

Friedel-Crafts 型完全非等モル重縮合による芳香族ポリケトンの合成

(秋田大院理工) ○長谷川 宗子・松本 和也・寺境 光俊

【要旨】 超強酸を活性化試薬としたジカルボン酸クロリドと 4,4'-ジメトキシビフェニルの重縮合において、どちらのモノマーを過剰にした場合にも高分子量体となる完全非等モル重縮合を達成した。ジカルボン酸クロリドが超強酸中でモノカチオンとジカチオンをもつ非対称構造の中間体となることが判明し、この中間体の存在がジカルボン酸クロリド過剰の条件における非等モル重縮合の鍵となっていることが明らかとなった。

1. 緒言

重縮合は最も基本的な高分子合成法の 1 つである。一般に、2 種類の 2 官能性モノマーを用いた A_2+B_2 型重縮合において高分子量のポリマーを得るには 2 つのモノマーを厳密に等モル量用いる必要があり、モルバランスがずれた場合はオリゴマーが生成し高分子量体を得ることが出来ない¹⁾。しかし、反応中に末端の官能基の反応性がモノマーの反応性より向上する場合、片方のモノマーが過剰となる非等モル条件下においても高分子量体が生成することが報告されている^{2,3)}。しかし、どちらのモノマーを過剰にした場合でも高分子量体が合成されるという理想的な形の非等モル重縮合は未だ達成されていない。当研究室では最近、2,2'-ジメトキシビフェニル (DMB) と 4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテルをモノマーとし、超強酸を活性化試薬として用いた Friedel-Crafts 型非等モル重縮合を報告したが、この例においても DMB 過剰の場合のみ高分子量体が合成可能であった⁴⁾。本研究ではジカルボン酸クロリドをモノマーとして用いることで、DMB およびジカルボン酸クロリドのどちらが過剰の条件でも高分子量体を合成することに成功したので報告する。さらに、その反応メカニズムについても詳細に検討を行ったので併せて報告する。

2. 実験

2-1 モデル反応

OBBC (0.40 mmol) と DMB の反応点を 1 つブロックしたモノアシル化体 (DMB-MK) (0.40 mmol) をトリフルオロメタンスルホン酸 (TFMSA) (800 μ L) を溶媒として室温で 3 時間攪拌させることで反応させた。

2-2 芳香族ポリケトンの合成

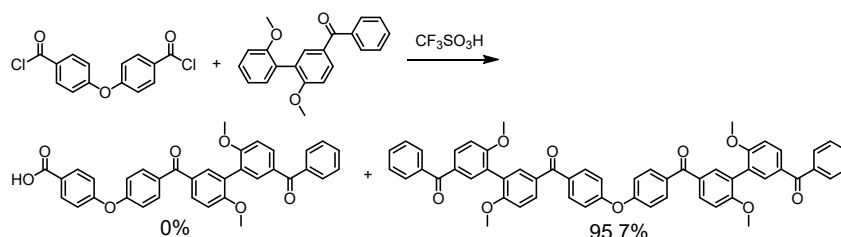
Polymer 1 の合成では 4,4'-オキシビスベンゾイルクロリド (OBBC) (0.40 mmol) と DMB (0.40 mmol) を TFMSA を溶媒として室温で 6 時間攪拌させた。反応終了後、水に再沈殿させることで得られたポリマーを DMAc に溶解させ、2-プロパノールに再沈殿し、ろ過で回収後、80 $^{\circ}$ C で真空乾燥を行った。また OBBC と DMB の仕込みを変化させて重合を行った。Polymer 2 の合成では 4,4'-ビフェニルジカルボニルクロリド (BPDC) (0.40 mmol) と DMB (0.40 mmol) を Polymer 1 と同様の手順により、室温で 6 時間反応

させ、合成した。得られたポリマーを DMAc に溶解させ、冷却した酢酸エチルに再沈殿し、ろ過で回収後、80 °C で真空乾燥を行った。また BPDC と DMB の仕込み比を変化させて重合を行った。

