

1,2,4-または1,3,4-オキサジアゾール環を主鎖に有する 芳香族複素環ポリエーテルの合成と性質

神奈川工大工 三枝康男・岩崎 剛・星野沙織

Tel: 046-291-3114, Fax: 046-242-8760, E-mail: saegusa@chem.kanagawa-it.ac.jp

要旨

活性ジフロリド、3,5-ビス(4-フロロフェニル)-1,2,4-オキサジアゾールおよび2,5-ビス(4-フロロフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールを合成し、各種ビスフェノールとの重縮合により一連の芳香族複素環ポリエーテルを合成した。多くのポリマーで収率は定量的で、還元粘度0.5 dL/g以上をもつ高重合体の合成に成功した。ポリマーの溶解性はその結晶性と良く相関した。すなわち、非晶性ポリエーテルは広範な汎用有機溶媒に溶解し、透明で強靱なフィルムを与えた。その耐熱性も優れており、1,3,4-オキサジアゾール環を有するポリエーテルのガラス転移温度は195-259°C、空気中での10%重量減少温度は464-514°Cであった。

1. 緒言

芳香族ポリエーテルは釣り合いのよい物理的、化学的、機械的特性を有する熱可塑性の高性能エンジニアリングプラスチックである。その合成法もほぼ確立されていることから、要求に合わせた物性を発現すべく新規な活性ハライドが分子設計され、これから多種多様なポリエーテルが合成されている¹⁾。我々は先に、複素環によって活性化されたジフロリド、2,5-ビス(4-フロロフェニル)-1,3,4-チアジアゾールと各種ビスフェノールとの芳香族求核置換重合により、1,3,4-チアジアゾール環を主鎖に有する一連の芳香族複素環ポリエーテルを合成した²⁾。これらのポリマーは、従来の芳香族ポリエーテルの優れた性質に加え、優れた溶解性と複素環ポリマーに特有の高い耐熱性、機械強度を併せ持っている。

本研究では、先のモノマーの酸素同族体である2,5-ビス(4-フロロフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール (II)、およびその構造異性体である3,5-ビス(4-フロロフェニル)-1,2,4-オキサジアゾール (I) を合成し、各種ビスフェノール (III) との重縮合により、1,2,4-または1,3,4-オキサジアゾール環を主鎖に有する一連の芳香族複素環ポリエーテル (その順にIV、V) を合成し、それらの物性を明らかにした。

2. 実験及び結果と考察

2-1. ジフロリドの合成

新規ジフロリドIは2行程で合成した。4,4'-ジフロロベンジルとヒドロキシルアミン塩酸塩をメタノール中で3時間還流し、対応するジオキシムを得た。ジオキシムには2種類の幾何異性体 (α -体と β -体) が存在するが、とくに厳密な分離をすることなく次の段階に進めた。このジオキシムをポリリン酸中、120°Cで1時間加熱攪拌して、Iを72%の精製収率で得た (mp 183-184°C (メタノール))。IIは、4-フロロ安息香酸クロリドと飽水ヒドラジンの反応により得た1,2-ビス(4-フロロベンゾイル)ヒドラジンを、ポリリン酸中、100°Cで20分、200°Cで1時間加熱攪拌して合成し

