

カルボニル化合物とターフェニルの Friedel-Crafts 重縮合におけるモノマー構造の影響

(秋田大院理工) ○富田 舞雪・松本 和也・寺境 光俊

【要旨】異なるカルボニル化合物とターフェニルを用いた重縮合を行った。カルボニル化合物に4-アセチルピリジン, 求核剤に *p*-ターフェニル(PTP)または *m*-ターフェニル(MTP)を用いて重縮合を行ったところ, どちらの重縮合においても直鎖状高分子の生成が確認できた。またカルボニル化合物にイサチン, 求核剤に PTP または MTP を用いて重縮合を行ったところ, PTP との重縮合では直鎖状, MTP との重縮合では分岐の高分子の生成を確認した。

【緒言】Friedel-Crafts ポリヒドロキシアルキル化は、酸により活性化されたカルボニル化合物が求核剤と反応し、カチオン中間体を経由して2置換体を選択的に与える反応である。カルボニル化合物にトリフルオロアセトフェノン、求核剤に PTP や MTP を用いてこの重縮合を行った場合、高分子量の直鎖状高分子が得られることが報告されている¹⁾。しかし、カルボニル化合物にイサチンを用いて同様の重縮合を行うと、求核剤に PTP を用いた場合では反応溶液は高粘性となるのに対し、MTP を用いた場合、反応時間を長くしても反応溶液は低粘性のままであり、多分岐高分子の生成が想定される。このことから MTP との重合において、モノマーであるカルボニル化合物の構造によって重合挙動が異なる可能性がある。そこで本研究では、異なるカルボニル化合物をモノマーとし、求核モノマーに MTP を用いた Friedel-Crafts 重縮合における重合挙動を詳細に検討したので報告する。

【実験】

4-アセチルピリジンとターフェニルの非等モル重縮合

4-アセチルピリジン (0.6 mmol) にトリフルオロ酢酸 (0.72 mmol) を加え、そこに PTP (0.5 mmol) を加え、ジクロロメタン (550 μ L) と、トリフルオロメタンスルホン酸 (6 mmol) を加えて室温で5時間攪拌させた。水に再沈殿後、得られた繊維状のポリマーを DMAc に再溶解させ、水酸化ナトリウム水溶液に再沈殿し、メタノールで洗浄した後、80°Cで3時間真空乾燥させることで目的のポリマーを得た。

上記の手順において求核剤を PTP から MTP に変えて同様の手順で重合を行った。

4-ホルミルイミダゾールとターフェニルの非等モル重縮合

4-ホルミルイミダゾール (0.6 mmol) に PTP (0.5 mmol) を加え、そこにジクロロメタン (500 μ L) を加え、メタンスルホン酸 (4.45 mmol) とトリフルオロメタンスルホン酸 (4.55 mmol) を加えて室温で30分攪拌させた。水酸化ナトリウム水溶液に再沈殿後、50°Cで3時間真空乾燥させることで目的のポリマーを得た。

上記の手順において、求核剤を PTP から MTP に変え、室温で6時間攪拌させて同様に重合を行った。

さらに、4-ホルミルイミダゾールを MTP の1.5倍過剰の条件に変え、室温で3時間攪拌させて同様に重合を行った。

イサチンとターフェニルの非等モル重縮合

PTP (1.0 mmol) にジクロロメタン (1.6 mL) とトリフルオロメタンスルホン酸 (6 mmol) を加え、そこにイサチン (1.2 mmol) を加えて室温で15分攪拌させた。メタノールに再沈

