

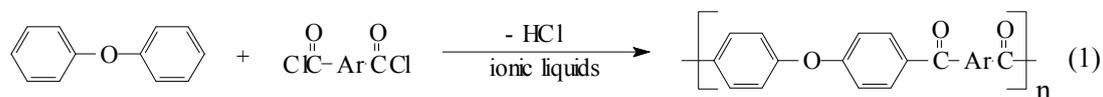
イオン液体中での Friedel-Crafts 反応によるポリケトンの合成

群馬大院工 米山賢、吉田磨代

無水 AlCl_3 とイオン液体 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド ($[\text{bmim}][\text{Cl}]$) で構成された反応溶液を用いて Friedel-Crafts 反応によるポリケトンの合成について検討した。その結果、 $[\text{bmim}]$ に対して AlCl_3 を 2 当量加えた均一溶液中、ジフェニルエーテルと芳香族ジカルボン酸クロリドを 60°C で反応させる事により目的のポリケトンが定量的に得られた。

1. 緒言

イオン液体はイミダゾリウムなどの有機カチオンとハロゲンなどの無機アニオンからなる塩で、室温付近で液体状態をとる。その特徴として、蒸気圧が低くほとんど蒸発しない、熱的安定性が高い、極性が高いなどが挙げられる。このような性質はこれまでの有機溶媒とは大きく異なっており、イオン液体は有機合成での新たな反応媒体として注目されている。初期のイオン液体は、塩化アルミニウム (AlCl_3) をイミダゾリウム塩化物へ添加したものであったために、大気中で不安定で腐食性が高く、それ以上の検討はなされなかった。ところで、 AlCl_3 を用いる代表的な反応として Friedel-Crafts 反応がよく知られ、高分子合成においても有機溶媒中でのポリケトンの合成に利用されている。本研究では、イオン液体中でのジフェニルエーテルと芳香族ジカルボン酸クロリドの Friedel-Crafts 反応によるポリエーテルケトン合成について検討した (scheme 1)。

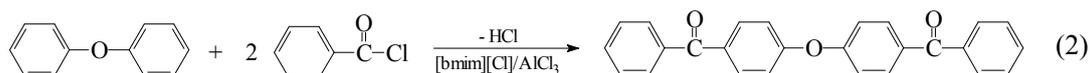


2. 実験

$[\text{bmim}][\text{Cl}]$ に所定量の無水塩化アルミニウムを加えて室温で溶解することで得られる反応媒体にモノマーを加え、窒素雰囲気下、所定温度、所定時間で攪拌した。反応後、反応溶液を希塩酸に投入し、析出物をろ過、蒸溜水による洗浄、メタノール中での加熱還流、減圧乾燥することで目的のポリマーを得た。

3. 結果と考察

$[\text{bmim}][\text{Cl}]$ に AlCl_3 を加えることで $[\text{bmim}][\text{AlCl}_4]$ が形成され、この溶液中で Friedel-Crafts 反応が進行する事が知られている¹⁻³⁾。重合に先立ち、モデル反応として $[\text{bmim}][\text{Cl}]$ と AlCl_3 の混合比 1:2 (以降 $[\text{bmim}][\text{Cl}] : \text{AlCl}_3 = 1 : 2$ と表記する) の溶媒中での塩化ベンゾイルとジフェニルエーテルの反応について検討した (scheme 2)。



得られた生成物の構造を $^1\text{H-NMR}$ により確認したところ (Figure 1)、ビス (p-ベンゾイルフェニル) エーテルのみが得られていた。このことより、イオン液体中ではジフェニルエーテルへのアシル化は p-位のみで進行し、イオン液体中での Friedel-Crafts 反

応は位置選択性が高い反応である事が分かった。

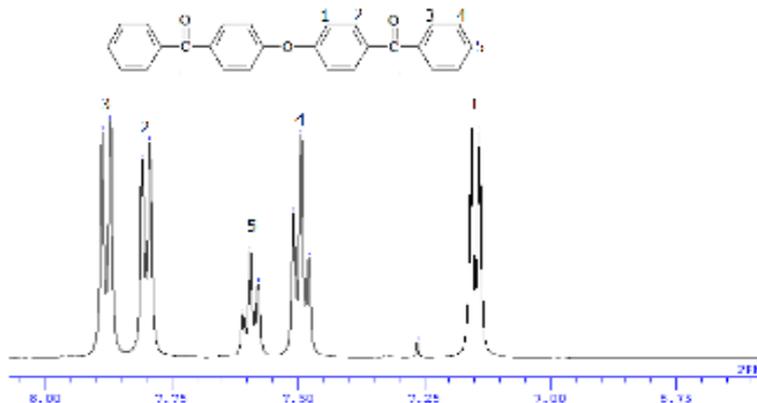


Figure 1. ^1H NMR spectrum of product obtained from diphenyl ether and benzoyl chloride in the mixture of $[\text{bmim}][\text{Cl}][\text{Cl}]$ and AlCl_3 .

