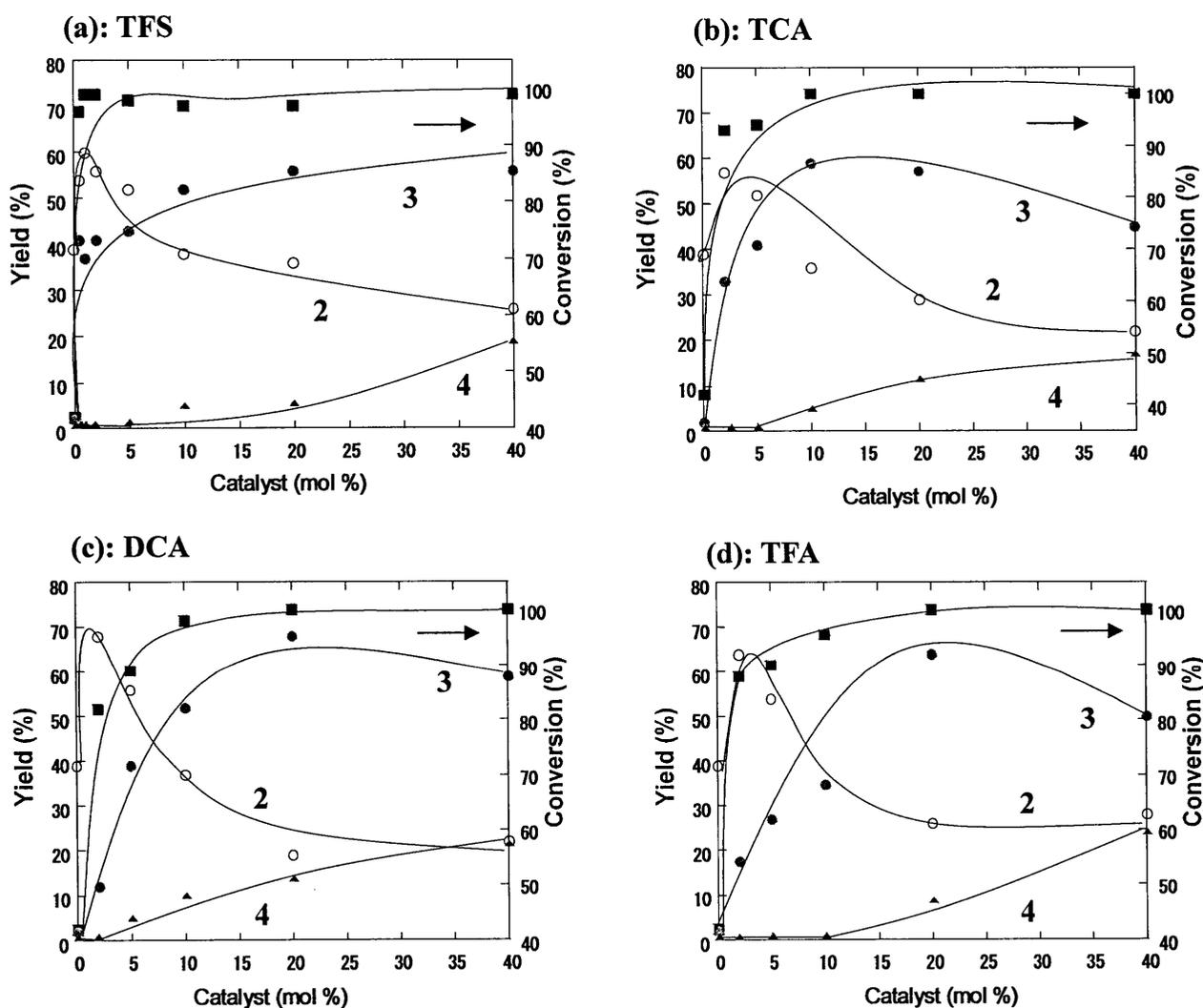


Fig. 2.4.1.2(a)-(d) Effects of the catalyst amount on the chloromethylation of *m*-xylene catalyzed by acid. Reaction conditions: *m*-xylene, 3.0 g (28.3 mmol); acid (a) TFS 0.0-1.70 g (0.0-40.0 mmol), (b) TCA 0.0-1.85g (0.0-40.0 mmol), (c) DCA 0.0-1.46g (0.0-40.0 mmol), (d) TFA 0.0-1.30 (0.0-40.0 mmol); conc. HCl 14.7 g (141.5 mmol); trioxane 1.28 g (14.2 mmol); temperature, 70 °C ; period, 5 h.

また、TFSの添加量を *m*-キシレンに対して2mol%にするとモノクロメチル体(2)は極大を示し、10mol%以上の添加量では減少した。ビスクロメチル体(3)収率は、TFSの添加量10mol%以上で効率よく生成した。Fig.2.4.1.2(b)に示すトリクロロ酢酸(TCA)の触媒量の効果では、2mol%でモノクロメチル体(2)収率の極大となり、ビスクロメチル体(3)収率は、TCA量10-15mol%まで増加し、その後、収率は低下傾向を示した。Fig.2.4.1.2(c)、Fig.2.4.1.2(d)は、ジクロロ酢酸(DCA)、トリフルオロ酢酸(TFA)の触媒量の効果を示す。DCAとTFAは、ビスクロメチル体(3)は、20mol%で極大値を示した。この結果から、強酸性触媒の効果は、TFS > TCA > TFA ≒ DCAの順番にクロメチル化反応への触媒効果があるように思われる。この結果は、Table 2.4.1に示すpKa値と相関性があり、TCAとTFAがクロメチル化反応への効果が逆転した原因は、同モル数での生成物の溶解度差と考えている。また、いずれの触媒においても10-20mol%以上の触媒を添加するとトリスクロメチル体(4)の生成が増加した。

(3) 反応温度の効果

Fig.2.4.1.3(a)に TFS を強酸触媒に用いた時の反応温度の効果を示した。反応温度とともに触媒活性が高まり 70 °C 以上で効率良くクロロメチル化が進行した。反応温度 30 °C で転換率は、約 60%でモノクロメチル体(2)が優先的に合成された。モノクロメチル体(2)は、50 °C で極大を示しそれ以上反応温度が高まるとモノクロメチル体(2)は減少した。

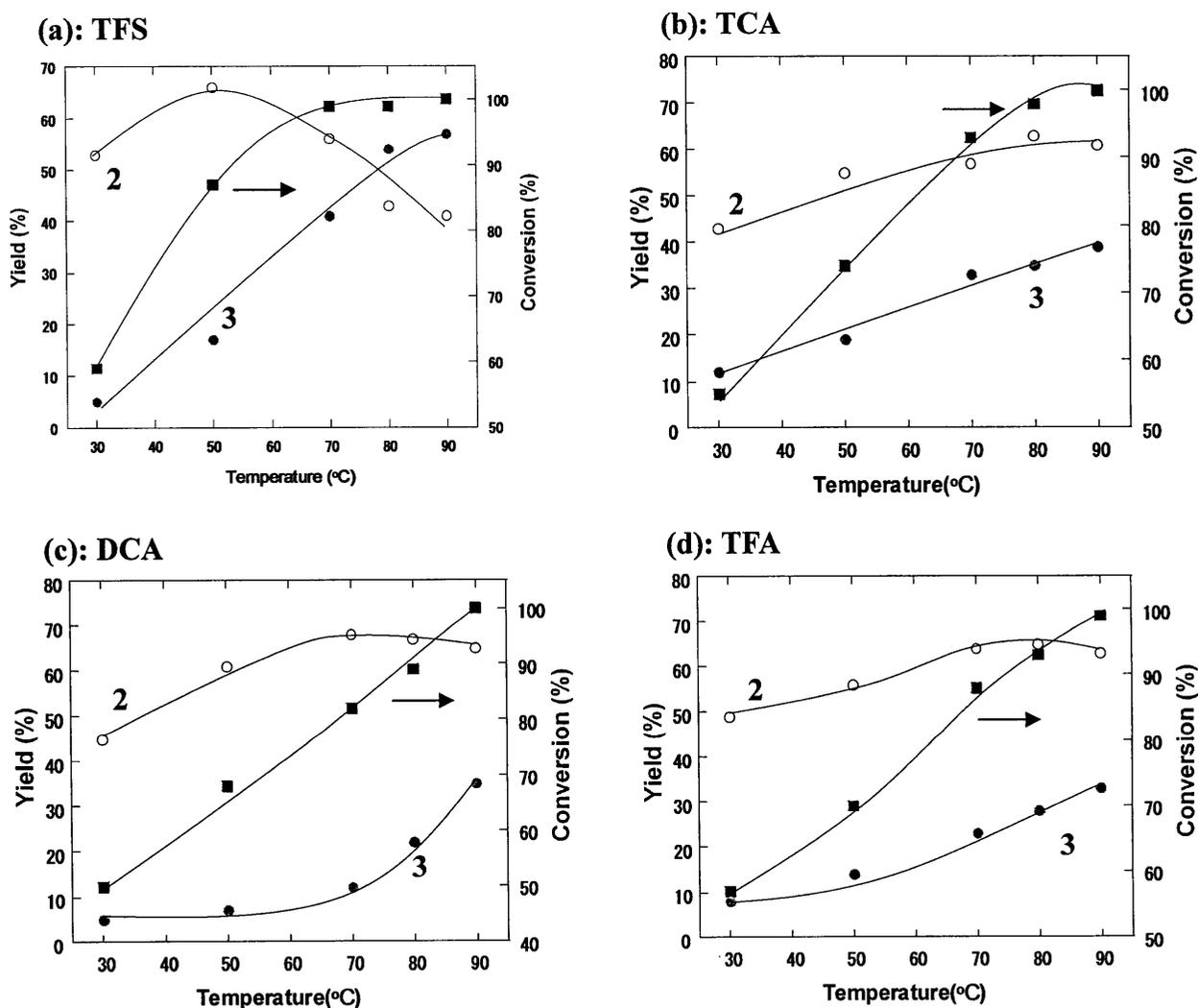


Fig. 2.4.1.3(a)-(d) Effects of reaction temperature on the chloromethylation of *m*-xylene catalyzed by acid. Reaction conditions: *m*-xylene, 3.0 g (28.3 mmol); acid (a) TFS 0.08 g (0.57 mmol), (b) TCA 0.09g (0.57 mmol), (c) DCA 0.07g (0.57 mmol), (d) TFA 0.07 (0.57 mmol); conc. HCl 14.7 g (141.5 mmol); trioxane 1.28 g (14.2 mmol); period, 5 h.

一方、ビスクロロメチル体(3)は、反応温度とともに(3)収率が増加し、90℃で55%の収率し、トリクロロメチル体(4)の生成はなかった。Fig.2.4.1.3(b)-(d)に TCA、DCA、TFA を強酸触媒に用いたときの反応温度の効果を示す。TFS を触媒として用いたときと同様に反応温度と共に転換率および各クロロメチル体(2)、(3)が増加したが、TFSを触媒として用いたときより増加率は小さかった。

(4) 反応時間の効果

Fig.2.4.1.4(a)に反応温度 70 °C における TFS を強酸触媒に用いた反応時間の効果を示す。反応 2 時間ですでに 80% の転換率を示し、反応 5 時間ではほぼ *m*-キシレンは、クロロメチル化した。モノクロロメチル体(2)は、5 時間目で極大を示し、反応時間とともにビスクロロメチル体(3)へ転換した。Fig.2.4.1.4(b)-(d)に示す TCA、TFA、DCA を強酸触媒に用いたときの反応時間の効果も TFA と同じ傾向を示した。

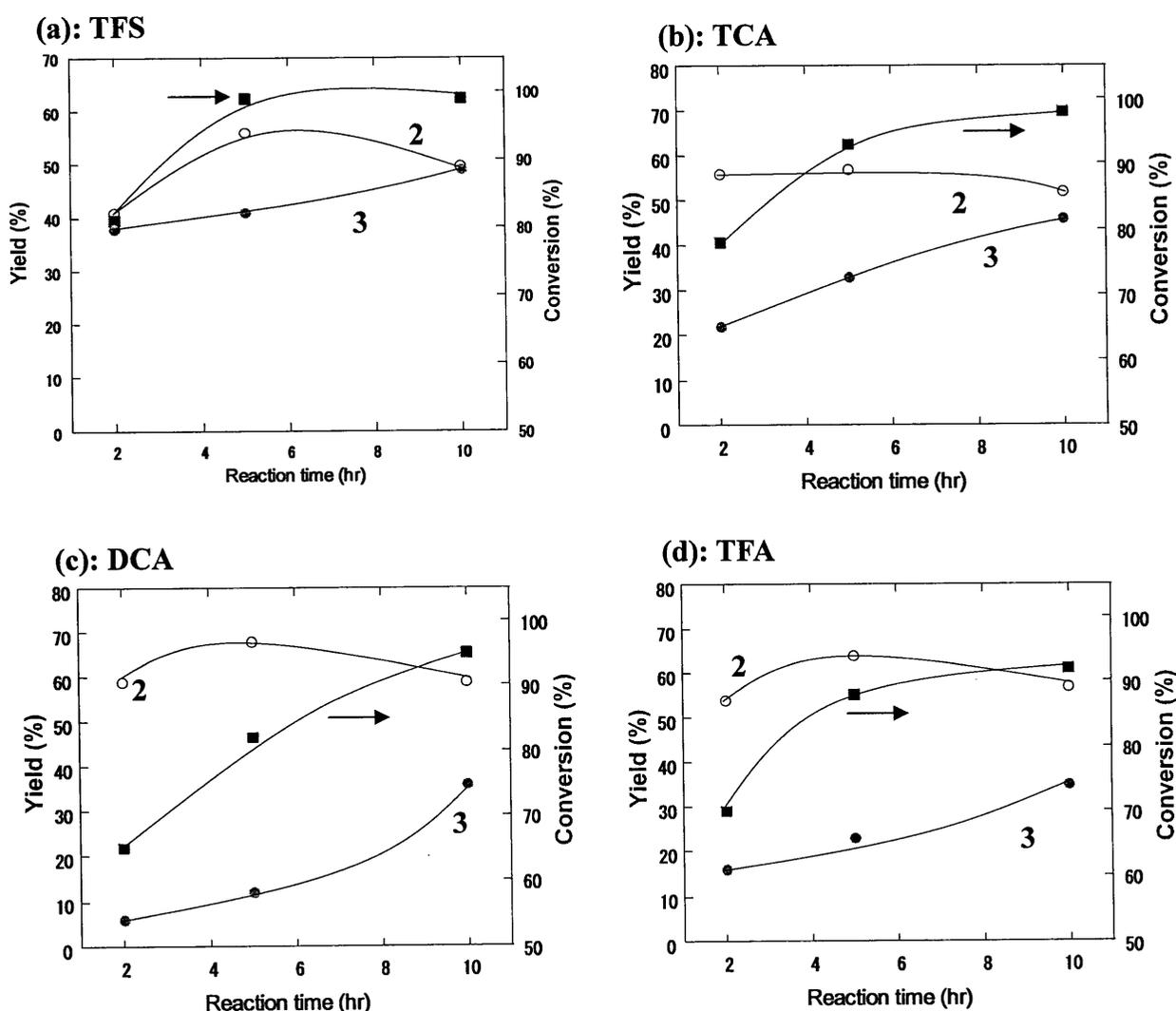


Fig. 2.4.1.4(a)-(d) Effects of reaction time on the chloromethylation of *m*-xylene catalyzed by acid. Reaction conditions: *m*-xylene, 3.0 g (28.3 mmol); acid (a) TFS 0.08 g (0.57 mmol), (b) TCA 0.09g (0.57 mmol), (c) DCA 0.07g (0.57 mmol), (d) TFA 0.07 (0.57 mmol); conc. HCl 14.7 g (141.5 mmol); trioxane 1.28 g (14.2 mmol); temperature. 70 °C.

(5) 塩化水素量の効果

Fig.2.4.1.5(a)に TFS を強酸触媒に用いたときの塩化水素量(HCl/ *m*-キシレン(mol/ mol))の効果を示した。塩化水素量(HCl/ *m*-キシレン(mol/ mol))=1 のときは、転換率 55%と低く、ビスクロロメチル体(3)ほとんど生成しなかった。塩化水素量の増加によりクロロメチル化が進行し、(HCl / *m*-キシレン(mol/ mol))=3~5 で効率よくクロロメチル化が進行した。

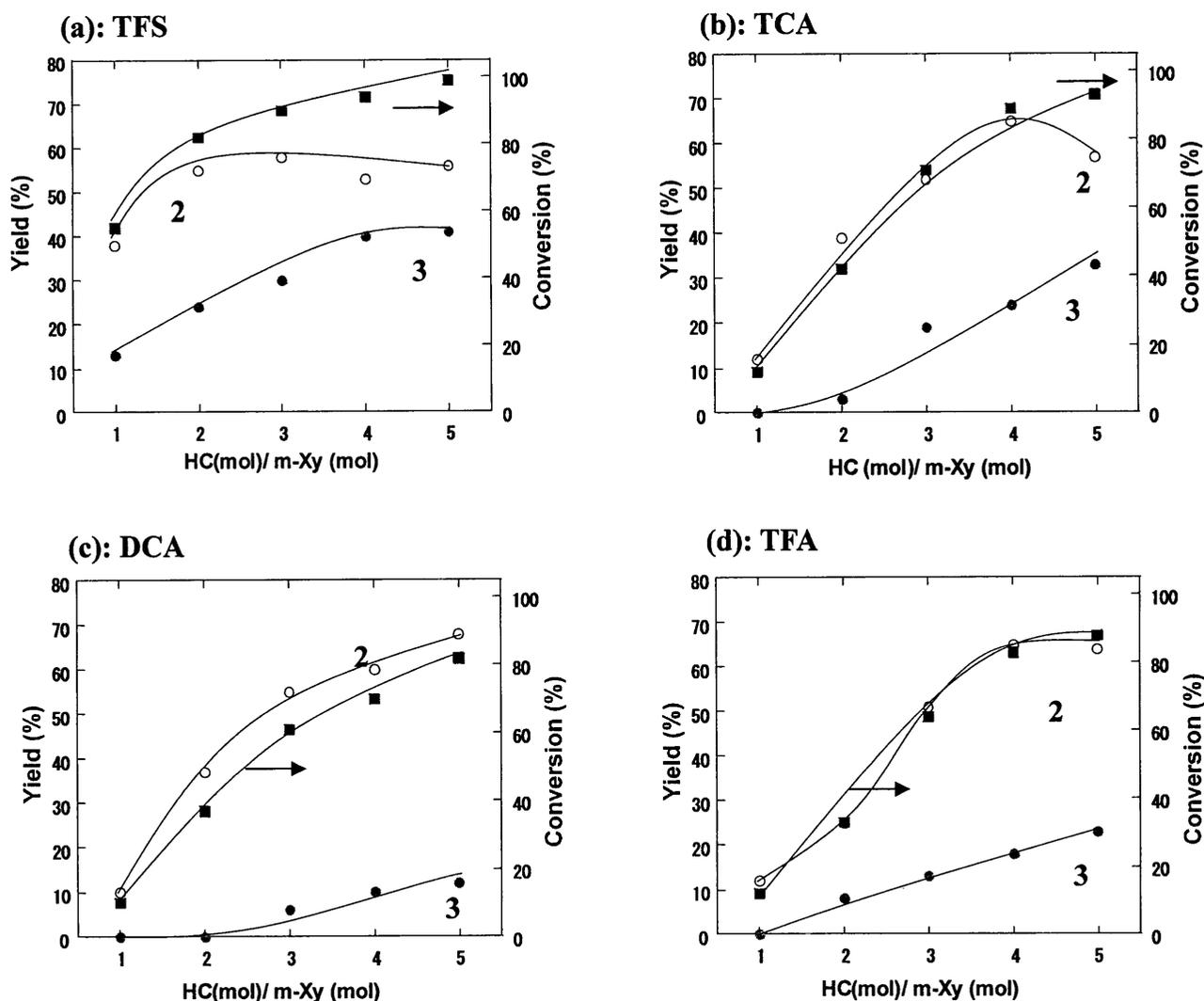


Fig. 2.4.1.5(a)-(d) Effects of the concentration of hydrochloric acid on the chloromethylation of *m*-xylene catalyzed by acid. Reaction conditions: *m*-xylene, 3.0 g (28.3 mmol); acid (a) TFS 0.08 g (0.57 mmol), (b) TCA 0.09g (0.57 mmol), (c) DCA 0.07g (0.57 mmol), (d) TFA 0.07 (0.57 mmol); conc. HCl 7-35 % aqueous solution (1.0-5.0 eq.) ; trioxane 1.28 g (14.2 mmol); temperature, 70 °C ; period, 5 h.

モノクロロメチル体(2)は、(HCl / *m*-キシレン(mol/ mol))=2~5 でほぼ 50%の収率を示した。一方、ビスクロロメチル体(3)は、塩化水素量とともに増加した。Fig.2.4.1.5(b)-(d) に示す TCA、DCA、TFA を強酸触媒に用いたときの塩化水素量(HCl/ *m*-キシレン(mol/ mol))の効果は、(HCl / *m*-キシレン(mol/ mol))=1 での転換率は、10%程度とかなり低く、ビスクロロメチル体(3)の生成は認められなかった。塩化水素量の増加とともに転換率が増加し、(HCl / *m*-キシレン(mol/ mol))=4 で TCA、TFA は、モノクロロメチル体(2)が、効率よく生成した。ビスクロロメチル体(3)収率は、いずれも塩化水素量とともに増加した。

(6) トリオキサン量の効果

Fig.2.4.1.6(a)に TFS を強酸触媒に用いたときのホルムアルデヒド量($\text{CH}_2\text{O}/m\text{-キシレン}(\text{mol}/\text{mol})$)の効果を示す。横軸は、トリオキサン量をホルムアルデヒド換算量で示した。ホルムアルデヒド量($\text{CH}_2\text{O}/m\text{-キシレン}(\text{mol}/\text{mol})=1$)で転換率は、約 85%を示し、 $\text{CH}_2\text{O}/m\text{-キシレン}(\text{mol}/\text{mol})=1.5$ で転換率 100%になった。

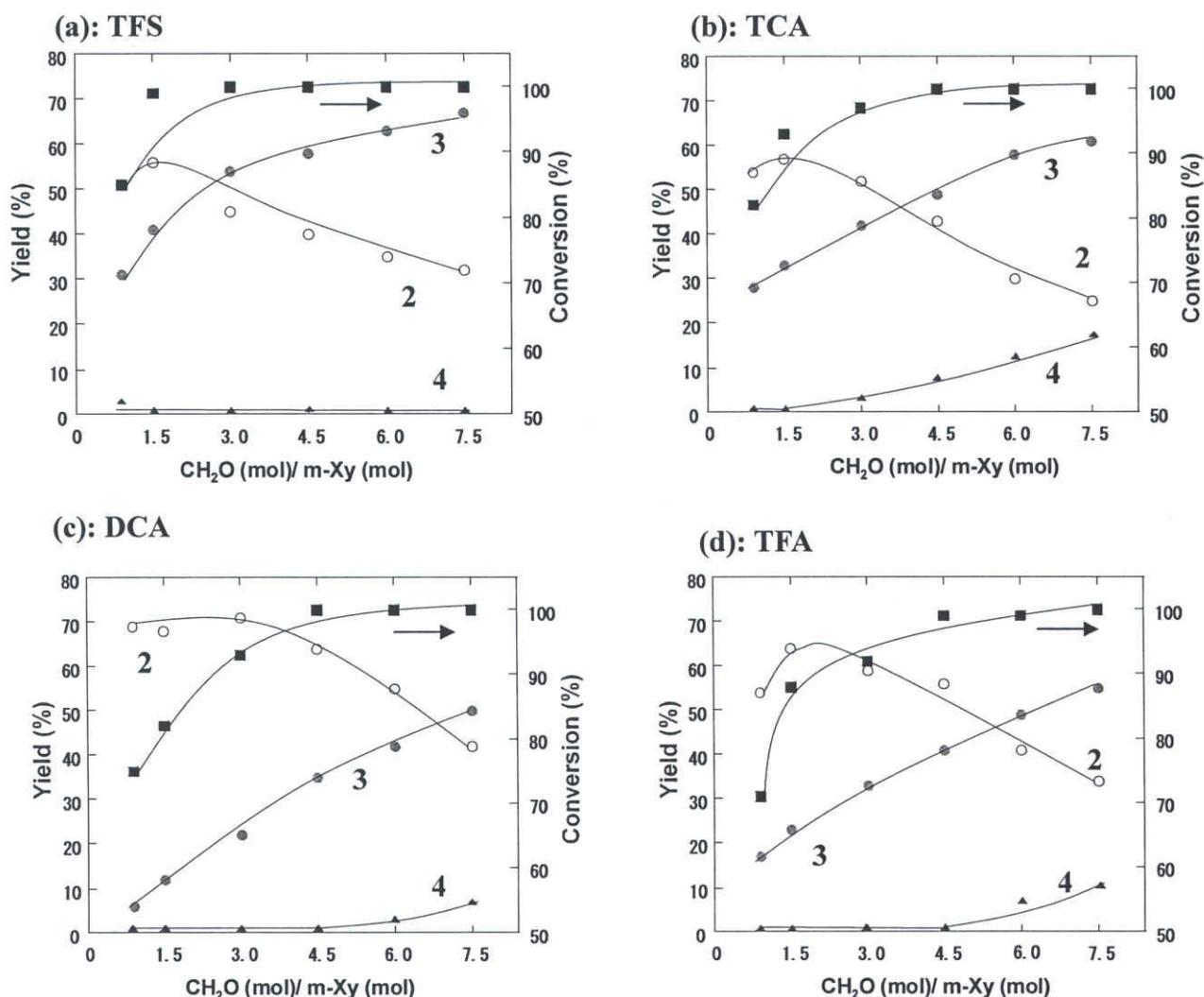
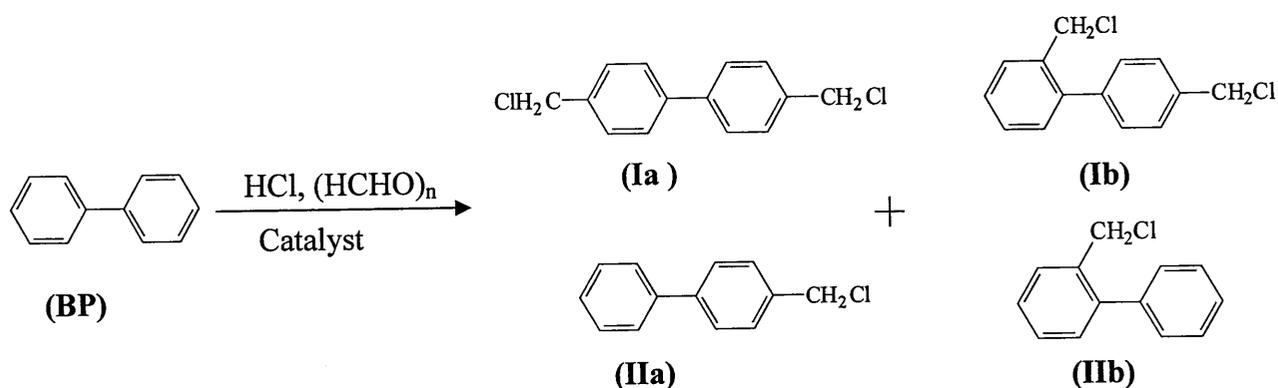


Fig. 2.4.1.6(a)-(d) Effects of the amount of trioxane on the chloromethylation of *m*-xylene catalyzed by acid. Reaction conditions: *m*-xylene, 3.0 g (28.3 mmol); acid (a) TFS 0.08 g (0.57 mmol), (b) TCA 0.09g (0.57 mmol), (c) DCA 0.07g (0.57 mmol), (d) TFA 0.07 (0.57 mmol); conc. HCl 14.7 g (141.5 mmol); trioxane 0.76-6.36 g (0.3-2.5 eq.); temperature, 70 °C ; period, 5 h.

