

ジアミンと硫黄を用いたポリチオアミド合成

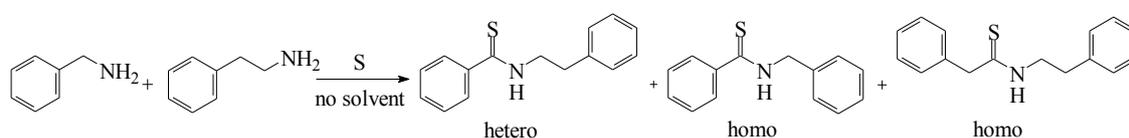
群馬大院理工 米山賢、遠藤広夢

要旨

これまでよりも原子効率が高いジアミンと硫黄からのポリチオアミド合成について検討した。モデル反応での検討で適していたピリジンを経験として、*m*-キシリレンジアミンと1,6-ヘキサメチレンジアミンと硫黄を用いて、重合時間とモノマー濃度を検討した結果、重合時間 24h、モノマー濃度 5.00molL⁻¹が適している事がわかった。より高収率、高粘度なポリチオアミド合成を期待し、モノマー中間体を生成しやすい2-フェネチルアミン構造を両端に持つジアミンモノマーの合成も行った。

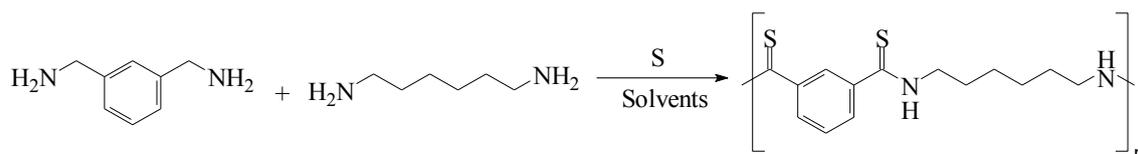
1.緒言

ポリチオアミドは、硫黄原子の金属原子への配位能により金属回収に用いられている。この様なポリチオアミドの一般的な合成方法には、ポリアミドにローソン試薬のような硫黄化剤を用いる方法や、ジチオエステルやチオエステルのような含硫黄モノマーを重合させる方法がある。これらの方法は、予めポリアミドや含硫黄モノマーを用意し、その後ポリチオアミドへ変化させる合成経路である。そのため、その前過程で多くの試薬を使用し、原子効率が低い合成方法となっている。原子効率高くチオアミドを合成する方法として二種類のアミンと硫黄を直接反応させる方法が報告されている(Scheme 1)¹⁾。



Scheme 1. Synthesis of thioamides from two kinds of amines and sulfur.

この反応において用いられている硫黄は、「毒性がない」、「大気中で安定である」、「反応において制御しやすい」、「簡単に手に入る」という特徴を持ち、環境に優しい物質である。この反応を高分子合成に適用出来たならば、有力なポリチオアミドの合成方法を開発する事が可能である。しかしながら、この反応では溶媒が用いられておらず、反応物である液体アミンを溶媒兼用としているために、均一な溶液で行われる高分子合成にそのまま適用するには問題が多い。そこで、先ずモデル反応による溶媒の検討を行い、その知見を基に溶液中でのポリチオアミドの合成について検討した(Scheme 2)。



Scheme 2. Synthesis of polythioamides from two kinds of diamines and sulfur.

2.実験

モデル反応：ベンジルアミン(5mmol)、2-フェネチルアミン(6mmol)、硫黄(15mmol)を秤量し、窒素雰囲気下、溶媒 10mL 中所定温度で 24 時間攪拌した。攪拌後、反応溶液を水に投入し、析出した生成物をろ別し、減圧乾燥することで薄黄色の粉末状固体を得た。

重合：m-キシリレンジアミン (5mmol)、1,6-ヘキサメチレンジアミン (5mmol)、硫黄 (20mmol)を秤量し、窒素雰囲気下、ピリジン中 110°Cで所定時間攪拌した。攪拌後、反応溶液を水に投入し、生成物を析出させた。未反応の硫黄は生成物を DMF に溶解しろ別する事で除いた。ろ液を水に投入して再び析出した生成物を濾過し、減圧乾燥することで、薄黄色の固体を得た。

3.結果と考察

はじめにベンジルアミン 1、2-フェネチルアミン 2、硫黄を用いたモデル反応により溶媒について検討した。なお、検討した溶媒として、両アミンと硫黄を溶解できる N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ピリジンを用いた。(Table 1)。

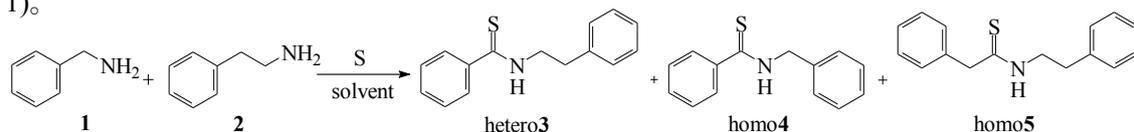
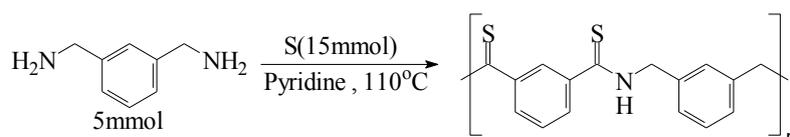


