

機能材料原料としての2官能性エポキシモノマーの合成方法の開発

評価技術課 山崎茂一 機械電子研究所 横山義之 材料技術課 山崎泰之

1. 緒言

電子部品や配線の絶縁保護膜用樹脂としてエポキシ樹脂が一般に用いられているが、現行のエポキシ樹脂の製造技術では塩素化合物の使用が不可欠であり、エポキシ樹脂中に残存する有機塩素化合物が長期間の使用時に塩化水素となり、微細配線をショートさせ、絶縁性が損なわれるという問題点が指摘されている。この問題を回避するため、エポキシ樹脂の原料やエポキシ樹脂製造工程において塩素を含む化合物を全く使用しない方法の開発が求められている¹⁾。本研究では、有機塩素化合物を全く使用しないエポキシ樹脂原料の製造方法について検討した。

具体的には、ひとつの分子内に2つの二重結合を有するジオレフィン化合物を出発原料とし、高分子量化、多官能基化が可能なエポキシ樹脂原料として、エポキシ基とオレフィン部位を有する2官能性エポキシモノマーを、使用後水となるクリーンな酸化剤である過酸化水素を触媒存在下、有機溶媒を使用しないで反応させ、特定の位置の二重結合を選択的にエポキシ化させて合成する方法の開発を行った。

メチルトリオキソレニウム (MTO、 CH_3ReO_3) は過酸化水素を酸化剤とする優れたエポキシ化触媒の一つである。MTOによるエポキシ化反応では、塩素系有機溶媒であるジクロロメタンが良好な結果を与えることから反応溶媒として使用されてきた。最近私たちは、3-メチルピラゾール (3-MePz) を添加剤として使用することで、ジクロロメタンなどの有機溶媒を用いなくても、エポキシ化反応が効率よく進行することを見出し報告した²⁾。この方法を用いれば、塩素系有機溶媒を用いることなく、ジオレフィン化合物から2官能性エポキシモノマーを合成できると考え検討した。

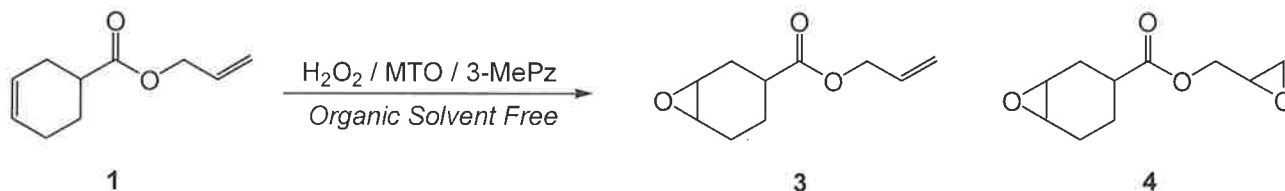
2. 実験

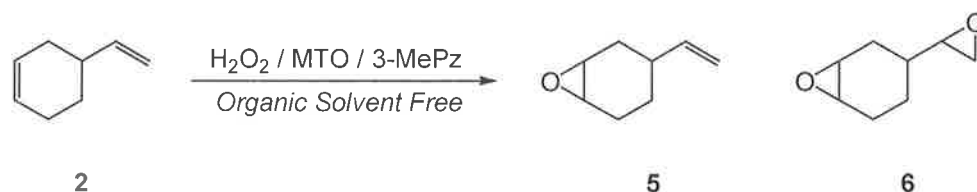
MTOは、文献記載の方法に従い合成した³⁾。エポキシ化反応は、ジオレフィンにMTOと3-メチルピラゾールを溶かした溶液の入ったフラスコを、一定温度に制御した水浴に浸し、35%過酸化水素水を加え攪拌する方法で行った。反応率およびエポキシドの収率は、ガスクロマトグラフを用いて内部標準法で求めた。

3. 結果と考察

MTO触媒エポキシ化反応は、MTOと過酸化水素の反応で生成するペルオキシ錯体が反応活性種となり、オレフィンに活性種が求電子的に反応して進行することから、オレフィンの電子状態によって反応性に差が生じるが、一般にアルキル置換基の多いオレフィンほど反応性が高い。そこで今回は、ジオレフィンとして、反応性の異なる2つのオレフィンをひとつの分子内に有する、3-シクロヘキセン-1-カルボン酸アリル **1** と、4-ビニルシクロヘキセン **2** をモデル化合物とし、反応評価を行った。

