

1,3,4-または1,2,4-チア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 加藤正浩・三枝康男

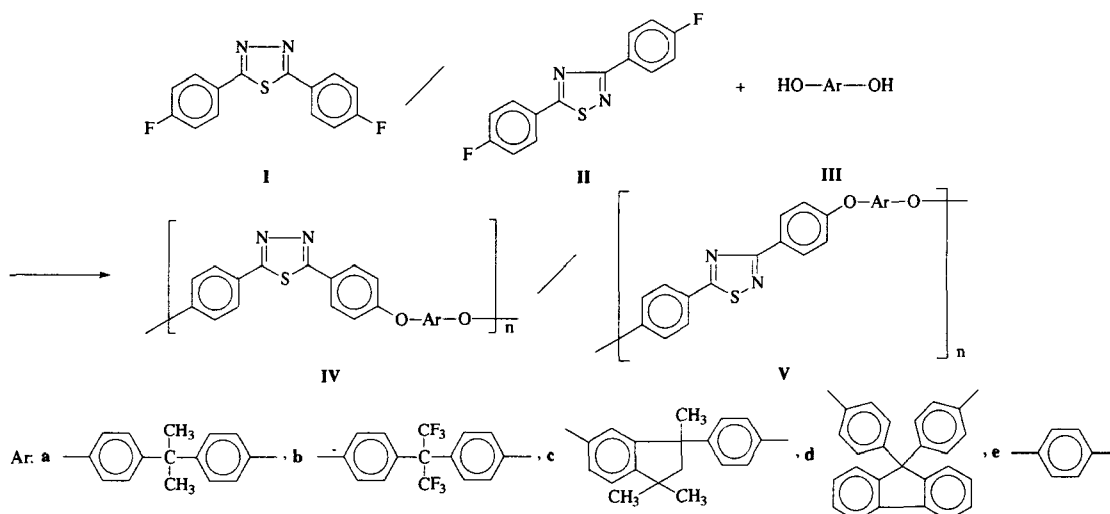
Tel: 046-291-3114, Fax: 046-242-8760, E-mail: saegusa@chem.kanagawa-it.ac.jp

要旨

活性ジフルオリド、2,5-ビス(4-フルオロフェニル)-1,3,4-チアジアゾールおよび3,5-ビス(4-フルオロフェニル)-1,2,4-チアジアゾールを新規に合成し、各種ビスフェノールとの重縮合により、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。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（ビスフェノールの環構造）とよく相関した。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（引っ張り強度／破断伸び／引っ張り弾性率=48-88 MPa/3-7%/1.3-2.1 GPa）を与えた。その熱特性も優れており、ガラス転移温度は1,3,4-, 1,2,4-チアジアゾールポリマーの順に204-299°C、173-266°C、10%重量減少温度はその順に464-513°C（空气中）、458-467°C（窒素下）で記録された。

1. 緒言

芳香族ポリエーテルはバランスのよい物理的、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、要求特性に合わせた物性を発現すべく新規な活性ジハライドが分子設計され、これから多種多様な環構造を有する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ルオリド、2,5-ビス(4-フルオロフェニル)-1,3,4-チアジアゾールおよび3,5-ビス(4-フルオロフェニル)-1,2,4-チアジアゾールを新規に合成し、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-または1,2,4-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^{2,3)}。これらのポリマーは、芳香族ポリエーテルに固有の優れた性質に加えて、高い熱特性、強靱な機械強度など、複素環ポリマー特有の物性も併せもつ。



本研究では、先のモノマーのイオウ同族体である2,5-ビス(4-フルオロフェニル)-1,3,4-チアジアゾール (I) およびその構造異性体である3,5-ビス(4-フルオロフェニル)-1,2,4-チアジアゾール (II) を新たに合成し、各種ビスフェノール (IIIa-e) との重縮合により、1,3,4または1,2,4-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 (その順にIVa-e、Va-e) を合成し、それらの性質を明らかにした。