3. 結果と考察

3-1 モデル反応

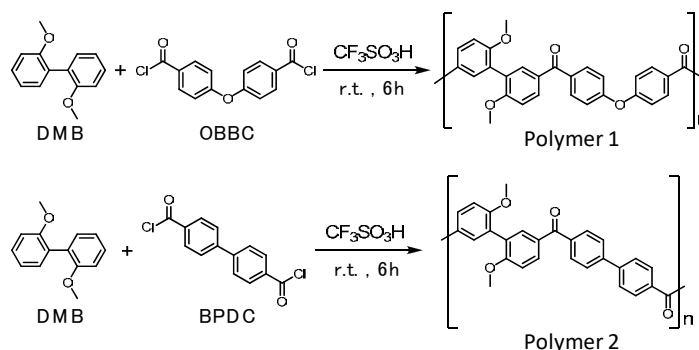
超強酸中で OBBC と DMB-MK をモル比 1 : 1 で反応させ、モノアシル化体とジアシル化体の生成率を単離収率により求めた (Scheme 1)。その結果、モノアシル化体は 0%、ジアシル化体は 95.7% 得られた。ジアシル化体のみが選択的に得られたことから、モノアシル化体が生成する反応が起こるとジアシル化体が生成する反応が迅速に起こっていると考えられる。したがって、この反応性差を用いることによって非等モル条件下での重合が期待できる。



Scheme 1. Model reaction

3-2 非等モル条件下における芳香族ポリケトンの合成

モデル反応の結果に基づき、非等モル条件下における芳香族ポリケトンの合成を試みた (Scheme 2)。超強酸中で DMB と OBBC の仕込み比を変化させ重合を行った (Table 1)。等モル条件下では高分子量体が得られた ($M_w = 68,900$)。また、DMB 過剰の条件下においても高分子量体を得ることに成功した ($M_w \geq 70,000$)。一方、OBBC 過剰の条件下においても高分子量体を得ることに成功した ($M_w \geq 60,400$)。よって OBBC と DMB のどちらのモノマーを過剰にした場合でも高分子量体を得ることに成功した。同様に超強酸中で DMB と BPDC の仕込み比を変化させ重合を行った (Table 1)。等モル条件下では高分子量体が得られた ($M_w = 74,200$)。また、DMB



Scheme 2. Synthesis of Polymer 1 and Polymer 2

Table 1. Results of polycondensation

| X | [DMB] ₀ /[X] ₀ | Yield [%] | M_w^* | M_w/M_n^* |
|------|--------------------------------------|-----------|---------|-------------|
| OBBC | 0.50 | 90.6 | 65,200 | 2.50 |
| | 0.67 | 90.2 | 64,100 | 2.59 |
| | 1.0 | 92.5 | 68,900 | 1.93 |
| | 1.5 | 92.5 | 70,000 | 2.08 |
| | 2.0 | 97.5 | 71,300 | 2.20 |
| BPDC | 0.50 | 94.0 | 40,800 | 2.25 |
| | 0.67 | 92.9 | 47,900 | 2.59 |
| | 1.0 | 94.9 | 74,200 | 1.82 |
| | 1.5 | 92.5 | 45,400 | 2.39 |
| | 2.0 | 90.0 | 37,900 | 2.44 |

*Determined by GPC (0.01 M LiBr-DMF, polystyrene standards)

過剰の条件下においても高分子量体を得ることに成功し ($M_w \geq 37,900$)、BPDC 過剰の条件下においても高分子量体を得ることに成功した ($M_w \geq 40,800$)。よって BPDC と DMB のどちらのモノマーを過剰にした場合でも高分子量体を得ることに成功した。

3-3 ^{13}C NMR による反応機構解析

DMB 過剰の条件下においては DMB のメトキシ基のプロトン化による反応性低下とモノアシル化後に起こる脱プロトン化による反応性向上が鍵となり非等モル条件下でも重合が進行することをすでに報告している⁴⁾。