Table 1. Reactions of benzylamine 1, 2-phenethylamine 2, and sulfur for 24h

Entry	1 (g)	2 (g)	Sulfur (g)	Solvent	Temp. (°C)	Products (g)	3(%) ¹⁾	4(%) ¹⁾	5(%) ¹⁾
1	0.5356	0.7273	0.4809	NMP	130	trace	-	-	-
2	"	"	"	DMSO	"	0.2431	79	20	1
3	"	"	"	Pyridine	110	0.7493	71	27	2
4	"	0	0.2405	—	130	0.4056	0	100	0

1) Calculated from the ¹H-NMR spectra of products.

その結果、NMP を用いた場合には生成物がほとんど得られないのに対し、DMSO とピリジンでは、目的のヘテロカップリングしたチオアミド 3 が 70%以上の割合で得られた。しかし、その収率は大きく異なり、ピリジンの方が高い結果となった。そのため、ポリチオアミド合成反応ではピリジンを溶媒として用いることとした。また、アミンとしてベンジルアミン 1 のみを硫黄と反応させるとホモカップリングしたチオアミドが得られたことから(entry 4)、ベンジルアミン型ジアミンである m-キシリレンジアミンと硫黄の反応によるポリチオアミド合成を行った (Scheme 3)。



Scheme 3. Synthesis of polythioamide from m-xylylenediamine and sulfur in pyridine at 110°C for 24h

反応溶液を水に投入して得られた固形物の IR スペクトルを Figure 1 に示す。

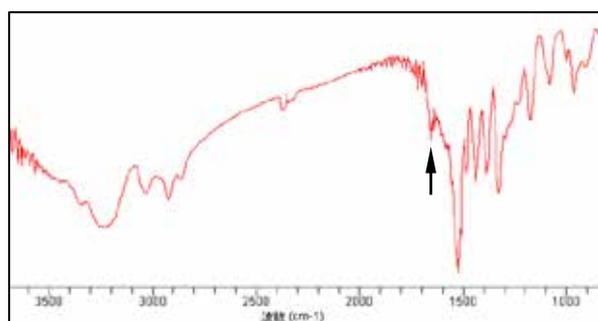


Figure 1. IR spectrum of product prepared from m-xylylenediamine and sulfur in pyridine at 110°C for 24h

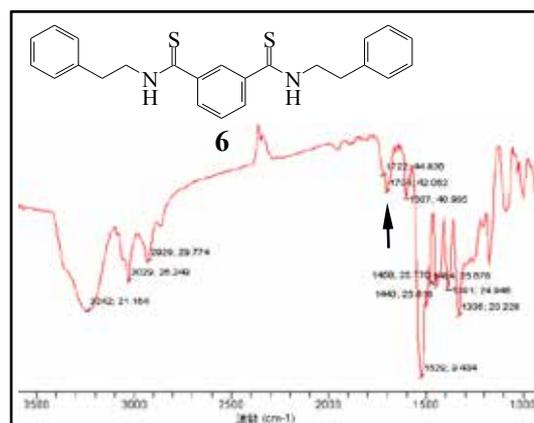


Figure 2. IR spectrum of bis(thioamides) compound 6

m-キシリレンジアミンと 2-フェネチルアミンと硫黄とから得られるビス(チオアミド)化合物 6 の IR スペクトル(Figure 2)で 1722cm^{-1} に観測される C=S 結合のピークが Figure 1 でほとんど見られなかった。この事より、低分子での反応とは異なり m-キシリレンジアミンのみではほとんどポリチオアミドが形成されていない事が分かった。

そこで、モデル反応と同様に 2 種類のジアミン(m-キシリレンジアミンと 1,6-ヘキサメチレンジアミン)を用いて重合を検討した。重合時間の検討を行ったところ(Figure 3)、反応時間が 24 時間になるまで得られるポリチオアミドの収率は上昇し、その後低下した。粘度では、48 時間で最も高く 0.09dLg^{-1} となった。収率が最も高い 24h が重合時間として適していると考えられる。続いて、溶媒であるピリジンの量を調節する事でモノマー濃度を変化させて重合を行った(Figure 4)。その結果、モノマー濃度 3.33molL^{-1} では収率が最も高くなるが、粘度は 5.00molL^{-1} で最も高く 0.11dLg^{-1} となった。そのため、より高分子量のポリチオアミドを得るためには、それ程収率が低下せずに粘度が高くなる 5.00molL^{-1} がモノマー濃度として最も適している事が分かった。

