

鉄系イオン液体を用いた芳香族ジカルボン酸ジクロリドと ジフェニルエーテル類からのポリエーテルケトン合成

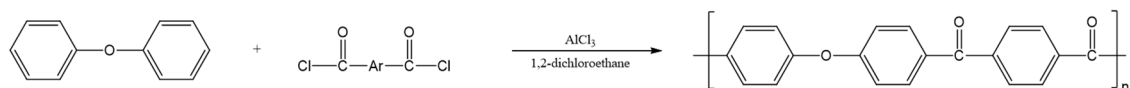
(群馬大院理工) ○栗原 壮瑠・米山 賢

【要旨】

これまでの Friedel-Crafts アシル化反応によるポリエーテルケトン(PEK)の合成では AlCl_3 を含む有機溶媒(1,2-ジクロロエタンなど)が用いられてきたが、 AlCl_3 自体が水に対して不安定であることから、大気下で重合すること、Friedel-Crafts アシル化反応を促進する触媒活性を持つ溶媒系をそのまま再利用することは困難であった。一方、鉄系イオン液体 $[\text{HPhImNO}_2][\text{FeCl}_4]$ は水に安定で、Friedel-Crafts アシル化の触媒として機能する。本研究では、この鉄系イオン液体を用いて、芳香族エーテル化合物と芳香族ジカルボン酸クロリドからの PEK 合成を検討した。ジフェニルエーテルとテレフタル酸クロリドを用いた条件検討で、 140°C 、24 時間、モノマーの 2 倍モル量の鉄系イオン液体が最適な条件であると判明した。さらに、この条件により異なる芳香族エーテル化合物と芳香族ジカルボン酸クロリドからも同様に PEK が得られた。また、反応終了後の溶液からクロロホルムにより不純物を抽出することにより $[\text{HPhImNO}_2][\text{FeCl}_4]$ が回収できた。

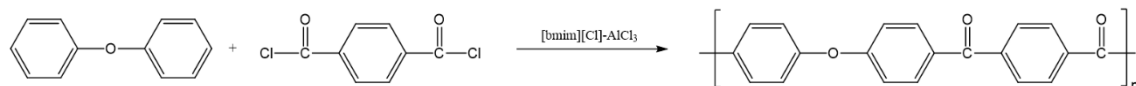
【緒言】

PEK は、エーテル結合 (-O-) およびケトン基 (-CO-) が主鎖に組み込まれた芳香族ポリマーであり、優れた物性を持つことが知られている。特に、耐熱性や機械的強度、耐薬品性などの特性が優れている。これらの特性から PEK は自動車、航空宇宙、電子デバイス、医療機器などの幅広い分野で利用されている。従来の PEK の合成方法として Friedel-Crafts アシル化反応を利用する 1,2-ジクロロエタン中での芳香族ジカルボン酸ジクロリドとジフェニルエーテル類を反応させる方法が知られている(Scheme 1)¹⁾。



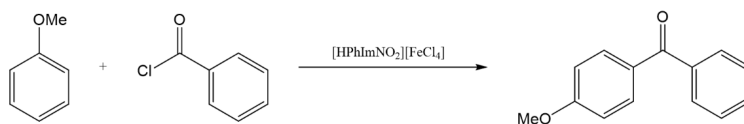
Scheme 1

この合成方法では重合中にポリマー/ AlCl_3 錯体が析出してしまう。これを改善するため、熱安定性と不揮発性に優れたイオン液体に Friedel-Crafts 反応触媒である塩化アルミニウムを加えて得られる均一溶液 $[\text{bmim}][\text{Cl}]-\text{AlCl}_3$ を用いた PEK の合成が行われ、その結果、重合中に析出物が出ることはなく均一系で重合が進行していた (Scheme 2)²⁾。



