

トリフルオロアセトフェノンを用いた Friedel-Crafts 重縮合におけるモノマー構造と酸強度の影響

秋田大院理工 ○深谷 茉莉子・松本 和也・寺境 光俊

【要旨】 トリフルオロアセトフェノンと電子密度の異なる3つ求核モノマーを用いて、Friedel-Crafts ポリヒドロキシアルキル化反応におけるモノマー構造と反応条件の重合への影響を調査した。その結果、求核モノマーの電子密度が重合の進行に大きく影響しており、モノマーの電子密度によって重合に最適な超強酸量や反応温度、酸性度が異なることが明らかとなった。

1. 緒言

Friedel-Crafts ポリヒドロキシアルキル化反応は、超強酸により活性化されたカルボニルに求核剤が1つ反応することでカチオン中間体を形成し、その後もう1つ求核剤が反応することで選択的に2置換体が得られる反応である(**Fig. 1**)^[1]。この反応を用いた Friedel-Crafts 重縮合により、容易に材料特性に優れたポリマーを得ることができる。通常、大過剰の超強酸を用いることで高分子が得られるが、求核モノマーの構造によっては重合が十分進行しないことが知られており、重合に最適な反応条件や重合メカニズムの詳細は解明されていない^[2]。本研究ではトリフルオロアセトフェノンを用いたポリヒドロキシアルキル化反応におけるモノマー構造と酸強度の重合反応性への影響を調査した結果について報告する。さらに、その反応メカニズムについても検討を行ったので併せて報告する。

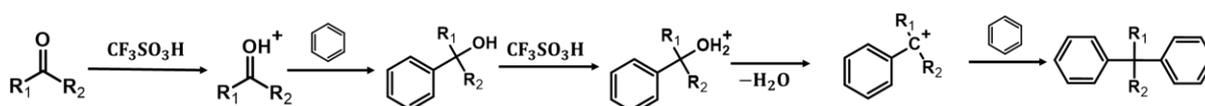


Fig. 1 Reaction mechanism of polyhydroxyalkylation using superacid

2. 実験

2-1 超強酸量の違いによる重合挙動の影響

2,2,2-トリフルオロアセトフェノン (TFAP) (0.50 mmol) と求核モノマー [ビフェニル(BP)/ジフェニルエーテル(DPE)/2,2'-ジメトキシビフェニル(DMB)] (0.50 mmol) をジクロロエタン (DCE) に溶解させた後、トリフルオロメタンスルホン酸 (TFSA) を加え 25 °C で 20 時間攪拌し、水に再沈殿させることで生成物を得た。

2-2 反応温度の違いによる重合挙動の影響

TFAP (0.50 mmol) と DMB (0.50 mmol) を DCE に溶解させた後、TFSA (5.00 mmol) を加え 0 ~ 50 °C の反応温度で 20 時間攪拌し、水に再沈殿させることで生成物を得た。

2-3 酸強度の違いによる重合挙動の影響

TFAP (0.50 mmol) と DMB (0.50 mmol) を DCE に溶解させた後、TFSA と CF₃COOH (TFA) を混合して酸強度を変化させ、室温で 20 時間攪拌し、水に再沈殿させることで生成物を得た。

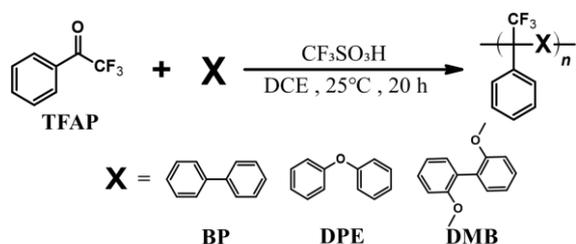
2-4 モデル反応

TFAP (0.50 mmol) とアニソールまたはベンゼン (0.50 mmol) をジクロロエタンに溶解させた後、TFSA を加え室温で 10 分攪拌させることで反応させ、メタノールで再沈殿させることで生成物を得た。

3. 結果と考察

3-1 超強酸量の違いによる重合挙動の影響

超強酸量を変化させ、TFAP と求核モノマーの重合を行った(Scheme 1)。超強酸量と分子量測定の結果を Table 1 に示す。モノマーとして BP を用いた場合には超強酸量が TFSA/TFAP = 10 と大過剰のとき高分子量体が得られたが、DPE や DMB を用いた際にはオリゴマーしか得られなかった。一方、TFSA/TFAP = 2 の条件では、DPE や DMB を用いた場合のみ高分子量体が得られた。この違いは求核モノマーの電子密度が関与していると考えられる。



Scheme 1 Synthesis of polymers using superacid

Table 1 Amount of superacid and molecular weights

X	TFSA/TFAP [mol/mol]	M_n ^{a)}	M_w/M_n ^{a)}	Yield [%]
BP	10	16,500	1.6	95
	2	1,500	2.1	80
DPE	10	2,600	3.5	80
	2	32,800	1.7	95
DMB	10	3,600	4.0	92
	2	80,600	1.8	95