モノクロロメチル体(2)は、 $\text{CH}_2\text{O}/m\text{-キシレン}(\text{mol}/\text{mol})=1.5$ で極大を示し、それ以上のホルムアルデヒド量の増加でモノクロロメチル体(2)収率は減少した。ビスクロロメチル体(3)は、ホルムアルデヒド量($\text{CH}_2\text{O}/m\text{-キシレン}(\text{mol}/\text{mol})=6-7.5$) で収率よく生成した。Fig.2.4.1.6(b)-(d) に TCA、DCA、TFA を強酸触媒に用いたときのホルムアルデヒド量($\text{CH}_2\text{O}/m\text{-キシレン}(\text{mol}/\text{mol})$) の効果を示す。これらにおいても TFS を強酸触媒に用いたとき同じ挙動を示した。しかし、TCA と TFA は、($\text{CH}_2\text{O}/m\text{-キシレン}(\text{mol}/\text{mol})=4.5-7.5$) でトリスクロロメチル体(4)の生成が著しくなった。

2.4.3.2 強酸触媒を用いたビフェニルのクロロメチル化



(1) 酸性触媒の影響

本章の第3節で述べたように、ビフェニルへ活性の高いクロロメチル基を導入した化合物は、耐熱性ポリマー、液晶ポリマー等の機能性高分子の原料となるため、効率よくクロロメチル基を導入することは工業的に重要である。第3節では、ビフェニルのクロロメチル化反応に金属トリフラートを用いた反応について述べたが、*m*-キシレンで強酸性触媒を用いたクロロメチル化反応に高い触媒活性を示した。そのため、強酸性触媒を用いてビフェニルへのクロロメチル化反応の検討を行った。その結果を Fig.2.4.2.1 にまとめた。

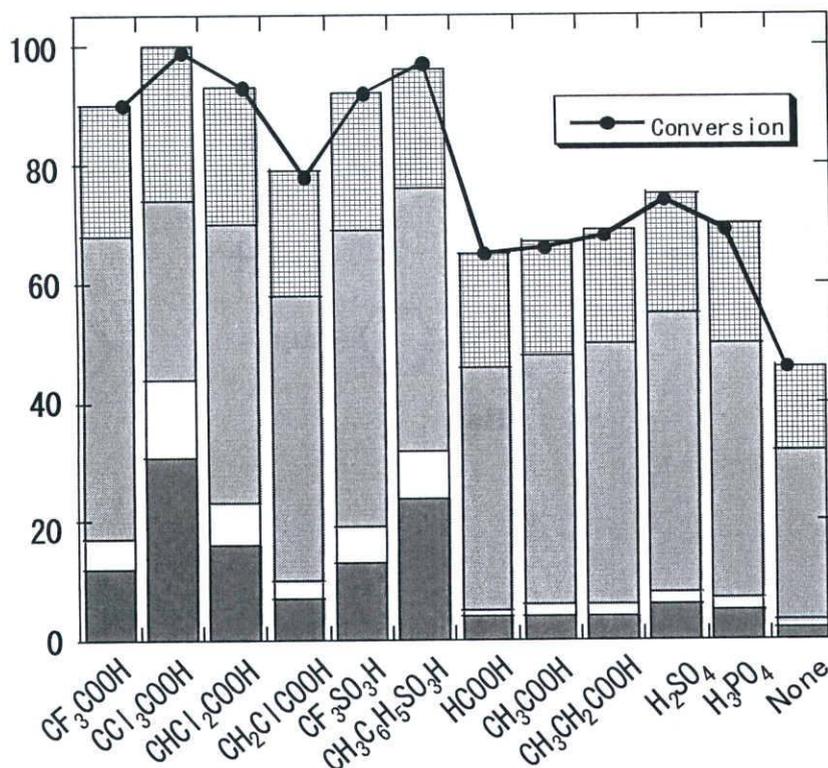


Fig.2.4.2.1 Effects of type of acids on the chloromethylation of BP.
 Reaction conditions: Biphenyl 1.5 g (9.7 mmol); acid catalyst 49 mmol ; trioxane 6.6 g (72.7 mmol); conc. HCl 16.4g (157mmol); temperature 80 °C; period 5 h.
 Legend: ■ Ia; □ Ib; ▨ IIa; ▩ IIb.

種々の酸性触媒は、基質に対して5モル当量でクロロメチル化に高い触媒活性を示した。本反応の条件下では、トリフルオロ酢酸(TFA)、トリクロロ酢酸(TCA)、ジクロロ酢酸(DCA)、トリフルオロメタンスルホン酸(TFS)、*p*-トルエンスルホン酸(PTS)が、反応5時間で90%以上の転換率で反応し、4,4'-ビス(クロロメチル)-ビフェニル(Ia)、2,4'-ビス(クロロメチル)-ビフェニル(Ib)、4-(クロロメチル)-ビフェニル(IIa)、2-(クロロメチル)-ビフェニル(IIb)が生成した。Ia, Ib, IIa, IIbのすべての総合収率においては、トリクロロ酢酸(TCA) > *p*-トルエンスルホン酸(PTS) > ジクロロ酢酸(DCA) > トリフルオロメタンスルホン酸(TFS) > トリフルオロ酢酸(TFA) > クロロ酢酸、硫酸 > 燐酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸 > 無触媒の順番で収率が増加した。また、Ia, Ibのビスクロロメ

チル体収率においても同じ順番で収率が増加した。

これらの結果の傾向は、*m*-キシレンのときと同様に **Table 2.4.1** に示す、酸触媒の水溶液中の酸解離定数の逆数の対数值(酸解離指数 pKa)との相関性があると思われる。即ち、硫酸より酸性度が高い超強酸であるトリフルオロメタンスルホン酸(TFS)と *p*-トルエンスルホン酸(PTS)、トリクロロ酢酸(TCA)、ジクロロ酢酸(DCA)、トリフルオロ酢酸(TFA)が、クロロメチル化反応に対し高い触媒活性を示した。これらの結果は、第3節で述べた金属トリフラートを触媒にした時は、反応22時間要した。強酸性の有機酸を触媒としたときは、短い反応時間で4,4'-ビス(クロロメチル)-ビフェニル(Ia)を得ることができた。この結果は、強酸性の有機酸は、ビフェニルとホルムアルデヒドから生じるカルボニウムイオンを水層に溶解させるとともに、この反応系を酸性雰囲気下で反応を促進させたため、反応が短時間で進行したと考えている。そのため、ビフェニルを強酸性の有機酸でのクロロメチル化するときは、基質を十分に溶解させるために多量の有機酸が必要になったと考えられる。一方、硫酸などの無機酸は、プロトンの供与は行うがビフェニルを混和しないために良好な結果が得られなかったと思われる。

しかし、*p*-位にクロロメチル基が導入された Ia と IIa への選択性は多くの酸触媒において約70%であった。本反応は、有機層と水層の2相系の反応であり、これらの触媒は、反応終了後、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。一方、触媒なしでクロロメチル化を行ったときは、Ia, Ib, IIa, IIb のすべての総合収率は約46%であった。これらの強酸性触媒の中でも特にクロロメチル化反応に高い活性を示したトリフルオロ酢酸(TFA)、トリクロロ酢酸(TCA)、トリフルオロメタンスルホン酸(TFS)、*p*-トルエンスルホン酸(PTS)の4種類の強酸性触媒の詳細な反応条件の検討を行った。

(2) 触媒量の影響

Fig.2.4.2.2(a)に示すトリフルオロ酢酸(TFA)の触媒量の効果については、ビフェニルに対する触媒量(TFA/ BP(mol/ mol))=1~5 モル倍当量で転換率は増加し、8 倍モル倍当量で転換率は約 100%に達した。モノクロメチル体の 4-(クロロメチル)-ビフェニル(IIa)は、触媒添加量 5 倍モル量で IIa 収率の極大を示し、それ以上の添加では IIa 収率は単調に減少した。一方、ビスクロロメチル体の 4,4'-ビス(クロロメチル)-ビフェニル(Ia)は、触媒量(TFA/ BP(mol/ mol))=2~20 倍量で Ia 収率は単調に増加し、24 倍量で極大値 Ia 収率 58%を示した後、減少傾向を示した。これは、触媒量(catalyst/ BP(mol/ mol))=18 倍量以上でトリクロロメチル体が生成し、24 倍量以上でトリクロロメチル体生成が著しくなったためである。

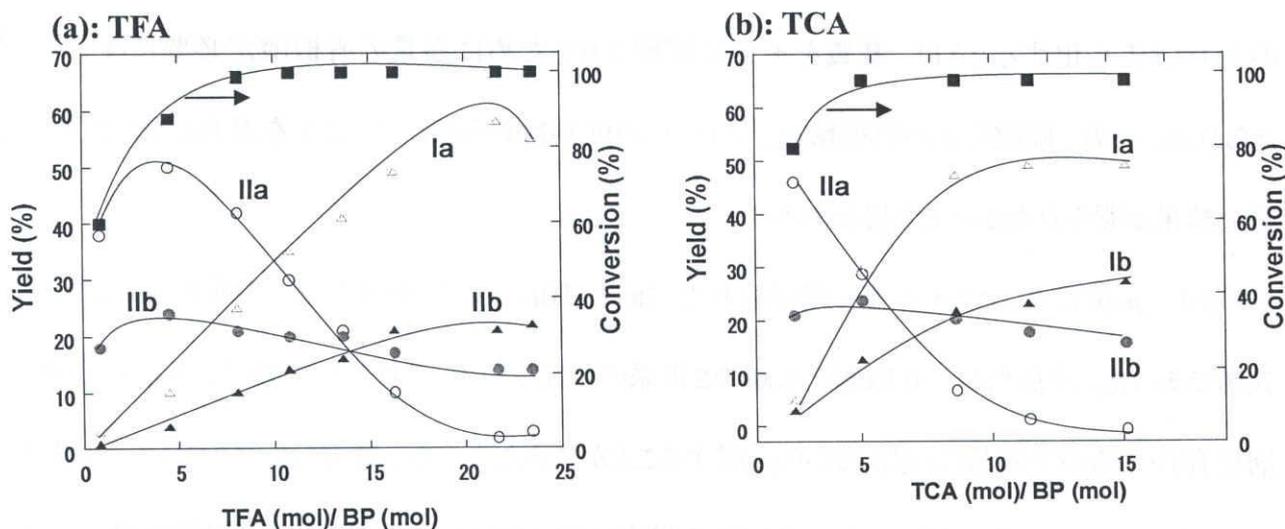


Fig.2.4.2.2(a)-(b) Effects of the catalyst amount on the chloromethylation of Biphenyl catalyzed by acid. Reaction conditions: acid (a) TFA 1.0-26.0 g (8.8-228.0 mmol), (b) TCA 3.2-24.0 g (19.6-147 mmol); Biphenyl 1.5 g (9.7 mmol); conc. HCl 16.4g (157mmol); trioxane 6.6 g (72.7 mmol); temperature, 80 °C ; period, 5 h.

Fig.2.4.2.2(b)にトリクロロ酢酸(TCA)の触媒量の効果について示す。触媒量(TCA/ BP(mol/ mol))=5 倍量以上で転換率 100%を示した。モノクロメチル体 IIa 収率は、TCA 量の増加と共に減少した。一方、ビスクロロメチル体の Ia 収率は、触媒量(TCA/ BP(mol/ mol))=8~15 倍量で約

50%の収率を示した。TFAと比較すると触媒量(TCA/ BP(mol/ mol))が少ない8倍量でIa収率のピークに達した。一方、TFAでIa収率のピークを得るには、触媒量(TFA/ BP(mol/ mol))=24倍量が必要であった。

次にトリフルオロメタンスルホン酸(TFS)の結果を Fig.2.4.2.2(c)に示す。触媒量(TFS/ BP(mol/ mol))=8倍量以上で転換率100%を示した。触媒量(TFS/ BP(mol/ mol))=8~10倍量で急激に触媒活性が増大し、Ia収率は効率よく生成した。触媒量10倍量でIa収率は60%の高収率で得たが、トリスクロロメチル体も多く生成した。それ以上に、TFS量を増加すると生成物は、ポリクロロメチル体となり、クロロホルムに溶解しないために収率を測定することはできなかった。

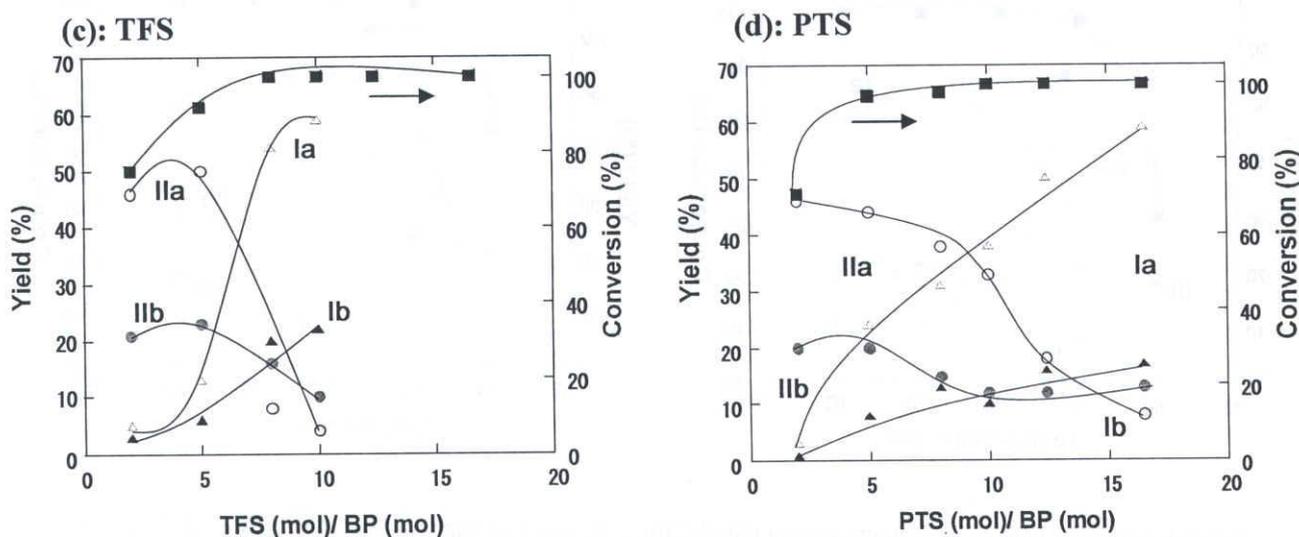


Fig.2.4.2.2(c-d) Effects of the catalyst amount on the chloromethylation of Biphenyl catalyzed by acid. Reaction conditions: acid (c) TFS 2.9-24.0 g (19.3-160 mmol), (d) PTS 3.6-30.4 g (18.9-160 mmol); Biphenyl 1.5 g (9.7 mmol); conc. HCl 16.4g (157mmol); trioxane 6.6 g (72.7 mmol); temperature, 80 °C ; period, 5 h.

p-トルエンスルホン酸(PTS)の結果を Fig.2.4.2.2(d)に示す。触媒量(PTS/ BP(mol/ mol))=5倍量以上で転換率100%を示した。PTSは、Ia収率は、触媒量(TFS/ BP(mol/ mol))=2~16.5倍量の間で単調に増加し、触媒量16.5倍量でIa収率59%の高収率を得たが、トリスクロロメチル体は、非常に少なかった。しかし、PTS触媒で反応を行ったときは、反応終了後、反応液が固化し生

成物と触媒の分離を行うため、大量の水で反応液を洗浄する必要があった。

(3) 反応温度の効果

Fig.2.4.2.3(a)に TFA を用いた時の反応温度の効果を示した。反応温度 50 °C では、転換率が非常に悪く、約 30%であったが、60 °C にすると効率よくクロロメチル化が進行した。モノクロロメチル体 **IIa** 収率は、60 °C で極大を示し、その後、低下した。**Ia** 収率は、50 °C では、ほとんど生成せず、反応温度の増加と共に **Ia** 収率は、増加し 90 °C で若干低下傾向を示した。

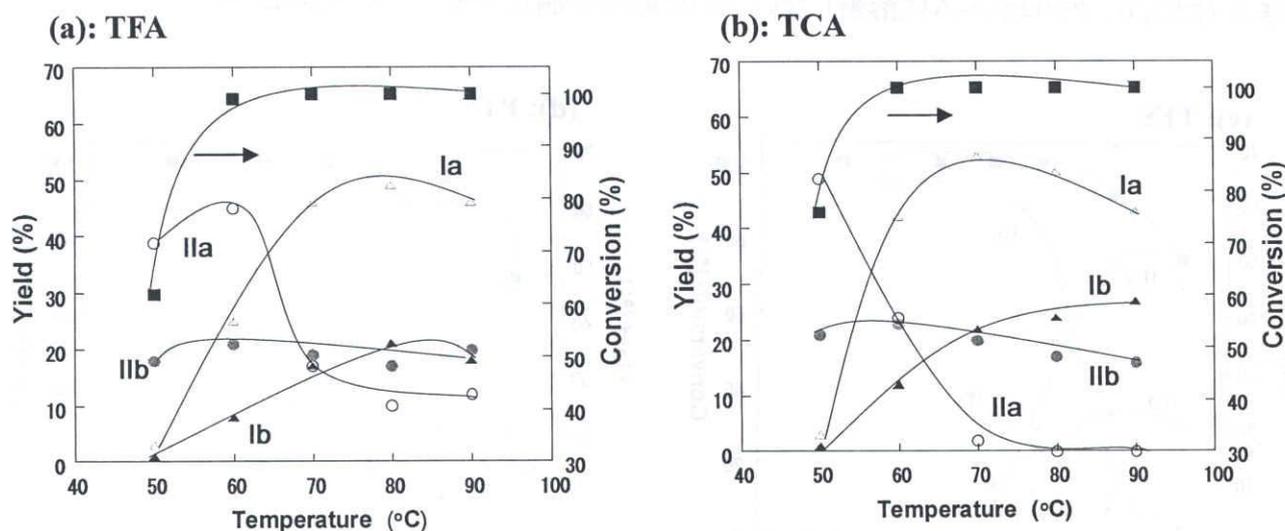


Fig.2.4.2.3(a)-(b) Effects of temperature on the chloromethylation of Biphenyl catalyzed by acid. Reaction conditions: Biphenyl 1.5 g (9.7 mmol); acid (a) TFA 18.24 g (160 mmol), (b) TCA 26.14 g (160 mmol); Trioxane 6.6 g (72.7 mmol); conc. HCl 16.4 g (157 mmol); period 5 h.

Fig.2.4.2.3(b)に TCA の反応温度の効果を示した。TFAと同様に反応温度 50 °C では、転換率が非常に悪く、約 40%であったが、60 °C にすると効率よくクロロメチル化が進行した。モノクロロメチル体 **IIa** 収率は、反応温度の上昇と共に減少した。**Ia** 収率は、反応温度 70 °C で極大値 53%を示し、その後、反応温度の上昇とともにトリスクロロメチル体の生成の増加により、かえって **Ia** 収率は、減少した。

TFS は、触媒量の効果で述べたように TFS は活性が高く TFS 量が多いとポリクロロメチル化されるため、TFS 量(TFS/ BP(mol/ mol))=8.0 で TFS の反応温度の効果を示した。その結果を Fig.2.4.2.3(c)に示した。反応温度 50 °C では、転換率が低く 65%であったが、70 °C 以上では、効率よくクロロメチル化された。また、Ia 収率は、50~80 °C で単調に増加し、80 °C で Ia 収率の極大を示した。80 °C 以上では、Ia 収率は減少した。これは、反応温度が高すぎたためポリクロロメチル体が多く副生したためである。

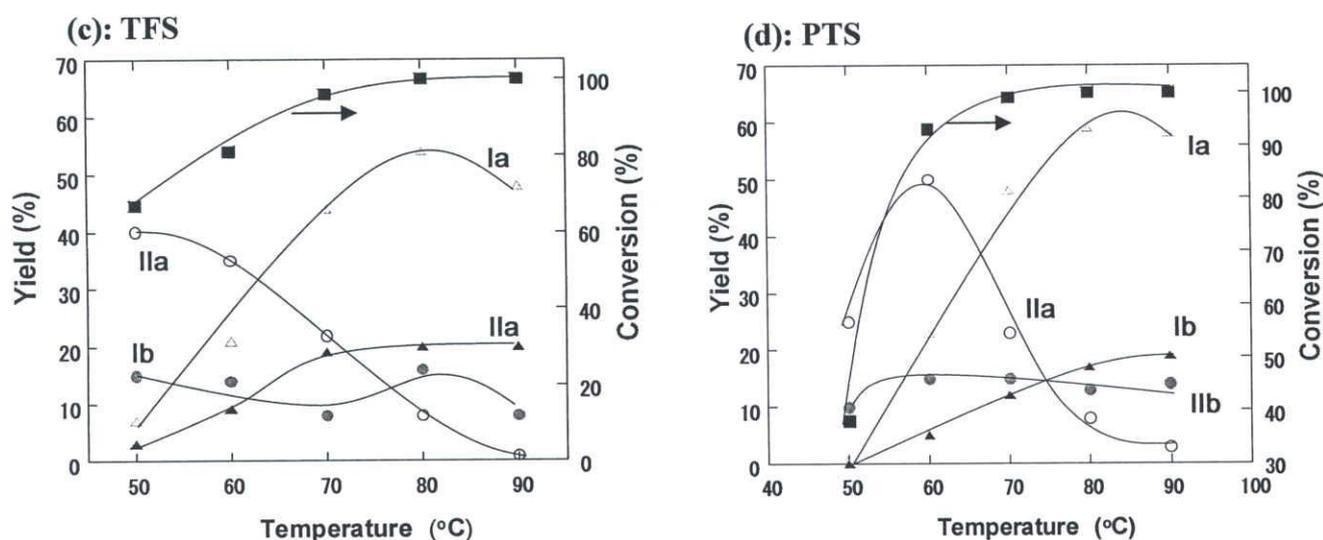


Fig.2.4.2.3(c-d) Effects of temperature on the chloromethylation of Biphenyl catalyzed by acid. Reaction conditions: Biphenyl 1.5 g (9.7 mmol); acid (c) TFS 11.6 g (77.3 mmol), (d) PTS 30.4 g (160 mmol); Trioxane 6.6 g (72.7 mmol); conc. HCl 16.4 g (157 mmol); period 5 h.

次に、PTS の反応温度の効果を図.2.4.2.3(d)に示す。反応温度 50 °C では、PTS は完全に溶解しないために転換率が約 40%であったが、反応温度 60 °C になると急激に触媒活性が増大して転換率 90%になった。モノクロロメチル体 IIa 収率は、反応温度 60 °C で極大を示しその後は減少した。また、Ia 収率は、50 °C では、ほとんど生成しないが、60~80 °C で触媒活性が高まり、80 °C で、Ia 収率 59%になった。

希土類金属トリフレートに触媒として用いたときは、反応温度が 90 °C になると塩化水素が揮発

し反応性が低下した。しかし、強酸性触媒を用いたこれらの結果は、反応温度が 90 °C となっても、反応性が低下することがなかった。この原因は、ビフェニルの 16.5 倍モル量の有機酸を使用しているために塩化水素を混和し易くなり反応温度が 90 °C となっても、塩化水素が揮発し難くなったためと考えている。また、これらの結果から TFS > TCA > TFA, PTS の順番で触媒活性が高いと思われる。しかし、TFS は、活性が高すぎるために反応条件の最適化を行う必要があると思われる。

(4) 塩化水素量の効果

Fig.2.4.2.4(a)に TFA を用いた時の塩化水素量(HCl/ BP(mol/ mol))の効果を示した。塩化水素量(HCl / BP(mol/ mol))=3 のときは、ほとんどクロロメチル化は進行しなかった。塩化水素量の増加によりクロロメチル化が進行し、(HCl / BP(mol/ mol))=10~16 のときは、クロロメチル化が効率よく進行し転換率 100%に達した。モノクロロメチル体 IIa 収率は、塩化水素量(HCl / BP(mol/ mol))=10 で極大を示し、それ以上の塩化水素の増加で IIa 収率は減少した。一方、ビスクロロメチル体 Ia 収率は、塩化水素量(HCl / BP(mol/ mol))=10 以上で効率よく生成した。

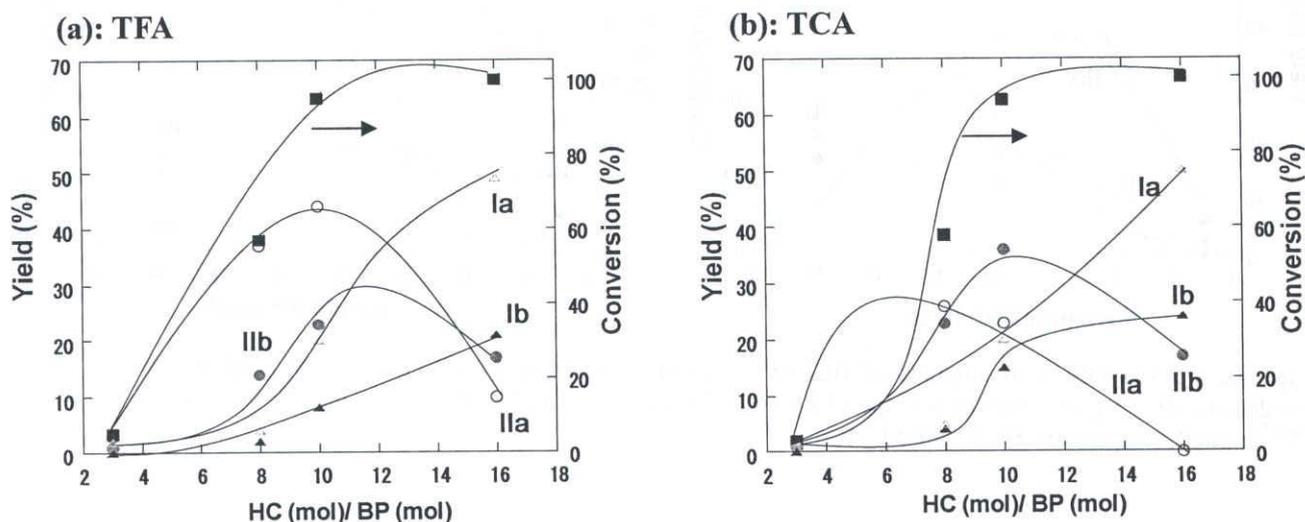


Fig.2.4.2.4(a)-(b) Effects of amounts of HCl on the chloromethylation of BP catalyzed by acid. Reaction conditions: BP 1.5 g (9.7 mmol); acid (a) TFA 18.24 g (160 mmol), (b) TCA 26.14 g (160 mmol); trioxane 6.6 g (72.7 mmol); temperature 80 °C; period 5 h.