た³⁾ (収率79%、mp 202-204°C (酢酸エチル) (Lit.³⁾ 202-203°C))。

これらの¹H NMRスペクトルを、代表的な活性ジフロリド、4,4'-ジフロロベンゾフェノンのスペクトルとともに図に示す。

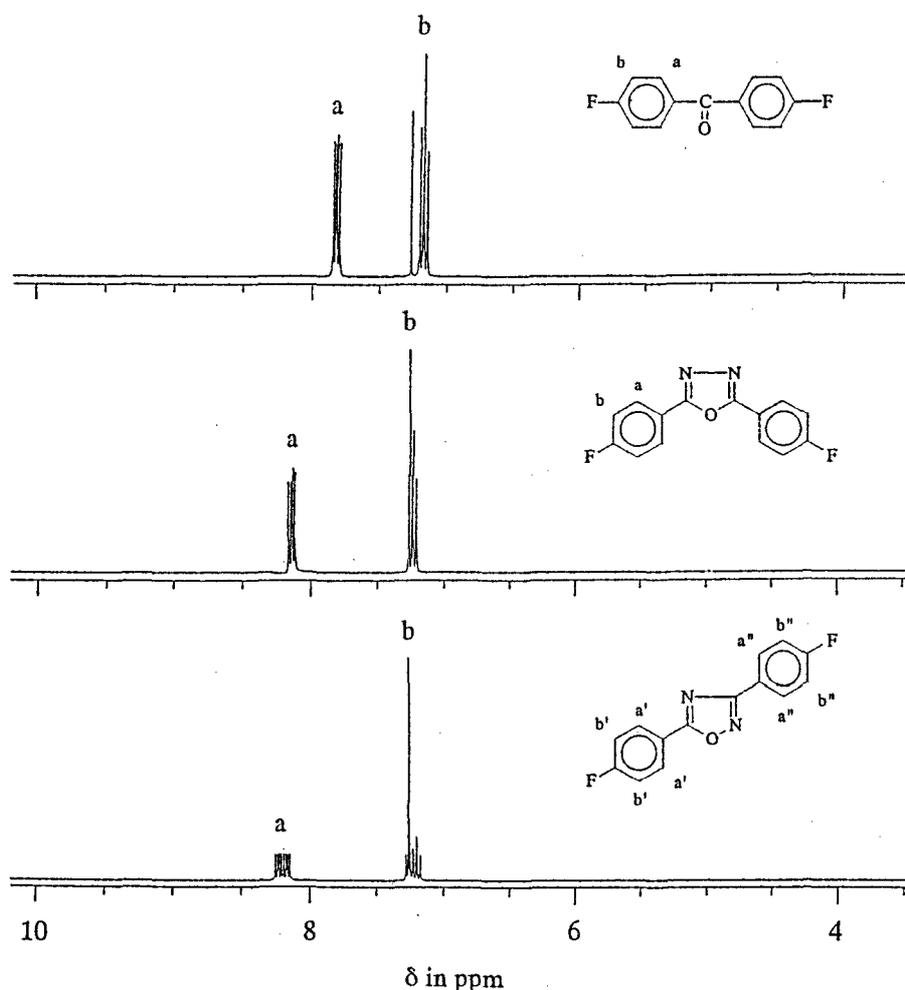


Figure ¹H NMR spectra of active difluorides in CDCl₃ (aromatic region only).

芳香族求核置換反応におけるジフロリドの活性 (反応性) は、¹H NMRの芳香族プロトンシグナルの化学シフトと良く相関することが知られている^{1g)}。すなわち、より低磁場に位置するほど活性は高い。IIのプロトンシグナルはδ 8.14、7.23 ppm、またIではδ 8.19、7.23 ppmと、4,4'-ジフロロベンゾフェノン (δ 7.81、7.17 ppm) と比べていずれも低磁場に観察されたことから、両モノマーの高反応性が示唆された。

2-2. ポリエーテルの合成

ジフロリドIIとビスフェノールIIIaとの反応により決定した最適条件 (溶媒: DMAc、温度: 160°C、時間: 20時間) をもとに、ポリエーテルIV、Vの合成は、無水炭酸カリウムの存在下、非プロトン性極性溶媒を溶媒に用いた高温溶液重縮合 (160°C) により行った。重合初期にポリマーの沈殿した反応からは還元粘度0.1 dL/g程度のポリマーしか得られなかったため、さらに高極性、高沸点のスルホラン、ジフェニルスルホンを用いて250°Cで重合を行った。

