

超強酸とジカルボン酸クロリドを用いた芳香族ポリケトンの合成

(秋田大院理工) [○]松本和也, 吉田靖大, 寺境光俊

【要旨】

超強酸とジカルボン酸クロリドを用いた重縮合により, 芳香族ポリケトンの合成を行った。明確な電子供与性基をもたないモノマーとして *p*-ターフェニルを用いたところ, 極めて高い耐熱性を有する芳香族ポリケトンの合成に成功した。また, 2,2'-ジメトキシビフェニルとの重縮合においては, ジカルボン酸クロリドが過剰な条件においても高分子量体が得られる非等モル重縮合が進行することが判明した。

【緒言】

主鎖にエーテル結合を含まない芳香族ポリケトンは高い耐熱性に加え, 高い力学特性が期待でき, 高性能な高分子材料として有望である¹⁾。芳香族ケトンはFriedel-Crafts アシル化反応により得られるが, 明確な電子供与性基のない芳香族化合物をモノマーとした重縮合ではアシル化反応の定量的な進行が難しく, ポリマーを得ることが困難である。また, A₂+B₂型の重縮合においては, 2種類のモノマーのモルバランスを正確に1:1とすることが高分子量体を得るために必要となるが, 芳香族ポリケトンのモノマーであるジカルボン酸クロリドは空気中の水分による加水分解のリスクもあり, 時間をかけた精密な計量が難しい。本研究では, ジカルボン酸クロリドをモノマーとし, 超強酸を活性化試薬として用いた場合に, 明確な電子供与性基のない芳香族モノマーとの重縮合において高分子量の芳香族ポリケトンが得られることを見出したので報告する。また, ジカルボン酸クロリドが過剰な条件においても高分子量体が得られる非等モル重縮合が進行することも判明したため併せて報告する。

【実験】

モデル反応

ビフェニル (0.3 mmol) にトリフルオロメタンスルホン酸 (300 μ L) を加え, そこに *p*-アニス酸 (0.3 mmol) または *p*-アニス酸クロリド (0.3 mmol) を加えて室温で1時間攪拌させた。溶液をサンプリングし, 重水素化ジメチルスルホキシドで希釈して ¹H NMR スペクトルを測定した。

ジカルボン酸クロリドと *p*-ターフェニルの重縮合

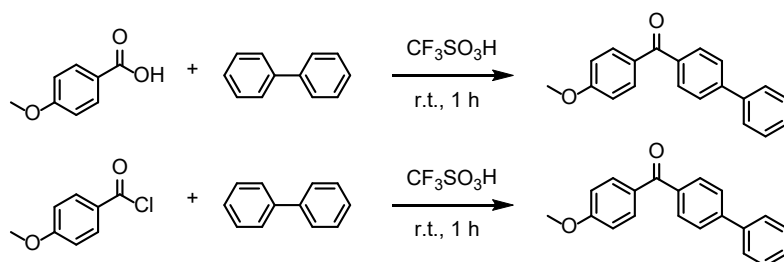
p-ターフェニル (1.0 mmol) にトリフルオロメタンスルホン酸 (2 mL) を加え, そこにビフェニルジカルボン酸クロリド (1.0 mmol) を加えて室温で48時間攪拌させた。メタノールに再沈殿後, 得られた繊維状のポリマーを熱メタノールで洗浄し, 80°Cで一晩真空乾燥させることで目的のポリマーを得た。

ジカルボン酸クロリドと 2,2'-ジメトキシビフェニルの非等モル重縮合

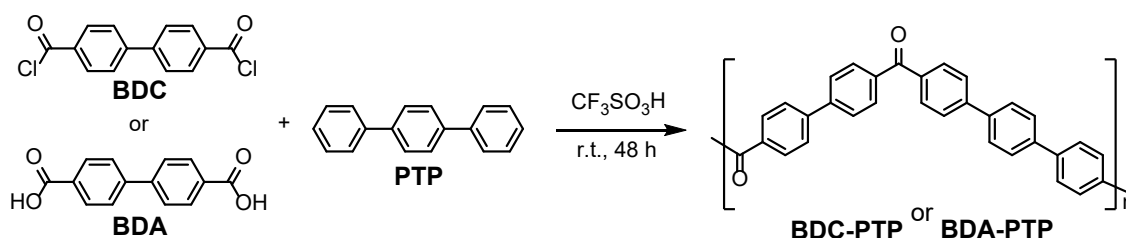
ビフェニルジカルボン酸クロリド (0.4 mmol) にトリフルオロメタンスルホン酸 (0.8 mL) を加え, そこに 2,2'-ジメトキシビフェニル (0.4 mmol) を加えて室温で6時間攪拌させた。水に再沈殿後, 得られたポリマーを酢酸エチルで洗浄し, 80°Cで一晩真空乾燥させることで目的のポリマーを得た。ビフェニルジカルボン酸クロリドまたは 2,2'-ジメトキシビフェニルの量を変化させ, 同様の操作にてポリマー合成を行った。