Fig.2.4.2.4(b)に TCA を用いた時の塩化水素量(HCl/ BP(mol/ mol))の効果を示した。TFA のときと同様に塩化水素量(HCl / BP(mol/ mol))=3 のときは、ほとんどクロロメチル化は進行せず、塩化水素量の増加と共にクロロメチル化が増加した。モノクロロメチル体 IIa 収率の極大値を示す塩化水素量の値は、TFA のときよりも少なく塩化水素量(HCl / BP(mol/ mol))=6~8 で極大を示し、塩化水素量(HCl / BP(mol/ mol))=16 ですべてビスクロロメチル体へ転換した。また、ビスクロ

ロメチル体 **Ia** 収率は、塩化水素量 (HCl / BP(mol/ mol))=10 以上で効率よく生成した。

TFS 量 (TFS/ BP(mol/ mol))=8.0 における塩化水素量 (HCl/ BP(mol/ mol)) の効果を Fig.2.4.2.4(c) に示した。TFS は、非常に触媒活性が高く、塩化水素量 (HCl / BP(mol/ mol))=10 ~16 でクロロメチル化反応が迅速に進行した。**IIa** 収率は、塩化水素量 (HCl / BP(mol/ mol))=8 ~10 での極大となり、**Ia** 収率は、HCl / BP(mol/ mol)=16 で 55% の高収率で生成した。

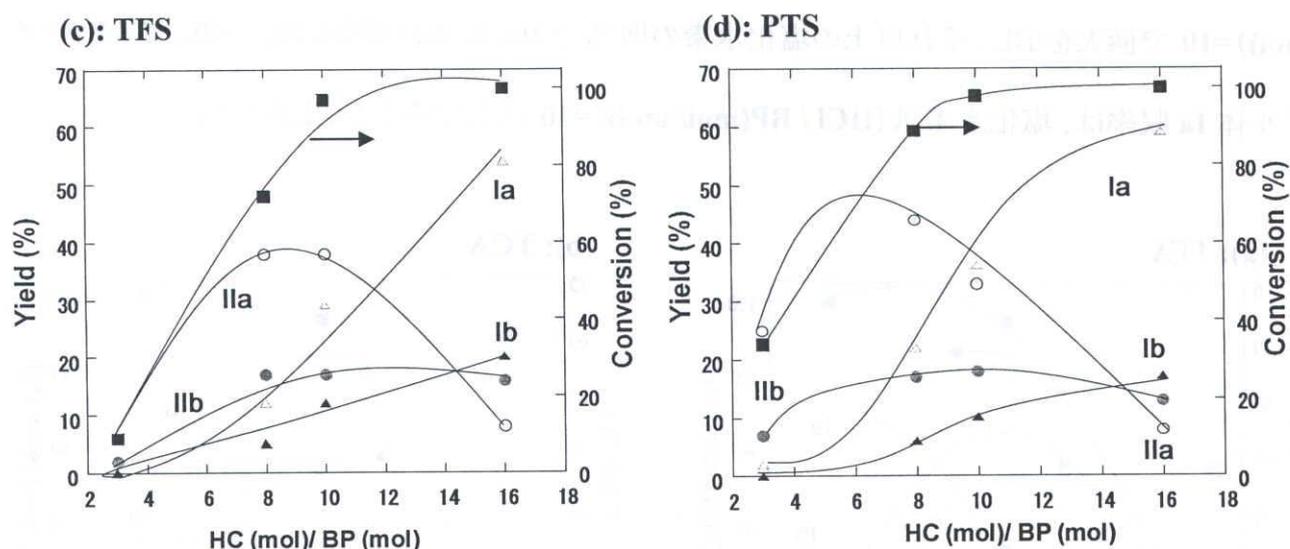


Fig.2.4.2.4(c)-(d) Effects of amounts of HCl on the chloromethylation of BP catalyzed by acid. Reaction conditions: BP 1.5 g (9.7 mmol); acid (c) TFS 11.6 g (77.3 mmol), (d) PTS 30.4 g (160 mmol); trioxane 6.6 g (72.7 mmol); temperature 80 °C; period 5 h.

Fig.2.4.2.4(d) に PTS を用いた時の塩化水素量 (HCl/ BP(mol/ mol)) の効果を示す。PTS は、塩化水素量 (HCl / BP(mol/ mol))=3 で転換率 34% を示し、モノクロロメチル体 **IIa** 収率 25% を示した。さらに塩化水素量 (HCl / BP(mol/ mol))=8 で転換率 90% を示した。モノクロロメチル体 **IIa** 収率の極大値は、塩化水素量 6~8 でそれ以上の塩化水素量では減少した。また、ビスクロロメチル体は、塩化水素量 (HCl / BP(mol/ mol))=10 以上で効率よく合成し、塩化水素量 16 で **IIa** 収率 60% を得た。

(5) トリオキサン量の効果

Fig.2.4.2.5(a)に TFA を用いた時のホルムアルデヒド量(CH₂O/ BP(mol/ mol))の効果を示す。横軸は、トリオキサン量をホルムアルデヒド換算量で示した。ホルムアルデヒド量(CH₂O/ BP(mol/ mol))=3 で転換率 100%を示し、モノクロメチル体 IIa 収率 38% であった。ホルムアルデヒド量の増加と共に IIa 収率は低下した。ビスクロメチル体 Ia 収率は、ホルムアルデヒド量の増加と共に増加して、ホルムアルデヒド量(CH₂O/ BP(mol/ mol))=15 で極大値 59% になり、ホルムアルデヒド量(CH₂O/ BP(mol/ mol))=22.5 で Ia 収率は低下した。これは、トリクロメチル体の増加によりかえって Ia 収率は低下した。

Fig.2.4.2.5(b)に TCA を用いた時のホルムアルデヒド量の効果を示す。ホルムアルデヒド量の増加量とともに Ia 収率が増加したが、TFA のときと比較すると増加率は小さかった。この原因は、トリオキサンの増加とともにトリクロメチル体の増加したためと考えている。

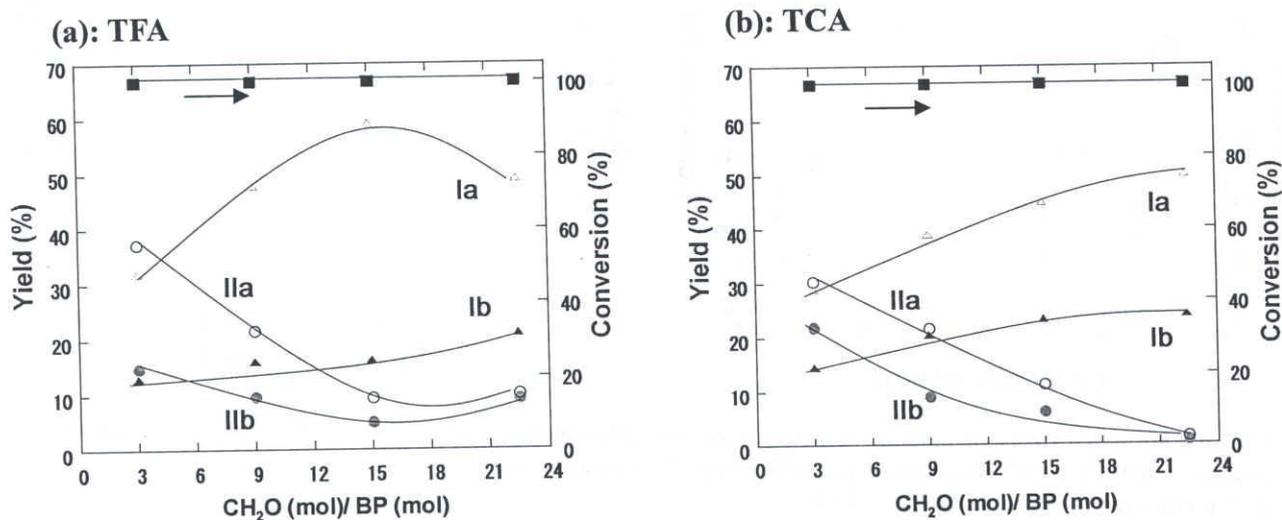


Fig.2.4.2.5(a)-(b) Effects of amount of trioxane on the chloromethylation of BP catalyzed by acid. Reaction conditions: BP 1.5 g (9.7 mmol); acid (a) TFA 18.24 g (160 mmol), (b) TCA 26.14 g (160 mmol); conc. HCl 16.4 g (157 mmol); temperature 80 °C; period 5 h.

TFS 量 (TFS/ BP(mol/ mol))=8.0 におけるホルムアルデヒド量の効果を Fig.2.4.2.5(c) に示した。ホルムアルデヒド量 ($\text{CH}_2\text{O}/ \text{BP}(\text{mol}/ \text{mol})=3$ で転換率が非常に高く、IIa 収率 43% を示し、ホルムアルデヒド量の増加により IIa 収率は低下した。一方、Ia 収率は、 $\text{CH}_2\text{O}/ \text{BP}(\text{mol}/ \text{mol})=15$ で極大となり 60% の収率になり、その後、トリオキサン量の増加により、トリクロロメチル体の生成が増大した。

Fig.2.4.2.5(d) に PTS を用いた時のホルムアルデヒド量の効果を示す。ホルムアルデヒド量 ($\text{CH}_2\text{O}/ \text{BP}(\text{mol}/ \text{mol})=3$ では、Ia 収率 30% と低いですが、ホルムアルデヒド量 ($\text{CH}_2\text{O}/ \text{BP}(\text{mol}/ \text{mol})=9\sim 24$ で Ia 収率は、約 55~60% に増加したが、PTS 触媒は、トリクロロメチル体の生成はほとんどなく、効率よく、Ia を生成した。これらの結果から TFS > TCA > TFA, PTS の順番で触媒活性が高いと思われる。

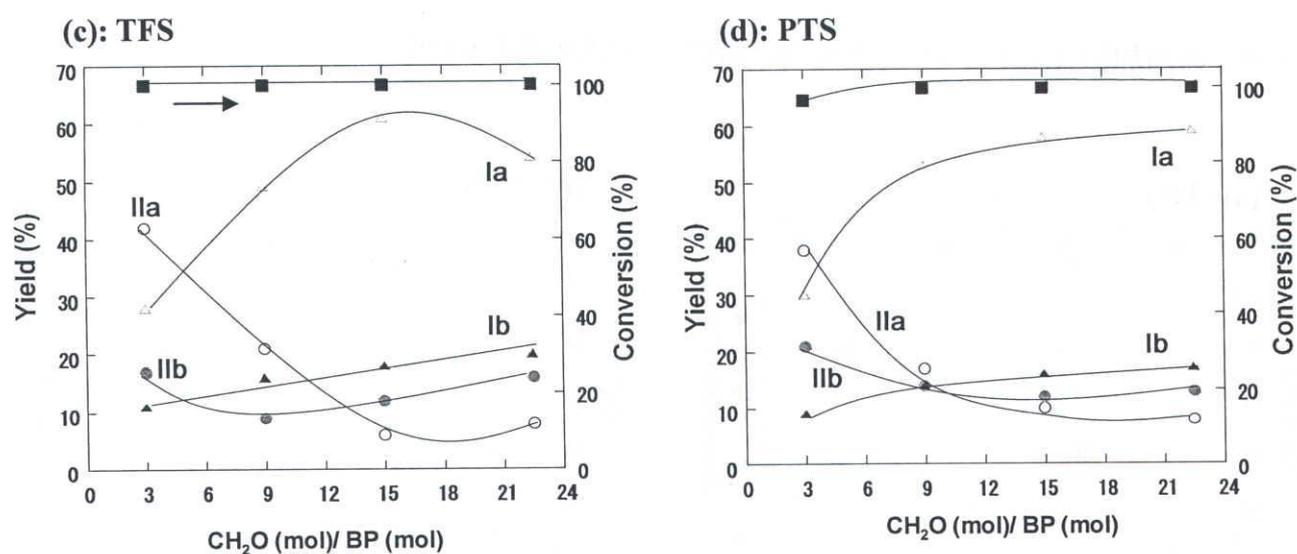


Fig.2.4.2.5(c)-(d) Effects of amount of trioxane on the chloromethylation of BP catalyzed by acid. Reaction conditions: BP 1.5 g (9.7 mmol); acid (c) TFS 11.6 g (77.3 mmol), (d) PTS 30.4 g (160 mmol); conc. HCl 16.4 g (157 mmol); temperature 80 °C; period 5 h.

2.4.4 まとめ

前述したように、芳香族炭化水素のクロロメチル化反応は、有機合成化学上、魅力的な官能基導入反応であるが、従来は、クロロメチル化触媒として塩化亜鉛を存在下、濃塩酸とホルマリン、トリオキサン、パラホルムアルデヒド等のホルムアルデヒド前駆体と反応させることにより行われてきた。このために、水層と有機層の2相系で反応するため触媒が基質とほぼ同モル当量必要であり、また反応後に発生する金属水酸化物の処理に問題があり、環境負担性の高い化学プロセスであった。

本章の第2節、第3節で述べたように、希金属トリフラートをルイス酸触媒として *m*-キシレンやビフェニルなどの芳香族化合物のクロロメチル化を行った結果、効率よく1,2,4,5-テトラ置換ベンゼンや機能性高分子材料の原料を合成することができた。また、希土類金属トリフラート触媒の再利用が可能であった。次にさらなる工業化を目視し、硫酸より酸性度が高い超強酸を用いてクロロメチル化反応を行った結果、トリフルオロメタンスルホン酸(TFS)、トリクロロ酢酸(TCA)、ジクロロ酢酸(DCA)、トリフルオロ酢酸(TFA)、*p*-トルエンスルホン酸(PTS)において高い触媒活性を示した。

第3節で述べた金属トリフラートを触媒にした時は、ビフェニルのクロロメチル化反応に約22時間要したが、強酸性の有機酸を触媒としたときは、短い反応時間で4,4'-ビス(クロロメチル)-ビフェニル(Ia)を得ることができた。この結果は、強酸性の有機酸は、ビフェニルとホルムアルデヒドから生じるカルボニウムイオンを水層に溶解させるとともに、この反応系を酸性雰囲気下で反応を促進させたため、反応が短時間で進行したと考えている。そのため、ビフェニルを強酸性の有機酸でのクロロメチル化するときは、基質を十分に溶解させるために多量の有機酸が必要になったと考えられる。一方、硫酸などの無機酸は、プロトンの供与は行うがビフェニルを混和しないために良好な結果が得られなかったと思われる。

2.4.5 引用文献

- 1) G. A. Olah, "Friedel Crafts and Related Reactions", Vol.2, Part2, pp.659-784 (1964).
- 2) G. S. Solt, *Brit. Pat.* 728,508(1955); *C.A.*, **49**, 13557 (1955).
- 3) M. Werner,, L. Notarbartole, and C. Coen, *Ital. Pat.* 518,545(1955); *C.A.*, **51**,17989 (1957).
- 4) K. Gerzon, *U.S. Pat.* 2,719,866(1955); *C.A.*, **50**, 7858 (1956).
- 5) P. A. Plattner, and H. Roniger, *Helv. Chim. Acta*, **25**, 590 (1942).
- 6) S. Dev, *J. Indian Chem. Soc.*, **32**, 403 (1955).
- 7) R. C. Fuson, H. O. House, and L. R. Melby, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5952 (1953).
- 8) R. D. Lake, and B. B. Corson, *J. Org. Chem.*, **24**, 1823 (1959).
- 9) I. N. Nazarov, and A. V. Semenovskiy, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Otd. Khim. Nauk*, 1487 (1956).
- 10) C. D. Shacklett, and H. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 766 (1951).
- 11) M. Kulka, *Can. J. Chem.*, **23B**, 106 (1945).
- 12) 谷口久次, 特開平 9-208506.
- 13) A. A. Vansheidt, E. P. Melnikova, and L. V. Kukhareva, *Khim. Naukai Promy.*, **2**, 799 (1957).
- 14) K. Gerzon, *U.S. Pat.* 2,719,866 (1955); *C.A.*, **50**, 7858 (1956).
- 15) S. Kobayashi, M. Araki, H. Ishitani, S. Nagayama, I. Hachiya, *Synlett*, 233-234 (1995).
- 16) A. Kawada, S. Mitamura, S. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 183-184 (1996).
- 17) S. Kobayashi, M. Sugiura, H. Kitagawa, W. W.-L. Lam, *Chem. Rev.* **102**, 2227-2302 (2002).
- 18) 小林修, 化学と工業, **46**, 1833 (1993).
- 19) M. Moriwaki and S. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.*, **36**,409 (1995).
- 20) S. Kobayashi and K. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7202 (2000).

21) T. Kishida, T. Yamauchi, Y. Kubota, and Y. Sugi, *Green Chem.*, **6**, 57 (2004).

22) 谷口久次, 特開平 10-77238.

23) 化学便覧, 基礎編, 第 II 分冊, pp.338-342, 丸善 (1984).

第 3 章

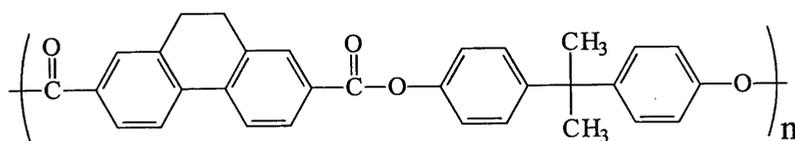
溶媒可溶性ポリアリレート of 工業的合成法の研究

第 1 節 緒論

情報関連産業の発展を支える半導体技術の発展と共に、電子材料用有機高分子の高性能化が求められている。特に、CPU などの高速化は、高機能な半導体基板の開発が不可欠であり、耐熱性、低誘電性、力学的強度に優れた有機高分子材料の開発が課題となっている。

従来、耐熱性樹脂、例えば、不飽和ポリエステル系樹脂について、多くの例が報告されているが、それらの多くは、耐熱性が低く、また、有機溶剤に不溶であるために、電子材料としての不可欠なフィルム化が困難であり、成形加工が容易な耐熱性樹脂の開発が待たれていた¹⁾。

近年、9,10-ジヒドロフェナンスレン-2,7-ジカルボン酸を構成要素とする耐熱性ポリアリレート樹脂(1)が見いだされた²⁻⁵⁾。このポリアリレートは、有機溶剤に可溶なことから、フィルムへの成形が容易であり、ビフェニル骨格を有することから、400 °C に達する耐熱性を兼ね備える数少ない材料である。

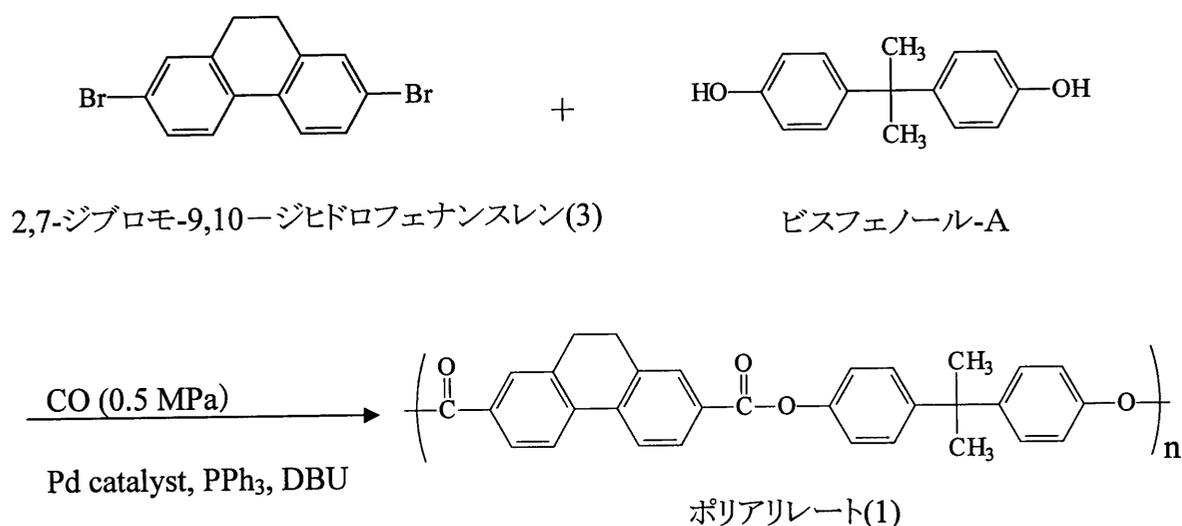


ポリアリレート樹脂(1)

発明者である杉らは、一段合成法によりポリアリレート(1)の合成に成功し、その化学的、物理的特性を検討してきた。このポリアリレート(1)は、ポリエステルの特徴である低誘電性、低電正接等

の電子材料に適した物性を示すと共に、9,10-ジヒドロフェナンスレン骨格に起因する耐熱性、高強度、高ガラス転移点等の特徴を有し、フィルム化が容易であることが分かった。これらの特性を活かし、エレクトロニクス関係、OA機器、フィルム、特定化学装置、自動車部品等、多岐の分野への利用が期待されている。

しかし、Scheme 3.1 に示す一段合成法で、高分子量のポリアリレートを得るには、合成条件の精密制御および 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7-エン(DBU)等の高価な原料が必要であることから、ポリアリレート樹脂(1)は、非常に魅力的な新規素材でありながら、工業的合成法の観点から実用化されていない。工業化には、より経済的で、品質の安定した合成法の開発が不可欠である。



Scheme 3.1 Synthesis of polyarylate.

本研究では、ポリアリレート(1)の工業的な合成方法の検討を行った。ポリアリレートの合成方法としては、①エステル交換法、②直接エステル化法、③ジカルボン酸クロリドとジオールからのポリ

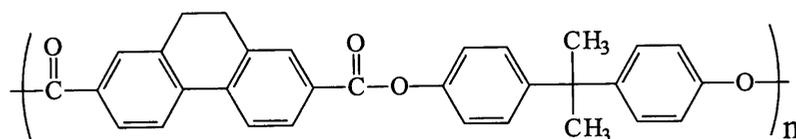
エステル合成法などが知られているが、環境面、コスト面から工業的製造法には①または②の方法が多く採用されている。本章 第 2 節では、工業的に実用化されているポリカーボネート(PC)と同様な操作であるエステル交換法でポリアリレート(1)の合成を試みた。しかし、第 2 節では、工業的合成法として用いられるエステル交換法による熔融重合で、ポリアリレートを重合したが、分子量(Mw) 30,000~40,000 程度のポリマーしか合成することができなかった。また、反応温度 300 °C 付近で合成しているため、反応途中で架橋反応などの副反応が起こり、クロロホルムに溶解しない不溶性ゲル状物質が発生し、クロロホルムに溶解するポリマーの収率も低かった。そこで、ポリマー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、共重合を行った。その結果、従来法の合成法で得られたポリマーと比較して同等の分子量であり、物性においてもポリマー(1)の特性とほぼ同等である共重合物質であることを確認した。

第 3 節では、DHP 骨格を有するポリアリレートの工業的合成法として、テレフタル酸 (TPA) とイソフタル酸 (IPA)を添加した共重合を行い、反応条件を最適化することにより、工業的製造法を確立することを試みた。

第2節 熔融重合法による耐熱性ポリアリレート合成

3.2.1 概要

9,10-ジヒドロフェナンスレン-2,7-ジカルボン酸を構成要素とする耐熱性ポリアリレート樹脂(1)が見いだされた。このポリアリレートは、有機溶剤に可溶なことから、フィルムへの成形が容易であり、ビフェニル骨格を有することから、400 °C に達する耐熱性を兼ね備える数少ない材料である。



ポリアリレート樹脂(1)

しかし、杉法による合成方法は、1段で高分子量のポリアリレート合成する利点があるが、合成条件の精密制御および1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]ウンデセン-7-エン(DBU)等の高価な原料が必要であるため、工業化に至っていない。

本研究では、ポリアリレート(1)の工業的な合成方法の検討を行った。ポリアリレートの合成方法としては、①エステル交換法、②直接エステル化法、③ジカルボン酸クロリドとジオールからのポリエステル合成法などが知られているが、環境面、コスト面から工業的製造法には①または②の方法が多く採用されている。本章の第2節では、工業的に実用化されているポリカーボネート(PC)と同様な操作であるエステル交換法でポリアリレート(1)の合成を試みた。しかし、分子量の大きいポリマーを合成することができなかった。そのため、炭酸ジフェニルやイソフタル酸ジフェニルを添加して、DHP ジフェニルエステルとビスフェノール-A の共重合を行ったところ分子量が大きく改善され、引張強度、熱特性においても従来合成法のポリアリレート(1)と同等の特性を得ることができた。

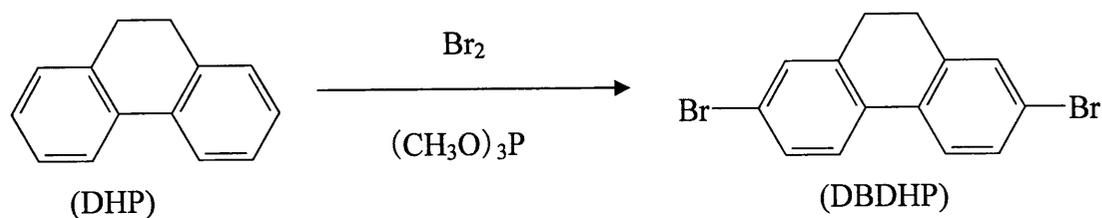
3.2.2 実験

3.2.2.1 試薬

本実験では、9,10-ジヒドロフェナンスレン(95%)(東京化成製)とビスフェノール-A、2,2-ビス(アセトキシフェニル)プロパン、イソフタル酸、テレフタル酸、炭酸ジフェニル、酸化鉛、酸化アンチモン、イソフタル酸ジフェニル等(和光純薬製)を使用した。

3.2.2.2 原料合成

下記のような方法で2,7-ジブromo-9,10-ジヒドロフェナンスレンの合成を合成した。



9,10-ジヒドロフェナンスレン(2)

2,7-ジブromo-9,10-ジヒドロフェナンスレン(3)

まず、温度計、かく拌機付き 4 ッロ-フラスコに 9,10-ジヒドロフェナンスレン(2) 100.0 g (554.8 mmol)をリン酸トリメチル(TMP) 600 ml に室温下で溶解し、その後 15 °C に冷却した。次に、臭素 190.0 g (1188.9 mmol)を TMP40 ml で混合した調製液を冷却しながら(2)の TMP 溶液へ 18-37 °C にて 30 分間で滴下した。その後、30 °C へ冷却し、12 時間反応後、5 °C で 8 時間放置し、結晶をろ別しエタノール 100 ml で 3 回洗浄後、50 °C で減圧乾燥を行い、白色の 2,7-ジブromo-9,10-ジヒドロフェナンスレン⁶⁾ (3)を 100.4 g 得た。得られた結晶を、クロロホルム 360 ml で加熱溶解して再結晶を行い、減圧乾燥後、精製 DBDHP 88.8 g (263 mmol)を得た。なお収率は、47.4%であった。

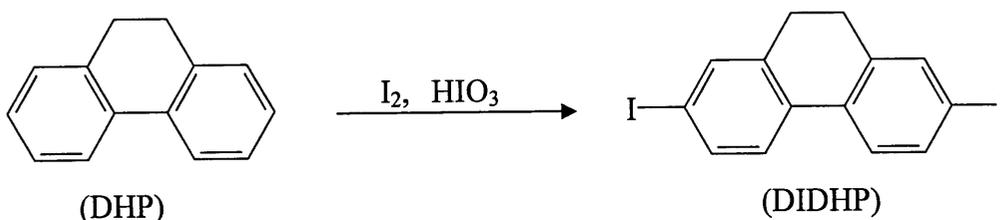
2,7-Dibromo-9,10-dihydro-phenanthrene. m.p. 171.4-172.1 °C, IR(KBr): 815.7(C-Br) cm^{-1} .