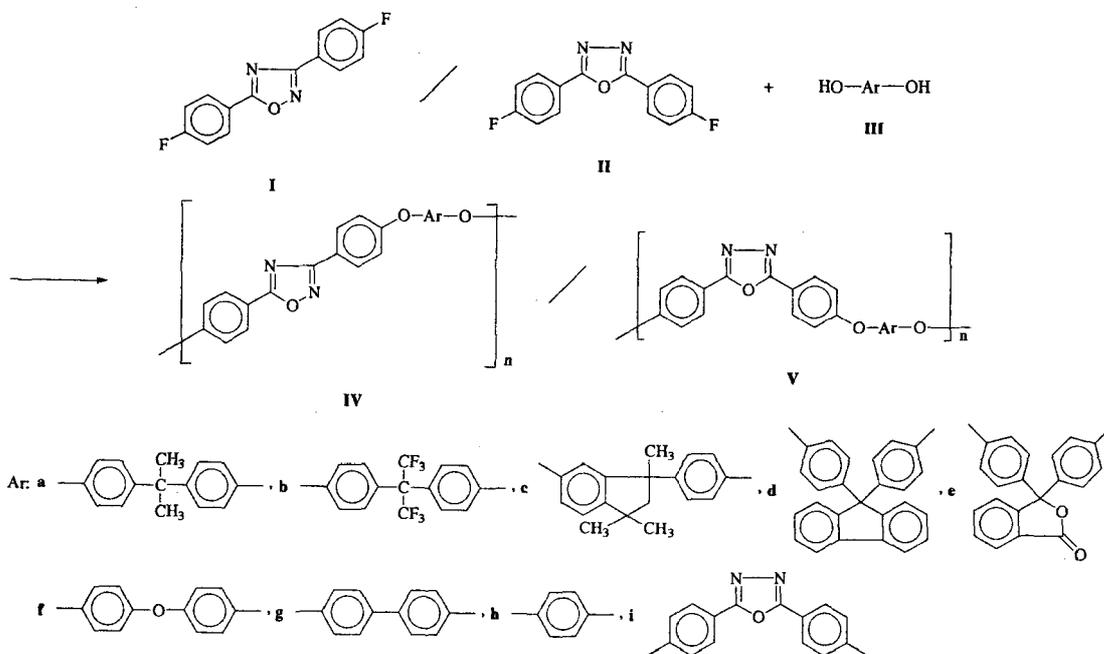


Table Synthesis and Thermal Properties of 1,2,4- (IV) and 1,3,4-Oxadiazole-Containing Polyethers (V)

Polymer	Reaction Conditions ^{a)}			Thermal Properties			
	Solvent	Temp. °C	Time h	$\eta_{red}^{b)}$ dL/g	$T_g^{c)}$ °C	$DT_{10}^{d)}$ °C	$RW_{500}^{e)}$ %
I + IIIa → IVa	NMP	160	24	0.49	172	376	58
I + IIIb → IVb	DMAc	160	24	0.39	167	434	83
I + IIIc → IVc	DMAc	160	24	0.59	197	436	71
I + IIId → IVd	DMAc	160	24	0.76	— ^{h)}	518	92
I + IIIe → IVe	DMAc	160	24	0.76	— ^{h)}	503	91
I + IIIf → IVf	DMAc	160	24	— ^{f)}	148	368	56
I + IIIg → IVg	DMAc	160	24	— ^{f)}	201	358	47
I + IIIh → IVh	DMAc	160	24	— ^{f)}	140	361	51
II + IIIa → Va	DMAc	160	20	1.17	195	479 ⁱ⁾	85
II + IIIb → Vb	DMAc	160	20	0.86	204	496 ⁱ⁾	88
II + IIIc → Vc	DMAc	160	20	0.65	223	474 ⁱ⁾	75
II + IIId → Vd	DMAc	160	20	1.00	259	514 ⁱ⁾	93
II + IIIh → Vh	Sulfolane	250	4	0.86 ^{g)}	— ^{h)}	464 ⁱ⁾	63
II + IIIi → Vi	Diphenylsulphone	250	4	1.04 ^{g)}	— ^{h)}	483 ⁱ⁾	85

^{a)} Polymerization was carried out with each monomer (1 mmol) in the solvent (5 mL or 5 g) in the presence of potassium carbonate (2 mmol).

^{b)} Reduced viscosity was measured at a concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30°C.

^{c)} Glass transition temperature determined by DSC under nitrogen at a scan rate of 10K/min.

^{d)} Temperature at which 10% weight loss was recorded by TG under nitrogen at a heating rate of 10K/min.

^{e)} Residual weight at 500°C.

^{f)} Insoluble in NMP.

^{g)} In concentrated sulfuric acid.

