

ジクロロジフェニルメタンからのエーテル合成条件の検討

Investigation on Reaction Conditions for Etherification
using Dichlorodiphenylmethane

(平成 14 年 9 月受理)

清野博史* (SEINO Hiroshi)
松岡浩史** (MATSUOKA Hiroshi)
上田充*** (UEDA Mitsuru)

ABSTRACT

Reaction conditions for etherification using dichlorodiphenylmethane were investigated. Model reactions were carried out by using 4-nitrophenol, α, α -dichlorodiphenylmethane and various sorts of bases in *o*-dichlorobenzene at various temperature.

In this investigation, quantitative reaction conditions were found.

1. 緒 言

高度情報化社会とネットワーク社会になり、ますますコンピューターの性能に関する要求は高度なものとなっている。通信速度に関しては GHz 帯の信号の伝搬が必要であり、通信速度の増加に向け、配線間の絶縁材料のさらなる低誘電率化が要求されている。

低誘電性を有する層間絶縁膜が要求されている現在、これに対応する材料としてポリイミド⁽¹⁾やポリベンズオキサゾール⁽²⁾が用いられている。しかしながら、高耐熱性を持たせるために芳香族構造を有しており、その共鳴構造や電荷移動錯体の形成により、3.0 以下の誘電率とすることは困難である。その代替材料としてポリフェニレンエーテルが挙げられる。ポリフェニレンエーテルは、高耐熱性・低誘電性を有するエンジニアリングプラスチックとして知られている。しかしながら、層間絶縁材料としての応用や、低誘電率化について検討された例は少ない。

ここで、さらなる低誘電性に寄与する構造として、高い構造が知られている⁽³⁾。この高い構造としてフェニル基に着目し、 α, α -ジクロロジフェニルメタン (DCDPM) をモノマーの候補とした。しかしながら、このモノマーは反応性基の周囲までもが非常に高くなり、立体障害のため反応性が低いことが予想される。

そこで本研究では、DCDPM からのポリエーテル合

成における定量的な反応条件を検討することを目的とし、DCDPM と低分子を用いたモデル反応を行った。

2. 実 験

2.1 試 薬

o-ジクロロベンゼンは硫酸で洗浄した後、水素化カルシウムを加えて減圧蒸留することにより精製した (53 °C / 6 mmHg)。 α, α -ジクロロジフェニルメタンは市販品を減圧蒸留することにより精製した (180 °C / 4 mmHg)。*p*-ニトロフェノールはエタノールから再結晶することにより精製した。その他の試薬は市販品を購入後そのまま使用した。

2.2 モデル反応

反応は、*o*-ジクロロベンゼン (2 ml) 中、2 mmol の 4-ニトロフェノールに所定量の α, α -ジクロロジフェニルメタンと塩基を加え、所定温度・時間で攪拌することにより行った。反応終了後、反応液を 2-プロパノール：*n*-ヘキサン混合溶媒 (2 : 1) (45 ml) に投じた。濾別・乾燥後、得られたビス (4-ニトロフェノキシ) ジフェニルメタンの収量から収率を求めた。IR (KBr) : ν (cm⁻¹) = 1220, 1115 (C-O-C)

2.3 測 定

FT-IR スペクトルは Nicolet MAGNA-IR560 spectrometer を用いて、KBr 錠剤法にて測定した。NMR スペクトルは VARIAN MURCURY-300 (300 MHz)

* : 福島工業高等専門学校 物質工学科

** : 福島工業高等専門学校 物質工学科 卒業生

*** : 東京工業大学大学院 理工学研究科

で CDCl_3 中、テトラメチルシランを基準ピークとして室温で測定した。

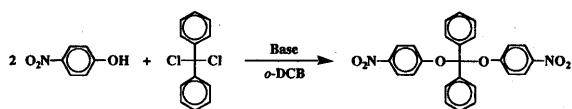
3. 結果と考察

低誘電率化を達成するための分子設計において、これまでの低誘電率ポリイミドの開発から、脂肪族構造⁽⁴⁾、カルドな構造⁽³⁾、フッ素原子⁽⁵⁾等の導入が有効であることが知見として得られている。この知見はポリエーテル合成にも応用できると考え、カルドすなわち嵩高い構造について検討することとした。一般にポリエーテルはジハライドとジオールからの求核置換反応により合成されている⁽⁶⁾。そのため、嵩高い置換基を有するジクロライドとして α, α -ジクロロジフェニルメタン (DCDPM) に着目した。ジクロロメタンの水素原子をフェニル基で置換した構造であるこの化合物は、非常に立体障害が大きいため、ジクロロメタンからのエーテル合成の条件⁽⁷⁾では反応が進行しないことが予想される。そのため、低分子モデル反応により反応条件を検討することとした。