NMR:¹H-NMR (CDCl_3): ppm; 2.82(s, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 7.46(m, 6H, ArH).

¹³C-NMR(CDCl_3): ppm; 28.53, 121.21, 125.16, 130.14, 131.09, 132.58, 139.09.

Elemental analysis: C, 49.74%, H, 2.98% calculated from $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2$. Observed: C, 49.75%, H, 3.08%.

下記のような方法で 2,7-ジヨード-9,10-ジヒドロフェナンスレンを合成した。



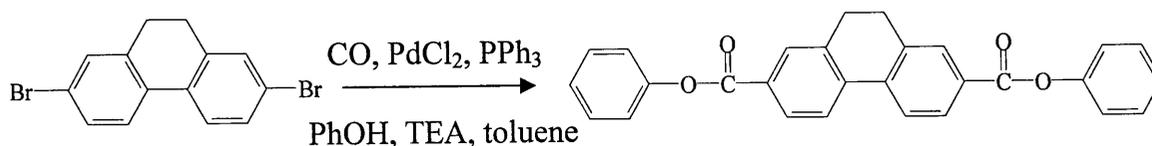
9,10-ジヒドロフェナンスレン(2)

2,7-ジヨード-9,10-ジヒドロフェナンスレン(4)

温度計、かく拌機付き 4 ッロ-フラスコに 9,10-ジヒドロフェナンスレン(2) 3.61 g (20.03 mmol)、ヨウ素 4.06 g (16.00 mmol) およびヨウ素酸 1.96 g (11.14 mmol) の混合物に、濃硫酸 1 ml、酢酸 20 ml、水 2 ml の混合物を加え、油浴にて 95 °C に昇温後、6 時間加熱かく拌をすると結晶が析出した。冷却後、水 100 ml、クロロホルム 300 ml を加えて結晶を溶解、分液後、クロロホルム層を水、飽和重曹水、20%食塩水で洗浄した。その後、クロロホルム層を濃縮し、褐色の結晶 9.67 g を得た。その結晶を 10 倍容量の酢酸エチルで再結晶を行い、7.76 g の 2,7-ジヨード-9,10-ジヒドロフェナンスレン⁷⁾(DIDHP)を得た。なお収率 89.7%であった。

3.2.2.3 モノマー合成

次の2通りの方法で9,10-ジヒドロフェナンスレン-2,7-ジカルボン酸ジフェニルエステルの合成を行った。



2,7-ジブロモ-9,10-ジヒドロフェナンスレン(3)

9,10-ジヒドロフェナンスレン

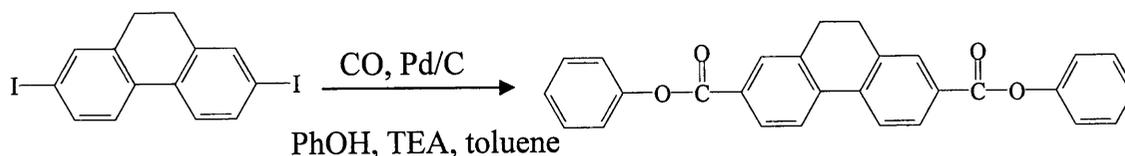
-2,7-ジカルボン酸ジフェニルエステル(5)

(DBDHP)

(PhDHPA)

2L 攪拌機付ステンレス製(SUS-316)オートクレーブに2,7-ジブロモ-9,10-ジヒドロフェナンスレン 150.0 g(443.7 mmol)、フェノール 518.2 g(5506.3 mmol)、トリエチルアミン 108.9 g(1076.2 mmol)、塩化パラジウム 3.09 g(17.4 mmol)、トリフェニルホスフィン 44.4 g(169.3 mmol)、ベンゼン 600 mL を混合して0.2 MPaの窒素圧をかけて3回窒素置換後、更に2 MPaの一酸化炭素で5回置換し、2 MPaの一酸化炭素下、5時間100 °Cで反応した。反応終了後、冷却し一酸化炭素を放気して、5回窒素置換した。反応液をクロロホルム 1950 gで溶解して、廃触媒をろ別し、450 gのクロロホルムで洗浄した。ろ過液を1500 gの1N-塩酸で洗浄、分液後、更に1500 gの水で洗浄、分液した。淡褐色のクロロホルム層を15 gの活性炭にて脱色後、ろ別し30 gのクロロホルムで洗浄して、橙色のろ過液を得た。ろ過液を減圧濃縮し、過剰のフェノールとクロロホルムを留去し(バス温度 40 °C以下)、250 gの濃縮物を得た。この濃縮物に、トルエン 720 mlを添加し、70 °Cで加熱溶解した。その後、徐冷を行い、20 °Cで15時間晶析、ろ別後、結晶を250 mlのメタノールで洗浄した。その結晶を50 °Cで減圧乾燥して、淡黄色の9,10-ジヒドロフェナンスレン-2,7-ジカルボン酸ジフェニルエステル⁸⁾ (5)158.6 g(377.2 mmol)(PhDHPA)を得た。なお、収率 85.0%であった。

9,10-ジヒドロフェナンスレン-2,7-ジカルボン酸ジフェニルエステルの合成のもう一つの方法は下記に示す方法で行った。



2,7-ジヨード-9,10-ジヒドロフェナンスレン(4)

9,10-ジヒドロフェナンスレン

-2,7-ジカルボン酸ジフェニルエステル(5)

(DIDHP)

(PhDHPA)

2L 攪拌機付ステンレス製(SUS-316)オートクレーブに 2,7-ジヨード-9,10-ジヒドロフェナンスレン 260.0 g(601.8 mmol)、フェノール 136.1 g(1446.2 mmol)、トリエチルアミン 146.4 g(1446.8 mmol)、5%パラジウムカーボン 12.0 g、トルエン 800 mL を仕込み、混合し 0.2 MPa の窒素圧をかけて 3 回窒素置換後、更に 2 MPa の一酸化炭素で 5 回置換し、2 MPa の一酸化炭素下、100 °C で 2 時間反応した後、150 °C で 3 時間反応した。反応終了後、冷却し一酸化炭素を放気し、5 回窒素置換した。反応液をクロロホルム 3 L で溶解して、廃触媒をろ別し、1.5 L のクロロホルムで洗浄した。ろ過液を温水で洗浄後、更に 3630 g の 1.8%チオ硫酸ナトリウム溶液で洗浄し、最後に 4200 ml の温水で洗浄する。淡褐色のクロロホルム層を 25 g の活性炭にて脱色、ろ別し 740 g のクロロホルムで洗浄して、橙色のろ過液を得た。ろ過液を減圧濃縮し、過剰のフェノールとクロロホルムを留去し(バス温度 40 °C 以下)、848 g の濃縮物を得た。還流後、ゆっくりと徐冷し、20 °C で 15 時間晶析し、ろ別後、結晶を 390 ml のメタノールで洗浄した。その結晶を 50 °C で減圧乾燥して淡黄色の 9,10-ジヒドロフェナンスレン-2,7-ジカルボン酸ジフェニルエステル⁹⁾ (5) 211.2 g(PhDHPA)を得た。なお、収率 83.7%であった。

9,10-Dihydro-phenanthrene-2,7-dicarboxylic acid diphenyl ester. m.p. 200.3-203.6 °C,

IR(KBr): 1592.9(C=O)cm⁻¹. NMR:¹H-NMR (CDCl₃): ppm;3.02(s,4H,CH₂-CH₂) ,7.27

(m,6H,ArH),7.45(t,4H,J=8Hz,ArH),7.94(d,2H,J=8Hz,ArH),8.15(m,4H,ArH).

¹³C-NMR(CDCl₃): ppm;28.62,121.70,124.60,125.93,129.03,129.02,130.04,138.24,138.67,

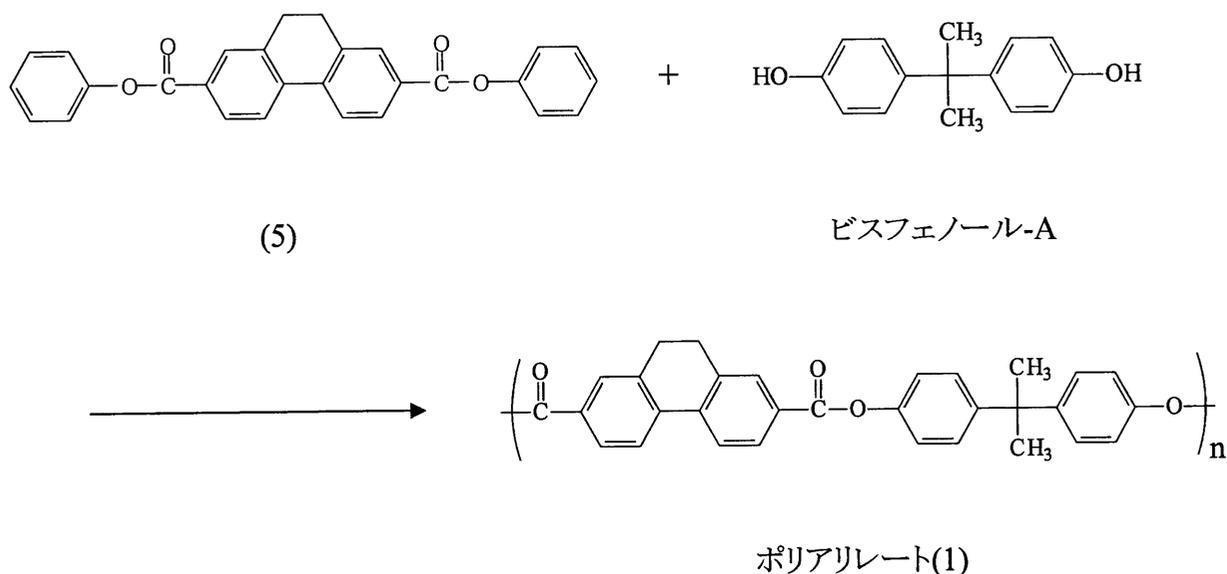
150.95,164.92.

Elemental analysis: C, 79.98 %, H,4.79 % calculated from C₂₈H₂₀O₄. Observed: C, 80.04 %,

H,5.02 %.

3.2.2.4 重合方法

前述の方法で作成したモノマーを用いて下記の手順でポリマーを合成した。



9,10-ジヒドロフェナンスレン-2,7-ジカルボン酸ジフェニルエステル(5) (**PhDHPA**) 4.0 g(9.51 mmol)、ビスフェノール-A (**BPA**) 2.17 g(9.5 mmol)、酸化鉛 (IV) PbO_2 2.3 mg(0.5 mol%)をかく拌装置、ガス導入口、ガス吸引口付きの 50 ml の三つ口フラスコに入れ、減圧脱気、窒素導入を3回繰り返した後、フラスコをマントルヒーターで200 °C/30分の速度で昇温し、内容物を熔融後、減圧脱気、窒素置換を3回繰り返した。次いで、マントルヒーターを10 °C /分の速度で昇温し、260 °C で2時間 かく拌下 窒素微量導入しながら生成してくるフェノールを留出させた。その後、10 °C /分の速度で280 °C に昇温後、反応系を、0.1 torr 以下で40時間、生成してくるフェノールを留出させた。この結果、黄色のポリマー 4.4g が得られた。次に、このポリマーにクロロホルム 100 ml を加え、50 °C に加温して溶解させ、溶解しない不溶性ゲル状物質をろ過した。ろ過液を濃縮し、メタノール 500 ml 中へ滴下し固化させた後、室温下、1 hr かく拌した。次いで、得られた固体を分離後、ろ過乾燥することによって、うすい黄色のポリマー 1.6 g (収率 37%) $M_n = 23,500$, $M_w = 48,000$, $M_w/M_n = 2.04$ のポリマーを得た。

3.2.3 物性測定法

3.2.3.1 フィルム作成

溶媒可溶型ポリアリレート樹脂 0.7 g にクロロホルムを加え、全量を 14.0 g にし、マグネットスターラーでかく拌し、溶解させ、5% 溶液とした。これをキャスト板 (ガラス板の周囲に両面テープを 2 枚重ねて貼ったもの (Fig.3.2.1) に流し込み、ガラス棒で全体に延ばした。室温で、1 日乾燥させた後、真空乾燥器中で室温から 17 時間かけて 55 °C に昇温し、30 分一定に保ち、さらに 5 時間かけて 90 °C に昇温し、1 時間保ち、熱処理をした。真空乾燥器から取り出し、室温で冷却後、キャスト板から剥がし取り、これを溶媒可溶型ポリアリレート樹脂のフィルムとした。

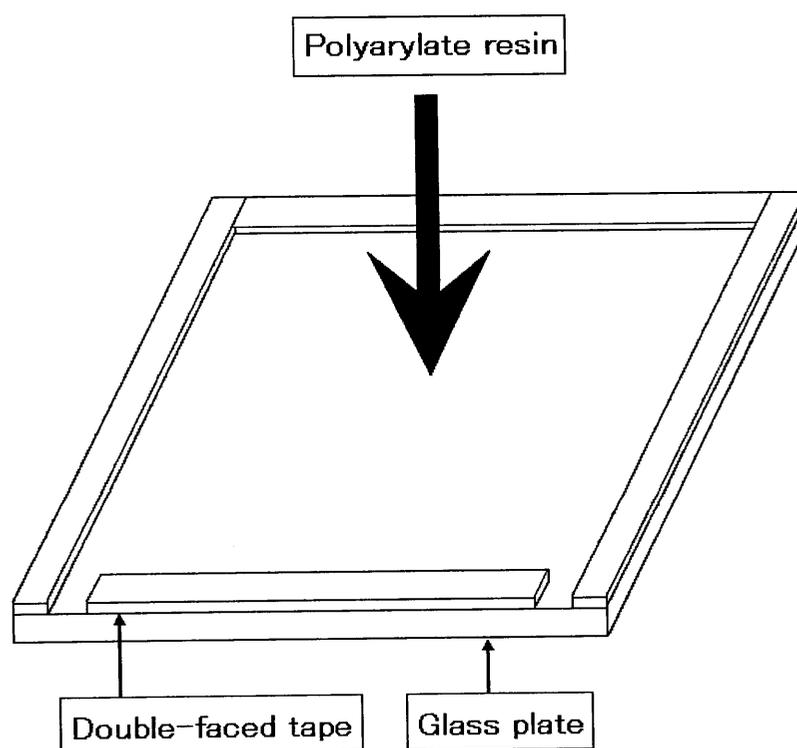


Fig.3.2.1 Cast Plate.

3.2.3.2 分子量測定 (GPC)

ポリアリレート樹脂の分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ (GPC) (SHIMADZU 製) を用いて測定した。

前述のキャストしたフィルムを用いて、分子量を測定した。まず、溶媒にクロロホルムを用い、濃度 1.0 mg/5 ml の試料溶液を作成し、0.2 μm のポリフッ化フルオロエチレン (PTFE) フィルターでろ過した後、サンプルカップに注入し、オートサンプラーにセットした。サンプリング量は 10 μl である。

測定条件は以下のようである。

カラム : 昭和電工 Shodex GPC K-803 (300×8.0mm I.D.)

移動層 : HPLC 用クロロホルム

流速 : 0.8 ml/min

波長 : 254 nm

カラム温度 : 40°C

また、標準サンプルには Viscotek 製の標準ポリスチレンを用いた。

3.2.3.3 示差走査型熱量測定 (DSC)

熱量測定は、示差走査型熱量分析 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) を用いて行った。なお、測定装置はセイコーインスツルメンツ株式会社製、示差走査型熱量計 DSC6200 を用いた。

試料は、スクリー管瓶に、溶媒可溶性耐熱性ポリアリレート樹脂 0.2 g を入れ、クロロホルム 3.8 g 加えマグネットスターラーでかく拌し、溶解させた。かく拌子を取り除き、室温で、1 日乾燥させた。スクリー管瓶の底から剥がし取ったものを、真空乾燥機で、室温から 17 時間かけて 55 °C に昇温し、30 分間一定に保ち、さらに 5 時間かけて 90 °C に昇温し、1 時間保ち、熱処理をした真空乾

燥機から取り出し室温で冷却した。これを電子天秤で 2.5 mg、秤量し、パンにつめ、昇温速度 5 °C/min で、25 °C から 400 °C、冷却速度 5 °C/min で、400 °C から 100 °C の温度範囲で測定を行った。

3.2.3.4 動的粘弾性測定 (DMA)

動的粘弾性は、Dynamic Mechanical Analysis (DMA) を用いて測定した。なお、測定装置は、TA Instruments の DMA2980 である。その装置は、使用サンプルに正弦波を伝達させ、そのとき生じたひずみが検出され、力とひずみの関係から、サンプルの動的粘弾性を表す信号を取り出すものである。

本実験では、測定温度範囲は 25 °C ~ 300 °C とした。周波数は 10 Hz である。試料に与えた変形は Tension Film モードである。ここで、得られた損失正接 $\tan \delta$ より、それぞれのフィルムのガラス転移点 (T_g) を推定した。

3.2.3.5 引張試験

前述のように作成した試験片の 5箇所 の厚さをマイクロメーターで測定し、平均値を算出し、断面積を求めた。次に、ゲージ長を 30 mm とし、引張試験機 (テンシロン UTM-I-2500: オリエンティック(株)製) にセットする。このとき、試験片が引張方向に対して平行になるように注意する。

なお、この引張試験機には温度制御槽が備えてあり、 ± 2 °C の精度で温度を制御できる。この温度制御槽により、引張特性を検討するために必要な環境温度を保つことができる。

また、引張特性のひずみ速度依存性を検討するために、引張速度、ひずみ速度および環境温度を **Table 3.2.1** のように設定した。なお、引張ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は次式より求めた。

$$\dot{\epsilon} = \text{引張速度} / \text{ゲージ長} \quad (2.1)$$

本実験では、ゲージ長は 30 mm である。

Table 3.2.1 Tensile test condition.

Tensile rate (mm/min)	0.3	3.0	30	300
Strain rate (/min)	0.01	0.1	1.0	10
Temperature (°C)	20, 50, 100, 150, 200, 250			

そして、それぞれの実験条件ごとに5本の試験片を供した。

以上のような各引張試験条件について、引張荷重－伸び曲線を得て、それぞれの樹脂の各環境温度および、ひずみ速度での引張強度、引張破壊ひずみおよび引張弾性率を求めた。

3.2.4 結果と考察

3.2.4.1 溶融重合によるポリマー合成

(1) ポリマー合成の触媒活性の影響

従来法により合成したポリアリレート(1)は非常に高い分子量と有機溶媒に対する溶解性という優れたポリマー性能を有することは緒言で述べた通りである。しかし、従来法では、空気中で取り扱うことが困難なパラジウム錯体触媒及び高価な 1,8-ジアザビシクロ [5.4.0]ウンデセン-7-エン(DBU)を塩基として使用する必要があり、工業的な生産ではより容易なポリマー合成法の確立が不可欠である。

工業的合成法の一つとしてフェニルエステル法があげられる。この方法は、ポリカーボネートの合成と同様に、ジカルボン酸の反応性を高めるために、ジフェニルエステル体を用い、ビスフェノール類とのエステル交換反応を利用する方法である。モノマーとして合成した 9,10-ジヒドロフェナンスレン-2,7-ジカルボン酸ジフェニルとビスフェノール-Aをジオール成分として重縮合を試みた。この際、フェノールの脱離を共なうために、0.1 torr 以下、300 °C 程度に加熱することにより行った。触媒として一般的なポリエステル製造触媒として知られる酸化アンチモンを共存させて溶融重合を行なった。まず、酸化アンチモンを 0.5 mol% 添加して、反応温度と触媒量に関する影響を検討してみた。反応温度の影響の結果を Fig. 3.2.2 に示す。

反応温度の影響においては、モノマーが溶融する 200 °C 以上から検討を開始した。240 ~280 °C で5時間の反応では、重量平均分子量(Mw)は、10,000 以下のポリマーしか合成できなかった。240 °C の反応時、分子量が低いにも拘わらず、収率が低いのは、重合反応の進行速度が遅い温度域であり、0.1 torr で原料であるモノマーが昇華し、収率が低下したためである。

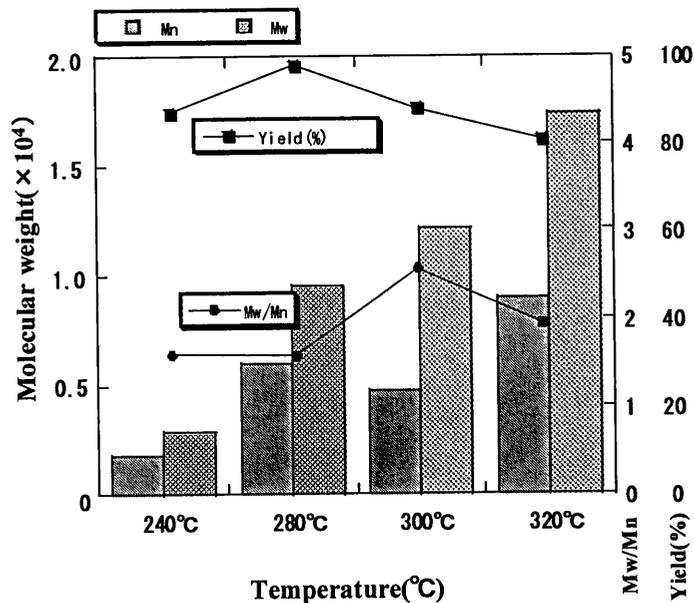


Fig.3.2.2 Effects of reaction temperature on the polymerization of PhDHPA catalyzed by Sb_2O_3 .
 Reaction conditions: PhDHPA 7.5 g(17.8 mmol);bisphenol-A, 4.1 g (17.8 mmol) ; ; Sb_2O_3 26 mg (0.089 mmol); period, 5 h.