2. 実験および結果と考察

2-1. ジフルオリドの合成

活性ジフルオリドIは、1,2-ビス(4-フルオロベンゾイル)ヒドラジン^{1a)} (4-フルオロ安息香酸クロリドと飽水ヒドラジンの反応により合成) と五硫化リンを、ピリジン中、115°Cで12時間加熱環流して合成した。精製収率75%。mp 202-204°C (アセトン)。IR (KBr): 1440 cm⁻¹ (C=N)。¹H NMR (CDCl₃, 60°C): δ 8.07 (d, J=14.2 Hz, 4H, aromatic ortho to 1,3,4-thiadiazole), 7.41 ppm (t, J=17.6 Hz, 4H, aromatic meta to 1,3,4-thiadiazole)。

ジフルオリドIIは2行程で合成した。4-フルオロベンズニトリルと触媒量のジエチルアミンをDMFに溶解し、これに十分な量の硫化水素を吹き吹き込みながら、55-60°Cで2時間攪拌して対応するチオベンズアミドを得た。精製収率83%。mp 151-152.5°C (ベンゼン)。IR (KBr): 3365, 3290 cm⁻¹ (NH)。このチオベンズアミドに対して0.5当量の濃塩酸を加え、DMSO中、室温で24時間攪拌し、酸化してIIを合成した。副生するイオウを完全に除去するために、昇華後、クロロホルムから再結晶して精製した。収率39%。mp 192.5-193.5°C。IR (KBr): 1475 cm⁻¹。 ¹H NMR (CDCl₃): δ 8.41-8.34 (m, 2H, aromatic ortho to 1,2,4-thiadiazole), 8.08-8.02 (m, 2H, aromatic ortho to 1,2,4-thiadiazole), 7.26-7.14 ppm (m, 4H, aromatic meta to 1,2,4-thiadiazole)。

芳香族求核置換反応におけるジフルオリドの活性 (反応性) は、¹H NMRの芳香環プロトンシグナルの化学シフトとよく相関することが知られている^{1b)}。すなわち、より低磁場に位置するほど反応性は高い。Iのプロトンシグナルはδ 8.07, 7.41 ppm、またIIではδ 8.41-8.34, 8.08-8.02, 7.26-7.14 ppmと、ポリエーテル合成における代表的な活性ジフルオリド、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン (δ 7.81, 7.17 ppm) のそれと比べて、どちらも低磁場に観察されたことから、両モノマーの高い反応性が示唆された。

2-2. ポリエーテルの合成

ジフルオリドI、IIとビスフェノールIIIaとの反応によりそれぞれ決定した最適重合条件 (Iでは溶媒: DMAc、塩基: 炭酸カリウム、温度: 160°C、時間: 20時間、IIでは溶媒: DMAc、塩基: 炭酸カリウム、触媒: 18-crown 6-ether、温度: 160°C、時間: 48時間) をもとに、ポリエーテルIVa-e、Va-e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用いた高温溶液重縮合により行った。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程度の低分子量ポリマーしか得られなかったため、ポリマーIVeの合成では、さらに高極性、高沸点のスルホランを溶媒に用いて250°Cで重合を試みた。

多くのポリマーで収率は定量的で、還元粘度0.5 dL/g以上を有する高分子量体の合成に成功した (Table I)。

ポリエーテルの構造は、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IVaの各データを次に示す。IR (film): 1445 (C=N), 1240 cm⁻¹ (C-O-C)。¹H NMR (CDCl₃): δ 7.94 (d, J=7.7 Hz, 4H, aromatic ortho to 1,3,4-thiadiazole), 7.27 (d, J=8.1 Hz, 4H, aromatic meta to isopropylidene), 7.07 (d, J=7.7

Hz, 4H, aromatic meta to 1,3,4-thiadiazole), 6.98 (d, J=8.1 Hz, 4H, aromatic ortho to isopropylidene), 1.71 ppm (s, 6H, -CH₃). Anal.: Calc. C 75.30%, H 4.79%, N 6.06%, Found: C 74.98%, H 4.66%, N 5.89%.