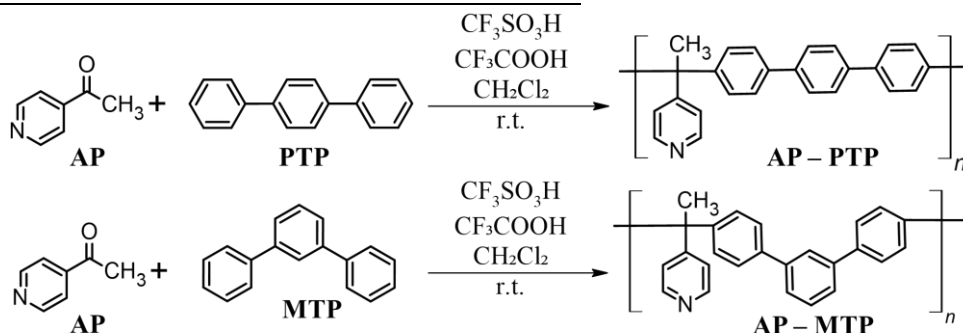
殿後、室温で一晩真空乾燥させることで目的のポリマーを得た。

上記の手順において、求核剤を PTP から MTP に変え、室温で 3 時間攪拌させて同様に重合を行った。

【結果と考察】

本研究における重合系は非等モル重縮合が進行することが知られているので、カルボニル化合物が 20% 過剰な条件にて実験を行った²⁾。

4-アセチルピリジンとターフェニルの非等モル重縮合



Scheme 1 Polycondensations of AP and PTP or MTP.

カルボニル近傍にメチル基を持つカルボニル化合物として 4-アセチルピリジンを用いて PTP または MTP との重縮合を行った (Scheme 1)。その結果、どちらの重合でも繊維状のポリマーが得られ、粘度測定の結果から高分子量体が得られたことが確認された (Table 1)。さらに ¹H NMR 測定より、どちらのポリマーも直鎖状の高分子であることが判明し、MTP を用いた場合には真ん中のベンゼン環は反応していないことが確認された (Figure 1)。

Table. 1 Results of polycondensations between AP and PTP or MTP.

	Reaction time [h]	Yield [%]	η [dL/g]
AP-PTP	5	100	0.75 ^{a)}
AP-MTP	24	100	0.56 ^{a)}

^{a)} Inherent viscosity (0.5g/dL, DMAc at 30°C)

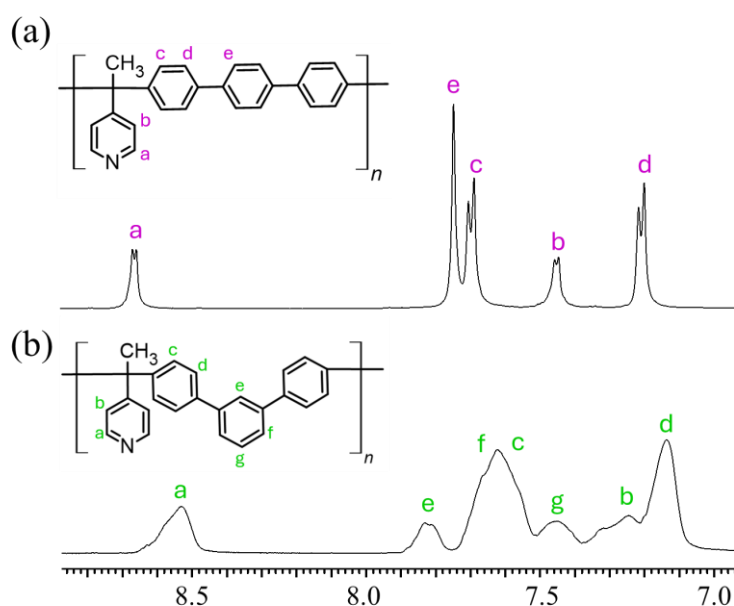
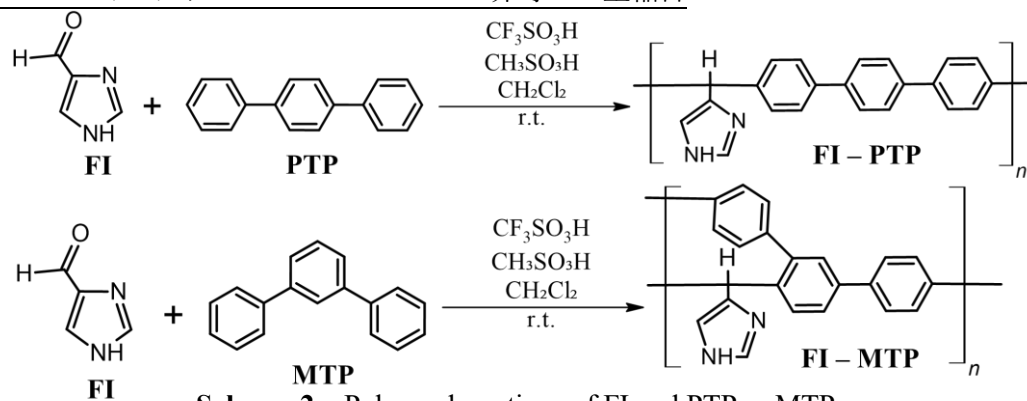