ポリマーの有機溶剤（クロロホルム）への溶解性は、分子量が低いため良好であった。

300～320 °C においても、重量平均分子量(Mw)は、12,000～17,000 程度でありポリマーとしては、不十分なものであった。また、この 300～320 °C 付近の温度で合成されたポリマーのクロロホルムへの溶解する収率は、81～88%にとどまった。この原因は、原料のモノマーがポリマー化される前に、高温下に曝され分解し、その分解物の重合物もしくは架橋などの副反応によって生じた重合物となり、クロロホルムとの接触により膨潤しゲル状成分となったと思われる。このゲル状成分は、大量のクロロホルムにも溶解することはなく、結果として収率は低下した。この結果をもとに、反応温度 300 °C で酸化アンチモン量を増減させて反応進行速度の検討を行なった。

酸化アンチモン量の影響結果を Fig. 3.2.3 に示す。無触媒下では、重合反応は、ほとんど進行せず、原料のモノマーが昇華し収率が僅か 2%にとどまった。

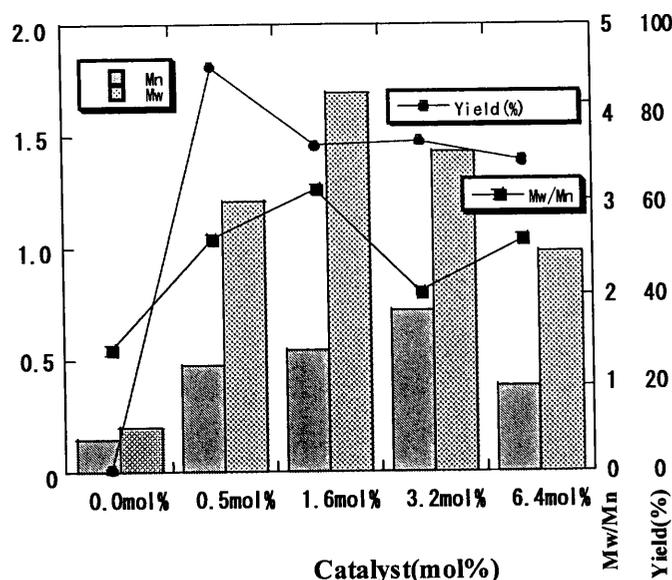


Fig.3.2.3 Effects of the catalyst amount on the polymerization of PhDHPA catalyzed by Sb_2O_3 . Reaction conditions: PhDHPA 7.5 g (17.8 mmol); bisphenol-A, 4.1 g (17.8 mmol); Sb_2O_3 0-333 mg (0-1.14 mmol); temperature, 300 °C ; period,

少量の酸化アンチモン触媒を存在させることで、重合反応が進行することが明らかになった。0.5 mol%の酸化アンチモンの添加により、 $M_w = 12,000$ 程度のポリマーで、収率 88% にて得ることができた。酸化アンチモン触媒をさらに添加し、1.6 mol%添加した場合には、ポリマーの重合度 $M_w = 16,800$ で、本実験では極大とであり、その後低下した。また、収率においても、不溶性ゲル状物質が増加し収率は、70%にとどまった。この原因は、触媒の増加によりオリゴマーへの生成が促進されたが、その融点が高いために、反応中に固化し、かく拌不良となり、伝熱面（ガラス壁付近）のオリゴマーに、局部的に熱履歴が付加され、分解し、不溶性ゲル状物質になったと推測される。しかし、いずれの場合も、1万位の重量平均分子量であり、ポリマーとしては十分ではなく、以下の反応条件の探索を行った。

(2) 触媒の影響

酸化物や塩基性の種々の触媒を共存させ、不溶性ゲル状物質への分解速度が比較的遅い 280 °C でポリマー合成を行った。それらの結果を Fig. 3.2.4 に示す。

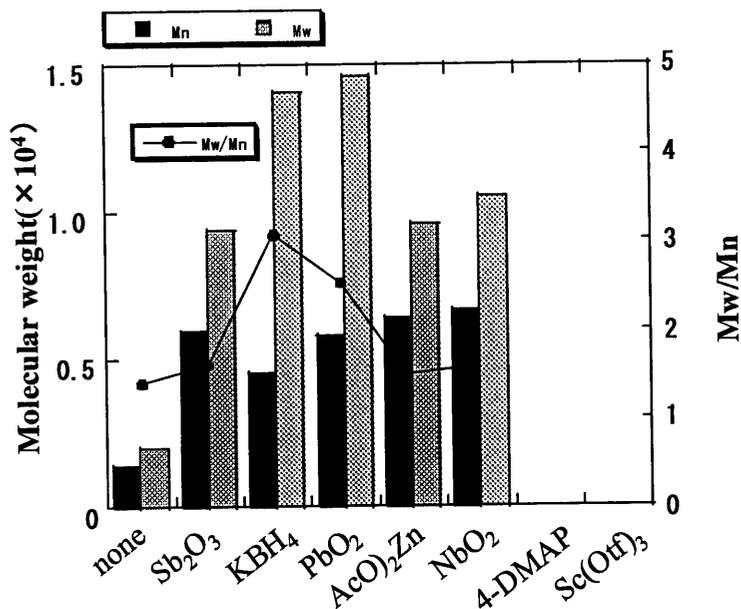


Fig.3.2.4 Polymerization of PhDHPA catalyzed. Reaction conditions: PhDHPA 7.5 g(17.8 mmol); bisphenol-A, 4.1 g (17.8 mmol), Catalyst 0.089 mmol; temperature, 280 °C ; period, 5 h.

窒素下、180~190 °C で9,10-ジヒドロフェナンスレン-2,7-ジカルボン酸ジフェニルとビスフェノール-Aの両者が溶融した。その後、280 °Cまで昇温し、脱フェノール化反応をした。反応の進行により酸化アンチモンの時と同様に、すべての触媒においても、反応途中に反応液は固体化した。多くの溶融重合で使用されている酸化アンチモンにおいては、280 °Cでは、分子量(Mw)10,000弱であった。水素化ホウ素カリウム(KBH₄)、酸化鉛(IV)(PbO₂)においては、重量平均分子量(Mw)14,000まで向上した。分子量分布は、2.52~3.08(通常Mw/Mn=2程度)とやや大きい程度であった。

以上の結果は、ポリマー触媒として



の順序で触媒効果があった。

本ポリマー(1)の熔融重合においては、ポリマー合成で一般的に使用されている酸化アンチモンより、酸化鉛 (PbO_2)、水素化ホウ素カリウム (KBH_4) の方が効果はあり、酢酸亜鉛、酸化ニオブにおいても、分子量 10,000 程度のポリマーを得ることができた。また、4-DMPA では、すべての場合に不溶解性ゲル状物質となり、分子量を測定することができなかった。さらに、スカンジウムトリフレートは、反応中に反応物が黒色に分解したため、反応を停止した。また、収率は、塩基性が強い水素化ホウ素カリウムは、原料が分解したため、クロロホルムに溶解するポリマーの収率は 85%にとどまった。これらの結果から、酸化鉛 (IV) PbO_2 が最も本ポリマー合成に効果的であった。

(3) 酸化鉛 (IV) 触媒量の影響

酸化鉛 (IV) PbO_2 の量を変化させて重縮合を行った結果を Fig. 3.2.5 に示す。無触媒では、ほとんど重合されないのに対し、酸化鉛 (IV) PbO_2 を 0.5 mol% 添加すると、重合反応が促進され、分子量 (Mw) 20,600 のポリマーを得た。さらに、触媒量の増加と分子量の向上が見られ、5 mol% の触媒の使用時に、分子量が 30,000 に達した。しかし、ポリマー化の進行とともに反応液が固化するタイミングが早くなり、分子量分布も触媒量の増加とともにバラツキが大きくなる傾向を示した。収率においても、触媒の増加とともに低下する傾向があった。この結果を踏まえ、酸化鉛 (IV) PbO_2 0.5 mol% 量時の反応温度の影響を以下に検討した。

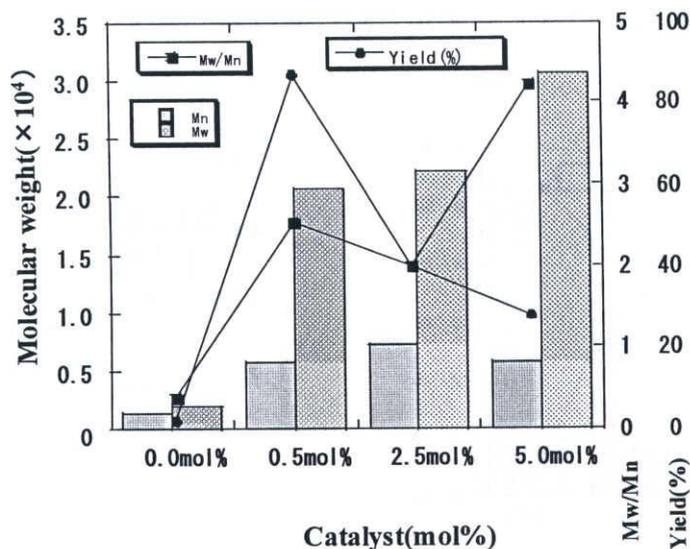


Fig.3.2.5 Effects of the catalyst amount on the polymerization of PhDHPA catalyzed by Pb_2O_3 . Reaction conditions: PhDHPA 7.5 g(17.8 mmol);bisphenol-A, 4.1 g (17.8 mmol) ; Pb_2O_3 21-210 mg (0.089-0.89 mmol); temperature, 300 °C ; period, 5 h.

(4) 酸化鉛 (IV) を用いた反応温度の影響

次に、反応温度の影響の結果を Fig. 3.2.6 に示す。240 °C で重合反応が起こり分子量(Mw) 17,000 のポリマーを得ることができた。さらに、反応温度の上昇とともに分子量が増加したが、反応温度 300 °C で分子量(Mw) 20,700 程度のポリマーしか得ることができず、収率も 87%であった。反応温度 320°C においては、分子量(Mw) 36,800 まで増大したが、反応途中で反応液の固化が進行し、収率は 68%に低下した。この結果より、300 °C 付近で分子量(Mw)増加率が向上する付近である。

また、300 °C での反応時間について検討を行なった結果を Fig. 3.2.7 に示す。反応時間 5-10 時間では、分子量 20,000 程度になり、固化しているにも拘わらず 20-40 時間では分子量 41,000~47,000 のポリマーが得られたが、収率は反応時間とともに低下した。しかし、

反応時間20~40時間目の収率の低下がすくなくかった理由は、分子量が4万台と大きくなり、ポリマーの本来的な耐熱構造ができたために、収率低下速度がおさまったと思われる。

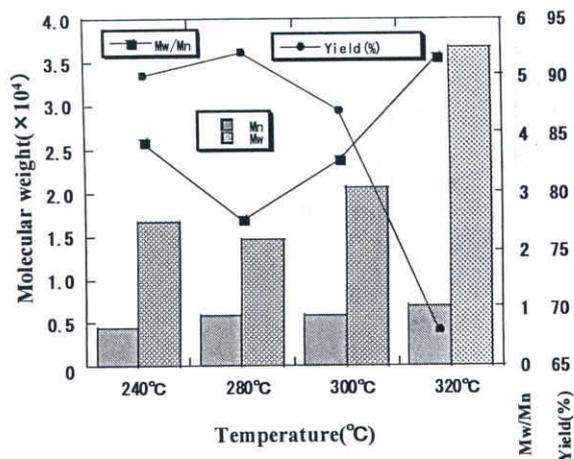


Fig.3.2.6 Effects of reaction temperature on the polymerization of PhDHPA catalyzed by Pb_2O_3 . Reaction conditions: PhDHPA, 7.5 g (17.8 mmol); bisphenol-A, 4.1 g (17.8 mmol); Pb_2O_3 21mg (0.089 mmol); period, 5 h.

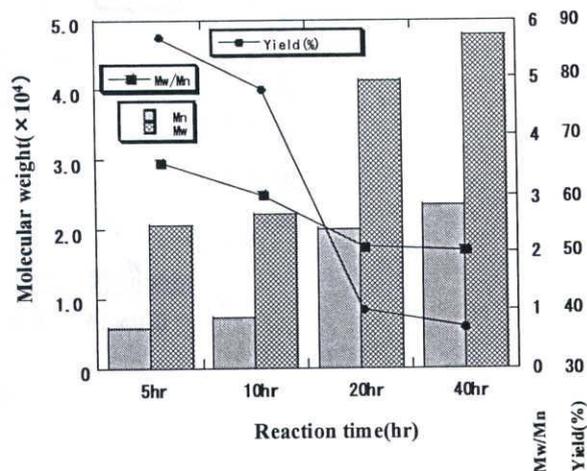


Fig.3.2.7 Effects of reaction time on the polymerization of PhDHPA catalyzed by Pb_2O_3 . Reaction conditions: PhDHPA, 7.5 g (17.8 mol); bisphenol-A, 4.1 g (17.8 mmol); Pb_2O_3 21mg (0.089 mmol); temperature, 300 °C.

この結果から、ポリマーを一度取り出し、粉碎後、さらに加熱し、再重合を検討した結果を Table 3.2.2 に示す。分子量 Mw 8,000~20,000 のポリマーを 270~320 °C で加熱再重合反応することにより、分子量 Mw 30,000 程度まで上がった。しかし、再重合は、かく拌できないために十分に均一化されず、分子量分布 (Mw/Mn) のバラツキが大きく、また、局部的に加熱されるため、熱分解により不溶解性ゲルが発生し、収率は低下したと思われる。

Table 3.2.2 Repolymerization.

Run	Before			Reaction Condition		After			Solubility (%)
	Mn	Mw	Mw/Mn	(°C)	(hr)	Mn	Mw	Mw/Mn	
1	4,900	15,700	3.22	270	21	16,000	33,700	2.11	35
2	4,900	15,700	3.22	300	3	6,900	31,100	4.49	37
3	4,900	15,700	3.22	270	46	15,500	30,800	2.00	42
4	3,700	11,200	3.00	300	3	4,400	27,700	6.26	34
5	4,000	11,900	3.00	320	8	5,600	27,500	4.95	15
6	10,600	20,200	1.90	300	2	11,600	23,900	2.07	78
7	3,300	8,500	1.92	280	2	10,600	20,200	1.90	48

従来合成法のポリアリレート(1)に比べ、分子量が低いため、分子量及び物性の改良を目指し、炭酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニルとの共重合の検討を行った。

3.2.4.2 DHP 骨格を有する共重合ポリマー

(1)構造確認

剛直構造からなるポリマー(1)は、熔融重縮合からの合成法では、反応溶媒に対する溶解性が悪いことと、融点が高いために、高分子量のポリエステルを得ることは非常に困難であった。直線性成分として9,10-ジヒドロフェナンスレン-2,7-ジカルボン酸ジフェニル(PhDHPDA)、屈曲性成分としてイソフタル酸ジフェニル(PhIPA)または結合基として炭酸ジフェニルを添加し、ビスフェノール-Aと共重合を行い、それらで得られたポリアリレート分子量測定を行った。その結果をTable 3.2.3に示す。

Table 3.2.3 Chemical data of polyarylate resins.

run (Lot)	Comonomer (mol%)	Yield (%)	IR (C=O, cm ⁻¹)	¹³ C (C=O, ppm)	Mn	Mw	Mw/Mn
1 (TY-1)	—	—	1732.0	165.00	66,900	87,500	1.31
2 (KE-153)	—	16	1733.9	164.96	19,900	41,400	2.09
3 (KE-134)	炭酸ジフェニル 20mol%	74	1732.0	164.95	9,800	33,000	2.82
4 (KE-136)	炭酸ジフェニル 20mol%	87	1732.0	164.99	22,300	47,800	2.14
5 (KE-55)	炭酸ジフェニル 25mol%	19	—	—	14,900	53,600	3.60
6 (KE-133)	炭酸ジフェニル 50mol%	39	1732.0	164.98	11,700	39,200	4.00
7 (KE-135)	炭酸ジフェニル 50mol%	90	1732.0	165.00	9,400	16,700	1.79
8 (KE-146)	PhIPA 5mol%	47	—	—	7,600	29,700	3.91
9 (KE-138)	PhIPA 50mol%	50	1735.8	164.96	18,800	65,100	3.46

ポリアリレートに含まれるカルボニル(C=O)は、ポリアリレートの構造環境を現す代表的なシグナルであり、IR(C=O)、¹³C-NMR(C=O)法より、本ポリマー(1)と比較した。

Run 1 に示すポリマーは、従来法で合成されたポリマー(1)で、run 2 に示すポリマーは、PhDHPDAとビスフェノール-Aを用いて熔融共重合で得たポリマーである。IR測定、¹³C-NMR測定結果から、熔融重合でも、ポリアリレート(1)が合成できることが確認できた。また、結合基である炭酸ジフェニルの添加量を20-50 mol%と変えて合成した結果、分子量や収率は反応温度、反応時間を変えることにより変化した。炭酸ジフェニルを添加したポリマーは、添加量の違い、分子量の違いに関係なく、ポリマー(1)と同じ構造であることが、IR測定、¹³C-NMR測定から確認された。また、PhIPAを添加したポリマーも、(1)の構造に非常に酷似した構造であることが分かる。

(2)熱特性

得られた共重合ポリマーのガラス転移点(Tg)を Table 3.2.4 に示す。

Table 3.2.4 Glass transition temperature data of polyarylate resins.

run (Lot)	Glass transition temperature Tg(°C)	Mn
1 (TY-1)	268.7	66,900
3 (KE-134)	254.8	9,810
4 (KE-136)	272.1	22,300
5 (KE-55)	268.3	14,900
6 (KE-133)	260.8	11,700
7 (KE-135)	244.2	9,350
8 (KE-146)	245.5	7,600
9 (KE-138)	275.6	18,800

数平均分子量が7,600~66,900の共重合ポリマーについて、Tgは245°C~276°Cであった。

分子量が高くなるにつれて、ガラス転移点 T_g が、高くなる傾向があった。DSCとDMAから得られた T_g はほぼ同じであった。これらの結果は、従来のポリアリレート樹脂(TY-01)と同等の結果であった。本研究で用いた溶媒可溶型ポリアリレート樹脂のガラス転移点 T_g は約 $260\sim 280\text{ }^\circ\text{C}$ で、従来から使用されているノボラック型エポキシ樹脂 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 、さらにナフタレン型エポキシ樹脂 $219\text{ }^\circ\text{C}$ より高い温度であった。汎用エンジニアリングプラスチックであるポリカーボネート(PC) $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、ポリスルホン(PSF) $190\text{ }^\circ\text{C}$ 、U-ポリマー $188\text{ }^\circ\text{C}$ より高く、さらに、スーパーエンジニアリングプラスチックである熱可塑性タイプのスルホン系のプラスチックであるポリアリルスルホン(PASF) $285\text{ }^\circ\text{C}$ や、ポリアミド系のポリアミドイミド(PAI) 約 $285\text{ }^\circ\text{C}$ と同等であった。

(3) 引張強度

共重合ポリマーとポリアリレート樹脂(TY-01)について、ひずみ速度 $1.0/\text{min}$ における環境温度と引張強度との関係を Fig. 3.2.8 に示す。いずれの樹脂も、温度が高くなるにしたがって、引張強度は小さくなる傾向にある。また、いずれの樹脂も $20\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ での減少傾向が最も著しい。

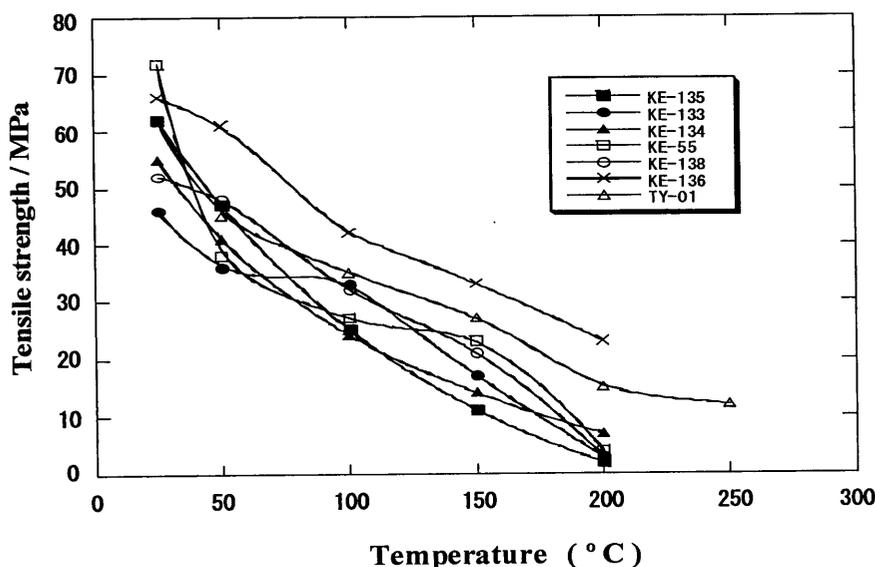


Fig.3.2.8 Temperature dependence of tensile strength for polyarylate resines.

TY-01 および KE-136 の引張強度に関しては、強度減少の割合が小さく、高温でも強度が保たれている。これは、他の樹脂よりも分子量が大きく、分子量分布のばらつきが小さいためであると考えられる。一方、KE-133 及び 135 の 200 °C 付近における引張強度は、常温のときと比較すると非常に小さくなっている。これは、他の樹脂よりも分子量が小さく、分子量分布のばらつきが大きいからであると考えられる。

ヤング率では、いずれの樹脂も、温度が高くなるにしたがって、ヤング率は小さくなる傾向にある。また、いずれの樹脂も 20~50°C での減少傾向が最も著しい。

各共重合ポリマーとポリアリレート樹脂(TY-01)の 100°C におけるヤング率を Fig. 3.2.9 に示す。

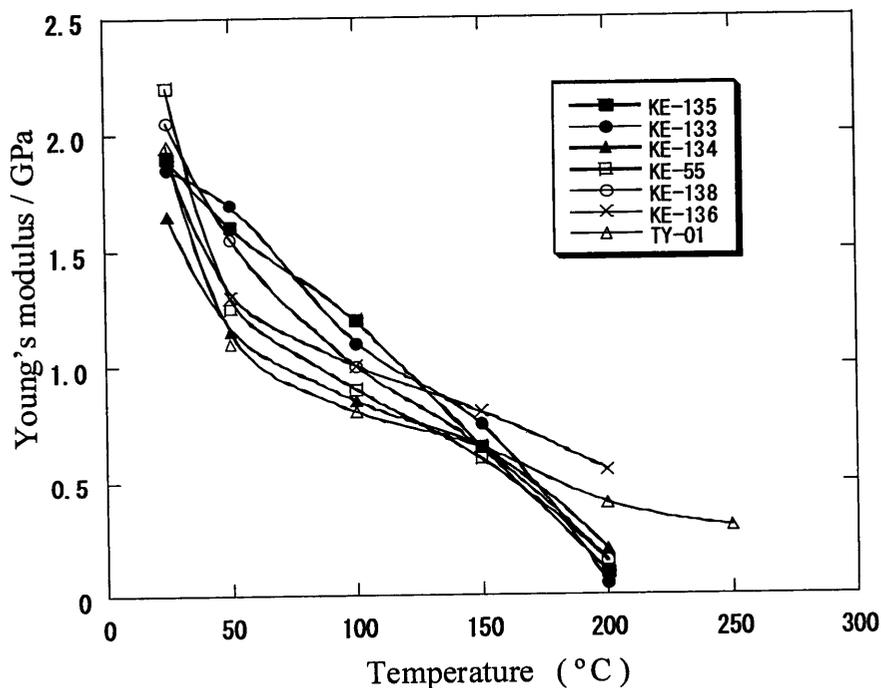


Fig.3.2.9 Temperature dependence of Young's modulus for polyarylate resins.

TY-01 及び KE-136 のヤング率に関しては、高温でもヤング率が保たれている。これは、他の樹

脂よりも分子量が大きく、分子量分布のばらつきが小さいためであると考えられる。

また、100°C における各共重合ポリマーとポリアリレート樹脂(TY-01)、エポキシ樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂の引張強度とヤング率を比較したものを Fig. 3.2.10 と Fig. 3.2.11 それぞれに示す。各共重合ポリマーやポリアリレート樹脂(TY-01)は、エポキシ樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂のヤング率よりもはるかに大きい。

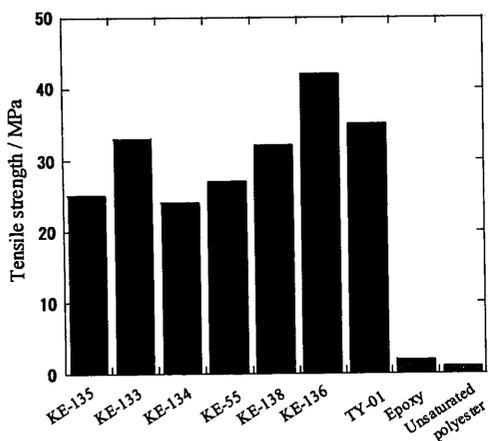


Fig.3.2.10 Tensile strength at 100 °C for various resins.

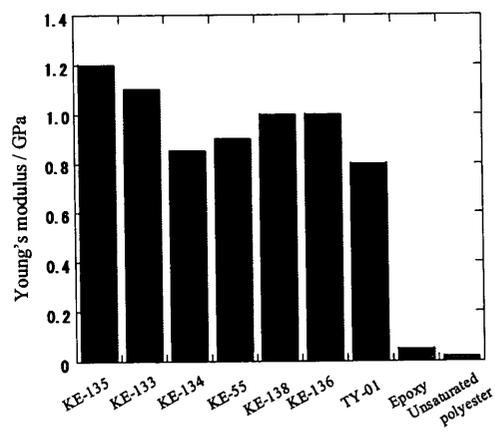


Fig.3.2.11 Young's modulus at 100 °C for various resins.