OBBC、BPDC 過剰の場合における反応機構を解析するために OBBC の ^{13}C NMR を超強酸中で測定した (Fig. 1 (3))。観測されたピークの本数から OBBC は超強酸中で非対称構造をとることがわかった。どのような構造をとっているのかさらに詳しく解析するためにモデル化合物として 4-メトキシベンゾイルクロリド (MBC) を選択し、ピークを比較した。MBC は TFMSA 中ではジカチオンの構造をとり、TFMSA より酸性度の低いトリフルオロ酢酸 (TFA) 中ではモノカチオンの構造をとることが以前の検討によってわかっている。このモデル化合物の TFA 中と TFMSA 中の ^{13}C NMR スペクトルと OBBC の TFMSA 中の ^{13}C NMR スペクトルを比較した (Fig. 1)。OBBC の超強酸中の ^{13}C NMR (Fig. 1 (3)) の (j) と (i) のピークはモノカチオンである MBC (Fig. 1 (1)) のカルボニルの炭素 (e) とその付け根の炭素 (d) と同じ位置にピークが見られ、また OBBC の (a) と (b) のピークはジカチオンである MBC (Fig. 1 (2)) のカルボニルの炭素 (e) とその付け根の炭素 (d) と同じ位置にピークが見られた。以上のことから OBBC は超強酸中でモノカチオンとジカチオンを有する非対称構造をとっていることが分かった。

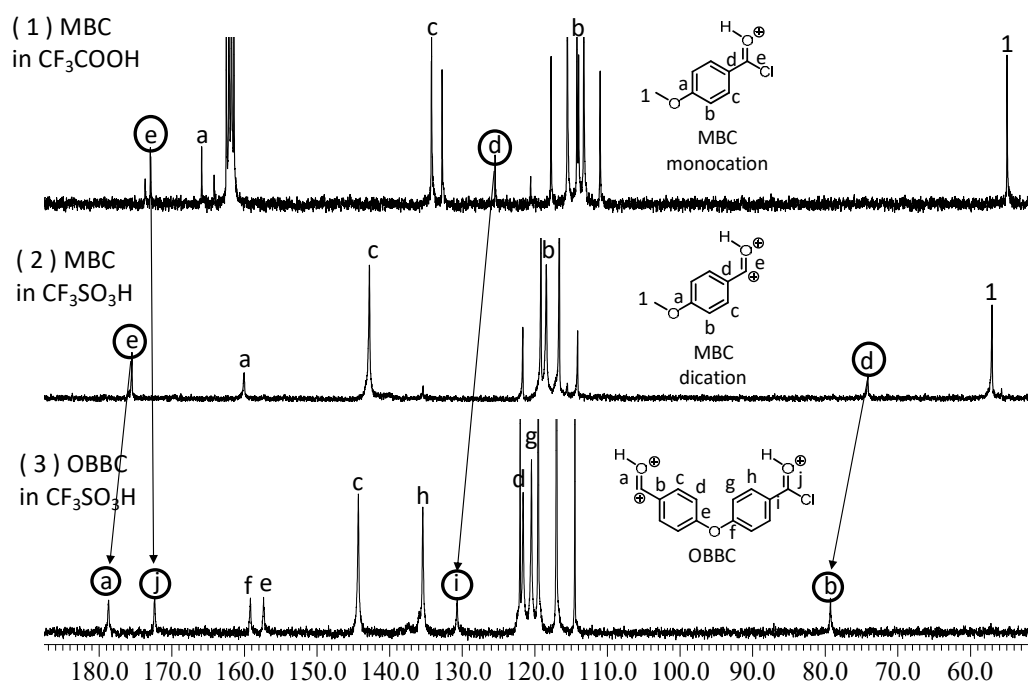
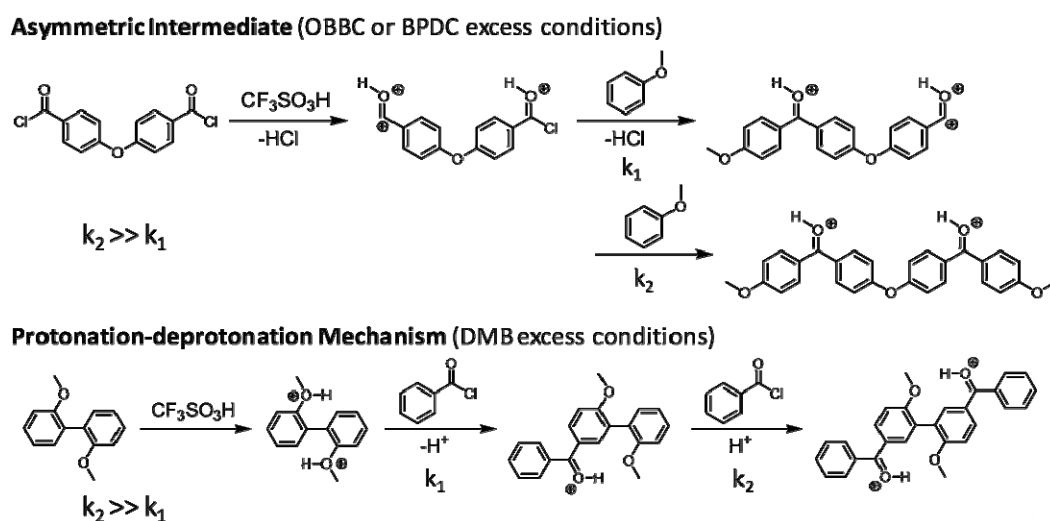


