

イオン性液体を溶媒とする重縮合

(群馬大工) 米山 賢、○石坂 知子

[要旨]

4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとイソフタル酸クロライドとの反応が、イオン性液体である 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート ([bmim][PF₆]) 中で速やかに進行し、室温 1.5 時間の反応により、粘度 0.86 dL/g のポリアミドが定量的に得られた。ただし、重合時間が長くなるとポリマーの分解が起ってしまうことが分かった。

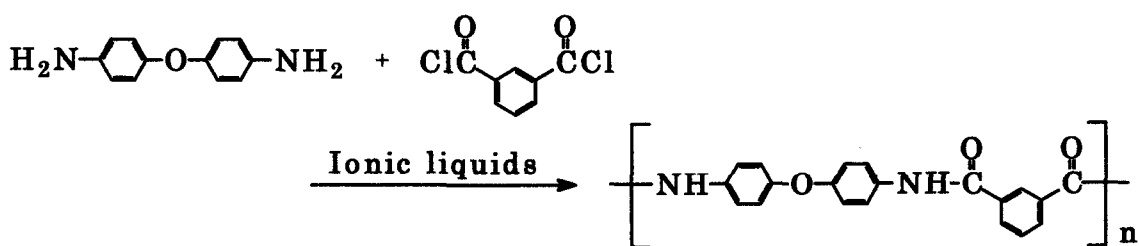
[緒言]

イオン性液体は有機カチオンと無機アニオンからなる塩であり、その組み合わせにより室温付近で液体状態をとる。これらは一般的に以下の特徴を有している。

- (1) 広い温度領域で液体状態をとる
- (2) 蒸気圧がほとんどゼロで、揮発性を示さない
- (3) 引火性、可燃性がない
- (4) 化学的に安定
- (5) 高い熱的安定性を持つ
- (6) 極性が非常に高く、多くの無機・有機化合物を溶かすことができる

また、有機カチオン部分は様々な化学修飾を加えることが可能であり、それに伴い、その性質も様々変化させることが可能である。そのため、目的に合わせて溶媒を作ることができる。以上の特徴のために、有機反応を始めとする触媒反応、生化学的反応、液-液抽出分離など多岐の分野へ溶媒として適応され、さらに、環境に優しくクリーンな溶媒として期待される。

本研究では、これらの多くの特徴を有するイオン性液体を溶媒として重縮合に用いることができるか、代表的重縮合系高分子であるポリアミドの合成を通して検討する。

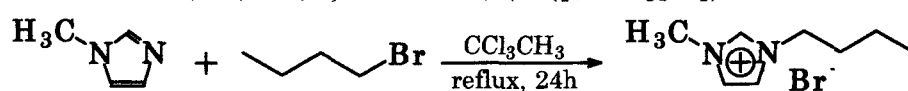


[実験]

1) イオン性液体の合成

本研究で用いる 4 種類のイオン性液体の合成方法を以下に示す。

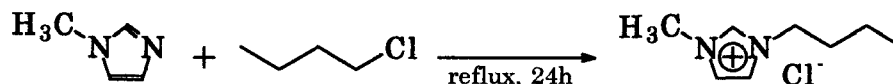
① 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロマイド ([bmim][Br])¹⁾



窒素雰囲気下、三口フラスコに 1-メチルイミダゾール (2.256mL, 28.3mmol) と 1,1,1-トリクロロエタン (12.57mL) を秤量し、プロモブタン (3.06mL, 28.5mmol)

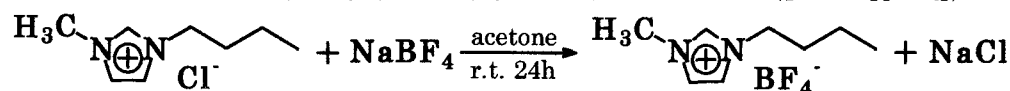
をゆっくりと滴下し、その後室温で1時間、続いて24時間加熱還流した。反応溶液をトリクロロエタンで洗浄し、揮発性物質を減圧下で除去して、目的生成物を得た (3.9466g, 64%)。 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 10.22(s, 1H), 7.77(s, 1H), 7.66(s, 1H), 4.37(t, $J=7.5\text{Hz}$, 2H), 4.15(s, 3H), 1.93(m, 2H), 1.40(m, 2H), 0.96(t, $J=7.5\text{Hz}$, 3H)ppm.