^{a)} Determined by GPC (0.02M CHCl₃, polystyrene standards)

3-2 反応温度の違いによる重合挙動の影響

TFAP と DMB の重合において超強酸大過剰条件下で反応温度を変化させて実験を行った。反応温度と分子量測定の結果を Table 2 に示す。反応温度が 50 °C の場合ではほとんど重合が進行しないのに対し、0 °C の場合には高分子量のポリマーが得られた。超強酸を大過剰用いたにも関わらず冷却下で高分子量体が得られた要因として、冷却による酸強度の低下が考えられる。

Table 2 Reaction temperature and molecular weights

Reaction temperature [°C]	M_n	M_w/M_n	Yield [%]
0	36,900	1.6	97
25	3,600	4.0	95
50	400	1.6	98

3-3 酸強度の違いによる重合挙動の影響

TFSA と TFA を混合して酸強度を変化させ、DMB を求核モノマーとした重合を行った。酸強度と分子量測定の結果を Table 3 に示す。酸強度を低下させていくと得られるポリマーの分子量は増加していき、ハメットの酸度関数 $H_0 = -10.7$ のときに最も高分子量のポリマーが得られた。しかし、さらに酸強度を

Table 3 Polymerization conditions and molecular weights

TFSA : TFA	$-H_0$ [*]	M_n	M_w/M_n	Yield [%]
100 : 0	13.7	3,600	4.0	92
80 : 20	12.7	14,700	2.1	95
50 : 50	11.7	39,200	1.9	96
24 : 76	10.7	5,7000	1.9	98
11 : 89	9.7	1,000	1.9	97
** 11 : 89	9.7	67,900	2.4	99

* Hammett acidity function at 25°C ** Reaction at 50°C

低下させた $H_0 = -9.7$ の条件では分子量の低下が見られた。したがって、酸強度は重合挙動に影響を及ぼし、分子構造によって最適な酸強度があることが分かった。

3-4 超強酸下での TFAP の活性状態

超強酸量による TFAP の活性状態の違いを調べるため、TFAP の ^{19}F NMR を超強酸中で測定した (Fig. 2)。観測されたスペクトルでは超強酸量によってピークのシフトが見られた。よって、超強酸少量条件下 (TFSA/TFAP = 2) では TFAP がモノカチオン構造をとっており、超強酸大過剰条件下 (TFSA/TFAP = 10) ではさらに高い反応性を示すジカチオン構造とされていると考えられる。

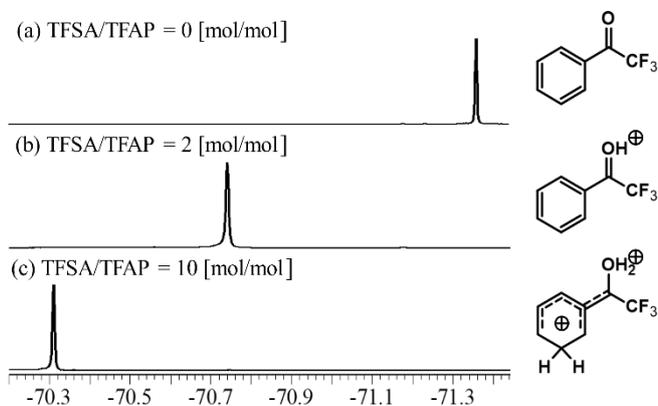


Fig. 2 ^{19}F NMR spectra of TFAP in $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

3-5 モデル反応

求核モノマーとしてアニソールとベンゼンを用いたモデル反応をそれぞれ TFSA/TFAP = 10 [mol/mol] と TFSA/TFAP = 2 [mol/mol] で行い、得られた生成物を ^1H NMR 測定によって構造解析した。それぞれの NMR スペクトルを Fig. 3 に示す。アニソールを用いた場合、生成物は ^1H NMR 測定の結果から一置換体のみが得られたことが分かった (Fig. 3-(1))。電子密度の高い求核モノマーを用いると超強酸大過剰条件下では、カチオン中間体が安定化され反応性が大きく下がったため、2 つ目の求核モノマーは反応せず一置換体が選択的に得られたと考えられる。一方ベンゼンを求核モノマーとして用いた場合、 ^1H NMR 測定の結果から原料回収だけが回収されたことが確認された (Fig. 3-(2))。電子密度の低い求核モノマーは求核性が低いため、超強酸少量条件下ではカチオン中間体が形成されにくく原料回収という結果になったと考えられる。