3.1 モデル反応

これまでのポリエーテル合成の研究において、モノマーとして立体障害のある α, α -ジクロロジフェノキシメタンを用いた系⁽⁸⁾は検討されているが、DCDPMを用いた系については検討されていない。DCDPMは α, α -ジクロロジフェノキシメタンに比べ、求核攻撃を受ける炭素原子上に直接2つのフェニル基が結合しており、その大きな立体障害のために反応性は低いと考えられる。

そのため、反応が定量的に進行する条件について検討することを目的として、*o*-ジクロロベンゼン中、求核剤として *p*-ニトロフェノールを用いたモデル反応を種々行った (Scheme 1)。反応生成物の構造確認は IR スペクトル、¹H-, ¹³C-NMR、DEPT、HOM2D J、H-H-COSY、NOESY および HMQC スペクトルにより行った。



Scheme 1

3.2 塩基の効果

この反応は求核置換反応であり、 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応機構で反応が進行するものと考えられる。このことから、ハロゲンを引き抜きカルボカチオンを生成させる必要があり、塩基性の強さが反応に及ぼす影響は大きい。そこで、種々の塩基性 (pKa) の異なる塩基を用いてモデ

Table 1. Results of model reaction using various bases^a.

Base	Yield (%)
2,6-Lutidine	67
Triethylamine	90
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene	64
Potassium <i>tert</i> -butoxide	64

a: Reactions were carried out with 1 mmol of α, α -dichlorodiphenylmethane and 2 mmol of *p*-nitrophenol in *o*-dichlorobenzene in the presence of 2 mmol of base for 24 hours.

Table 2. Effects of temperature and concentration of α, α -dichlorodiphenylmethane (DCDPM) in model reactions^a.

DCDPM (mmol)	Yield (%)			
	60 °C	90 °C	120 °C	150 °C
0.80	— ^b	89	—	—
0.90	90	77	68	—
1.00	82	90	88	N.O. ^c
1.05	72	84	86	—
1.10	81	92	59	—
1.15	81	79	51	—
1.20	86	73	—	—
1.25	79	—	—	—
1.50	81	—	—	—

a: Reactions were carried out with 2 mmol of *p*-nitrophenol in the presence of 2 mmol of triethylamine in *o*-dichlorobenzene for 24 hours.

b: No experiment.

c: Not obtained.

ル反応を行った (Table 1)。

この結果、目的のビス (4-ニトロフェノキシ) ジフェニルメタンが生成していることが確認され、また、反応における塩基の pKa 依存性は見られなかった。pKa の大きいジアザビシクロ [5.4.0] -7-ウンデセンおよび *t*-ブトキシカリウムを用いた系やこの中では最も pKa の小さい 2,6-ルチジンを用いた系では定量的に反応は進行せず、中程度の pKa を有するトリエチルアミン (TEA) を用いた系で定量的に反応が進行した。このことから、TEA をこの系で用いる塩基として選択した。

3.3 反応温度と仕込み比

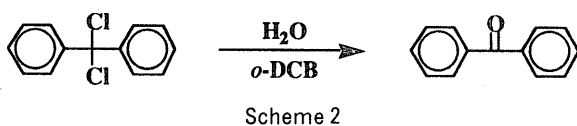
次に、反応温度と二つの化合物の仕込み比の及ぼす反応への影響について検討した。反応は DCDPM の仕込み比を変え、種々の温度で攪拌することにより行った (Table 2)。

この結果、仕込み比が DCDPM の仕込量が 1.00 mmol および 1.05 mmol である時の化学量論量付近の系では、120 °C 以下の温度で反応温度に関係なく定量的に反応が進行することが示された。また、150 °C の系では生成物を得ることはできなかった。このことから、反応温度は 120 °C 以下、仕込み比は化学量論量が最適で

Table 3. Relationship between temperature and reaction time in model reactions^a.