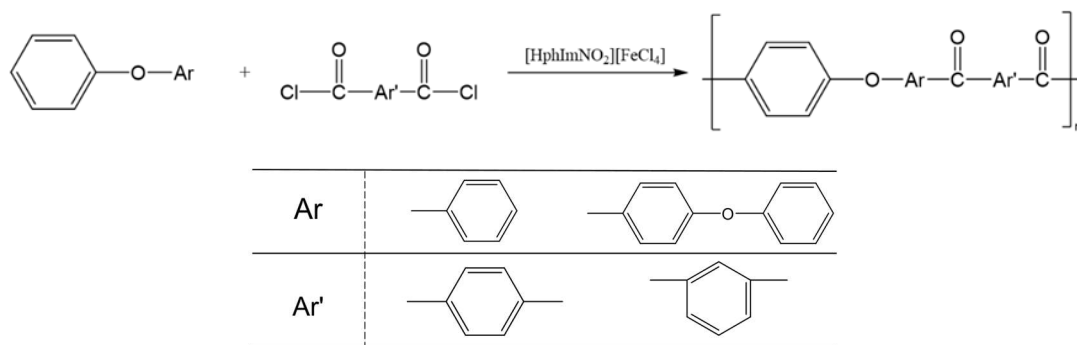
Scheme 2

しかし、いずれの方法でも AlCl_3 を用いており、これが水分により容易に失活してしまう欠点を有している。鉄系イオン液体 (3-nitrophenyl-1H-imidazolium tetrachloroferrate(III)) $[\text{HPhImNO}_2][\text{FeCl}_4]$ は水に対して安定であり、Friedel-Crafts アシル化反応の触媒として機能することが報告されている(Scheme 3)^{3,4)}。



Scheme 3

そこで本研究では、この鉄系イオン液体を用いた PEK の合成を大気下で試み、重合条件の検討を行った(Scheme 4)。さらに鉄系イオン液体の回収について検討した。



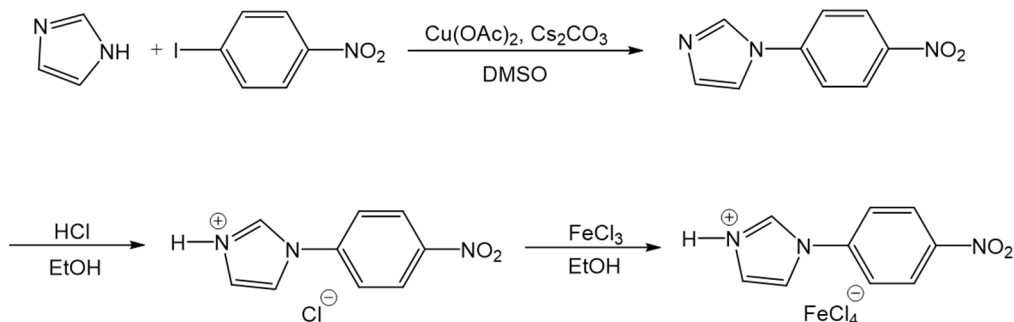
Scheme 4

【実験】

ジフェニルエーテル (0.80 mmol)、テレフタル酸クロリド (0.80 mmol)、[HPhImNO₂][FeCl₄] (1.6mmol)を用いて所定温度で所定時間重合した。その後、重合溶液をメタノールに投入し、析出したポリマーをメタノール中で加熱環流することでポリマーを精製した。固有粘度の測定は硫酸を溶媒として、濃度 0.5 g/dL、温度 30 °Cで行った。

【結果と考察】

鉄系イオン液体[HPhImNO₂][FeCl₄]は、参考文献に従い 3 段階の反応によって合成した(Scheme 5)⁴⁾。1 段階目で酢酸銅(II)一水和物を触媒とした 4-ニトロヨウ化ベンゼンによるイミダゾールの N-アリアル化を行い、二段階目で濃塩酸によるイミダゾール部分の中和を行い、そして、3 段階目で三塩化鉄との錯体形成を行い、合計収率 66%で目的の鉄系イオン液体が得られた。



Scheme 5

モデル反応として、 $[\text{HPhImNO}_2][\text{FeCl}_4]$ 中で等モル量のアニソールと塩化ベンゾイルの反応を 100°C で 2 時間行った。得られた粗生成物は、酢酸エチル/ヘキサン(v/v = 1/6)を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、目的の化合物を収率 57%で得た。これより、 $[\text{HPhImNO}_2][\text{FeCl}_4]$ 中で等モル量のモノマー同士の反応は十分進行することが分かった。