3.2.5 まとめ

ポリカーボネート(PC)をはじめとする工業的なポリエステル合成法(熔融重合)の触媒としては、一般的に、酸化アンチモンが知られているが、9,10-ジヒドロフェナンスレン-2,7-ジカルボン酸ジフェニルエステル(PhDHPA)とビスフェノール-A からポリアリレート(1)の重合触媒としては、酸化アンチモンより酸化鉛(IV)が重合度を上げるのに適していることを見出した。

ポリアリレート(1)の合成法として、ジカルボン酸の活性を高めたフェニルエステル化合成法を用い、触媒として酸化鉛(IV)を使用した。しかし、(1)の融点が高く、反応生成物が、固化し、分子量の大きいポリマーを合成することが非常に困難であり、得られた重合物は、重量平均分子量(Mw) 30,000~40,000程度のポリマーであった。また、反応温度 300 °C 付近で合成を行っているため、反応途中で架橋反応などの副反応が起こり、クロロホルムに溶解しない不溶性ゲル状物質が発生したため、収率が低く、満足できる収率で合成できなかった。次に、重量平均分子量(Mw) 8,000~20,000のポリマーを粉碎後、再度加熱し、再重合を行うことで分子量を大きくすることを試みたが、従来の合成法で得ることのできるポリアリレート(1)の半分程度(Mw = 45,000)のポリマーしか合成することができなかった。

そこで、ポリマー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)を添加して共重合を行った。これらの第三成分を添加することにより、反応中のポリマーの融点を下げることができた。その結果、反応温度を低下させても、反応液が液体であり、かく拌効率がよく、重合反応が促進され、分子量を大きくすることができるとともに有機溶剤に不溶解性の副成物を低減することができた。これらの方法で合成したポリマーは、従来法の合成法で得られたポリマー(1)と比較して同等の分子量であり、IR 測定、NMR 測定においても、従来のポリアリレート(1)の構造と酷似していた。また、引張特性、熱特性ともに、分子量依存性に関与するところも観察されたが、従来合成法のポリアリレート(1)の特性とほぼ同等のポリマーであった。DHP 骨格を有する

ポリアリレート¹の工業的合成法として、炭酸ジフェニルやイソフタル酸 (IPA) を添加し、反応条件を最適化することにより、より高分子量のポリアリレート¹を合成できる見通し¹が¹つ¹いた。

第3節 ビフェニル骨格を有する共重合ポリアリレート合成

3.3.1 概要

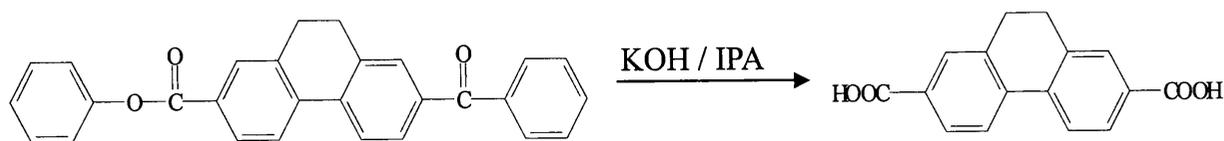
杉らが見いだした溶媒可溶型耐熱ポリアリレート樹脂は、非常に魅力的な新規素材でありながら、工業的合成法の観点から実用化されていない。第3章の第2節では、工業的合成法として用いられるエステル交換法による熔融重合で、ポリアリレートを重合したが、分子量(Mw) 30,000～40,000程度のポリマーしか合成することができなかった。また、反応温度 300 °C 付近で合成しているため、反応途中で架橋反応などの副反応が起こり、クロロホルムに溶解しない不溶性ゲル状物質が発生し、クロロホルムに溶解するポリマーの収率も低かった。そこで、ポリマーの結合基として炭酸ジフェニルや屈曲成分のイソフタル酸(IPA)を添加し、共重合を行った。その結果、従来法の合成法で得られたポリマーと比較して同等の分子量であり、物性においてもポリマー(1)の特性とほぼ同等である共重合物質であることを確認した。

本節では、DHP骨格を有するポリアリレートの工業的合成法として、テレフタル酸(TPA)とイソフタル酸(IPA)を添加し、9,10-ジヒドロフェナンスレンジカルボン酸とビスフェノール-Aを工業的な製造法である直接エステル化法で共重合を行った。その結果、重量平均分子量7万前後のポリマーが合成され、ポリマー中に少量のDHP骨格が導入されると引張強度や収率が改善された。

3.3.2 実験

3.3.2.1 原料合成

下記の方法な方法で 9,10-ジヒドロフェナンスレン-2,7-ジカルボン酸の合成を行った。



9,10-ジヒドロフェナンスレン

9,10-ジヒドロフェナンスレン

-2,7-ジカルボン酸ジフェニルエステル

-2,7-ジカルボン酸

(PhDHPA)

(DHPDA)

温度計、かく拌機付き 2 l の 4 ッロ-フラスコにイソプロピルアルコール(IPA) 800 ml、水 793 ml、85%水酸化カリウム 51.8 g (784.7 mmol)を混合、溶解後、9,10-ジヒドロフェナンスレン-2,7-ジカルボン酸ジフェニルエステル 100 g (237.8 mmol)を添加し、油浴にて 80 °C に昇温後、4 時間還流すると結晶が完全に溶解した。冷却後、濃塩酸 33.2 g にて pH 7 に調整し、濃縮してイソプロピルアルコールを留出させた。濃縮液に濃塩酸 54.9 g を加えて pH 1~2 に調整し、ろ過後メタノール 100 ml で洗浄した。得られた結晶に水 700 ml を加えて 30 分かかく拌しろ過後、さらに水 600 ml を加えて 30 分かかく拌後、ろ過して 204.9 g の湿結晶を得た。その結晶を 80 °C、0.1 torr 以下で乾燥させ 63.8 g (237.8 mmol) の 9,10-ジヒドロフェナンスレン-2,7-ジカルボン酸 (DHPDA)を得た。なお、収率 100.0%だった。

3.3.2.2 共重合反応

9,10-ジヒドロフェナンスレン-2,7-ジカルボン酸 (DHPDA) 1.0g(3.73mmol)、テレフタル酸(TPA) 2.48g(14.91mmol)、イソフタル酸(IPA) 3.10g(18.64mmol)、2,2-ビス(4-アセトキシフェニル)プロパン (BAPP) 11.64g(37.28mmol)を攪拌装置、ガス導入口、ガス吸引口付きの 100mL の三口フラスコに入れ窒素微量導入しながら、マントルヒーターにて室温から 300 °C まで 5 °C /分の速度で昇温し、300 °C のまま 2.5 時間かく拌した。内容物は熔融し、生成してくる酢酸を留出させた。その後、反応系を 0.1 torr 以下の減圧にし、320 °C までに 1 °C /分の速度で昇温し、320 °C で 3 時間、減圧蒸留した。この結果、黄色のポリマー 13.8g (見かけ収率 100%) が得られた。次に、このポリマーをクロロホルム 500 ml に溶解させ、不溶物を分離後、得られたろ過液を濃縮し、メタノール 1500 ml 中へ滴下し、固化させた。次いで、固体を分離後、40 °C、0.1torr 以下で乾燥することによって、うすい黄色のポリマー 13.07 g(35.4 mmol)を得た。なお収率は、95%であった。その結晶を IR 測定、GPC 測定を行い、 $M_n = 28,700$ $M_w = 62,600$ $M_w / M_n = 2.18$ のポリアリレート樹脂を得た。

同様の合成方法にて 4,4'-ビフェニルジカルボン酸 (BPDA) の共重合を行った。

3.3.2.3 物性測定法

第 3 章 第 2 節 3 項で記した手順と同じ操作で行った。

3.3.3 結果と考察

3.3.3.1 共重合物骨格

工業的に使用される高分子では、さまざまな力学特性を兼ね備え、成型加工温度が適度に低いことが重要である。これらの特性は、分子構造に起因している。つまり、分子の剛直性、直線性および分子の長さや幅が重要な因子である。一般的に、直線性構造として、テレフタル酸(TPA)を代表とする *p*-置換の芳香族、ビフェニル(BP)、9,10-ジヒドロフェナンスレン(DHP)がある。次に、結合基として、カーボネート、エーテル、エステルがあり、屈曲性構造として、イソフタル酸 (IPA)、メチレン鎖があげられる。力学特性の観点からは、剛直性は重要な因子であるが、剛直性だけから成っているポリエステルは一般に溶解度が悪いことと、融点が高いために高分子量のポリエステルの合成が困難であり、成型加工性においても困難である。また、液晶ポリマーにおいても、直線性と屈曲性が重要なバランスであり、屈曲性成分を入れると融点が下がるが、同時に液晶性も低下する。これらのことから、ポリアリレートに屈曲性成分もしくは結合基を適正化された組成で導入することは非常に重要である。

これらのことを Fig. 3.2.1 に図式化した。

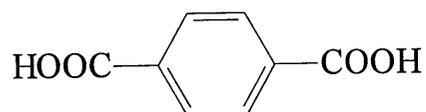
ジカルボン酸(略号)

構造式

構造

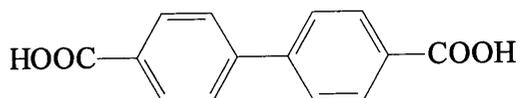
テレフタル酸

(TPA)



直線

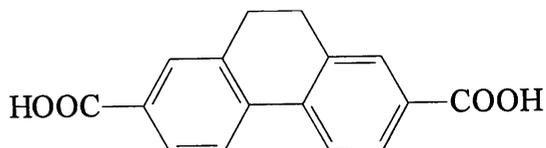
4,4'-ビフェニルジカルボン酸 (BPDA)



直線

9,10-ジヒドロフェナンスレン-2,7-ジカルボン酸 (DHPDA)

フェニルエステル体(PhDHPDA)

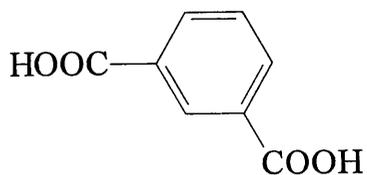


ブリッジ

(直線)

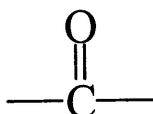
イソフタル酸(IPA)

フェニルエステル体(PhIPA)



屈曲

炭酸ジフェニル



結合基

Fig.3.2.1 Code of about copolymer.

3.3.3.2 DHPDA-TPA/IPA-ビスフェノール-A の共重合反応

(1) 反応温度の影響

Fig.3.3.2 に、9,10-ジヒドロフェナンスレン-2,7-ジカルボン酸(DHPDA)、テレフタル酸(TPA)、イソフタル酸(IPA)をジカルボン酸成分とし、ジオール系成分として2,2-ビス(4-アセトキシフェニル)プロパン(BAPP)の熔融共重合に対する反応温度の影響を示した。反応条件として、直線性モノマー(*p*位-)/屈曲性モノマー(*m*位-)比を 50/50 とし、DHPDA:TPA:IPA=10 mol%:40 mol%:50 mol%の比率で、5 時間反応を行った。

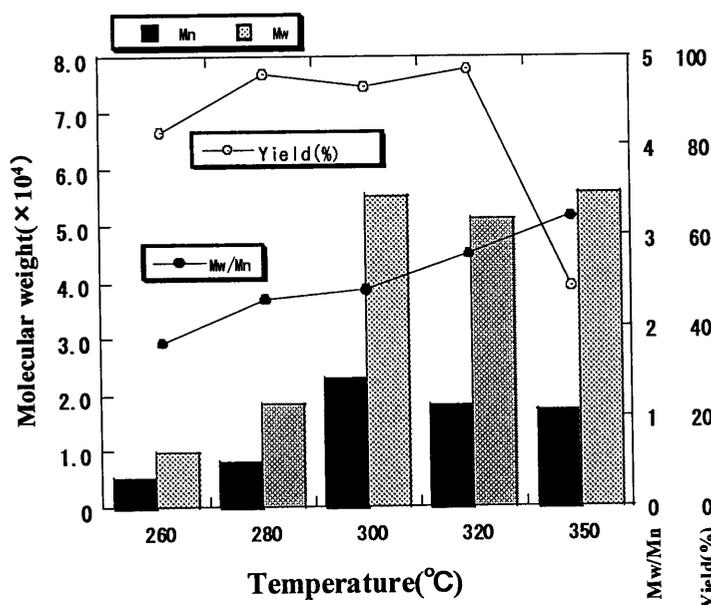


Fig.3.3.2 Effects of temperature on the copolymer prepared from DHPDA(X = 10 mol%), TPA/IPA((50-X)/50 = mol%/mol%) and BPA. Reaction conditions: DHPDA 1.0 g (3.73 mmol); TPA 2.48 g (14.91 mmol); IPA 3.10 g (18.64 mmol); 2,2-Bis(4-acetoxyphenyl)propane 11.64g(37.28 mmol) ; period, 5 h *in vacuo*; temperature, X°C(rt → X°C; rate 1 °C/min).

すべての反応において、220～230 °C で、完全にモノマーは溶解したが、反応の進行とともに副成物である酢酸が、260 °C から留出し始めた。反応温度が低い 260 °C では、重量平均分子量 (Mw)10,000 程度と低く、収率 83%であった。反応温度が低いため、重合は十分に行われず、未

反応のモノマーはクロロホルムに溶解しないために、収率も低下した。280 °C でも、重量平均分子量(Mw)18,000 程度で十分な重合ではなかった。収率は、96%であり、この 280 °C ではモノマーからオリゴマーに重合する温度であることが分かる。これは、 $M_w/M_n = 2.3$ (通常 2 程度)と分子量分布のバラツキも少ないことから理解できる。反応温度 300~320 °C で、収率 93~97%で重量平均分子量(Mw)51,000~55,300 $M_w/M_n = 2.4\sim 2.8$ で、目標とする分子量を得ることができた。さらに、反応温度を 350 °C に昇温すると、重量平均分子量(Mw)は 55,800 と大きい、分子量分布 (M_w/M_n) 3.2 とややバラツキが大きくなった。この理由は、反応温度が高いため、重合途中にオリゴマーをまだ多く含む段階で固化し、かく拌不良を起こしたためである。このことは、分子量分布のバラツキからも推測される。また、収率が、350 °C にすると大きく低下した原因は、クロロホルムに不溶性ゲル状物質が多く生成したことと、IPA,TPA の昇華温度が 310-320 °C であり、反応初期に原料モノマーが昇華したためである。これらの結果から、反応温度の最適条件は、300-320 °C であると推定される。

(2) 反応時間の影響

Fig.3.3.3(a) と **Fig.3.3.3(b)**には、反応温度 300 °C、320 °C における反応時間の影響を示した。反応条件としては、**DHPDA**、**TPA**、**IPA** をジカルボン酸成分とし、ジオール成分として **BAPP** を用いた熔融共重合時の反応温度の影響を示した。反応条件として、直線性モノマー(*p* 位-) / 屈曲性モノマー(*m* 位-)比を 50 / 50 とし、**DHPDA**:**TPA**:**IPA**=10 mol%:40 mol%:50 mol%の比率で行った。

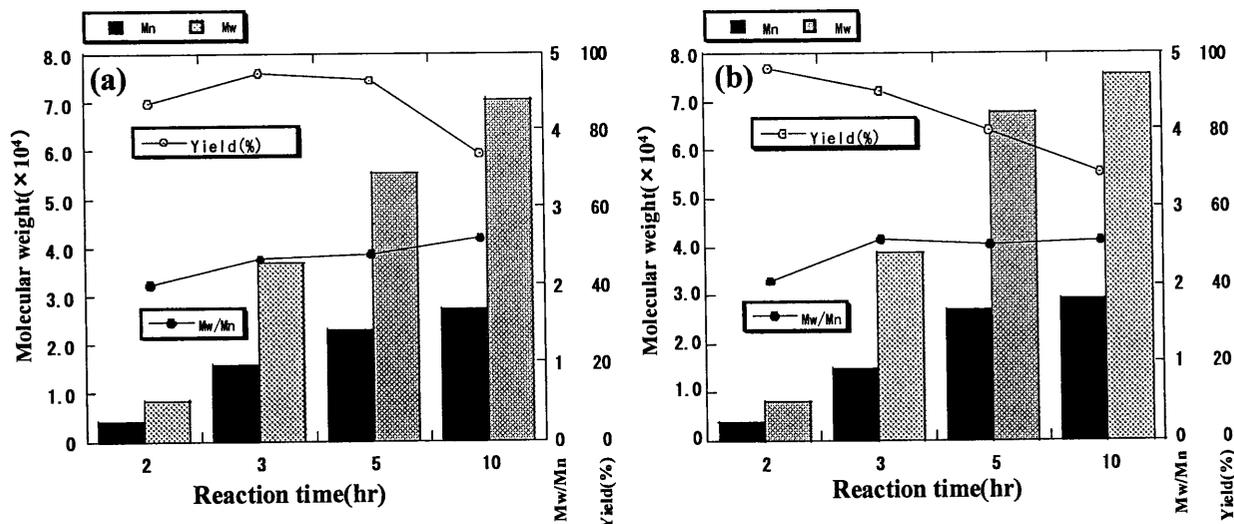


Fig.3.3.3 Effects of reaction time on the copolymer prepared from DHPDA(X=10mol%), TPA/IPA((50-X)/50=mol%/mol%) and BPA.

(a)temperature, 300 °C *in vacuo* (r.t → 300 °C; rate 1 °C/min).

(b)temperature, 320 °C *in vacuo* (r.t → 320 °C; rate 1 °C/min).

Reaction conditions: DHPDA 1.0 g (3.73 mmol); TPA 2.48 g (14.91 mmol); IPA 3.10 g (18.64 mmol); 2,2-Bis(4-acetoxyphenyl)propane 11.64g(37.28 mmol).

Fig.3.3.3(a)に示す反応温度 300 °C、2 時間の反応時間では、重量平均分子量(Mw) 8,500 で非常に小さいが、収率 87%であった。その後、反応時間 3 時間で分子量(Mw)36,700、5 時間で分子量(Mw)55,200 と増加し、10 時間では、重量平均分子量(Mw)70,400 まで増加した。Mw/Mn は、2.0~2.6 で、バラツキも少なかった。収率は、3-5 時間では、90%台を維持していたが 10 時間では、74%まで急激に低下した。

Fig.3.3.3(b)に示す反応温度 320 °C では、300 °C のときよりも重量平均分子量(Mw)の増加率は高く 5 時間、10 時間では、重量平均分子量(Mw)はそれぞれ 67,700、75,500 と大きく、分子量のバラツキも少なかった。しかし、収率は時間とともに減少した。これら結果は、反応初期の 2 時間位までは、モノマーからオリゴマーへ形成するための不可欠な時間であると思われる。また、分子量をあげるためには、320 °C の高温側が望ましいが、収率は低下した。分子量のバラツキ(Mw/Mn)は反応時間とともに大きくなる傾向から、収率の低下原因は、ポリマー化の進行とともにかく拌

不良が起こり、反応缶のガラス壁に滞留しているポリマーの熱履歴の影響でガラス壁付近のポリマーが分解したためと推測している。これらの結果をもとに、重量平均分子量(Mw)の増加と収率の確保を目的にして、反応温度を Fig.3.3.4 に示す温度プログラムで行った。

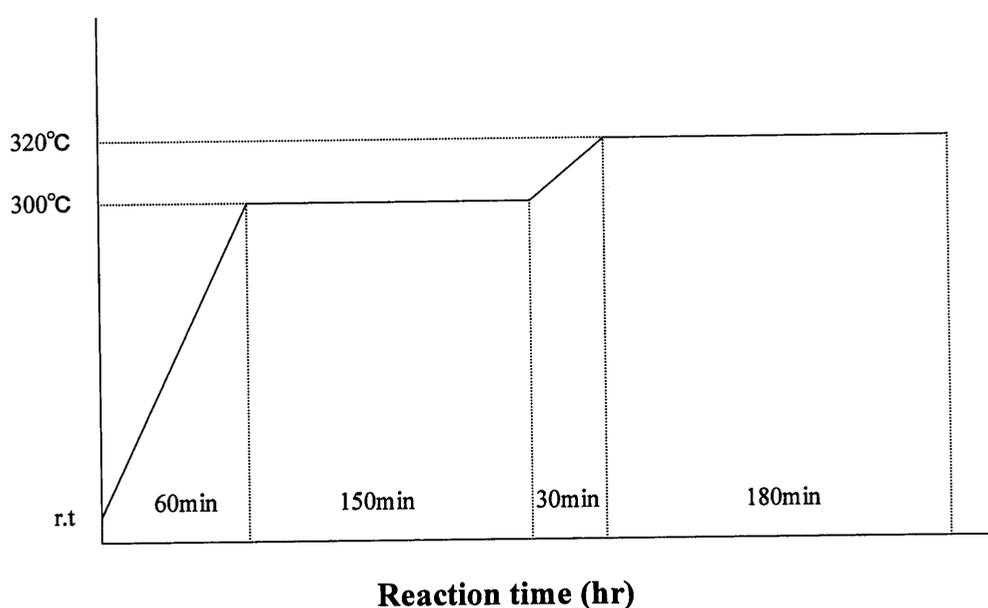


Fig.3.3.4 Reaction temperature program.

オリゴマーを形成させるために、300 °C で 2 時間反応させて、その後、320 °C に昇温してポリマーを合成する。その結果を Fig.3.3.5 に示す。反応温度が 320 °C に到達した直後では、重量平均分子量(Mw)15,700 であり、オリゴマーが十分形成されている。その後、反応時間 1 時間継続することにより、急激に分子量が増加した。さらに、反応時間を長くするとともに重量平均分子量(Mw)は増加した。収率は、反応時間 3 時間まで 95%を維持していたが、5 時間、10 時間と反応時間が増加するにともない低下した。

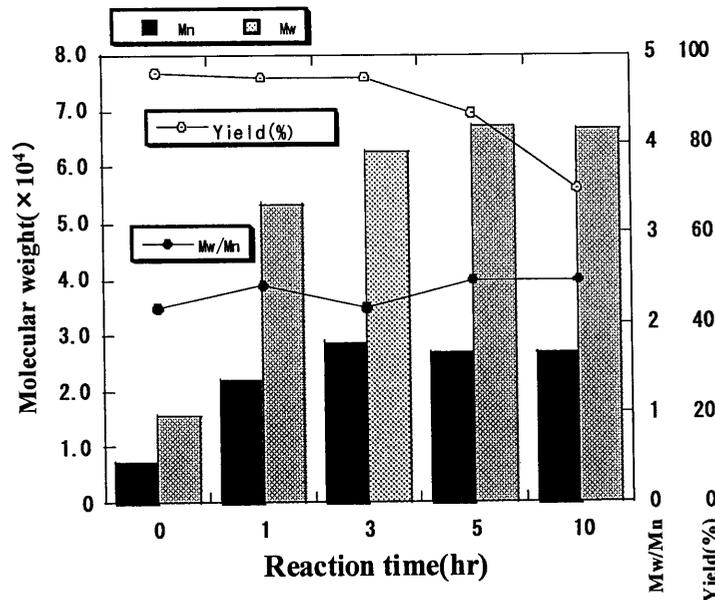


Fig.3.3.5 Effects of reaction time on the copolymer prepared from DHPDA(X=10 mol%), TPA/IPA((50-X)/50=mol% / mol%) and BPA. Reaction conditions: DHPDA 1.0 g (3.73 mmol); TPA 2.48 g (14.91 mmol); IPA 3.10 g (18.64 mmol); 2,2-Bis(4-acetoxyphenyl)propane 11.64g(37.28 mmol); temperature, at 320 °C *in vacuo* (r.t. → 300 °C; 1hr, 300 °C; 2.5 hr, 300 °C →320 °C; 0.5 hr).

(3) DHPDA-TPA:IPA (直線性構造:屈曲性構造)の組成比の検討

直線性成分 (*p*-置換体): 屈曲性 (*m*-置換体) = 50 mol%:50 mol%の比率を一定とし、次の2通りの方法で組成比を変化させた。すなわち、

(A) シリーズ ; DHPDA:TPA:IPA = X mol%:(50-X) mol%:50 mol%

および、直線性成分 (*p*-置換体): 屈曲性 (*m*-置換体) = (50+Y) mol%:50 mol%の比率

(B) シリーズ ; DHPDA:TPA:IPA = Y mol%:50 mol%:50 mol%

の範囲で組成比を変化させて、ポリアリレートを合成して分子量測定、機械特性等の測定を行った。

まず、得られたクロロホルムに溶解部のポリマーの構造解析について $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR の測定を行った結果を Table 3.3.1 と Table 3.3.2 に示す。

Table 3.3.1 Chemical data of polyarylate resins.**Series of A; DHPDA:TPA:IPA= X mol%:(50-X) mol% :50 mol%.**

X value (Lot)	DHP content (%)	IR(C=O,cm ⁻¹)	¹³ C-NMR (C=O) :ppm
0 (KE-211)	0.0	1739.7	164.29
5 (KE-207)	4.7	1739.7	164.29
10(KE-208)	11.0	1735.8	164.29
18(KE-214)	18.6	1737.7	164.30
25(KE-209)	30.5	1735.8	164.29
35(KE-215)	38.0	1735.8	164.98
50(KE-210)	61.0	1733.9	164.98
Polymer(1) (TY-1)	—	1732.0	165.00

Table 3.3.2 Chemical data of polyarylate resins.**Series of B; DHPDA:TPA:IPA= Y mol% :50 mol% :50 mol%.**

Y value (Lot)	DHP content (%)	IR(C=O,cm ⁻¹)	¹³ C-NMR(C=O) :ppm
0 (KE-211)	0.0	1739.7	164.29
5 (KE-203)	5.3	1739.7	164.33
10(KE-204)	9.2	1739.7	164.30
18(KE-212)	21.4	1735.8	164.33
25(KE-205)	28.1	1735.8	164.29
35(KE-213)	36.5	1735.8	164.33
50(KE-206)	60.2	1735.8	164.98
Polymer(1) (TY-1)	—	1732.0	165.00

DHP 導入量とは、¹H-NMR の測定による DHP 骨格のメチレン部分のプロトン数と IPA の 2 位のプロトン数の比より DHP 骨格がポリアリレートへの導入量をパーセントで示したものである。ポリアリレートに含まれるカルボニル (C=O) は、ポリアリレートの構造環境を現す代表的シグナルであり、IR(C=O)、¹³C-NMR (C=O) について検討し、ポリマー(1)と比較した。

この結果は、¹H-NMR の解析データによる DHP 骨格導入量(%)は、すべての反応において、反応系に仕込んだ量よりも、ポリマー中に DHP 骨格が導入された方が多い。この結果より、TPA、IPA よりも DHPDA の方が反応性は高く、ポリマー構造中に多くの DHP 骨格が所望の設定比率よりも多く導入されやすいことを示している。また、IR、¹³C-NMR の解析から、これらのポリマーは、DHP 導入比率が増加することにより、ポリマー(1)の構造に非常に酷似した構造に近づくことが理

解できる。

分子量および収率の結果を Fig.3.3.6 と Fig.3.3.7 に示す。

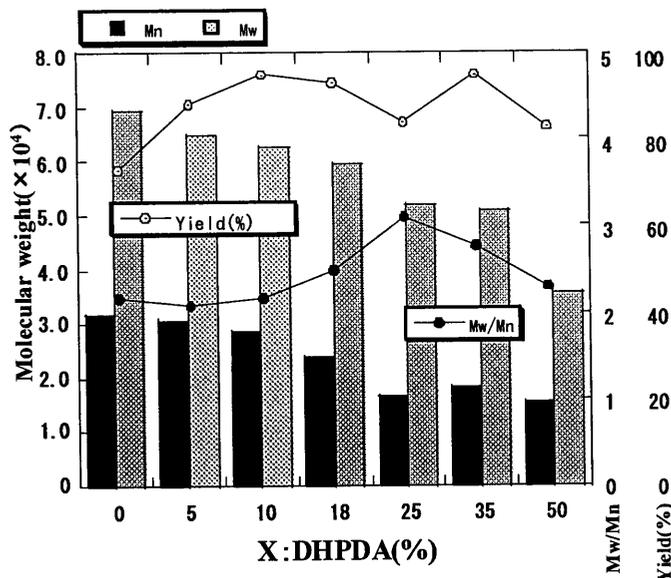


Fig.3.3.6 DHPDA:TPA:IPA=X:(50-X):50 (*p*-position: *m*-position= 50 mol%: 50 mol%) Effects of component on the copolymer prepared from DHPDA(Xmol%), TPA/IPA((50-X)/50=mol%/mol%) and BPA. Reaction conditions: temperature, 320°C; period, 3h *in vacuo* (r.t → 300 °C; 1hr, 300 °C; 2.5hr, 300 °C →320 °C; 0.5hr , 320 °C; 3hr).