Time (h)	Yield (%)
1	78
2	82
3	83
6	86
12	83
18	87
24	90

a : Reactions were carried out with 1 mmol of α, α -dichlorodiphenylmethane and 2 mmol of *p*-nitrophenol in the presence of 2 mmol of triethylamine in *o*-dichlorobenzene at 90 °C.



あることが示された。

3.4 反応時間

最適な反応時間を調べることを目的として、90 °Cでの反応における収量の時間依存性を検討した (Table 3)。

この結果、ほぼ1時間以内に反応の大部分は進行し、さらに反応時間が長くなるにつれて収量は増加し、24時間で反応は終了した。24時間を超えても収量に変化は見られなかった。

また、反応系中での水分の影響を検討するためにDCDPMの*o*-ジクロロベンゼン溶液に水を添加したモデル反応を行った (Scheme 2)。

この結果、定量的にベンゾフェノンが生成することが確認された。これは、反応系中で加水分解が進行し、反応試剤と基質のモルバランスを崩していることが示唆された。そこで反応系にモレキュラーシーブを加えることにより水を除去する系でモデル反応を行ったが、明確な収率の変化は見られず、重合においてはDCDPMの分解を考慮に入れた仕込量の決定が必要であることが示された。

3.5 塩基添加量

反応に用いる塩基としてTEAが有用であることが示されたことから、さらにその添加量の及ぼす影響について検討した (Table 4)。

p-ニトロフェノールに対し、1等量から1.5等量のTEAを加えた系で検討した結果、特に大きな差は見られず、化学量論量加えることで定量的に反応が進行することが示された。

4. 結 論

立体障害が大きく、エーテル化の報告例のない α ,

Table 4. Effect of concentration of base in model reactions^a.

Triethyl amine (mmol)	Yield (%)
2.0	90
2.2	88
2.4	88
3.0	95

a : Reactions were carried out with 1 mmol of α, α -dichlorodiphenylmethane and 2 mmol of *p*-nitrophenol in the presence of triethylamine in *o*-dichlorobenzene.

α -ジクロロジフェニルメタン (DCDPM) からのエーテル合成条件を検討した。DCDPMと*p*-ニトロフェノールを用いたモデル反応を行った結果、*o*-ジクロロベンゼン中、120 °C以下、塩基として化学量論量のトリエチルアミンを用いた系で、定量的に反応が進行することが示された。これらの知見をもとに、DCDPMを用いた重合により、低誘電性を有するポリエーテルが合成されることが期待できる結果が得られた。

謝 辞

本研究を進める上で直接実験をご指導・御援助下さいました物質工学科 井上和人教授に感謝申し上げます。また、多大なるご協力を賜りました物質工学科 芳賀俊彦技官・舟山義一技官に感謝いたします。

参考文献

- (1) R. Rubner et al., *Siemens Forsch. U entwickl.*, **5**, 92 (1976)
- (2) D. N. Khanna and W. H. Muller, *Regional Techn. Conf. On Photo Polymers, Principle-process and materials*, Ellenville, **30**, 429 (1988)
- (3) Y-T. Chern and H-C. Shiu, *Macromolecules*, **30**, 4646 (1997)
- (4) Y. Watanabe, Y. Sakai, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, Y. Oishi and K. Mori, *Macromolecules*, **35**, 2277 (2002)
- (5) H. Seino, O. Haba, A. Mochizuki, M. Yoshioka and M. Ueda, *High Perform. Polym.*, **9**, 333 (1997)
- (6) M. Ueda, H. Toyoda, T. Nakayama and T. Abe, *J. Polym. Sci., part A*, **34**, 109 (1996)
- (7) A. S. Hay, F. J. Williams, H. M. Rellers and B. M. Boulette, *J. Makromol. Sci.-Chem.*, **A15**, 943 (1981)
- (8) T. Takekoshi, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 103 (1969)