Figure 1 ¹H NMR spectra of (a) AP-PTP and (b) AP-MTP.

4-ホルミルイミダゾールとターフェニルの非等モル重縮合



Scheme 2 Polycondensations of FI and PTP or MTP.

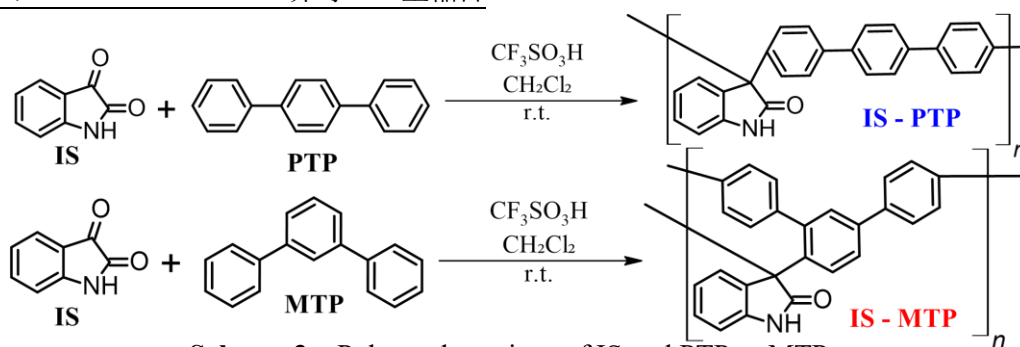
カルボニル近傍に水素のみを持つカルボニル化合物として 4-ホルミルイミダゾール (FI) を用いて PTP または MTP との重縮合を行った (Scheme 2)。その結果、PTP との重合では繊維状のポリマーが得られ、粘度測定から高分子量体であることが確認されたことから直鎖状の高分子が生成されたことが判明した。さらに、MTP を FI の 1.5 倍過剰の条件で同様の重縮合を行ったところ、3 時間でゲル化が起こった。一方、FI が 1.2 倍過剰の MTP との重合では、1.5 倍過剰の重合より十分長い反応時間でもゲル化は起こらず、溶液は低粘性を示した (Table 2)。このことから、FI との重合において、MTP は真ん中のベンゼン環も反応可能な 3 官能性モノマーとして機能し、分岐高分子が得られるものと想定される。

Table 2 Results of polycondensations between FI and PTP or MTP.

	FI/TP	Reaction time [h]	Yield[%]	η [dL/g]
FI-PTP	1.2	0.5	100	1.68 ^{a)}
FI-MTP	1.5	3	Gel	—
FI-MTP	1.2	6	100	0.24 ^{a)}

^{a)} Inherent viscosity (0.5g/dL, NMP at 30°C)

イサチンとターフェニルの非等モル重縮合



Scheme 3 Polycondensations of IS and PTP or MTP.

カルボニル近傍に酸素のみを持つカルボニル化合物としてイサチン (IS) を用いて PTP または MTP との重縮合を行った (Scheme 3)。その結果、PTP との重合では繊維状のポリマーが得られ、粘度測定から高分子量体であることが確認されたことから直鎖状の高分子が生成されたことが判明した。一方、MTP との重合では、十分長い反応時間でもゲル化は起こらず、溶液は低粘性を示した (Table 3)。このことから、IS との重合において、MTP は真ん中のベンゼン環も反応可能な 3 官能性モノマーとして機能し、分岐高分子が得られるものと想定される。

Table 3 Results of polycondensations between IS and PTP or MTP.