② 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド ([bmim][Cl])²⁾



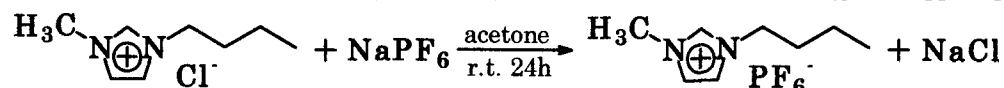
100ml ナス型フラスコに 1-メチルイミダゾール (16.4377g, 200mmol) とクロロブタン (41.8mL, 400mmol) を秤量し、窒素雰囲気下で24時間加熱還流した。反応終了後、過剰に加えたクロロブタンを減圧蒸留により除去し、目的生成物を得た (34.6638g, 99%)。 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 10.24(s, 1H), 7.76(s, 1H), 7.61(s, 1H), 4.35(t, $J=7.5\text{Hz}$, 2H), 4.12(s, 3H), 1.90(m, $J=7.5\text{Hz}$, 2H), 1.37(m, $J=7.0\text{Hz}$, 2H), 0.95(t, $J=7.5\text{Hz}$, 3H)ppm.

③ 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート ([bmim][BF₄])³⁾



窒素雰囲気下、100ml ナス型フラスコに [bmim][Cl] (9.3375g, 53.1mmol)、アセトン (50mL)、テトラフルオロホウ酸ナトリウム (5.8301g, 53.1mmol) を秤量し、室温で24時間攪拌した。反応終了後、反応溶液をセライトでろ過し、減圧下で揮発性物質を取り除き、生成物を得た (11.8065g, 98%)。IR(KBr): 3164, 3124[(C-H) aromatic]; 2968, 2941, 2880[(C-H) aliphatic]; 1060[(BF)]; 1576, 1468 cm^{-1} [(C=C)].

④ 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート ([bmim][PF₆])³⁾



[bmim][BF₄]と同様に、[bmim][Cl] (3.042g, 17.4mmol)とアセトン(16.35mL)、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム(2.9172g, 17.4mmol)を用いて合成した(4.7325g, 96%)。IR(KBr): 3172, 3128[(C-H) aromatic]; 2970, 2940, 2882[(C-H) aliphatic]; 839[(PF)]; 1576, 1468 cm^{-1} [(C=C)].

2) 重合

窒素雰囲気下、30ml ナス型フラスコ中、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(4,4'-ODA) (0.2002g, 1mmol)を [bmim][PF₆] (2.5mL)に加熱溶解させ、冷却後、イソフタル酸クロライド(0.2031g, 1mmol)を加え、1.5時間攪拌した。反応溶液をDMAcで希釈し、メタノールに投入することで、生成ポリマーを析出させた。得られたポリマーをメタノールで加熱還流し、減圧乾燥した。収量 0.3378g (102%) 粘度 0.86dL/g (H₂SO₄, 30°C) IR(KBr): 3264[(N-H)], 1650 cm^{-1} [(C=O)].

【結果と考察】

今回合成して重合に用いたイオン性液体の他の有機溶媒との混和性を表1に示す。イオン性液体は極性が高く、他の極性溶媒とはよく混和した。また、イオン性液体のアニオン部分の違いによりその混和性は大きく異なっていなかった。この結果より、重合溶液の希釈溶媒としてDMAcを、ポリマーを析出させるための溶媒としてメタノールを用いることにした。

Table1 Miscibility of ionic liquids with various solvents

Solvents	[bmim ⁺][X ⁻]				Solvents	[bmim ⁺][X ⁻]			
	[Br]	[Cl]	[BF ₄]	[PF ₆]		[Br]	[Cl]	[BF ₄]	[PF ₆]
Hexane	-	-	-	-	Isopropyl alcohol	+	+	+	-
Benzene	-	-	-	-	Acetone	+	-	+	+
Toluene	-	-	-	-	Acetonitrile	-	-	-	-
CHCl ₃	+	+	+	-	Ethyl acetate	-	-	-	+
CH ₂ Cl ₂	+	+	+	+	DMAc	+	+	+	+
Diethyl ether	-	-	-	-	DMF	+	+	+	+
THF	-	-	-	+	DMI	+	+	+	+
Dioxane	-	-	-	-	DMSO	+	+	+	+
Anisole	-	-	-	-	NMP	+	+	+	+
Ethanol	+	+	+	+	Pyridine	+	+	+	+
Methanol	+	+	+	+	Water	+	+	+	-

+ : miscibile, - : immiscibil

これらのイオン性液体を重合溶媒とし、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとイソフタル酸クロライドを用いて重合した結果を表2に示す。

Table2 Synthesis of polyamide in various ionic liquids ^{a)}

Ionic liquids	Volume (mL)	Yield (%)	Inherent viscosity (dL/g) ^{b)}
[bmim][Br]	2.5	46	0.11
	4	34	0.07
[bmim][Cl]	2.5	20	0.10
	4	10	—
[bmim][BF ₄]	2.5	89	0.14
	4	64	0.14
[bmim][PF ₆]	2.5	81	0.19

a) Reaction condition: 4,4'-ODA (1mmol), isophthaloyl chloride (1mmol), at r.t. under N₂ for 24h.

b) Measured at a concentration of 0.5 g/dL in H₂SO₄ at 30°C.