まず、**1**のエポキシ化反応について検討した。**1**の有する2つのオレフィン、ひとつが2置換の内部オレフィンであり、もうひとつがアリルエステルであるが、アリルエステルの反応性はかなり低いことから、これら2つのオレフィンの反応性の差は大きいと考えられる。有機溶媒なしの条件下、MTO触媒 (0.2 mol%) / 35%過酸化水素水 (**1** と等モル) / 3-MePz (10 mol%) を用いて15°Cでエポキシ化反応を行ったところ、4時間後にオレフィンには97%反応し、反応性の高い内部オレフィンのみがエポキシ化されたモノエポキシド **3** が主生成物として95%の収率で、少量のジエポキシド **4** (2%) とともに得られてきた。このときの基質転化率97%、モノエポキシド選択率98%、過酸化水素効率 (消費した過酸化水素に対するモノエポキシド化合物の選択率) 96%であり、非常に





良好な結果が得られた。

つぎに、より反応性の差が小さいジオレフィン化合物である、4-ビニルシクロヘキセン **2** のエポキシ化反応について検討した。**2** の有する2つのオレフィン、ひとつは **1** と同様2置換の内部オレフィンであり、もうひとつは末端オレフィンであるが、これは **1** のアリルエステルに比べ反応性が高いことから、**2** の2つのオレフィンの反応性の差は **1** に比べ小さいと予想される。**2** を **1** と同じ条件で反応させたところ、1 時間後の基質転化率 78%、モノエポキシド選択率 90%、過酸化水素効率 81% であった。さらに反応を続けると、3 時間以内に過酸化水素は全て消費され反応は止まり、モノエポキシド **5** が主生成物として 79% の収率で、10% のジエポキシド **6** とともに得られてきた。このときの基質転化率 89%、モノエポキシド選択率 89%、過酸化水素効率 80% であり、基質転化率が上昇しても、モノエポキシド選択率と過酸化水素効率には変化が見られなかった。予想どおり、**2** のモノエポキシド選択率は **1** に比べ低い結果となった。

さて、以上は 3-MePz を添加剤として用いた結果であるが、我々は先に、3-MePz の分子構造を少し変えた 3-イソプロピルピラゾール (3-iPrPz) を添加剤として用いると、シクロヘキセンなどの内部オレフィンのエポキシ化反応が 3-MePz を用いたときより速い速度で進行し⁴⁾、一方、末端オレフィンに対する反応性にはほとんど差がないことを見出している。すなわち、3-iPrPz を添加剤として用いると、3-MePz を用いた場合より、**2** における内部オレフィンと末端オレフィンのエポキシ化反応の速度差が大きいことが予想される。そこで 3-iPrPz を添加

剤として用いて **2** のエポキシ化反応を検討したところ、1 時間後の基質転化率 83%、モノエポキシド選択率 93%、過酸化水素効率 87%、3 時間後の基質転化率 89%、モノエポキシド選択率 91%、過酸化水素効率 84% という結果が得られた。予想どおり、3-iPrPz を用いることでモノエポキシド選択率の向上が認められたものの、3-MePz の場合に比べその差は 2~3% に止まった。

4. まとめ

ジオレフィン化合物を MTO 触媒を用いてエポキシ化することにより、ひとつの分子内にエポキシ基とオレフィンを有する 2 官能性エポキシモノマーを高い選択性で合成することができた。選択的モノエポキシ化の難度が高い 4-ビニルシクロヘキセンにおいても、90% 以上の選択性でモノエポキシドが得られた。この反応では塩素系有機溶媒を用いなくても良いことから、製造過程で一切の塩素化合物を用いないことが可能である。今後、多様なジオレフィン化合物への本反応の適用、およびより選択性の高い反応条件の探索について検討を進める予定である。

「参考文献」

- 1) 産業技術総合研究所、プレスリリース(2006.10.30). 特開 2007-204642.
- 2) S. Yamazaki, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 9253.
- 3) W.A. Herrmann et al. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4431.
- 4) 山崎、第 40 回酸化反応討論会講演要旨集 P-13、奈良 (2007.11.18).

キーワード：2 官能性エポキシモノマー、メチルトリオキソレニウム、過酸化水素、エポキシ化反応

Development of Production Method of Bifunctional Epoxy Monomers for Functional Materials

Shigekazu YAMAZAKI, Yoshiyuki YOKOYAMA and Yasuyuki YAMAZAKI

We have investigated the production method of bifunctional epoxy monomers by methyltrioxorhenium-catalyzed epoxidation of dienes with aqueous hydrogen peroxide. The epoxidation of allyl 3-cyclohexene-1-carboxylate afforded allyl 3,4-epoxycyclohexane-1-carboxylate in 95% yield with 98% reaction selectivity. Even 4-vinylcyclohexene afforded the mono-epoxidation product, 4-vinyl-1,2-epoxycyclohexane, over 90% selectivity. These epoxidations are achieved under organic solvent and chloride free conditions.