そこで、この反応をイソフタル酸クロリドとジフェニルエーテルに適用してポリケトンの合成について検討した。

まず、 $[\text{bmim}][\text{Cl}]$ と無水 AlCl_3 の混合比による重合反応への影響について検討した。混合比を 3:2 から 1:3 へ AlCl_3 割合を増やしていった結果を Table 1 に示す。 $[\text{bmim}][\text{Cl}]$ と無水塩化アルミニウムの混合比が 3:2 の反応媒体中では、反応温度を高温としても、全くポリマーが得られず、イソフタル酸が回収されるのみであった。

Table 1. Polymerization of isophthaloyl chloride and diphenyl ether in the mixture of $[\text{bmim}][\text{Cl}]$ and AlCl_3 ^{a)}

$[\text{bmim}]:\text{AlCl}_3$	temp.($^{\circ}\text{C}$)	yield(%)	η inh(dL/g) ^{b)}
3 : 2 ^{c)}	r.t.	0	—
	50	0	—
	80	0	—
1 : 2	60	93	0.62
1 : 3	60	92	0.28

a) Conditions : monomers (1mmol) in the mixture (2mL) of $[\text{bmim}][\text{Cl}]$ and AlCl_3 for 24h under nitrogen.

b) Measured at a concentration of 0.5g/dL in H_2SO_4 at 30°C .

c) monomers (2mmol).

それに対して、 AlCl_3 の割合を増やした溶液 ($[\text{bmim}][\text{Cl}]:\text{AlCl}_3=1:2, 1:3$) では、Friedel-Craft 反応が進行しポリマーが得られた。その構造は IR により確認したところ (Figure 2(a))、 1658cm^{-1} にケトン特有の吸収が観察された。さらに、従来の合成方法である 1,2-ジクロロエタン中 AlCl_3 を用いて合成したポリケトン(収率 : 88%、固有粘度 0.58dL/g)⁴⁾と比較しても(Figure 2(b))、全く同じスペクトルを示した事から、今回の重合では目的のポリケトンが得られていた。

また、 $[\text{bmim}][\text{Cl}]:\text{AlCl}_3$ の混合比が 1:2 では固有粘度 0.62dL/g のポリマーが得られたのに対して、混合比 1:3 では粘度が 0.28dL/g に留まっており、 $[\text{bmim}][\text{Cl}]$ と AlCl_3 の混

合比が重合に大きく影響していることがわかった。

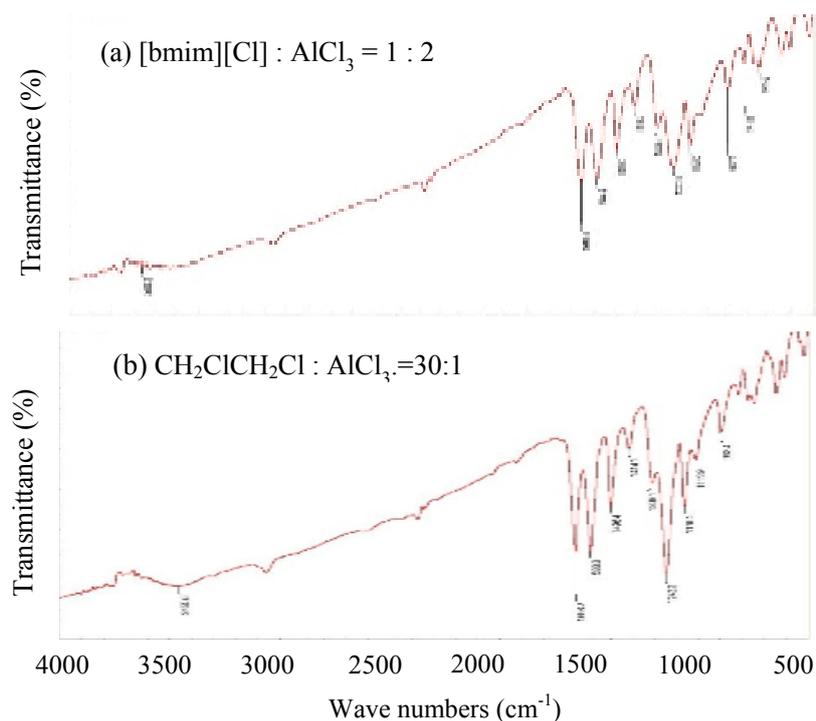


Figure 2. FT-IR spectra of polymers prepared from diphenyl ether and isophthaloyl chloride with AlCl₃. (a) in [bmim][Cl], (b) in CH₂ClCH₂Cl

次に、[bmim][Cl]:AlCl₃=1:2 の反応媒体を用いて重合温度について検討した (Figure 3)。得られたポリケトン の収率は、室温から 80℃では 90%程度であったが、100℃では急激に減少した。しかし、その粘度は 60℃が最も高い値を示した。この結果から重合温度としては 60℃が最適であった。