Table I Synthesis of 1,3,4- (IV) and 1,2,4-Thiadiazole-Containing Polyethers (V)

Polymer	Reaction Conditions ^{a)}			$\eta_{red}^{b)}$ dL/g
	Solvent	Temp. °C	Time h	
I + IIIa → IVa	DMAc	160	24	1.44
I + IIIb → IVb	DMAc	160	24	0.76
I + IIIc → IVc	DMAc	160	24	0.97
I + IIId → IVd	DMAc	160	24	0.78
I + IIIe → IVe	Sulfolane	250	4	0.32 ^{c)}
II + IIIa → Va	DMAc	160	48	0.85 ^{d)}
II + IIIb → Vb	DMAc	160	48	0.45 ^{d)}
II + IIIc → Vc	DMAc	160	48	0.50 ^{d)}
II + IIId → Vd	DMAc	160	48	0.94 ^{d)}
II + IIIe → Ve	DMAc	160	48	0.14 ^{c)}

^{a)} Polymerization was carried out with each monomer (1 mmol) in the solvent (5 mL) in the presence of potassium carbonate (2 mmol) and/or 18-crown 6-ether (0.2 mmol).

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

^{c)} In concentrated sulfuric acid.

^{d)} In *sym*-tetrachloroethane.

2-3. ポリエーテルの性質

ポリエーテルの溶解性は、チアジアゾールの環構造によらず、X線回折から求められたその結晶性（ビスフェノールの環構造）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 **IIIe** から誘導されたポリマー **IVe**、**Ve** 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 **IVa-d**、**Va-d** 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などにも室温で容易に溶解し、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に製膜できた (**Table II**)。

非晶性ポリエーテルのガラス転移温度は1,3,4-, 1,2,4-チアジアゾールポリマーの順に204-299°C、173-266°C、10%重量減少温度はその順に464-513°C（空气中）、458-467°C（窒素下）で記録された (**Table II**)。すなわち、1,3,4-チアジアゾールポリマーが熱特性の点でより優れていることが明らかとなった。

3. 結論

2,5-ビス(4フルオロフェニル)-1,3,4-チアジアゾール、3,5-ビス(4フルオロフェニル)-1,2,4-チア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、1,3,4-または1,2,4-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。通常の芳香族ポリエーテル合成と比べて、比較的低い温度（160°C）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、電子吸引性基であるチアジアゾール環がジフルオ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、熱特性と機械強度を示した。

Table II Thermal and Mechanical Properties of 1,3,4- (IV) and 1,2,4-Thiadiazole-Containing Polyethers (V)

Polymer	Thermal Properties				Mechanical Properties		
	T _g ^{a)} °C	T _m ^{b)} °C	DT ₁₀ ^{c)} °C	RW ₅₀₀ ^{d)} %	Tensile Strength MPa	Elongation at Break %	Tensile Modulus GPa
IVa	204	-	464	76	53	6	1.6
IVb	211	-	507	93	48	5	1.3
IVc	240	-	470	77	64	5	1.9
IVd	299	-	513	96	72	7	1.9
IVe	-	- ^{e)}	493	84	-	-	-
Va	173	-	458 ^{f)}	23	55	5	1.4
Vb	185	-	463 ^{f)}	25	76	5	2.0
Vc	204	-	458 ^{f)}	20	52	3	1.8
Vd	266	-	467 ^{f)}	50	88	6	2.1
Ve	-	298	445 ^{f)}	23	-	-	-

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

^{b)} Melting temperature determined by DSC.

^{c)} Temperature at which 10% weight loss was recorded by TG at a heating rate of 10K/min in air.

^{d)} Residual weight at 500°C.

^{e)} No T_m was detected.

^{f)} Under nitrogen.

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, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 1799 (1997).
- 3) 三枝康男, 岩崎剛, 星野沙織, ポリイミド最近の進歩2002, 127 (2002).