Fig. 1. ^{13}C NMR spectra of (1) MBC in CF_3COOH , (2) MBC in $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ and (3) OBBC in $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

3-5 想定される反応機構

これまでの検討から想定される反応機構を Scheme 4 に示す。官能基が酸クロリドである OBBC または BPDC 過剰の場合、モノマーを超強酸に溶解させるとモノカチオンとジカチオンを有する非対称構造をとり、一段階目の反応でジカチオンと DMB が反応し、モノカチオンがより反応性の高い状態に変化することで二段階目の反応が迅速に進行すると想定される。このとき一段階目の反応より二段階目の反応の方が非常に速くなるため OBBC や BPDC が過剰の条件下でも高分子量体が合成される。一方で DMB 過剰の場合は DMB を超強酸に溶かすとメトキシがプロトン化してパラ位に位置する反応点の電子密度が低下し、反応性が低下する。その後、一段階目の反応によりモノケトンが出来ることによって、メトキシ基の脱プロトン化が起こり反応点の電子密度が高くなるため二段階目の反応が迅速に反応する。このとき一段階目より二段階目の反応の方が非常に速くなるため DMB が過剰の条件下でも高分子量体が合成される⁴⁾。



Scheme 4. Plausible reaction mechanism

4. 結論

超強酸を用いた Friedel-Crafts アシル化による OBBC と DMB および BPDC と DMB の重合を行った。官能基が酸クロリドである OBBC と BPDC 過剰の条件下で高分子量体を得ることに成功し、DMB 過剰の条件下でも高分子量体を得ることに成功した。よって A₂+B₂ 型の重縮合でどちらのモノマーを過剰にしても高分子量体を得ることに初めて成功した。OBBC、BPDC 過剰の場合の非等モル重縮合は、モノマーが超強酸中で非対称構造を形成することが鍵となっていると考えられる。一方 DMB 過剰の場合はメトキシ基のプロトン化により反応性が低下し、モノアシル化による脱プロトン化に伴う反応性の向上が起こり、一置換体よりも二置換体が合成される反応速度が速くなって非等モル条件下でも高分子量体が合成することが出来ると考えられる。

【参考文献】 [1] P.J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953. [2] S. Fomine et al., *Macromolecules*, **2011**, *44*, 194–202. [3] T. Endo et al., *Macromolecules*, **1999**, *32*, 4776–4783. [4] K. Matsumoto et al., *Polymer Journal*, **2013**, *45*, 909–914.