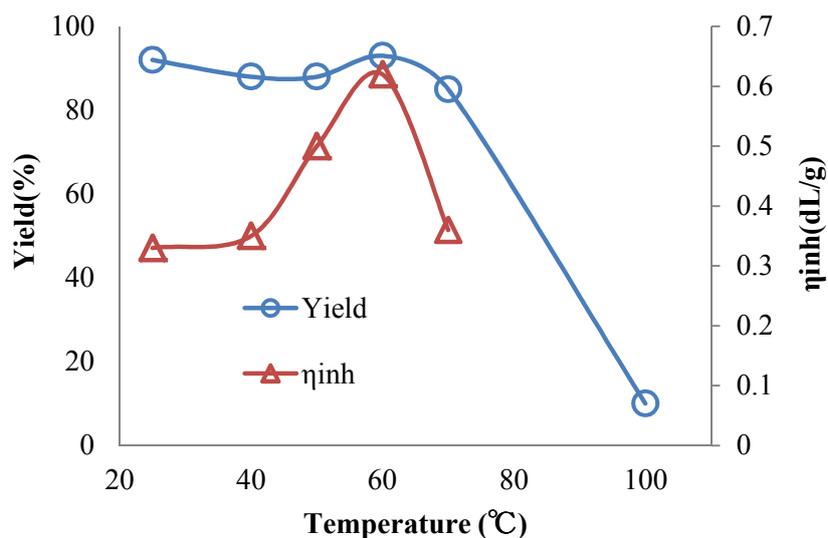


Figure 3. Effect of temperature on polymerization of diphenyl ether and isophthaloyl chloride in the mixture of [bmim][Cl] and AlCl₃ (1:2) for 24h under nitrogen.

[bmim][Cl]:AlCl₃=1:2、温度 60°Cでの条件においてモノマー濃度の影響について検討した。その際に重合溶液の量を 2mL に固定し両モノマーの量を変化させる事により行った。その結果、両モノマーを 1mmol 用いた時に、最も高い粘度のポリケトンが得られた(Table 2)。しかし、モノマーを 2mmol 用いた場合には、全くポリマーが得られなかった。

Table 2. Effect of concentration of the solution on polymerization^{a)}

monomers(mmol)	yield(%)	η inh(dL/g) ^{b)}
0.5	81	0.39
1.0	93	0.62
2.0	0	—

a) Polymerization conditions: monomers, diphenyl ether and isophthaloyl chloride in mixture (2mL) of [bmim][Cl] and AlCl₃ (1:2) at 60°C for 24h under nitrogen.

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

以上得られた最適な重合条件 ([bmim][Cl]:AlCl₃ = 1:2, 濃度 : 0.5 mol/L, 60°C) により、テレフタル酸クロリドや 2,6-ナフタレンジカルボン酸ジクロリドをジフェニルエーテルと反応させた。その結果、相当するポリケトンがそれぞれ収率 89%、78%で得られ、その固有粘度は、0.30dL/g、0.13dL/g であった。

4. 結論

1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド([bmim][Cl])と無水塩化アルミニウム (AlCl₃) で構成された反応媒体中で Friedel-Crafts 反応が位置選択的に進行する事を明らかとし。さらに、この反応をジフェニルエーテルと芳香族ジカルボン酸クロリドとの反応に適用してポリケトンの合成について検討した。その結果、[bmim][Cl]と AlCl₃ の混合比は重合反応に大きく影響し、その混合比が 1:2 で最も高い固有粘度のポリケトンが定量的に得られた。また、その反応媒体中で、重合温度として 60°Cが、重合溶液濃度が 0.5 mol/L が最適であることが分かった。得られた最適重合条件により様々な芳香族ジカルボン酸とジフェニルエーテルとからのポリケトンの合成を行ったところ、固有粘度が 0.13~0.62dL/g のポリケトンが定量的に得られた。

以上より、AlCl₃ を含んだイオン液体が芳香族ジカルボン酸クロリドとジフェニルエーテルよりポリケトンを合成する反応媒体として用いる事が可能である事を明らかとなった。

5. 参考文献

- 1) J.A. Boon, S.W. Lander Jr., J.A. Levisky, J.L. Pflug, L.M. Skrznecki-Cooke, J.S. Wilkes, *Proceedings of the Joint Internatinal Symposium on Molten Salts*, 6th edn, 979 (1987)
- 2) J.K.D. Surette, L. Green, and R.D. Singer, *Chem. Commun.*, **1996**, 2753-2754.
- 3) A. Stark, B.L. MacLean, and R.D. Singer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 63-66.
- 4) 今井淑夫他、新高分子実験学3 高分子の合成・反応 (2) 縮合系高分子の合成、148 (1996).