[bmim][Br]や[bmim][Cl]を用いたとき、反応は均一系で進行した。それに対して、[bmim][BF₄]や[bmim][PF₆]では、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルが加熱時のみに溶解し、さらに、重合中にポリマーの析出が観測された。しかし、得られたポリアミドの収率や粘度は、アニオンとしてハロゲン化物イオンを持つものよりも高かった。特に[bmim][PF₆]を用いたときに、粘度 0.19 dL/g と最も高い値が得られた。

溶媒量を 4mL と 2.5mL と変化させても、高い重合濃度ほど収率は高くなるが、粘度はあまり変化しなかった。

反応過程で副生してくる塩化水素は、ナス型フラスコに入れた pH 試験紙が酸性を示すことから、重合中に気体となって放出してくる。そこで、この放出された塩化水素を捕捉し、重合反応を定量的に進行させるために、酸捕捉剤としてのピリジンの効果について検討した。その結果を表 3 に示す。いずれのイオン性液体を用いた場合でも、ピリジンの大きな効果は観察されなかった。

Table 3 Effect of pyridine on polymerization ^{a)}

Ionic liquids	Without pyridine		With pyridine	
	Yield (%)	η_{inh} (dL/g) ^{b)}	Yield (%)	η_{inh} (dL/g) ^{b)}
[bmim][Cl]	20	0.10	29	0.10
[bmim][BF ₄]	89	0.14	85	0.20
[bmim][PF ₆]	81	0.19	93	0.21

a) Reaction condition: 4,4'-ODA (1mmol), isophthaloyl chloride (1mmol), pyridine (2.2mmol), ionic liquids (2.5mL) at r.t. under N₂ for 24h.

b) Measured at a concentration of 0.5 g/dL in H₂SO₄ at 30°C.

溶媒として [bmim][PF₆] を用いて重合時間について検討した。重合時間を 0.5 時間から 16 時間とした結果を図 1 に示す。いずれも反応は速やかに進行し、定量的にポリアミドが得られたが、1.5 時間で固有粘度 0.86 dL/g のポリマーが得られた。しかし、反応時間が長くなるに従って、ポリマーの粘度は徐々に低下していった。これは、気体として放出された塩化水素が、あまり長時間になると反応溶液中に再び溶解し、生成高分子の分解反応を引き起こしているものと考えられる。

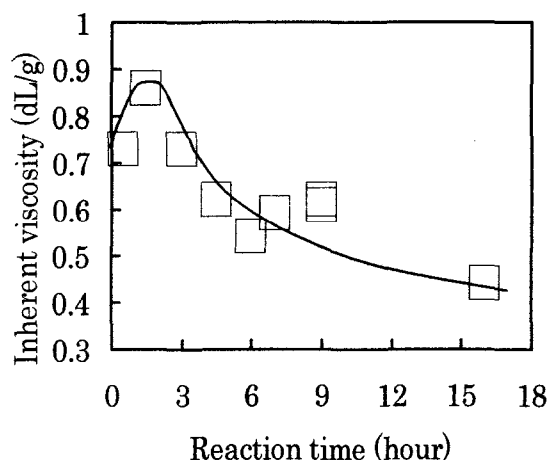


Figure 1 Effect of reaction time on polymerization

[結論]

4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとイソフタル酸クロライドとの反応は、今回用いた 4 種類のイオン性液体の中でも速やかに進行し、特に、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート ([bmim][PF₆]) で最も高い粘度 (1.5 時間で粘度 0.86 dL/g) のポリアミドが得られた。しかし、現在までの重合条件では、副生する塩化水素による高分子の分解が問題点として残った。

[参考文献]

- 1) Pierre Bonhote, Ana-Paula Dias, Nichoals Papageorgiou, Kuppaswamy Kalyanasundaram, and Michael Gratzel, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
- 2) John S. Wilkes, Joseph A. Levisky, Robert A. Wilson, and Charles L. Hussey, *Inorg. Chem.*, **21**, 1263 (1982).
- 3) Paulo A. Z. Suarez, Jeane E. L. Dullius, Sandra Einloft, Roberto F. De Souza, and Jairton Dupont, *Polyhedron*, **15**, 1217 (1996).