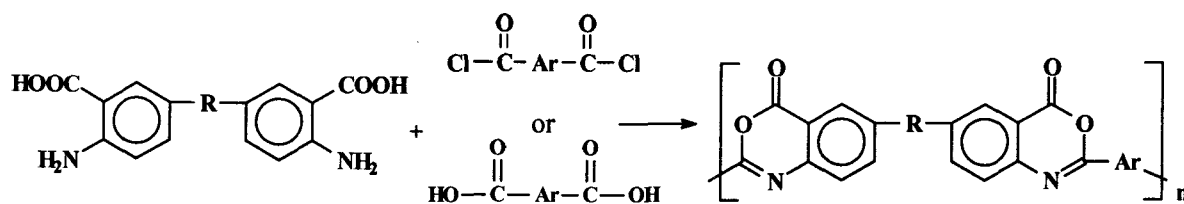


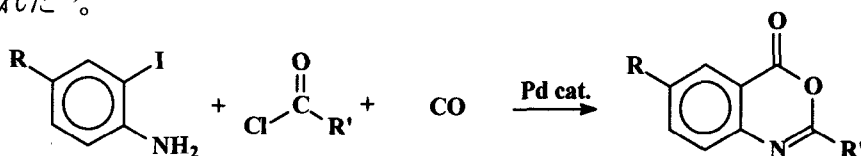
ビス(2-ヨードアニリン)とジカルボン酸クロリドと  
一酸化炭素とからのポリベンゾキサジノンの合成とその性質

群馬大工 ○前川智也・米山 賢

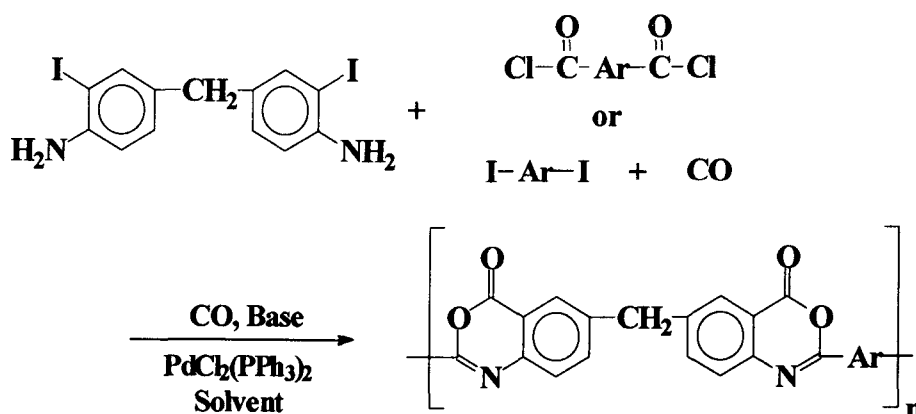
[目的] ポリベンゾキサジノンは、熱分解温度が 430℃以上の耐熱性に優れたポリマーであり、絶縁フィルムや繊維として使われている。一般的な重合方法として、ビス(アントラニル酸)とジカルボン酸誘導体をポリリン酸中、あるいは、五酸化リンとメタンスルホン酸の混合物中で反応させることにより合成されている<sup>1,2)</sup>。しかし、モノマーとして使われるビス(アントラニル酸)は酸と塩基部分を有しており、合成には多くの段階を必要としている。



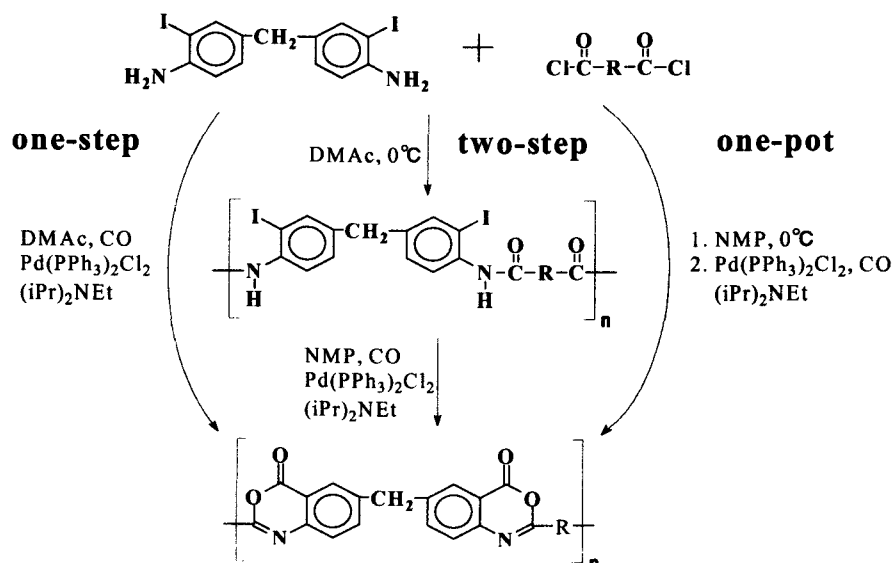
最近、ベンゾキサジノンの新しい合成方法として、アントラニル酸の代わりに 2-ヨードアニリンをパラジウム触媒の存在下、酸クロリドと一酸化炭素を反応させて合成する方法が報告された<sup>3)</sup>。