^{h)} No T_g was detected.

ⁱ⁾ In air.

多くのポリマーで収率は定量的で、表に示すように、還元粘度も0.5 dL/g以上と、高重合体の合成に成功した。

ポリマーの構造は、IR、¹H NMRおよび元素分析により決定した。一例として、ポリマーVaのデータを示す。IR (film): 1420 (m; C=N), 1250 cm⁻¹ (vs; C-O-C); ¹H NMR

(CDCl₃): δ 8.06 (d; *J*=8.4 Hz; 4H; aromatic ortho to oxadiazole), 7.28 (d; *J*=8.1 Hz; 4H; aromatic meta to isopropylidene), 7.09 (d; *J*=9.0 Hz; 4H; aromatic meta to oxadiazole), 6.99 (d; *J*=8.6 Hz; 4H; aromatic ortho to isopropylidene), 1.72 ppm (s; 6H; -CH₃); *Anal.*: Calc. C 78.01%, H 4.97%, N 6.28%, Found C 76.88%, H 4.83%, N 6.16%.

2-3. ポリエーテルの性質

ポリマーの溶解性はX線回折から求めたその結晶性とよく相関した。すなわち、剛直な環構造を有するビスフェノールから誘導されたポリマーは高結晶性で、フェノール系溶媒や濃硫酸にしか溶解しなかった。これに対し、非晶性ポリエーテルは、これらの溶媒に加えて非プロトン性極性溶媒、塩素化炭化水素（塩化メチレン、クロロホルム、*sym*-テトラクロロエタン）、THFなどにも溶解し、これらの溶液から無色または淡黄色、透明で強靱なフィルム（引っ張り強度／破断伸び／引っ張り弾性率：53-80 MPa／4-12%／1.3-2.0 GPa）に製膜できた。興味あることに、ジフロリドIから誘導された非晶性ポリエーテルは芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン）にも溶解した。表に示すように、これらのポリエーテルの耐熱性は優れており、ガラス転移温度はポリマーIV、Vの順に140-201℃、195-259℃、10%重量減少温度はその順に358-518℃（窒素下）、464-514℃（空气中）であった。

3. 結論

3,5-ビス(4-フロロフェニル)-1,2,4-オキサジアゾール、2,5-ビス(4-フロロフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールとさまざまな環構造を有するビスフェノールとの芳香族求核置換重合により、1,2,4-または1,3,4-オキサジアゾール環を主鎖に有する一連の芳香族複素環ポリエーテルを合成した。通常のポリエーテル合成と比べて、比較的低い温度（160℃）で高分子量のポリエーテルを合成することができた。このことは、電子吸引性基、1,2,4-および1,3,4-オキサジアゾール環がジフロリドを十分に活性化していることを示している。得られたポリエーテルの多くは、優れた溶解性、耐熱性と機械強度を示した。

参考文献

- 1) a) J. L. Hedrick, *Polym. Bull.*, **25**, 543 (1991); b) J. L. Hedrick and J. W. Labadie, *Macromolecules*, **21**, 1883 (1988); c) J. L. Hedrick and J. W. Labadie, *Macromolecules*, **23**, 1561 (1990); d) J. L. Hedrick, J. G. Hilborn, J. W. Labadie, and W. Volksen, *Polym. Bull.*, **22**, 47 (1989); e) J. L. Hedrick, J. G. Hilborn, T. D. Palmer, J. W. Labadie, and W. Volksen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **28**, 2255 (1990); f) J. G. Hilborn, J. W. Labadie, and J. L. Hedrick, *Macromolecules*, **23**, 2854 (1990); g) J. L. Hedrick, T. P. Russell, J. W. Labadie, J. G. Hilborn, and T. D. Palmer, *Polymer*, **31**, 2384 (1990); h) H. R. Kricheldorf, G. Schwarz, and J. Erxleben, *Makromol. Chem.*, **189**, 2255 (1988); i) J. L. Hedrick, *Polym. Bull.*, **24**, 371 (1990).
- 2) Y. Saegusa, T. Iwasaki, and S. Nakamura, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 249 (1994).
- 3) F. D. Popp, *J. Chem. Soc.*, 3503 (1964).