

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(2)

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。

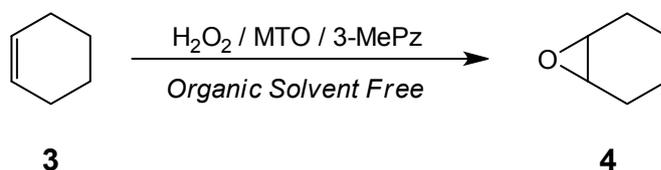
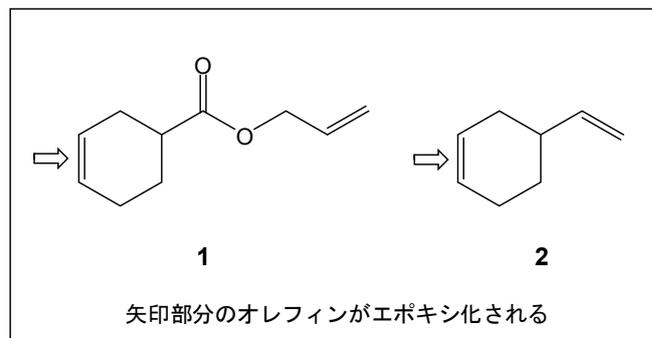
具体的には、ひとつの分子内に2つの二重結合を有するジオレフィン化合物を出発原料とし、高分子量化、多官能基化が可能なエポキシ樹脂原料として、エポキシ基とオレフィン部位を有する2官能性エポキシモノマーを、使用後水となるクリーンな酸化剤である過酸化水素をメチルトリオキソレニウム(MTO、 CH_3ReO_3)触媒存在下、有機溶媒を使用しないで反応させ、特定の位置の二重結合を選択的にエポキシ化する方法の開発を行った。

MTO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[2]。昨年度は、ジオレフィン化合物をMTO触媒を用い有機溶媒を使用しないでエポキシ化することにより、2官能性エポキシモノマーを高い選択性で合成できることを報告した[3]。今年度はこの反応のスケールアップについて検討した。MTO触媒エポキシ化反応では、反応性の高い基質を用いた場合、強い発熱反応が起こる。小スケールでの反応では大きな問題とならないこの現象も、反応スケールが大きくなると適切な温度コントロールをしないと反応系が高温となり、触媒の失活や生成物の選択性の低下を招く可能性がある。本報告ではバッチ反応(フラスコ反応)におけるスケールアップ時の反応制御について報告する。

2. 結果と考察

昨年度反応を検討したジオレフィン化合物は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**であるが、これらはいずれもシクロヘキセンを部分構造として有し、エポキシ化は主としてこの部位の二重結合で起こることから、まず、シクロヘキセン**3**を

用いてスケールアップ反応を検討した。



フラスコにシクロヘキセン 10g を量り取りこれに0.2mol%のMTOを溶かし、フラスコを20°Cに温度制御された水浴に浸して磁気攪拌子でしばらく攪拌することにより、フラスコ内の液温を20°Cとした。ここに、添加剤である3-メチルピラゾールを10mol%加えた後、直ちにシリンジポンプを使って過酸化水素(35%水溶液、シクロヘキセンに対し1.2当量)を滴下していった。反応液の温度はデータロガーにより2秒毎に記録した。

まず、過酸化水素を1mL/minの一定速度で滴下(滴下条件A)した際の反応液の温度変化のグラフを図1に示した。液温は過酸化水素を滴下し始めた直後から上昇し、1分40秒後には41°Cまで20°C以上上昇し、その後液温は徐々に下がっていった。滴下開始から1時間後のシクロヘキセンの反応率は81%、3時間後の反応率は97%であり、このときのエポキシドの選択率は98%であった。

次に、過酸化水素をまず0.5mL/minの速度で滴下し、反応液温度が30°Cを超えないように滴下を止めたり再開したりし、温度上昇が見られなくなった時点から1mL/minで滴下する(滴下条件B)、という方法で反応を行った。この条件下での反応液の温度変化のグラフを図2に示した。滴下開始から1時間後のシクロヘキセンの反応率は74%、3時間後の反応率は95%であり、このときのエポキシドの選択率は98%であった。