本研究では、この反応を二官能性化合物同士に適用し、ビス(2-ヨードアニリン)とジカルボン酸クロリドと一酸化炭素からパラジウム触媒を用いたポリベンゾキサジノンの合成について検討した。さらに、ジカルボン酸クロリドの代わりに、ジヨードベンゼンと一酸化炭素を用いた one-step 法についても検討した。



[実験] 重合は、PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の存在下、メチレンビス(2-ヨードアニリン)とジカルボン酸クロリドと一酸化炭素とから直接ポリベンゾキサジノンを合成する one-step 法、一酸化炭素なしに前駆体ポリアミドを生成・単離し、その後に環化させる two-pot 法、単離することなしに重合溶液中でそのまま環化させる one-pot 法の 3 つの方法により行った。また、ジヨードベンゼンの場合は one-step 法により行った。



【結果と考察】ジカルボン酸クロリドを用いるポリベンゾキサジノンの合成において、one-pot 法や one-step 法と比べて、通常の低温溶液法によりいったん前駆体のポリアミドを合成し、その後環化させる two-pot 法は高い分子量のポリマーを生成した。これは、重合の各段階でアミド結合の形成、オキサジノン環の形成に適した方法を用いられているためである。脂肪族ジカルボン酸クロリドを用いたとき、一酸化炭素は消費され反応は進んでいたが、ポリマーは単離できなかった。

**Table 1** Synthesis of polybenzoxazinone by various methods

-Ar-	one-step	two-step	one-pot
	0.55	1.94	0.87
	0.30	0.71	0.39 <sup>b)</sup>
	0.23	0.57	0.39
	0.56	0.71	0.40
	0.19	0.95	0.26
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	—	—	—

a) Measured at a concentration of 0.5 g/dL in conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 30 °C.

b) Bis (2-iodoaniline): 1.0mmol, isophthaloyl dichlorides: 1.0mmol, i-Pr<sub>2</sub>NEt : 4.4mmol, NMP : 10mL, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> : 0.05mmol, at 115°C.

なお、構造の確認を IR により行った。いずれの重合法でも得られたポリマーは 1760, 1260cm<sup>-1</sup> 付近にオキサジノン環由来のピークの他に、3380、1680、1510cm<sup>-1</sup> 付近にアミド由来のピーク及び 540cm<sup>-1</sup> 付近に炭素-ヨウ素由来のピークが観測され、閉環が完了していないポリアミドが含まれていることがわかった (figure 1)。これは、重合溶媒である DMAc や NMP に対するポリベンゾキサジノンの溶解性が低く、環化が完全に終了しない段階で生成したポリマーが析出してしまうためである。

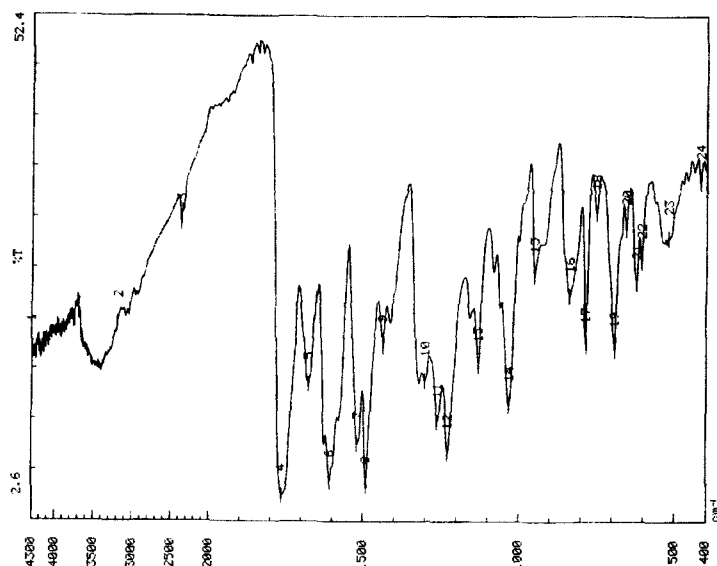


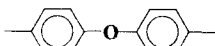
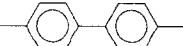
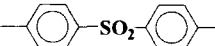


