

非等モル重縮合による高耐熱性芳香族ポリケトンの合成

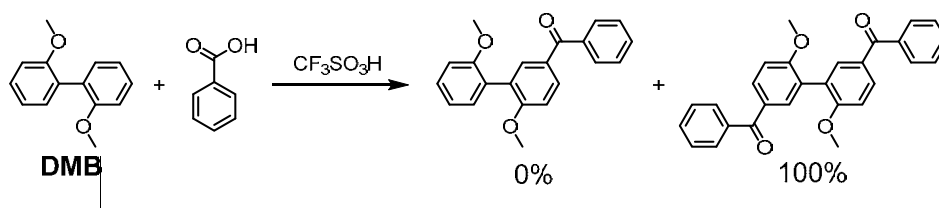
(秋田大院理工) 松本 和也

【要旨】 超強酸もしくは塩化アルミニウムを用いた Friedel-Crafts アシル化において、2,2'-ジメトキシビフェニル (DMB) を求核モノマーとした場合に、DMB が過剰の条件においても高分子量の芳香族ポリケトンが生成する非等モル重縮合が進行することを発見した。DMB への超強酸もしくは塩化アルミニウムの付加による反応性低下と、中間体であるモノアシル化体においてこれらが脱離することによる反応性向上という反応性変化を鍵として非等モル重縮合が進行することを明らかにした。

【緒言】 一般に、 $A_2 + B_2$ 型重縮合では、高分子量体を得るために2つのモノマーを厳密に等モル量用いる必要がある。そして、モノマーのモルバランスが少し崩れただけで、重合度が大きく低下してしまう。しかし、重合中に末端官能基の反応性がモノマーの反応性よりも大きく向上する場合、モノマーが非等モルの条件下でも高分子量体が生成可能となる。例えば、鈴木・宮浦カップリング反応やスティルカップリング反応において、触媒が分子内を移動する重合系では非等モル条件下で重合が進行する[1,2]。また、求核置換反応や Friedel-Crafts ヒドロキシアルキル化反応において、中間体がモノマーよりも反応性が高くなる系においても非等モル条件下で重合が進行することが報告されている[3,4]。求電子置換反応として一般的な Friedel-Crafts アシル化反応は、カルボニル基の導入による電子密度低下を伴うため、中間体の反応性向上が期待できず、非等モル重縮合を達成することはできないと考えられていた。しかし我々は、超強酸もしくは塩化アルミニウムを用いた Friedel-Crafts アシル化において、2,2'-ジメトキシビフェニル (DMB) を求核モノマーとした場合に、DMB が過剰の条件においても高分子量体が生成することを見出した[5]。本論では、非等モル条件下における重合結果、反応機構および得られたポリマーの物性について報告する。

【結果と考察】

超強酸を用いたモデル反応



Scheme 1. Model reaction between DMB and benzoic acid in superacid.

超強酸であるトリフルオロメタンスルホン酸中でDMBと安息香酸を等モルで反応させた (Scheme 1)。その結果、一置換体の生成は見られず、二置換体のみが選択的に得られた。これは、2つ目のアシル化が1つ目のアシル化よりも著しく速く進行することを示している。つまり、Friedel-Crafts アシル化反応でありながら、非等モル条件下における重合が可能となる反応性変化が生じていることになる。

超強酸を用いた非等モル重縮合

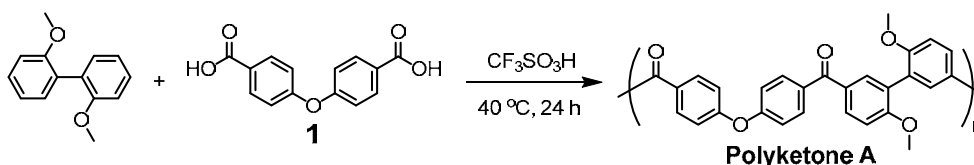
DMBと4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル (1) の超強酸中を用いた Friedel-Crafts アシル化により、芳香族ポリケトン合成した (Scheme 2)。モノマーのモル比を変化させて行った重合結果を Table 1 に示す。2つのモノマーを等モル条件下で反応させたところ、高分子量のポリマーが得られた。

また、DMBを1に対して過剰に用いた場合も、非等モルの条件にも関わらず高分子量のポリマーが得られた。DMBが1に対して1.5倍となる極端な条件であっても、重量平均分子量26,100の高分子が得られている。この結果は、DMBが過剰であるにも関わらず、モノアシル化で反応が止まることなく、選択的にジアシル化が進行することを示唆している。一方、1が過剰に存在する場合には高分子量体は得られず、一般的な重縮合と同じであった。

Table 1. Results of polycondensations using superacid.