【結果と考察】

モデル反応

Scheme 1 Model reactions between biphenyl and *p*-anisic acid or *p*-anisoyl chloride

超強酸を用いた Friedel-Crafts アシル化についてモデル反応を行った (Scheme 1)。ビフェニルに対し、*p*-アニス酸または *p*-アニス酸クロリドを反応させ、得られたケトン化合物の生成率を ^1H NMR 測定により評価した。その結果、ケトン化合物の生成率が *p*-アニス酸を用いた際には 43%であったのに対し、*p*-アニス酸クロリドを用いた際には 92%であった。この結果より、明確な電子供与性基をもたないビフェニルに対し、超強酸中でカルボン酸クロリドと反応させることで定量的にケトン化合物が得られることが判明し、重縮合反応に応用可能であることが示唆された。

ジカルボン酸クロリドと *p*-ターフェニルの重縮合

Scheme 2 Polycondensations of PTP and BDC or BDA

明確な電子供与性基をもたないモノマーとして *p*-ターフェニル (PTP) を用い、超強酸中でビフェニルジカルボン酸クロリド (BDC) との重縮合を行った (Scheme 2)。比較として、ビフェニルジカルボン酸 (BDA) を用いた重縮合も行った。その結果、BDA を用いて得られたポリマー (BDA-PTP) は粉末状であったのに対し、BDC を用いて得られたポリマー (BDC-PTP) は繊維状であり、重縮合が進行したことが確認された (Table 1)。BDC-PTP の溶解性試験を行ったところ、一般的な有機溶媒には溶解せず、完全溶解させることのできる溶媒が濃硫酸のみであったことから、濃硫酸中における粘度測定を行うこととした。BDC-PTP および BDA-PTP の濃硫酸中における粘度測定を行ったところ、BDC-PTP は対数粘度 0.53 dL/g と比較的高い粘度であることが判明し、高分子量体となっていることが確認された。一方、BDA-PTP の対数粘度は 0.10 dL/g であり、ポリマーの形状が粉末状であったことから分かるように、高分子量体にはなっていないことが明らかとなった。この結果はモデル反応の結果と同様であり、定量的な反応を進行させ、重縮合によって高分子量体を得るためにはジカルボン酸クロリドをモノマーとして使用する必要があることが明らかとなった。我々が知る限り、BDC-PTP は明確な電子供与性基をもたない求核モノマーを用いた Friedel-Crafts アシル化による重縮合で高分子量化に成功した初めての例である。

Table. 1 Results of polycondensations between PTP and BDC or BDA

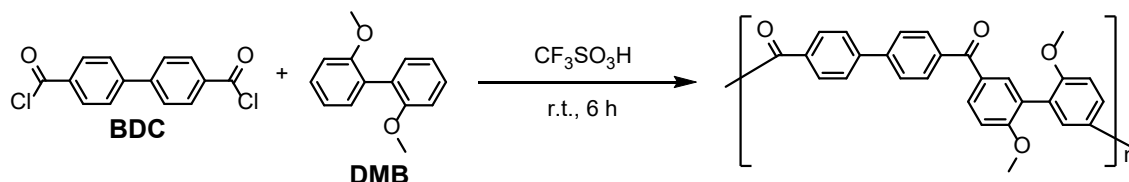
Polymer	Yield [%]	η_{inh}^* [dL/g]	Appearance
BDC-PTP	100	0.53	Fiber
BDA-PTP	76	0.10	Powder

* Determined using sulfuric acid solution (30 °C, 0.5 g/dL)

BDC-PTP の耐熱性

BDC-PTP の熱重量分析を行ったところ、5%重量減少温度は 551°Cであり、非常に高い耐熱性を有することが判明した。また、示差走査熱量測定によるガラス転移温度の評価を行ったが、BDC-PTP は 350°Cまでにガラス転移温度が確認されなかった。これまで報告されている芳香族ポリケトンにはメチル基やメトキシ基を有しており、それらが分解やガラス転移温度低下の原因となっていたが、BDC-PTP はベンゼン環とカルボニル基のみから構成されるために極めて高い耐熱性を示したものと考えられる^{2,3)}。

