

## 芳香族ジアミン、芳香族ジアルデヒド、硫黄からの 酸化環化重合によるポリベンゾチアゾールの合成

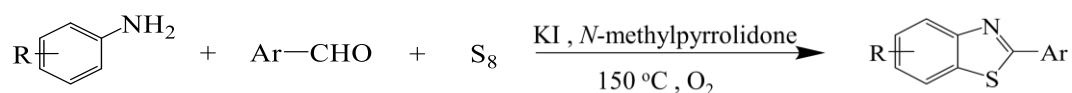
(群馬大院理工) ○中村啓太・山延 健・米山 賢

### 【要旨】

ヨウ素系触媒を用いて、酸素存在下での芳香族ジアミン、芳香族ジアルデヒド、硫黄の酸化環化重合によるポリベンゾチアゾールの合成について検討を行った。4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(1.5 mmol)とイソフタルアルデヒド(1.5 mmol)をモノマーとして用いて様々な重合条件を検討した結果、ヨウ素系触媒としてNaIを20mol%用いて、2倍モル量の硫黄と*N*-メチルピロリドン(NMP)(5 mL)中150℃、24時間大気下で反応させることで、目的のポリベンゾチアゾール(固有粘度0.55 dL g<sup>-1</sup>)が収率95%で得られた。

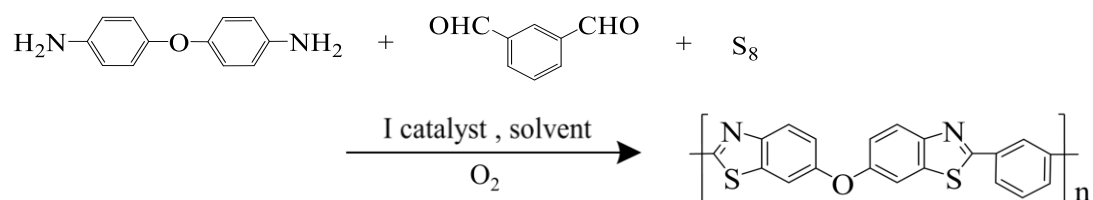
### 【緒言】

石油精製の副産物として生産される硫黄は、硫酸の製造やゴムの加硫などに用いられているが、その生産量は消費量を上回っており、余っている硫黄の取り扱いが問題となっている。このような問題を解決するために、硫黄の更なる用途拡大が求められている。近年、硫黄と芳香族アミンと芳香族アルデヒドの3成分をKIと酸素存在下で反応させると、ベンゾチアゾール環を生成する反応が報告された(Scheme 1)<sup>1)</sup>。



Scheme 1. Synthesis of benzothiazoles from aromatic amine, aromatic aldehyde, and sulfur

この反応を高分子合成に適用することで、ポリベンゾチアゾールの新規な合成方法を開発できると考え、芳香族ジアミンと芳香族ジアルデヒドと硫黄の三成分での重合について、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとイソフタルアルデヒドを用いて検討を行った(Scheme 2)。



Scheme 2. Synthesis of polybenzothiazole from 4,4'-diaminodiphenyl ether, isophthalaldehyde, and sulfur

## 【実験】

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (1.5 mmol)とイソフタルアルデヒド (1.5 mmol)と硫黄 (3.0 mmol)に NaI (20 mol%)を加え、NMP (5 mL)中、酸素存在下、150 °Cで24時間反応させた。反応終了後、反応溶液をメタノールに投入し、沈殿物をろ過・減圧乾燥した。得られた沈殿物からキシレンにより未反応の硫黄を溶解し、ろ別・減圧乾燥することで、目的のポリベンゾチアゾールを得た。