[DMB] ₀ /[1] ₀	Yield (%)	M _w [*]	M _w /M _n [*]
0.67	100	1,200	8.6
1.0	91	54,400	1.9
1.1	91	73,300	1.8
1.2	98	49,900	2.0
1.5	91	26,100	1.9

^{*}Determined by GPC eluted with chloroform using polystyrene standards.



Scheme 2. Polycondensation between DMB and 1 in superacid.

塩化アルミニウムを用いたモデル反応

超強酸を用いた Friedel-Crafts アシル化によって非等モル重縮合が可能となることを示したが、最も一般的である塩化アルミニウムを用いた Friedel-Crafts アシル化における検討を行った (Scheme 3)。使用する塩化アルミニウム量を変化させ、DMBと塩化ベンゾイルを等モルで反応させた際の生成物の割合を Fig. 1 に示す。塩化アルミニウムが塩化ベンゾイルと等モルに近いときには、一置換体が優先的に生成した。しかし、塩化アルミニウム量が

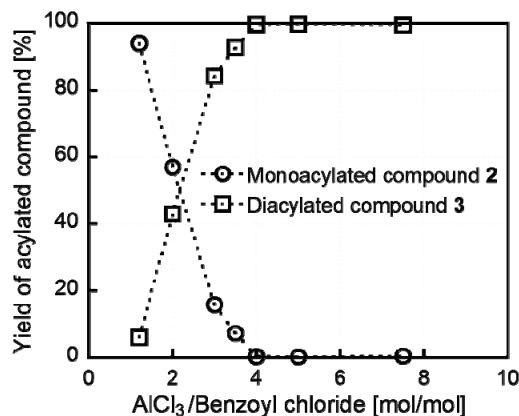
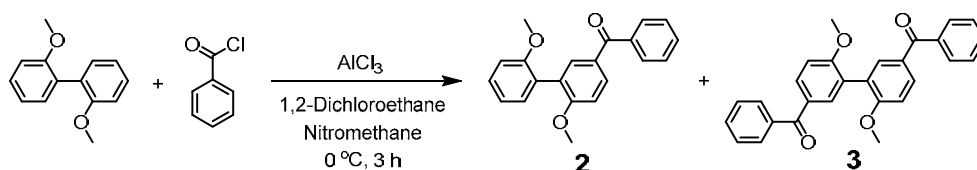


Fig. 1. Effect of the AlCl₃ loading on the yields of acylated compounds.

増えるにつれ、二置換体の生成量が増大し、塩化アルミニウムを十分過剰量用いた場合には選択的に二置換体のみが生成することが判明した。つまり、十分過剰量の塩化アルミニウムを用いることで、非等モル重縮合が可能となることが示唆された。



Scheme 3. Model reaction between DMB and benzoyl chloride using AlCl_3 .

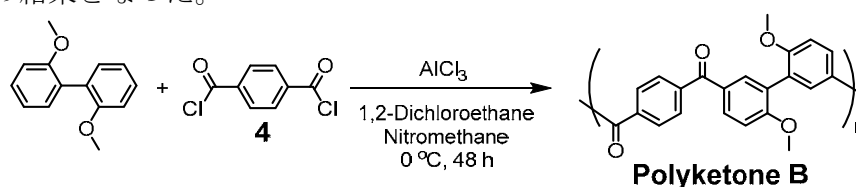
塩化アルミニウムを用いた非等モル重縮合

DMB とテレフタル酸ジクロリド (**4**) に対し 5 倍モル量の塩化アルミニウムを用いた Friedel-Crafts アシル化により、芳香族ポリケトン合成した (Scheme 4)。2 つのモノマーを等モル条件下で反応させたところ、高分子量のポリマーが得られた。また、DMB を **4** に対して過剰に用いた場合も、超強酸を用いた場合と同じく、非等モルの条件にも関わらず高分子量のポリマーが得られた。DMB が **4** に対して 2 倍となる極端な条件であっても、重量平均分子量 44,900 の高分子が得られている。一方、**4** が過剰に存在する場合には高分子量体は得られず、こちらも超強酸を用いた重合と同様の結果となった。

Table 2. Results of polycondensations using AlCl_3 .

$[\text{DMB}]_0/[\mathbf{4}]_0$	Yield (%)	M_w	M_w/M_n
0.67	7	700	1.0
1.0	93	55,400	1.6
1.2	100	84,400	1.6
1.5	97	89,900	1.6
2.0	97	44,900	1.5

*Determined by GPC eluted with 0.01 M LiBr-DMF using polystyrene standards.