Figure 1 IR spectrum of polybenzoxazinone

得られたポリマーの熱的性質を DSC と TGA により検討した。その結果、いずれのポリマーもガラス転移温度は観測されなかった。10%重量減少温度は、前駆体であるポリアミドがほぼ 300°C 前後であるのに対して、環化したポリベンゾキサジノンでは 400-515°C まで上昇した。特にイソフタル酸クロリドやテレフタル酸クロリドを用いて two-pot 法により合成したポリマーは、500°C 以上と高い耐熱性を示した。また、得られたポリベンゾキサジンは、いずれも濃硫酸のみに溶解、有機溶媒には不溶であった。

Table 2 Properties of Polybenzoxazinones

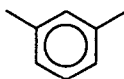
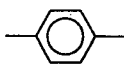
-Ar-	Solubility <sup>a)</sup>			T <sub>10</sub> (°C) <sup>b)</sup>	
	NMP	DMAc	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	one-step	two-step
	—	—	++	390	505
	—	—	++	405	515
	—	—	++	390	515
	—	—	++	400	400
	—	—	++	415	470

a) ++ : soluble, — : insoluble.

b) Determined by TGA at a heating rate of 10 °C/min under N<sub>2</sub>.

また、ジカルボン酸クロリドの代わりにジヨードベンゼンと一酸化炭素を用いた重合では、粘度や耐熱性に劣るものの、IR 測定によって同様の構造を持ったポリベンゾキサジノンが生成していることが確認できた。用いる塩基の種類により、DBU はアミド結合の形成に有効で、粘度が高いポリマーが得られるのに対して、i-Pr<sub>2</sub>EtN では得られたポリマーの粘度は低いものの、オキサジノン環の形成に有効で高い耐熱性を示すポリマーが得られている。また、得られたいずれのポリベンゾキサジノンも濃硫酸のみに溶解、有機溶媒には不溶であった。

**Table 3 Properties of Polybenzoxazinones Prepared from Dihalides**

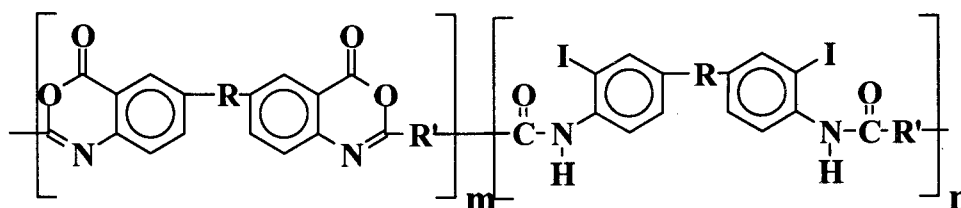
-Ar-	base	$\eta$ inh <sup>a)</sup>	Solubility <sup>b)</sup>			T <sub>10</sub> (°C) <sup>c)</sup>
			NMP	DMAc	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	DBU	0.22	—	—	++	340
	i-Pr <sub>2</sub> EtN	0.09	—	—	++	370
	DBU	0.55	—	—	++	340
	i-Pr <sub>2</sub> EtN	0.08	—	—	++	390

a) Measured at a concentration of 0.5 g/dL in conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 30°C.

b) ++ : soluble, — : insoluble.

c) Determined by TGA at heating rate of 10 °C/min under N<sub>2</sub>.

以上の結果から、得られたポリベンゾキサジノンはいずれの方法においてもヨウ素を含むポリアミドを一部含み、必ずしも完全なポリベンゾキサジノンとはなっていないが、得られたポリマーの耐熱性は十分高いことがわかった。



1) M. Srinivasan, "Encyclopedia of Polymer Science of Engineering", Wiley, New York, Vol.11, 640 (1988).

2) M. Ueda and S. Komatu, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **27**, 1017-1026(1989).

3) C. Larksarp and H. Alper, *Org. Lett.*, 1619-1622 (1999).

### Synthesis and Characterization of Polybenzoxazinones from Bis(2-iodoaniline)s, Diacid Chlorides, and Carbon Monoxide

Tomoya MAEKAWA and Masaru YONEYAMA

(Department of Biological and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma, 376-8515, JAPAN)

Tel:0277-30-1482 Fax: 0277-03-1401 e-mail: yoneyama@bce.gunma-u.ac.jp