次に、重合条件 (時間、温度、イオン液体量) の検討を行った。ジフェニルエーテル (0.8 mmol)、テレフタル酸クロリド (0.8 mmol)、 $[\text{HPhImNO}_2][\text{FeCl}_4]$ (1.6 mmol) を用いて、重合温度 100、120、 140°C それぞれについて、大気下での重合を 12~48 時間行い、得られたポリマーの収率 (Figure 1) と固有粘度 (Figure 2) を測定した。 100°C あるいは 120°C において、収率は 24 時間を除いて時間に比例して高なり、48 時間では、 100°C で 28%、 120°C でより高い 49%となった。 140°C においてはより短い 36 時間で収率 51%となった。これらの結果より、収率は重合温度あるいは重合時間と共に増加していくことが分かった。固有粘度でも、収率と同様に、重合温度が高くなるほど高くなり、 140°C 、24 時間で最大値の 0.40 dL/g となった。さらに、 160°C での重合を 24 時間行くと、収率はさらに高い 58%となったが、固有粘度は反対に 0.34 dL/g と低下してしまった。これらのことから、重合温度としては 160°C よりも 140°C が適していると考えられる。次に重合温度を 140°C 、重合時間を 24 時間とし、 $[\text{HPhImNO}_2][\text{FeCl}_4]$ の量をモノマーのモル量に対して 0.5~3 倍量と変えて重合を行った (Figure 3)。その結果、モノマーに対してイオン液体量が 2 倍量用いると、収率、固有粘度ともに最大値となった。それよりも少ない 0.5 倍量や等量の場合では、溶媒量不足により溶液が不均一となると共に、触媒量としても足りず、十分な量のポリマーが得られなかった。3 倍量の場合では、重合する際のモノマー濃度が低下し、反応の衝突頻度が減少したために、収率、固有粘度ともに 2 倍量のときより低下してしまった。これらのことから、モノマーに対して $[\text{HPhImNO}_2][\text{FeCl}_4]$ の量は 2 倍量が最適であると考えられる。

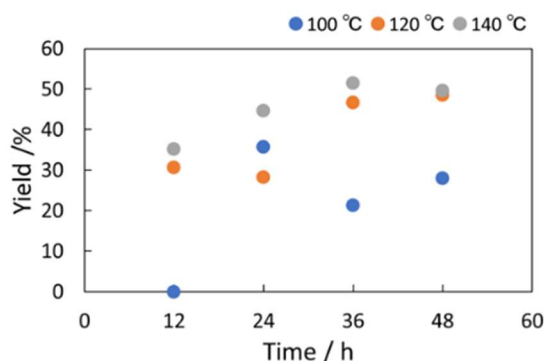


Figure 1. Effect of time on yields of PEKK prepared at 100°C , 120°C , and 140°C .

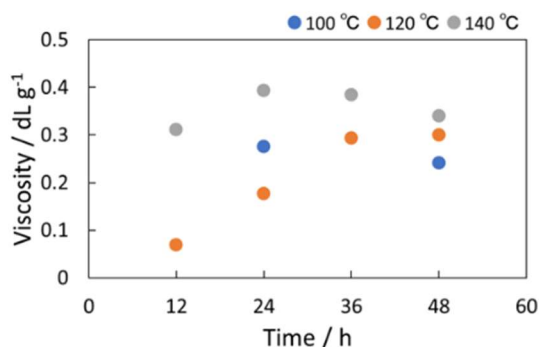


Figure 2. Effect of time on viscosities of PEKK prepared at 100°C , 120°C , and 140°C .

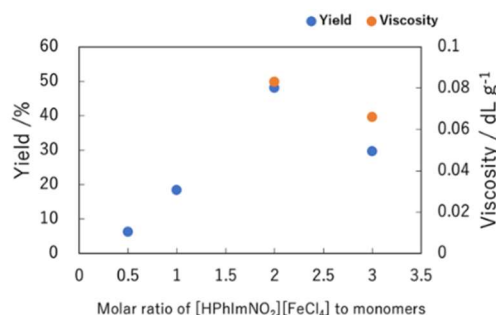


Figure 3. Effect of molar ratio of $[\text{HPhImNO}_2][\text{FeCl}_4]$ to monomers on yields and viscosities of PEKK prepared at 100°C , 120°C , and 140°C .