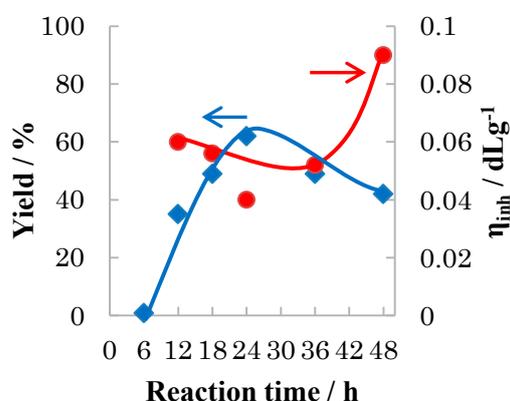


Figure 3. Synthesis of polythioamides from two kinds of diamines with sulfur in pyridine(10mL) at 110°C

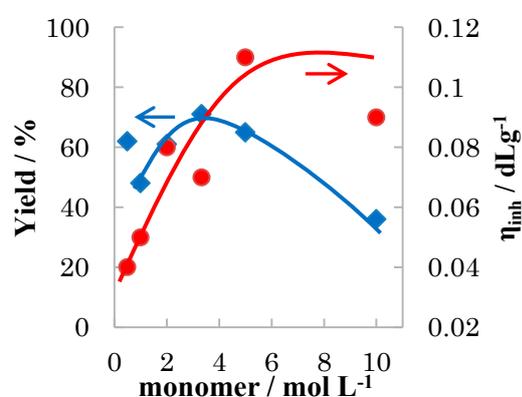
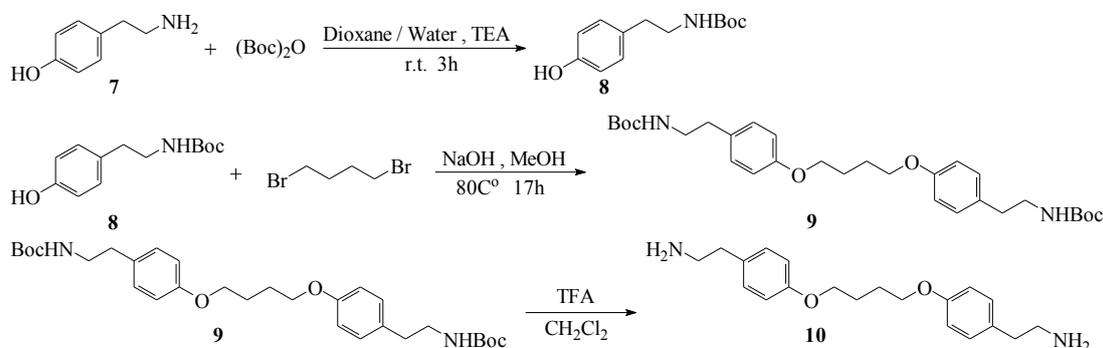


Figure 4. Synthesis of polythioamides from two kinds of diamines with sulfur in pyridine at 110°C for 24h

m-キシリレンジアミンとヘキサメチレンジアミンを用いた上記の重合では、得られたポリチオアミドの収率と粘度は 65%、 0.11dLg^{-1} に留まり、十分な値とは言え難いものであった。そこで、モデル反応で用いられていた 2-フェネチルアミン型のジアミンの設計を行った(Scheme 5)。



Scheme 5. Synthesis of 2-phenylethylamine type diamine monomer.

はじめに、チラミン7のアミノ基を Boc 基で保護することで Boc チラミン 8 を合成し、続いて 1,4-ジブromobutan との Williamson エーテル合成により Boc 保護されたジアミン 9 を合成後、トリフルオロ酢酸(TFA)による脱保護で 2-フェネチルアミン型ジアミン 10 を合成した。以上の合成過程での全収率は 47%であった。この 2-フェネチルアミン型ジアミンを用いた重合については今後検討する。

4.結論

ベンジルアミンと 2-フェネチルアミンと硫黄を用いたチオアミドの合成において反応溶媒としてピリジンが適していることがわかった。そこで、ピリジンを用いてジアミンと硫黄からのポリチオアミド合成を検討した。その結果、m-キシリレンジアミンと硫黄からはポリチオアミドが得られなかった。m-キシリレンジアミンと 1,6-ヘキサメチレンジアミンと硫黄を用いた重合では、重合時間 24h、モノマー濃度 5.00molL^{-1} で反応させる事により目的のポリチオアミドが得られ、その収率と粘度は 65%、 0.11dLg^{-1} であった。より高収率、高粘度なポリチオアミドが得られる事を期待し、モノマー中間体を生成しやすい 2-フェネチルアミン型のジアミンを全収率 47%で合成した

5.参考文献

- 1) T.B. Nguyen, M.Q. Tran, L. Ermolenko, and A. Al-Mourabit, *Org. Lett.*, **14**(16), 4274 (2012).