このように、10gスケールでのシクロヘキセンのエポ

*現 材料技術課 ***現 生活工学研究所

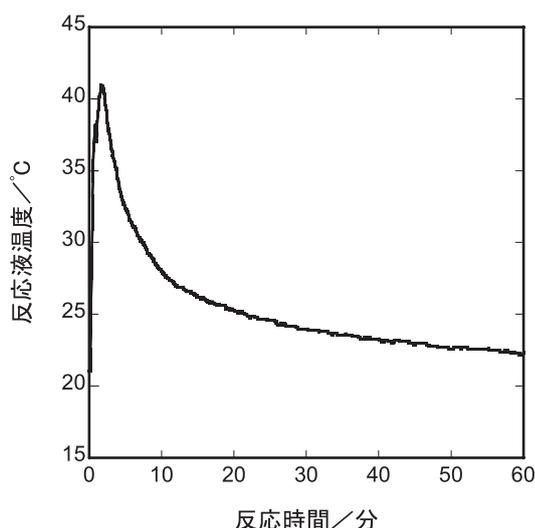


図1. シクロヘキセンのエポキシ化における反応液温度の変化（滴下条件A）

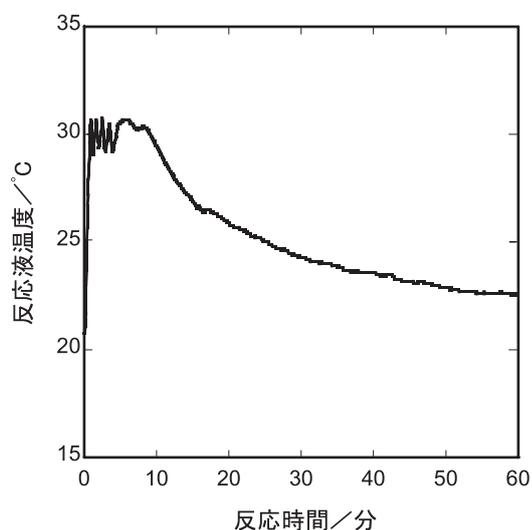


図2. シクロヘキセンのエポキシ化における反応液温度の変化（滴下条件B）

キシ化反応においては、反応フラスコを 20°C の水浴に浸すといった簡単な温度コントロールしておけば、

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

1mL/min の一定速度で過酸化水素を加えても、反応温度の上昇は 20°C 程度でおさまり、触媒の失活や生成物の選択性の低下は見られないことがわかった。ただし、反応スケールをさらに大きくした場合には温度上昇はより大きくなるものと予想され、基質の沸点以上になる可能性もあり、ある程度以上に温度が上がらないように過酸化水素の滴下を制御するのが良いと考えられる。今回の検討により、20°C 程度の反応液温度の上昇は、触媒の失活や生成エポキシドの加水分解に対しては許容範囲であることが明らかとなった。

次に、4-ビニルシクロヘキセン **2** の 10g スケール反応を検討した。過酸化水素（基質と当量）の滴下は、反応初期に 0.5mL/min で 1mL 滴下した後、1mL/min で残りを滴下した。反応液温度は 20°C から 28°C まで上昇したが、3 時間後における基質転化率は 85%、モノエポキシ化選択率 90%、過酸化水素効率 87% となり、小スケール反応時と同等の結果が得られた [3]。

3. まとめ

MTO 触媒を用いたエポキシ化反応のスケールアップについて検討した。反応のごく初期に強い発熱が起こり反応液温度が大きく上昇するが、フラスコを冷却したり過酸化水素の滴下を制御するなどの方法で反応をコントロールすることにより、10g スケールの反応でも安全に小スケール反応と同等の結果が得られることがわかり、ジオレフィン化合物でも高い選択性でモノエポキシドを合成することができた。

「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] 山崎ほか, 富山県工業技術センター研究報告, **2009**, *23*, 40.

Development of Production Method of Bifunctional Epoxy Monomers for Functional Materials (2)

Shigekazu YAMAZAKI, Yoshiyuki YOKOYAMA and Yasuyuki YAMAZAKI

We have investigated the 10g scale production method of bifunctional epoxy monomers by methyltrioxorhenium-catalyzed epoxidation of dienes with aqueous hydrogen peroxide. The 10g scale epoxidation of 4-vinylcyclohexene under organic solvent free conditions afforded the mono-epoxidation product, 4-vinyl-1,2-epoxycyclohexane, with 90% reaction selectivity that is comparable to 1g scale reaction.