ジカルボン酸クロリドと 2,2'-ジメトキシビフェニルの非等モル重縮合


Scheme 3 Nonstoichiometric polycondensations between BDC and DMB

BDC と 2,2'-ジメトキシビフェニル (DMB) の超強酸中における重縮合を行った (Scheme 3)。モノマーのモル比を 1:1 とした際には重量平均分子量が 7 万程度の高分子量体が得られた。また、DMB を過剰に用いて重合を行った場合には、本来必要となるモノマー量の 2 倍量を用いた条件でも重量平均分子量が 4 万程度の高分子量体が得られた。DMB 過剰の条件における非等モル重縮合が進行することや、そのメカニズムについてはすでに筆者らが報告しており、本実験でも同様の結果が得られている^{2,3)}。BDC が過剰となる条件においても重合は進行し、DMB に対して 2 倍モル量の BDC を用いた場合でも重量平均分子量が 4 万程度の高分子量体が得られた。この結果より、DMB だ

Table 2 Results of polycondensations between BDC and DMB

$[DMB]_0/[BDC]_0$ [mol/mol]	M_w^*	M_w/M_n^*	Theoretical**	Yield [%]
0.5	40,800	2.25	700	94.0
0.67	47,900	2.59	1,700	92.9
0.83	48,700	2.30	2,600	92.6
1.0	74,200	1.82	—	94.9
1.2	72,400	2.15	2,600	95.8
1.5	45,400	2.39	1,700	92.5
2.0	37,900	2.44	700	90.0

* Determined by GPC (CHCl₃, polystyrene standards). ** Molecular weight calculated from molar ratio.

けでなく、BDC 過剰の条件においても非等モル重縮合が進行することが判明した。

超強酸中におけるカルボン酸クロリドの構造と反応機構

超強酸中におけるカルボン酸クロリドの構造を明らかにするために、超強酸中における BDC の ^{13}C NMR スペクトル測定を行ったところ、モノカチオンとジカチオンを有する非対称構造となることが判明した (Fig. 1)。超強酸中において DBC と明確な電子供与性基をもたないモノマーとの重縮合が進行した理由は、ジカチオンによる高い反応性によるものだと考えられる。また、DBC 過剰の条件における非等モル重縮合が進行したのは超強酸中における DBC の非対称構造に起因すると考えられるが、詳細なメカニズムについては現在検討中である。

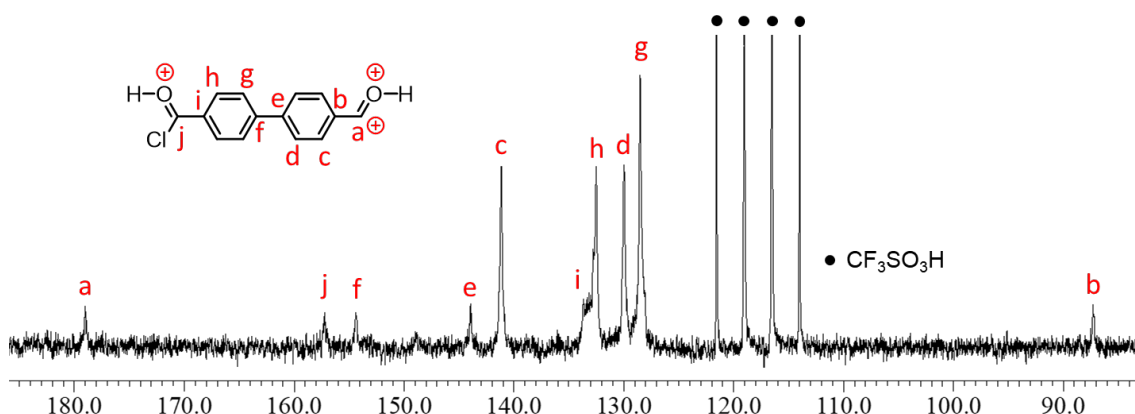


Fig. 1 ^{13}C NMR spectrum of BDC in $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

【結論】

超強酸とジカルボン酸クロリドを用いた重縮合により、芳香族ポリケトン合成を行った。超強酸中において、DBC と明確な電子供与性基をもたないモノマーとして PTP を用いた重縮合を行ったところ、極めて高い耐熱性を有する芳香族ポリケトン合成に成功した。また、超強酸中における DBC と DMB の重縮合においては、DMB および DBC のどちらが過剰な条件においても高分子量体が得られる非等モル重縮合が進行することが判明した。本研究の Fridel-Crafts アシル化による重縮合は、超強酸中におけるカルボン酸クロリドがジカチオンを形成することが鍵となっていることが明らかとなった。

【参考文献】

- [1] N. Yonezawa et al., *Polym. J.*, **2003**, 35, 998–1002.
- [2] K. Matsumoto et al., *Polym. Chem.*, **2017**, 8, 7297–7300.
- [3] K. Matsumoto et al., *Polym. Chem.*, **2020**, 11, 4221–4227.