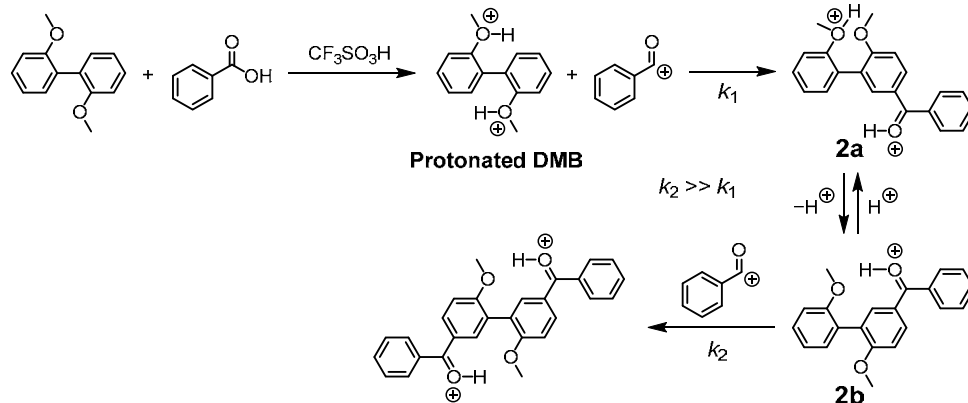
Scheme 4. Polycondensation between DMB and **4** using AlCl_3 .

反応機構の検討

非等モル重縮合が進行する機構を検討するため、詳細な NMR 解析を行った。超強酸中における DMB の ^{13}C NMR 測定結果より、DMB のメトキシ基は超強酸中でプロトン化し、反応点であるメトキシ基のパラ位の電子密度が低下していることが判明した。また、モノアシル化体 **2** の超強酸中における ^{13}C NMR スペクトルより、メトキシ基がプロトン化した **2a** とプロトン化していない **2b** の混合物となることが分かった。プロトン化していない **2b** の反応点の電子密度は、プロトン化した DMB の反応点の電子密度よりも高いことも明らかとなった。つまり、モノマーであるプロトン化した DMB よりも、中間体であるプロトン化していないモノアシル化体の方が Friedel-Crafts アシル化に対する反応性が高いために、反応がモノアシル化で止まらず、選択的にジアシル化が進行

する (Scheme 5)。そのため、DMB 過剰の条件であっても重合が進行すると考えられる。

また、塩化アルミニウムを用いた場合の機構についても同様に検討を行った。その結果、塩化アルミニウムが DMB のメトキシ基に配位すること、モノアシル化体がメトキシ基に塩化アルミニウムが配位したものと配位していないものの混合物となることが判明した。超強酸を用いた場合と同様に、塩化アルミニウムの配位による DMB の反応性低下と、モノアシル化体から塩化アルミニウムが脱離することによる反応性向上により、選択的にジアシル化が進行し、非等モル重縮合が達成されたと考えられる。



Scheme 5. Plausible mechanism for the Friedel-Crafts acylation in superacid.

ポリマーの熱特性

合成したポリケトン A および B のガラス転移温度は、それぞれ 202 °C および 221 °C であった。また、ポリケトン A および B の 5% 重量減少温度は、それぞれ 354 °C および 426 °C であった。こうした高い耐熱性は芳香族由来の剛直な骨格に起因すると考えられる。また、主鎖にエーテル結合を含まないポリケトン B の方がより高い耐熱性を示す結果となった。

【結論】 DMB を求核モノマーとした超強酸もしくは塩化アルミニウムを用いた Friedel-Crafts アシル化反応により、DMB が過剰の非等モル条件においても高分子量の芳香族ポリケトン合成に成功した。反応機構の解析により、DMB への超強酸もしくは塩化アルミニウムの付加による反応性低下と、中間体であるモノアシル化体においてこれらが脱離することによる反応性向上という反応性変化が非等モル重縮合の鍵であることを明らかにした。合成した芳香族ポリケトンは芳香族骨格由来の高い耐熱性を有していることが分かった。

【参考文献】 [1] M. Nojima, Y. Ohta, T. Yokozawa, *Chem. Lett.*, **2017**, 46, 35–37. [2] E. Goto, S. Ando, M. Ueda, T. Higashihara, *ACS Macro Lett.*, **2015**, 4, 1004–1007. [3] N. Kihara, S. Komatsu, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules*, **1999**, 32, 4776–4783. [4] M. T. Guzmán-Gutiérrez, D. R. Nieto, S. Fomine, S. L. Morales, M. G. Zolotukhin, M. C. G. Hernandez, H. Kricheldorf, E. S. Wilks, *Macromolecules*, **2011**, 44, 194–202. [5] K. Matsumoto, T. Ogawa, M. Jikei, *Polym. Chem.*, **2017**, 8, 7297–7300.