DHPDA が添加されていない(X=0(mol%))ポリマーは、重量平均分子量(Mw)は 69,400 と高いが収率 73%と低い。これは、反応終了後、クロロホルムに溶解、精製時に、クロロホルムに不溶なゲル状物質が多く発生したためである。原因として、耐熱構造に非常に寄与する優れたビフェニル骨格を有する DHP が存在しなかったために、320 °C の反応中に分解したためであると思われる(TPA-IPA-BPA から構成されている U ポリマーの耐熱温度 188 °C)。Fig. 3.3.6 に示す(A)シリーズでは、DHPDA の添加量を 5 mol%にすることにより耐熱性が向上し、反応中の分解性が改善したと考えられる。その結果、クロロホルムに不溶なゲル状物質が激減した。さらに、DHPDA 仕込量 X = 10~35 mol%のでは、高い収率 93-95%であった。しかし、DHPDA 仕込量 X = 50 mol% (TPA 0 mol%)まで添加することにより、収率が 83%まで低下した。原因としては、Table

3.3.1 の NMR 測定結果にも示されるように、DHP 骨格が多く導入されていることから、耐熱性に乏しい IPA-ビスフェノール A を多く含むオリゴマーが形成された段階でそれらが分解し、不溶性のゲル状物質になったと思われる。

重量平均分子量(Mw)については、DHPDA 仕込量 X=5~18 mol%で、Mw=60,000 以上の大きいポリマーが得られた。DHPDA 仕込量 X=25~35 mol%では、Mw=50,000 台と低下し、X=50 mol%では、Mw=35,700 まで低下した。この理由は、DHP モノマーの増加にともない、反応中のポリマー(またはオリゴマー)融点が高くなり、反応液が固化し、かく拌不足になり、重合反応が抑制されたためと思われる。

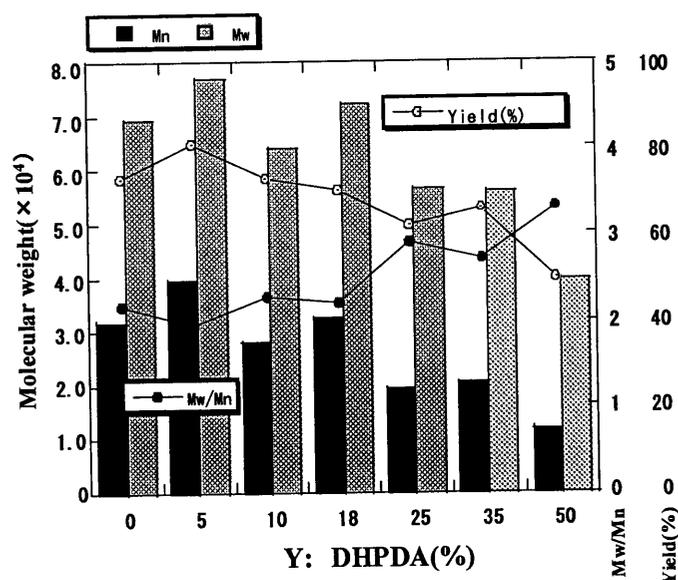


Fig.3.3.7 DHPDA:TPA:IPA=Y:50:50 (*p*-position: *m*-position=(Y+50)mol%: 50mol%)
Effects of component on the copolymer prepared from DHPDA(Ymol%), TPA/IPA(50/50=mol%/mol%) and BPA. Reaction conditions: temperature, 320°C; period, 3h *in vacuo* (r.t → 300°C; 1hr, 300°C; 2.5hr, 300°C → 320°C; 0.5hr, 320°C; 3hr).

Fig.3.3.7 に示す(B)シリーズでは、直線性構造物質の増加とともに一般的に溶媒に対する溶解度が低下することが知られているが、力学特性として重要な因子に注目し、直線性構造(p 位): 屈曲性(m 位) = (50+Y) : 50 に設定し、直線性構造物質を増加させて反応した。収率に関しては、DHPDA の反応仕込量を $Y = 5 \text{ mol\%}$ にすることにより、収率は 81% まで増加した。その後、さらに DHPDA の反応仕込量を増大させるとともに収率は低下する傾向を示し、 $Y = 50 \text{ mol\%}$ では、収率 50% まで低下した。これは、 $^1\text{H-NMR}$ 測定の結果から、得られたポリマーは、仕込量比よりも DHP がポリマー骨格に多く導入されていることによるものと思われる。したがって、ゲル状の不溶部は、DHP 骨格を含まない TPA-IPA-BPA のオリゴマー段階で分解したためと思われる。分子量については、(B)シリーズは、(A)シリーズよりも平均的に分子量(M_w)が 4,000~10,000 程度高く推移したが、DHPDA の添加量の増加とともに分子量が減少する傾向を示した。また、分子量分布のバラツキ(M_w/M_n)においては、DHPDA の添加量の増加とともに大きくなった。

3.3.3.3 DHPDA-TPA/IPA-ビスフェノール-A の共重合ポリマーの引張特性

(1) DHPDA:IPA:TPA=X:50:50-X の引張特性

(A)シリーズのポリアリレート樹脂の引張特性を Fig.3.3.8、ヤング率を Fig.3.3.9 に示した。いずれも、引張速度 3 mm/min., 25 °C で測定した。

DHP 含有量 0% では、引張強度は、約 60 MPa であったが、DHP 含有量 10 mol% 程度の少量の添加で引張強度は、急激に増加し、DHP 含有量 35% で、75.0 MPa まで向上した。その後、DHP 含有量 50% (TPA 含有量 0 mol%) では、引張強度が低下する傾向を示した。この理由は、直接エステル化法による合成が難しく、DHP 含有量の増加と共に分子量が低下し、重量平均分子量(M_w)が、35,800 まで低下したためと TPA の含有が無くなりこのシリーズの共重合体と異なる構造となったためと考えられる。そのため、DHP 含有量 50% (TPA 含有量 0 mol%) のプロットは、

無視して曲線を描いた。また、ヤング率は、DHP 含有量 5~10%の添加で著しく増加した。ヤング率は、DHP 含有量の増加と共に一貫して増加し、DHP 含有量 35%でヤング率 約 2.0 GPa まで向上した。これらの結果から DHP 含有量の増加と共に引張強度、ヤング率が向上すると推測される。

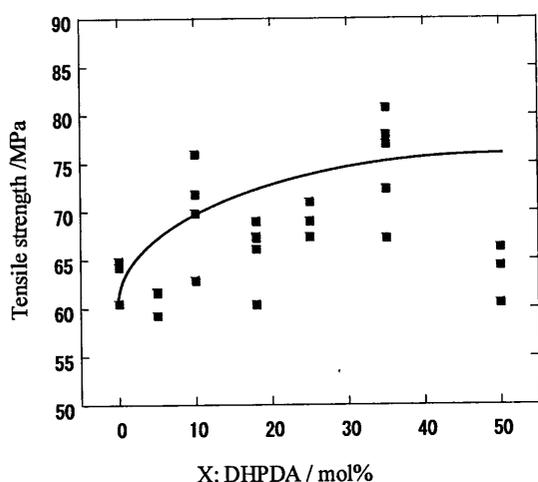


Fig.3.3.8 Tensile strength
(DHPDA:IPA:TPA=X:50:50-X)

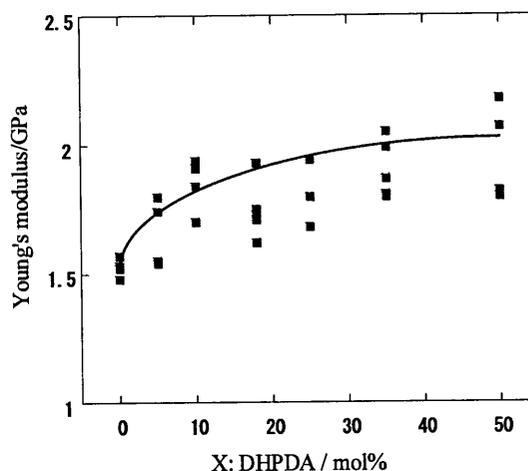


Fig.3.3.9 Young's modulus
(DHPDA:IPA:TPA=X:50:50-X)

(2) DHPDA:IPA:TPA=Y:50:50 の引張特性

(B) シリーズのポリアリレート樹脂の引張特性を Fig.3.3.10、ヤング率を Fig.3.3.11 に示した。いずれも、引張速度 3 mm/min., 25 °C で測定した。

引張強度は、DHP 含有量の増加と共に増大し、含有量 35%で、約 78 MPa まで向上した。(B) シリーズの場合は、分子量が多少低下しても引張強度が大きく減少することがなかった。

また、ヤング率も DHP 含有量の増加とともに増加する傾向があった。

DHPDA:IPA:TPA=X:50:50-X の A シリーズと DHPDA:IPA:TPA=Y:50:50 の B シリーズの引張特性の結果から、両シリーズとも DHP 含有量の増加と共に引張強度、ヤング率が増加する

傾向を示した。しかし、DHP 含有量が大きくても分子量が小さいと引張強度は、低下する傾向があった。

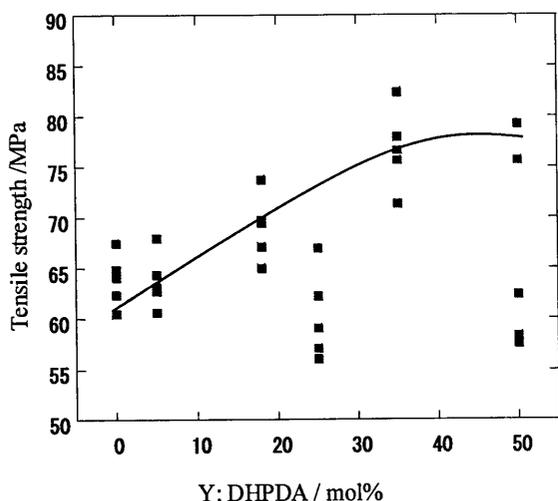


Fig.3.3.10 Tensile strength
(DHPDA:IPA:TPA=Y:50:50)

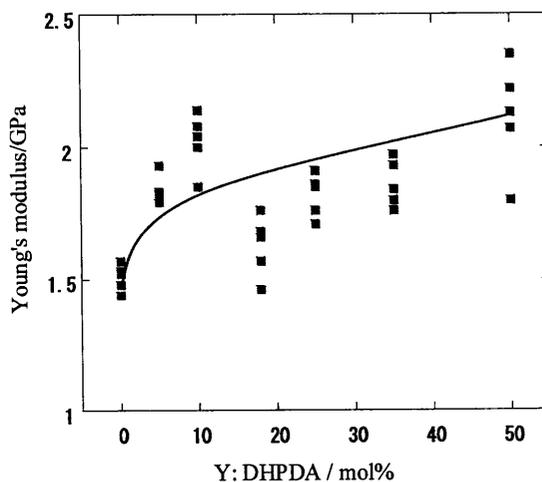


Fig.3.3.11 Young's modulus
(DHPDA:IPA:TPA=Y:50:50)

これらの結果から、引張特性は、(A), (B)シリーズに有意差がないポリマーであると思われる。また、ポリマーの DHP 骨格が導入されることにより引張特性が向上された。

杉らが見出したポリアリレート(1)では、引張強度 約 57 MPa (at 25 °C)、ヤング率 約 1.9 GPa (at 25 °C)であり、DHP 含有量 10~20%のポリマーでほぼ同等の結果が得られた。また、これらのポリマーは、エポキシ樹脂および不飽和ポリエステル樹脂よりもヤング率よりもはるかに大きい値であった。

A シリーズと B シリーズを比較すると、引張特性に関しては同等であるが、ポリマー合成に関しては、A シリーズの方は収率が 90%前後と高い。工業的な製造に関しては直線性成分 (*p*-置換体) : 屈曲性 (*m*-置換体) = 50 mol% : 50 mol% の A シリーズの方が効率的であると思われる。

以上の (A) シリーズおよび (B) シリーズのこれらの結果から、下記のことが推定される。

i) DHPDA は、TPA より反応性が優れているため、ポリマーに DHP 骨格が組み込まれ易い。

- ii) 溶融重合の合成では、DHP 含有量が増加すると反応中の反応液の粘性が高まり、かく拌効率が低下することにより重量平均分子量(Mw)が低下する傾向がある。
- iii) *p*-置換体が多くなると、TPA 由来のゲル状不溶物が増加し、溶解収率が低下する傾向がある。
- iv) *p*-置換体が多くなると、分子量分布のバラツキが大きくなる傾向がある。
- v) DHP 含有量の増加と共に、引張強度、ヤング率が増加する傾向がある。

3.3.3.4 BPDA-TPA/IPA-ビスフェノール-A の共重合反応

(1) 反応温度の影響

Fig.3.3.12(a) と Fig.3.3.12(b)に、反応温度 300 °C、320 °C における反応時間の影響を示した。反応条件としては、BPDA、TPA、IPA をジカルボン酸成分とし、ジオール系成分として BAPP の熔融共重合に対する反応温度の影響を示した。反応条件として、直線性モノマー(*p* 位-) / 屈曲性モノマー(*m* 位-)比を 50 / 50 と一定にし、DHPDA : TPA : IPA = 10 mol% : 40 mol% : 50 mol% の比率で行った。

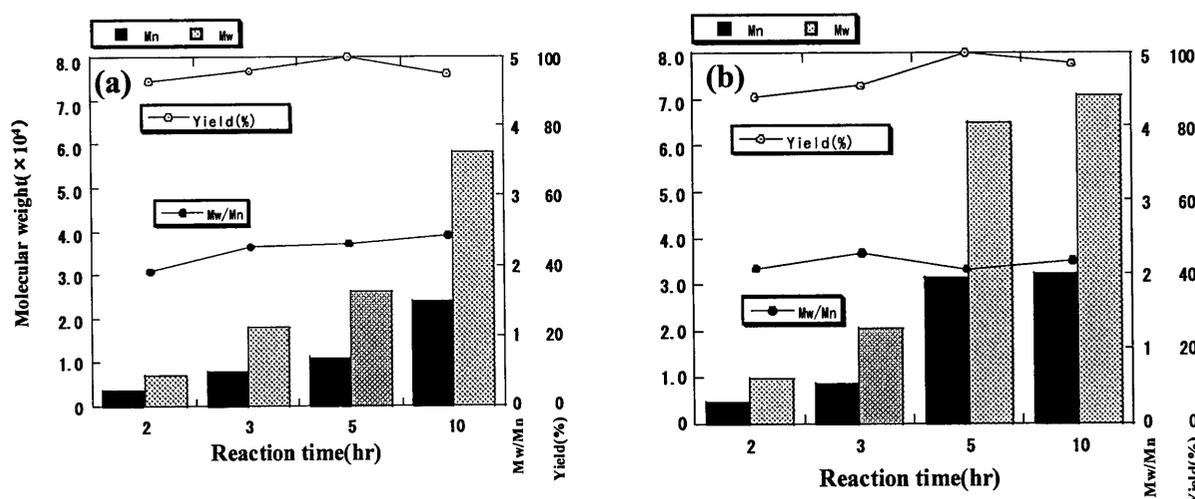


Fig.3.3.12 Effects of reaction time on the copolymer prepared from BPDA(X=10mol%), TPA/IPA((50-X)/50=mol%/mol%) and BPA.
 (a) temperature, 300 °C *in vacuo* (r.t → 300 °C; rate 1 °C/min).
 (b) temperature, 320 °C *in vacuo* (r.t → 320 °C; rate 1 °C/min).
 Reaction conditions: BPDA 1.0 g (4.13 mmol); TPA 2.74 g (16.51 mmol); IPA 3.43 g (20.64 mmol); 2,2-Bis(4-acetoxyphenyl)propane 12.90g(41.28 mmol).

DHPDA のときと同様に、300 °C および 320 °C の反応 2 時間では、重量平均分子量(Mw)はそれぞれ 7,200 10,000 であり、オリゴマー程度の分子量であった。反応時間とともに重量平均分子量(Mw)は増加した。しかし、反応温度 300 °C では、Table 3.3.3 に示すように、BPDA の重量平均分子量(Mw)の増加は DHPDA の時に比べ遅く、反応 5 時間で Mw 26,000、10 時間で

Mw 58,300 であった。BPDA は、DHPDA よりも反応速度が遅く、重量平均分子量(Mw)として 20,000~30,000 程度の差が生じた。

Table 3.3.3 Comparison of the molecular weight of the copolymer of containing BPDA or DHPDA about reaction temperature.

Reaction Time(hr)	Reaction Temperature (300 °C)		Reaction Temperature (320 °C)	
	BPDA (Mw)	DHPDA (Mw)	BPDA (Mw)	DHPDA (Mw)
2	7,200	8,600	10,000	8,200
3	18,000	36,700	20,400	38,800
5	26,000	55,300	64,900	67,700
10	58,300	70,400	70,800	75,500

反応温度 320 °C においては、効率よく重量平均分子量(Mw)が増加し、DHPDA の反応速度と同等レベルになり、重量平均分子量(Mw)においては有意差のないポリマーが得られた。分子量分布においては、両反応温度では、バラツキは少なく、Mw/Mn は 1.9~2.4 であった。収率は、DHPDA と同様に、クロロホルムに不溶のゲル状物質が発生した。これは、両反応温度においても、反応時間が 10 時間以上で多く発生し、収率が 70%程度まで低下した。この結果をもとに、BPDA-TPA:IPA (直線性構造:屈曲性構造)の組成比の検討は、DHPDA と同様に、Fig. 3.3.4 に示す反応温度プログラムによって反応を行った。

(2) BPDA-TPA:IPA (直線性構造:屈曲性構造)の組成比の検討

直線性成分 (*p*-置換体) : 屈曲性 (*m*-置換体) = 50mol% : 50mol% の比率、具体的には、

(A) シリーズ ; BPDA:TPA:IPA = X mol% : (50-X) mol% : 50 mol%

および、直線性成分 (*p*-置換体) : 屈曲性 (*m*-置換体) = (50 + Y) mol% : 50mol% の比率

(B) シリーズ ; BPDA:TPA:IPA = Y mol% : 50 mol% : 50 mol%

の範囲で組成比を変化させて、ポリアリレートを合成して、分子量測定、力学特性等の測定を行った。まず、これらで得られたクロロホルムに溶解性部のポリマーの構造解析として、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、IR の測定を行った結果を **Table 3.3.4** と **Table 3.3.5** に示す。

Table 3.3.4 Chemical data of polyarylate resins.

Series of A; BPDA:TPA:IPA= X mol%:(50-X) mol% :50 mol%.

X value (Lot)	BP content (%)	IR(C=O,cm ⁻¹)	¹³ C(C=O):ppm
0 (KE-211)	0.0	1739.7	164.29
5 (KE-193)	5.4	1739.7	164.28
10 (KE-194)	10.8	1739.7	164.29
18 (KE-218)	19.8	1737.7	164.29
25 (KE-195)	28.7	1737.7	164.29
35 (KE-219)	41.7	1735.8	164.40
50 (KE-196)	53.2	1733.9	164.90
Polymer(1) (TY-1)	—	1732.0	165.00

Table 3.3.5 Chemical data of polyarylate resins.

Series of B; BPDA:TPA:IPA= Ymol%:50mol% :50mol%.

Y value (Lot)	BP content (%)	IR(C=O,cm ⁻¹)	¹³ C(C=O) :ppm
0 (KE-211)	0.0	1739.7	164.29
5 (KE-198)	6.0	1739.7	164.32
10(KE-199)	11.9	1737.7	164.29
18(KE-216)	19.6	1737.7	164.29
25(KE-200)	28.7	1735.8	164.29
35(KE-217)	40.2	1735.8	164.34
50(KE-201)	62.5	1735.8	164.89
Polymer(1) (TY-1)	—	1732.0	165.00

BP 導入量とは、 $^1\text{H-NMR}$ の測定による BP 骨格の 3,5 位および 3',5'位の 4 個のプロトン数と IPA の 2 位のプロトン数の比より BP 骨格がポリアリレートへの導入量をパーセントで示したものである。ポリアリレートに含まれるカルボニル(C=O)は、ポリアリレートの構造環境を現す代表的シグナルであり、IR(C=O)、 $^{13}\text{C-NMR}$ (C=O)について検討し、ポリマー(1)と比較した。

この結果は、DHPDAと同様に、 $^1\text{H-NMR}$ の解析データから、BP 骨格導入量(%)は、TPA、IPA

よりも BPDA の方が反応性は高く、ポリマー構造中に仕込量比率より多くの BP 骨格がポリマーに導入されやすいことを示している。また、IR、¹³C-NMR の解析から、これらのポリマーは、BP 導入比率が増加することによりポリマー(1)の構造に非常に似たポリマー構造であることが分かる。

分子量および収率については Fig.3.3.13 と Fig.3.3.14 に示す。

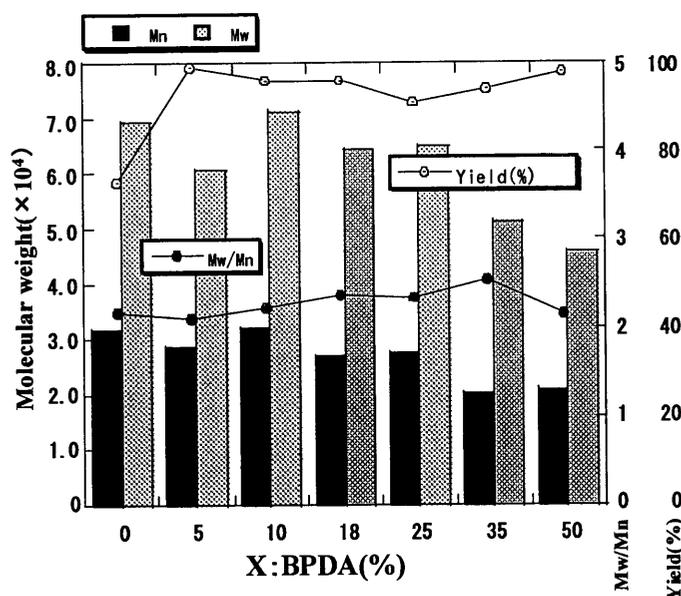


Fig.3.3.13 BPDA:TPA:IPA=X:(50-X):50 (*p*-position: *m*-position= 50mol%: 50mol%)
Effects of component on the copolymer prepared from BPDA(Xmol%),
TPA/IPA((50-X)/50=mol%/mol%) and BPA. Reaction conditions: temperature, 320°C; period,
3h in vacuo (rt → 300°C; 1hr, 300°C; 2.5hr, 300°C → 320°C; 0.5hr, 320°C; 3hr).

BPDA が、添加されていないポリマー (X=0(mol%)) は、分子量(Mw)は 69,400 と高いが、収率 73%と低い。これは、反応終了後、クロロホルムに溶解、クロロホルムに不溶なゲル状物質が多く発生したためである。原因として、耐熱構造に非常に優れたビフェニル骨格が存在しなかったために、320 °C の反応中に分解したためであると思われると思われる (TPA-IPA-BPA から構成されている U ポリマーの耐熱温度 188 °C)。Fig.3.3.15 に示す (A) シリーズでは、DHPDA と同様に、BPDA の添加量を 5 mol% にすることにより、急激に収率 99% まで増加した。さらに、BPDA の添加量を増加させ 5~50 mol% まで BPDA を添加しても、収率 99-91% と高収率を維持した。重量平均

分子量(Mw)は、BPDA 仕込量 $Y = 5 \sim 25 \text{ mol}\%$ まで、 $M_w = 70,000 \sim 60,000$ と分子量の大きい共重合ポリマーを合成することができた。BPDA 仕込量 $Y = 35 \sim 50 \text{ mol}\%$ では、 $M_w = 45,000 \sim 50,000$ のポリマーになり、BPDA 仕込量の増加とともに重量平均分子量(Mw)が低下した。この原因も DHPDA のときと同様に、BPDA 仕込量の増加とともに反応液が固化し、重合反応が抑制されたためと思われる。

(B)シリーズの収率は、BPDA 仕込量 $Y = 5 \text{ mol}\%$ にすることにより、93%の高収率を得ることができた。その後、BPDA の添加量を増加するとともに収率が低下する傾向を示した。

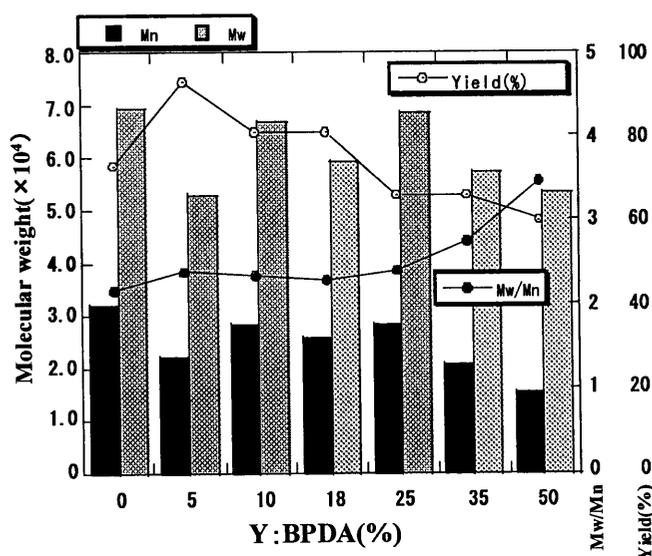


Fig.3.3.14 BPDA:TPA:IPA=Y:50:50 (*p*-position: *m*-position= (Y+50)mol%: 50mol%) Effects of component on the copolymer prepared from BPDA(Ymol%), TPA/IPA(50/50=mol%/mol%) and BPA. Reaction conditions: temperature, 320°C; period, 3h *in vacuo* (rt \rightarrow 300°C; 1hr, 300°C; 2.5hr, 300°C \rightarrow 320°C; 0.5hr, 320°C; 3hr).