	Reaction time [h]	Yield[%]	η [dL/g]
IS-PTP	0.25	99	0.49 ^{b)}
IS-MTP	3	97	0.23 ^{b)}

^{a)} Determined by GPC in 0.01 M LiBr-DMF using polystyrene standards.

^{b)} Intrinsic viscosity (0.5 g/dL, DMAc at 30°C).

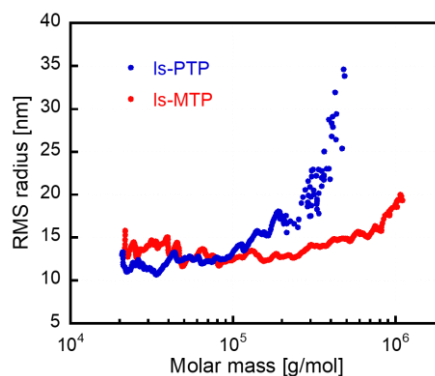
さらに詳しく解析するために RMS 半径および絶対分子量の測定を行った。RMS 半径の測定結果より、直鎖状ポリマーである IS-PTP に比べ、IS-MTP のサイズが小さいことがわかる。溶媒中において分岐高分子は直鎖状高分子よりコンパクトになることから、IS-MTP は分岐構造であることが確認できた (Figure 2)。また、分子量の測定結果について、ポリスチレン換算の GPC 測定では、IS-PTP は M_w

= 68,800、IS-MTP は M_w = 56,000 の値を示した。一方、光散乱法を用いた絶対分子量測定では、直鎖状ポリマーである IS-PTP は近い値を示したのに対し、IS-MTP ではポリスチレン換算での測定値より大きな値を示した。この要因として、分岐ポリマーは毬藻状に重合が進むため、ポリスチレン換算の GPC 測定では過小評価されてしまうことが挙げられる。この結果からも IS-MTP が分岐構造であることが確認できた (Table 4)。

【結論】 超強酸を用いてカルボニル化合物とターフェニルとの Friedel-Crafts 重縮合による高分子合成に成功した。カルボニル化合物に AP と MTP を用いた重縮合では、繊維状のポリマーが得られ、真ん中のベンゼン環は反応せずに直鎖状の高分子が得られたことが確認できた。さらにカルボニル化合物に FI または IS と MTP を用いた重縮合では、反応時間を長くしても反応溶液は低粘性のままであり、分岐高分子が得られたことが想定される。IS-MTP のポリマーでは RMS 半径および絶対分子量の測定結果から、分岐構造であることが確認できた。MTP との重合における AP と FI および IS の重合挙動の違いは、カルボニル近傍の立体障害に起因すると考えられる。立体障害の大きいアセチル基を有する AP は、立体的に混み合った MTP の真ん中のベンゼン環と反応できず、直鎖状高分子が得られ、カルボニル周りの立体障害が比較的小さい FI や IS は MTP の真ん中のベンゼン環も反応点となり、分岐高分子が得られたものと考えられる。カルボニル周りの立体障害の大きさにより重合挙動が変わり、分岐高分子または直鎖状高分子が選択的に得られることが考えられる。

【参考文献】

- [1] H. Hernandez-Martinez et al, *ACS Omega*, **2021**, *6*, 4921-4931.
- [2] M. Salmon et al, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 6774-6780.

**Figure 2** Relation between RMS radius and Molar mass of IS-PTP and IS-MTP.**Table 4** GPC and GPC-MALS measurements of IS-PTP and IS-MTP.

Polymer	GPC*		dn/dc	GPC-MALS**	
	M_w	M_w/M_n		M_w	M_w/M_n
IS-PTP	68,800	1.8	0.287	50,400	1.3
IS-MTP	56,000	6.2	0.255	84,700	3.2

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

**Determined by GPC-MALS in 0.01 M LiBr-DMF