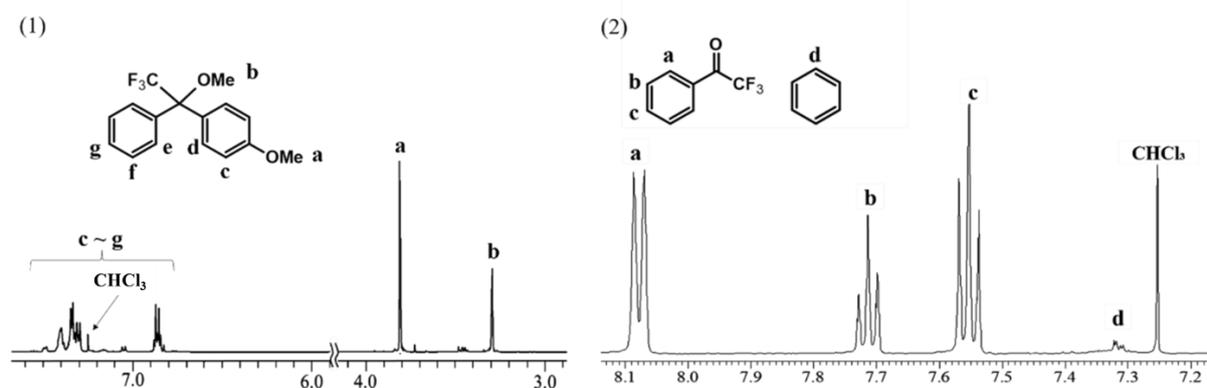


Fig. 3 ^1H NMR spectra of (1) the reaction products of TFAP and anisole, (2) the reaction products of TFAP and benzene

3-6 想定される反応機構

3-5における実験の結果より想定される反応機構について Fig. 4 に示す。求核剤として電子供与性基を持たないモノマー(non-EDG)を用いた場合、超強酸少量条件下では求核剤の電子密度が低く求核性が低いため、一つ目の求核剤が反応しにくくカチオン中間体を形成しにくいことが考えられる。このため電子供与性基を持たない求核剤の場合、超強酸少量条件下では重合しにくくなる。一方、超強酸大過剰条件下では TFAP がジプロトン化することで反応性が向上するため、求核性の低いモノマーを用いても問題なく反応性の高いカチオン中間体を形成すると考えられる。このため超強酸大過剰条件下では重合しやすくなる。求核剤として電子供与性基を持つモノマー(EDG)を用いた場合、求核剤の電子供与性基によって反応点の電子密度が高くなり求核性が高くなるため、超強酸少量条件下でも問題なく反応性の高いカチオン中間体を形成すると考えられる。このため電子供与性基を持つ求核剤の場合、超強酸少量条件下で重合しやすくなる。一方、超強酸大過剰条件下では求核モノマーはプロトン化して反応性が低下するが、TFAP はジプロトン化して反応性が高くなるためカチオン中間体が形成される。しかし、脱プロトン化した電子供与性基と大過剰の超強酸によって中間体のカチオンが安定化され反応性が低下するため、超強酸大過剰条件下では重合しにくいと考えられる。

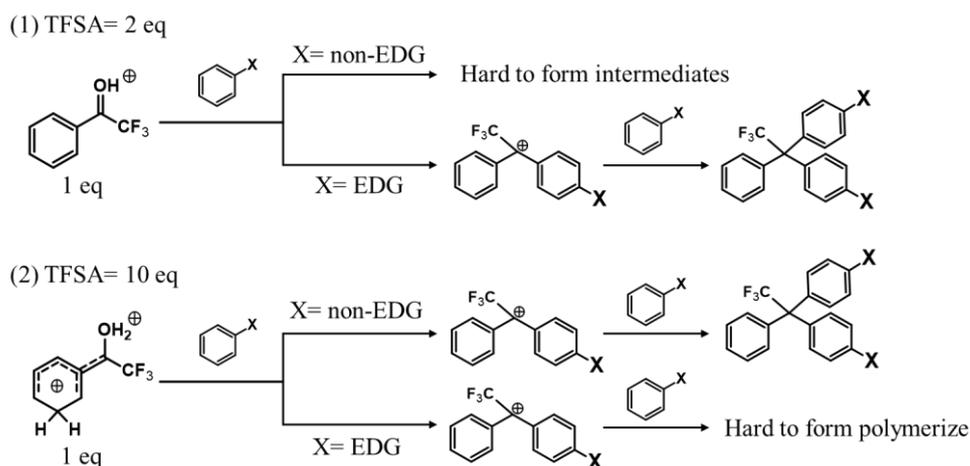


Fig. 4 Plausible reaction mechanisms

4. 結論

トリフルオロアセトフェノンと電子密度の異なる3つ求核モノマーを用いて、超強酸による Friedel-Crafts ポリヒドロキシアルキル化におけるモノマー構造と反応条件の重合への影響を調査した。その結果、求核モノマーの電子密度が重合の進行に大きく影響しており、モノマーの分子構造によって重合に最適な超強酸量や酸強度が異なることが明らかとなった。また、電子供与性基を持たない求核モノマーを用いた重合では、カチオン中間体が形成されにくいため大過剰の超強酸が必要であり、電子供与性基を持つ求核モノマーの場合、超強酸大過剰下では中間体のカチオンが安定化されるため重合の進行が抑制されることが判明した。

5. 参考文献

- [1] Y. Segawa et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11000–11001.
 [2] M.T. Guzmán-Gutiérrez et al., *J. Membr. Sci.*, **2008**, *323*, 379-385.