次に、得られた最適条件(140℃、24 時間、モノマーに対して 2 倍量の鉄系イオン液体)を基に、芳香族エーテルモノマーとしてジフェニルエーテルと 1,4-ジフェノキシベンゼン、芳香族ジカルボン酸クロリドとしてテレフタル酸クロリドとイソフタル酸クロリドを用いて重合を行い、4 種類の構造の PEK の合成を試みた。その結果、いずれの重合でも収率 50%前後、固有粘度 0.08 dL/g 程度で目的のポリマーが得られた。異なる構造のモノマーを用いても重合結果に大きな違いが見られておらず、鉄系イオン液体が様々なモノマー系においても重合溶媒・触媒として機能することが確認された。

鉄系イオン液体の回収について検討を行った。重合後の反応溶液からメタノールを沈殿剤としてポリマーをろ過分離し、その際に得られたろ液からエバポレーターでメタノールを除去した。得られた固体からクロロホルムによる抽出で未反応モノマーを分離して、[HPhImNO₂][FeCl₄]を回収した。この様にして回収した [HPhImNO₂][FeCl₄]は、NMR 測定において、構造上の変化は見られず、その他の化合物も含んでいなかった (Figure 4)。

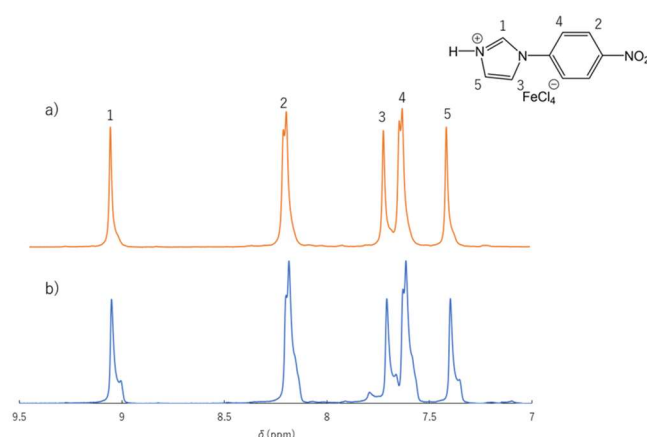


Figure 4. ¹H NMR spectra (D₂O) of a) [HPhImNO₂][FeCl₄] and b) solution collected after polymerization.

【結論】

鉄系イオン液体である [HPhImNO₂][FeCl₄] による PEK 合成について、条件検討を行ったところ、140℃、24 時間、モノマーの 2 倍モル量の鉄系イオン液体が最適条件であることが判明した。さらに、この条件で様々な構造のモノマーを用いて重合を行ったところ、収率約 50%で、固有粘度 0.08 dL/g 程度の PEK が得られた。クロロホルムによる不純物の抽出により [HPhImNO₂][FeCl₄]を反応溶液から回収することが可能であった。以上より、[HPhImNO₂][FeCl₄]を溶媒兼触媒として用いることにより、芳香族エーテル化合物と芳香族ジカルボン酸クロリドとの Friedel-Crafts アシル化重合によりポリエーテルケトンが合成できることが分かった。

【参考文献】

- [1] Yoshimitsu Sakaguchi, Masaya Tokai, and Yasuo Kato, *Polymer*, **34**(7), 1513 (1993).
- [2] 吉田 磨代, 平成 24 年度 修士論文.
- [3] Jui-Cheng Chang, Che-Hsuan Yang, I-Wen Sun, Wen-Yueh Ho, and Tzi-Yi Wu, *Materials*, **11**, 2539 (2018).
- [4] Yi-Jyun Lin, Yao-Peng Wu, Mayur Thul, Ming-Wei Hung, Shih-Huan Chou, Wen-Tin, Chen, Wesley Lin, Michelle Lin, Daggula Mallikarjuna Reddy, Hsin-Ru Wu, Wen-Yueh Ho, and Shun-Yuan Luo, *Molecules*, **25**(2), 352 (2020).