重量平均分子量(Mw)は、BPDA 仕込量 $Y = 5 \sim 50 \text{ mol}\%$ のすべてにおいて、 $M_w = 70,000 \sim 50,000$ のポリマーを得ることができた。

これらの結果を DHPDA と比較すると、BPDA を原料としたポリマーの方が収率は(A), (B)シリーズはともに高い。重量平均分子量(Mw)は、(A), (B)シリーズともに、DHPDA と同様に、BPDA の

反応仕込量の多いものは、重量平均分子量(Mw)が低下する傾向があった。

3.3.3.5 BPDA-TPA/IPA-ビスフェノール-A の共重合ポリマーの引張特性

(1) BPDA:IPA:TPA=X:50:50-X の引張特性

(A) シリーズのポリアリレート樹脂の引張特性を Fig.3.3.17、ヤング率を Fig.3.3.18 に示した。いずれも、引張速度 3 mm/min., 25 °C で測定した。

ビフェニル骨格(BP)含有量 0%では、引張強度は、約 60 MPa であったが、BP 含有量 5 mol% の少量の添加で引張強度は、増加し 70 MPa まで向上した。さらに、BP 含有量を増加させても、引張強度は増加することはない、若干の低下傾向を示した。これは、BP 含有量が増加するとともに分子量は低下傾向を示した。そのために、引張強度も若干の低下傾向を示したと考えられる。

また、ヤング率は、BP 含有量 5~20%の添加で増加し、約 1.8 GPa まで向上した。それ以上、BP 含有量を増加させてもヤング率は、向上しなかった。

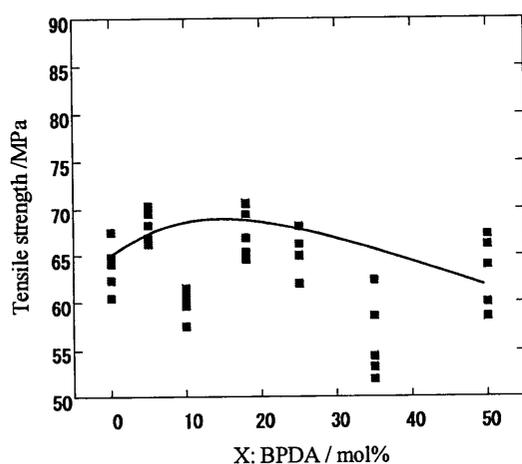


Fig.3.3.15 Tensile strength
(BPDA:IPA:TPA=X:50:50-X)

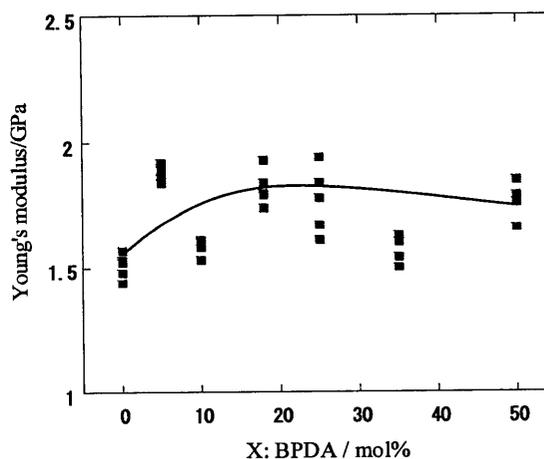


Fig.3.3.16 Young's modulus
(BPDA:IPA:TPA=X:50:50-X)

(2) BPDA:IPA:TPA=Y:50:50 の引張特性

(B)シリーズのポリアリレート樹脂の引張特性を Fig.3.3.19、ヤング率を Fig.3.3.20 に示した。いずれも、引張速度 3 mm/min., 25 °C で測定した。

引張強度は、BP 含有量の増加とともに向上する傾向を示したが、BP 含有量 25%で約 70 MPa まで上昇後、それを境に低下する傾向を示した。これは、BP 含有量ポリマーの分子量の低さに起因するものと思われる。また、ヤング率も DHP 含有量の増加とともに増加する傾向があった。

BPDA:IPA:TPA=X:50:50-X のAシリーズと BPDA:IPA:TPA=Y:50:50 の B シリーズの引張特性の結果から、両シリーズとも BP 骨格が導入されることにより引張強度、ヤング率が増加する傾向を示した。しかし、BP 含有量が大きくなると分子量が小さいと引張強度は、低下する傾向があった。

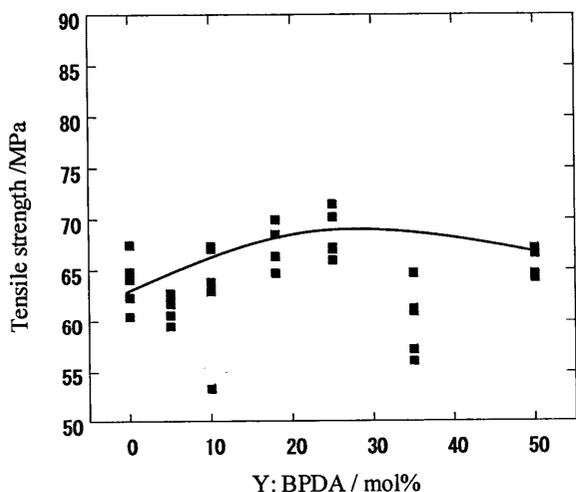


Fig.3.3.17 Tensile strength
(BPDA:IPA:TPA=Y:50:50)

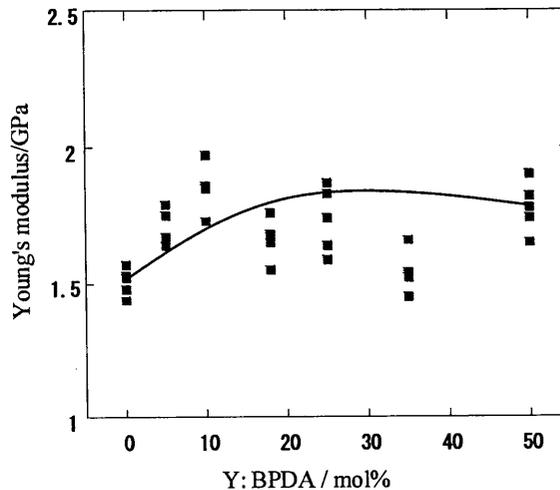


Fig.3.3.18 Young's modulus
(BPDA:IPA:TPA=Y:50:50)

これらの結果から、引張特性は、(A), (B)シリーズに有意差がないポリマーであると思われる。また、ポリマーの BP 骨格が導入されることにより引張特性、ヤング率が向上した。

第3章 第3節 3.3 項で述べた DHPDA-TPA/IPA-ビスフェノール-A の共重合反応から得られた

DHP を含有するポリマーと BP を含有するポリマーの引張強度とヤング率について比較してみると DHP を含有したポリマーは、DHP 量の増加とともに引張強度が増加し、78 MPa まで向上し、ヤング率も 2.2GPa まで向上した。一方、BP を含有したポリマーは、BP 含有量 20~25%で 70 MPa までしか増大せず、それを境に分子量の低下とともに減少した。ヤング率も BP 含有したポリマーは、約 1.8GPa で低い値だった

3.3.4 まとめ

9,10-ジヒドロフェナンスレン-2,7-ジカルボン酸(DHPDA)を構成要素とする杉らが見出した耐熱性ポリアリレート樹脂(1)は、優れた特性があるにも拘わらず、合成方法の難しさから工業化には至っていない。第 2 節でも述べたが、工業的製造法としては、エステル交換法や直接エステル化法などの熔融重合が効率的な合成法である。しかし、杉らが見出したポリアリレート樹脂の合成は、熔融重合法では、反応中に反応液が固化または、粘性が高まり、かく拌が十分に効かないために分子間の接触が少ないために分子量が低く、収率も悪く非常に困難な合成法であった。今回、ビフェニル骨格を有する DHPDA や BPDA とイソフタル酸(IPA)、テレフタル酸(TPA)と共重合することにより、反応中の反応液の融点を低下させることにより十分にかく拌効率を改善することができた。そのため、分子量が上がり、収率も向上した。これらで得たポリマーは、NMR 測定、IR 分析から、杉らが見出したポリアリレート樹脂と非常に酷似した構造をしていることが確認できた。また、これらで得られた共重合ポリマーからキャストフィルムを作成し、ポリマーの引張強度およびヤング率を測定した。その結果、共重合ポリマー中の DHP 含有量の増加と共に引張強度、ヤング率が増加する傾向を示した。この結果は、共重合ポリマー中の DHP 含有量が 10~20%で、杉らが見出したポリアリレート樹脂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、また、イソフタル酸(IPA)、テレフタル酸(TPA)らのモノマーやその比率を換えることにより新しいポリマー特性が得られると思われる。

3.3.5 引用文献

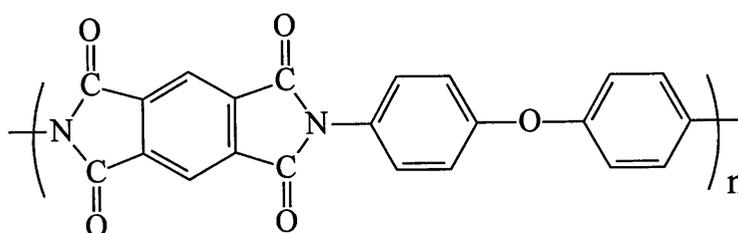
- 1) 高分子新素材便覧, p.p.1-15, 高分子学会編, 丸善, (1990).
- 2) Y. Kubota, Y. Sugi, A. Takeno, M. Miwa, Y. Ishigure, T. Yamauchi, and M. Niikawa, "Synthesis and Properties of a Novel Polyarylate with 9,10-Dihydrophenanthrene-2,7-dicarbonylate Moiety", Proc. 18th Annual Internat. Pittsburgh Coal Conf. (PCC-2001), Newcastle, Australia, Dec. 5-9, 2001 (ISDN:1-890977-16-0) 16-5 (in CD-ROM).
- 3) Y. Kubota, K. Takeuchi, T. Hanaoka, and Y. Sugi, "The Synthesis of Polyesters with a Biphenyl Skeleton by Palladium Catalyzed Carbonylation-Polycondensation", *Catal.Today*, **31**, 27-43 (1996).
- 4) Y. Kubota, K. Takeuchi, T. Hanaoka, and Y. Sugi, "Synthesis of Heat-Resistant Polyester Containing Rigid Biphenyl Moiety by Palladium-Catalyzed Carbonylation-Polycondensation", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 563-571 (1994).
- 5) M. Nishiwaki, M. Miwa, A. Takeno, T. Yokoi, Y. Kubota, Y. Sugi, T. Kishida, and T. Yamauchi, *Trans. MRS-J.*, **29**, **5**, 2053-2056 (2004).
- 6) *U.S. Patent* 3988369 (1976).
- 7) H. O. Von, K. Wirth, H. Gonner and W. Kern, *Makromolekulare Chem.* **53** (1963).
- 8) Y. Sugi, K. Takeuchi, T. Hanaoka, T. Matsuzaki, S. Takagi and Y. Doi, "Ethoxycarbonylation of 4,4'-Dihalobiphenyl Derivatives Catalyzed by Palladium-Phosphine Complexes", *Sekiyu Gakkaishi*, **37**, 70-76 (1994).
- 9) 特願 2002-2061627.

第 4 章

総 括

現代社会は、科学技術の急速な進歩に伴い、新規な機能をもつ新たな素材の開発が切望され、プラスチックの中でも強度、弾性率、耐衝撃性、耐摩耗性などの力学的特性、耐熱性、耐寒性、高熱変形温度などの熱的性質、耐薬品性、低誘電率などの化学的、電気的特性等の特徴を持つ種々のエンジニアリングプラスチックが開発され、エレクトロニクス関係、OA 機器、フィルム、精密機械部品、被覆剤、塗料など多岐の分野へ応用されている。

種々のエンジニアリングプラスチックの中でも、1960 年代前半に米国デュポン社で開発されたポリピロメリット酸イミドは、耐熱性、耐寒性、耐衝撃性、耐摩耗性などの特性を持ち合わせたエンジニアリングプラスチックである。



ポリピロメリット酸イミド(1)

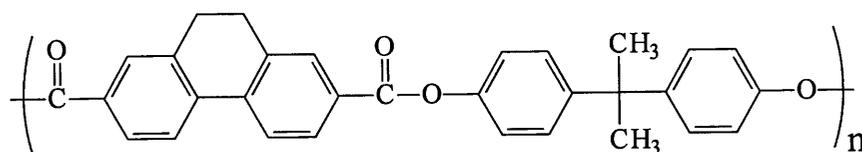
しかし、このポリピロメリット酸イミド(1)の主原料である無水ピロメリット酸(PMDA)は、中間体のピロメリット酸(PMA)の合成に困難を要し、環境負荷の高いプロセスで製造されているため高価な原料となっている。また、無水ピロメリット酸は、ポリピロメリット酸イミドの原料だけでなく、耐熱性ワニス、エポキシ硬化剤の用途があり、最近では、ポリエチレンテレフタレート(PET)の粘度調整剤やリサ

イクルされた PET の分子量増加剤としての用途開発も進んでいるために無水ピロメリット酸の需要が伸びることが予想される物質である。本研究では、安全、安価で環境負荷の少ないプロセスでピロメリット酸を合成する方法を提案し、その前駆体である 1,2,4,5-テトラ置換ベンゼン誘導体合成の研究を行った。この原料として *m*-キシレン、*p*-キシレンなどの安価な芳香族炭化水素を出発物質としてクロロメチル化反応を行い 1,2,4,5-テトラ置換ベンゼン誘導体を効率よく合成することができた。従来からクロロメチル化の研究がなされていたが、触媒として塩化亜鉛を使用していたため反応終了後の大量の金属水酸化物の処理が問題で環境負荷の高いプロセスであったが、本研究では、今までクロロメチル化触媒として知られていない希土類金属トリフラートを触媒として使用した。この触媒は、触媒量で効果があり、回収可能で廃棄物を出さないシステムを構築する可能性があると思われるため、ピロメリット酸の前駆体である 1,2,4,5-テトラ置換ベンゼン誘導体合成を安全、安価に提供できると思われる。

また、多環芳香族炭化水素は、液晶、耐熱性高分子等の構成要素として材料科学上重要な位置を占めている。特に、4,4'-位に置換基を導入したビフェニル誘導体は、液晶や液晶ポリマーなどの機能性高分子材料の原料になる。ビフェニル、9,10-ジヒドロフェナンスレン等に希土類金属トリフラート触媒を用いたクロロメチル化反応を行い、それぞれに対応する 4,4'-位にクロロメチル基を効率よく導入することができた。また、工業化の観点からトリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸やトリフルオロメタンスルホン酸などの強酸性物質を用いて芳香族のクロロメチル化の検討を行った。

これらの成果は、後述する溶媒可溶性ポリアリレート的重要中間体を効率よく合成することに繋がると考えられる。

次に、溶媒可溶性ポリアリレート(2)の工業的合成法の研究では、杉らに新規の9,10-ジヒドロフェナンスレンを骨格とするポリアリレート樹脂(2)を見いだされている。(2)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、高い力学的強度、耐熱性、耐薬品性、低誘電性、透明性、柔軟性、耐衝撃性に優れ、そして特定の溶媒に可溶性を示す。



ポリアリレート樹脂(2)

本研究では、工業的な合成方法でポリアリレート(2)へのアプローチを行った。ポリアリレート(2)の合成方法として、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、熔融重合しポリアリレート(2)の合成を試みた。しかし、分子量が低く、収率も低いためポリマーとして不十分なものであった。そこで、炭酸ジフェニルやイソフタル酸を添加することにより分子量や収率も改善することができた。また、それらから得た共重合ポリアリレートは、引張特性において、従来のポリアリレート(2)と同等の結果を得ることができた。

これらの結論について総括する。

第1章では、本研究の背景および目的について述べた。

第2章 芳香族炭化水素のクロロメチル化研究

第1節 緒論

第2章の第2節から第4節のクロロメチル化反応の背景を述べた。

第2節 希土類金属トリフラートによる単環芳香族炭化水素のクロロメチル化反応

本節では、無水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の合成手段として、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)を触媒として用いて、単環芳香族炭化水素のベンゼン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、プソイドクメン等のクロロメチル化の反応条件について検討を行った。希土類金属トリフラートは、触媒量でそれらの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。金属トリフラートの中でも特に、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 、 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 、 $\text{Sm}(\text{OTf})_3$ 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°Cに加温した反応でも安定である。反応終了後、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活性の劣化なく使用することができる。さらに、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。これらの反応から、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*m*-キシレン、*p*-キシレンから効率よく合成することができた。

第3節 希土類金属トリフラートによる多環芳香族炭化水素のクロロメチル化反応

ビフェニル、DHP やナフタレンは、液晶原料や耐熱性ポリマー等の原料になり、それらにクロロメチル基を導入したものは、工業的に魅力的な新規素材の原料となる。これら芳香族炭化水素の

クロロメチル化反応に本章 第 2 節で述べた技術を応用し、ビフェニル(BP)や 9,10-ジヒドロフェナンスレン(DHP)の芳香族炭化水素に希土類金属トリフラートを用いてクロロメチル化を行った。金属トリフラートは、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。*m*-キシレンと同様に、金属トリフラートは、触媒活性が高く、その中でも特に Sc(OTf)₃, Yb(OTf)₃, Sm(OTf)₃ が高い触媒活性を示した。BP のクロロメチル化では、工業的に重要な *p* 位に導入され 4,4'-ビス(クロロメチル)-ビフェニル、4-(クロロメチル)-ビフェニルへの選択性は 70%であった。金属トリフラートの種類を変えても選択性が変わることはなかった。DHP のクロロメチル化では、ビス置換体 2,7-ビス(クロロメチル)-9,10-ジヒドロフェナンスレンとモノ置換体 2-クロロメチル-9,10-ジヒドロフェナンスレンを高い収率で得た。また、これらで用いた金属トリフラートは、反応終了後、単環芳香族炭化水素と同様に触媒活性が劣化することなく新しい反応に使用することができた。これらの BP や DHP の多環芳香族炭化水素のジクロロメチル体は、耐熱性ポリアリレート的重要な原料の鍵中間体となる。これらの成果は、クロロメチル化反応の環境負担性を大幅に低下させる可能性が大きく、今後の実用化に期待できると思われる。

第 4 節 強酸を用いた芳香族炭化水素のクロロメチル化反応

第 2 章の第 2 節、第 3 節で希土類金属トリフラート触媒が、クロロメチル化反応に有効な触媒であることを述べたが、硫酸より酸強度が高い超強酸であるトリフルオロメタンスルホン酸、トリクロロ酢酸やトリフルオロ酢酸などのプロトン酸存在下でもクロロメチル化反応に高い触媒活性を示した。

第 3 節で述べた金属トリフラートを触媒にした時は、ビフェニルのクロロメチル化反応に約 22 時間要したが、強酸性の有機酸を触媒としたときは、短い反応時間で 4,4'-ビス(クロロメチル)-ビフェニル(**1a**)を得ることができた。この結果は、強酸性の有機酸は、ビフェニルとホルムアルデヒドから

生じるカルボニウムイオンを水層に溶解させるとともに、この反応系を酸性雰囲気下で反応を促進させたため、短時間で進行したと考えている。そのため、ビフェニルを強酸性の有機酸でのクロロメチル化するときは、基質を十分に溶解させる必要があるために多量の有機酸が必要になったと考えられる。これらの強酸性の有機酸の中でも特に、トリフルオロメタンスルホン酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸の活性が高かった。一方、硫酸などの無機酸は、プロトンの供与は行うがビフェニルを混和しないために良好な結果が得られなかったと思われる。これらの成果は、溶媒可溶性ポリアリレート的重要中間体を効率よく合成したことに繋がる。

第3章 溶媒可溶性ポリアリレートの工業的合成法の研究

第1節 緒論

第3章の第2節と第3節の溶融重合の背景を述べた。

第2節 溶融重合法による耐熱性ポリアリレートの合成

杉らが見いだした耐熱性ポリアリレートを工業的な製造法で合成することを目視して、ジカルボン酸を活性化するためにフェニルエステル化した 9,10-ジヒドロフェナンスレン-2,7-ジカルボン酸ジフェニルエステル (PhDHPA) とビスフェノール-A を溶融共重合した。しかし、重合触媒として一般的に知られている酸化アンチモンでは、本溶融重合反応には活性が低かった。ポリアリレート(2)の合成条件に適合する重合触媒を探索したところ酸化鉛 (IV) が重合度を上げることができる触媒として見出すことができた。しかし、本反応条件下では、分子量が 10,000~20,000 程度になった段階で反応液が固化し、かく拌不良となり縮合反応が停止して重量平均分子量 (Mw) 30,000~40,000 程度のポリマーしか合成することができなかった。また、反応温度 300 °C

付近で合成を行っているため反応途中で架橋反応などの副反応が起こり、クロロホルムに溶解しない不溶性ゲル状物質が発生したため収率は低かった。また、重量平均分子量(Mw)は、ポリマーを粉碎し、300 °C 程度で再重合することにより分子量を高めることができたが、40,000 程度までしか高めることができず、従来合成法の本ポリマー(2)と比べて分子量が半分程度のポリマーしか得ることが出来なかった。そこで、ポリマー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を行った。これらの第三成分を添加することにより反応中の固化を避けることができ、かく拌が効率よく掛かり縮合反応が促進された。これらで合成した共重合ポリマーは、従来法の合成法で得られたポリマーと比較して同等の分子量であり、IR 測定、¹H-NMR 測定、¹³C-NMR 測定において従来のポリマー(2)構造と酷似していた。物性においては、分子量依存性に関与するところも観察されたが、本ポリマー(2)の特性を引き継いだ共重合物質であることを確認した。DHP 骨格を有するポリアリレート⁽¹⁾の工業的合成法として炭酸ジフェニル、イソフタル酸(IPA)を添加し、反応条件を最適化することにより高分子量のポリアリレート⁽¹⁾を合成する見通しができた。

第3節 ビフェニル骨格を有する共重合ポリアリレートの合成

本章 第2節では、工業的合成法として用いられるフェニルエステル⁽¹⁾溶融重合で耐熱ポリアリレート(2)を重合することを試みたが、分子量(Mw) 30,000~40,000 程度のポリマーしか合成することができなかった。また、反応温度 300 °C 付近で合成を行っているため反応途中で架橋反応などの副反応が起こり、クロロホルムに溶解しない不溶性ゲル状物質が発生し収率は低かった。そこでポリマー合成の改善のため、テレフタル酸(TPA)とイソフタル酸(IPA)を添加して共重合の反応条件の詳細な検討を行った。その結果、得られた共重合ポリマーの分子量が上がり収率も向上した。これらで得たポリマーは、NMR 測定、IR 分析から本ポリアリレート樹脂(2)と非常に

酷似した構造をしていることが確認できた。また、これらで得られた共重合ポリマーからキャストフィルムを作製し、引張試験によりポリマーの引張強度およびヤング率を測定した結果、DHP 含有量の増加と共に引張強度、ヤング率が増加する傾向を示した。この結果は、杉らが見出したポリアリレート樹脂(2)の引張強度、ヤング率と同等の結果を示した。

第4章 総括

第1章から第3章までをまとめて述べた。

本研究に関する学術報告および特許

I. 学術報告

発表論文(学位論文に直接関係する論文リスト)

1. Rare-earth metal triflates as versatile catalysts for the chloromethylation of aromatic hydrocarbons (Tohru. Kishida, Takayoshi Yamauchi, Yoshihiro Kubota, and Yoshihiro Sugi), *Green Chem.*, **6**, 57 (2004).
2. Rare-earth metal triflates. An environment conscious catalyst for the chloromethylation of aromatic hydrocarbons (Tohru. Kishida, Takayoshi Yamauchi, Yoshihiro Kubota, and Yoshihiro Sugi), *Trans. MRS-J.*, **29**, **5**, 2203-2206 (2004).
3. Tensile properties of novel polyarylate and aromatic polyamide resin (Masaharu Nishiwaki, Minoru Miwa, Akiyoshi Takeno, Teruyuki Yokoi, Yoshihiro Kubota, Yoshihiro Sugi, Tohru. Kishida, and Takayoshi Yamauchi), *Trans. MRS-J.*, **29**, **5**, 2053-2056 (2004).
4. The chloromethylation of aromatic hydrocarbons catalyzed by rare-earth metal triflates (Tohru. Kishida, Takayoshi Yamauchi, Yoshihiro Kubota, Ken-ichi Komura, and Yoshihiro Sugi), *Appl. Catal. General*, (投稿中).

II. 参考論文リスト

1. ハロメチル芳香族誘導体の製造方法.

(山内 孝介, 岸田 徹, 杉 義弘, 窪田 好浩), 特開 2004-2333 (2004 年 1 月 8 日出願).

2. ピロメリット酸の製造法.

(山内 孝介, 岩井 圭介, 岸田 徹, 米谷 徹, 橋本 圭司, 杉 義弘, 窪田 好浩), 特願 2004-52370 (2004 年 2 月 26 日出願).

III. その他関係資料及び口頭発表リスト

1. ビフェニル誘導体のクロロメチル化反応, 岸田 徹, 富上 尚子, 山内 孝介, 窪田 好浩, 杉 義弘, 石油学会第 45 回年会, 第 51 回研究発表会 (2002 年 5 月 24 日).
2. 希土類金属トリフラートを触媒とする芳香族炭化水素の環境調和型クロロメチル化反応, 岸田 徹, 山内 孝介, 窪田 好浩, 杉 義弘, 第 92 回触媒討論会, 徳島大会 (2003 年 9 月 20 日).
3. Rare-earth metal triflates. Ecoconscious catalysts for the chloromethylation of aromatic hydrocarbons, T. Kishida, T. Yamauchi, Y. Kubota, and Y. Sugi IUMRS-ICAM 2003, Yokohama (2003 年 10 月 9 日).

謝 辞

本研究を行うにあたり、終始懇切丁寧なるご指導ならびご助言を頂き、本論文の主査をして頂きました岐阜大学工学部教授 杉 義弘先生に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、ポリマーの物性測定をして頂き、多くの貴重なご助言を頂きました岐阜大学工学部教授 三輪 實先生に厚くお礼申し上げます。

日頃の研究などにおける指導をはじめ、常日頃励まして下さいました横浜国立大学 窪田 好浩先生、岐阜大学 小村 賢一先生に深く感謝の意を表します。

岐阜大学大学院博士後期課程にて研究に従事する機会を与えて下さり、また、多くの御助言を賜りました(株)日生化学工業所 代表取締役社長 酒井康夫 博士、開発部長 山内孝介 博士に厚く御礼を申し上げます。 また、共同研究者として御協力を得ました富上尚子氏をはじめ、本研究を進めるにあたり快くご協力下さいました皆様に深くお礼申し上げます。

2005年3月