## 【結果と考察】

酸素雰囲気下あるいは大気下で様々な反応温度(130 ~ 160 °C)において、KI(20 mol%)を用いて、NMP(3 mL)中で24時間、重合を行った(Figure 1)。その結果、酸素雰囲気下での重合においては、いずれの温度でも収率80%以上で目的のポリマーが得られた(Figure 1a)。140 °Cで最も高い固有粘度0.34 dL g<sup>-1</sup>のポリマーが得られ、140 °Cよりも高い温度では固有粘度の低下が見られた。この固有粘度の低下は生成したポリマーの酸化による分解が起きたためであると考えられる。それに対して、大気下での重合では、130、140 °Cで収率80%程度で目的のポリマーが得られ、150 °Cで収率93%と最も高い値となった(Figure 1b)。しかし、160 °Cでは急激に低下して41%となった。固有粘度は、反応温度が130 °Cから150 °Cへ増加すると急激に増加し、酸素雰囲気下での重合に比べて、より高温の150 °Cでより高い固有粘度0.49 dL g<sup>-1</sup>のポリマーが得られた。しかし、160 °Cでは固有粘度は低下した。160 °Cにおいて、収率、固有粘度ともに低下したのは、反応の途中で反応溶液が固化し反応が十分に進行しなかったこと及び、生成したポリマーの酸化による分解が起きたためと考えられる。

生成した高分子鎖の酸化分解による固有粘度の低下温度が酸素雰囲気下と大気下で10 °C異なってくるのは、酸素量が影響していると考えられる。以上より、大気下での重合の方が酸素雰囲気での重合よりも高分子量で目的のポリベンゾチアゾールが得られる事が分かった。

入手が容易な4種類のヨウ素化合物を触媒として用いて、大気下150 °Cで重合を行った結果(Table 1)、KI、NaI、Bu<sub>4</sub>NIを用いた場合には、いずれも95%以上の高い収率で目的のポリマーが得られた。しかし、KIやBu<sub>4</sub>NIを用いた場合には、得られたポリマーの固有粘度は0.1 dL g<sup>-1</sup>未満であり、NaIを用いた場合のみ、高い固有粘度0.55 dL g<sup>-1</sup>のポリマーが得られた。I<sub>2</sub>を用いた場合には、他のヨウ素化合物と比べて収率が低くなり、また、得られたポリマーは粘度測定溶媒で

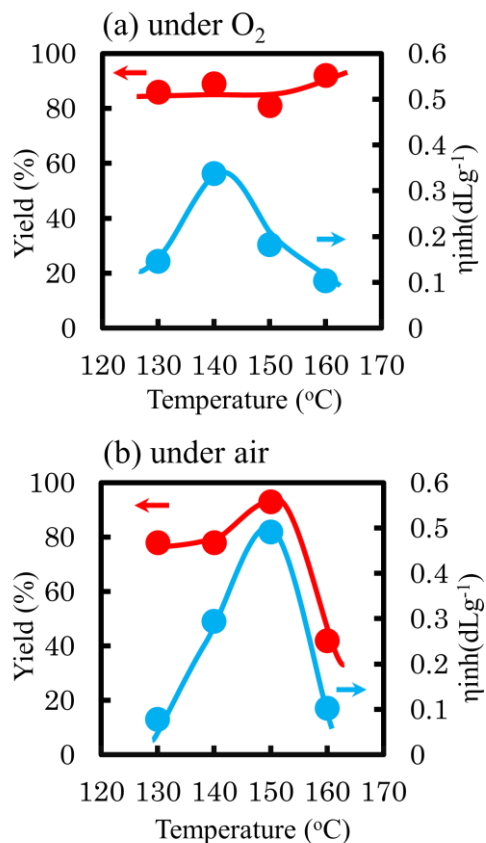


Figure 1. Effect of temperature on polymerization of 4,4'-diaminodiphenyl ether (1.5 mmol), isophthalaldehyde (1.5 mmol), and sulfur (3.0 mmol) using KI (20 mol%) in NMP (3 mL) for 24 h.

ある硫酸に溶解しなかった。I<sub>2</sub>を用いた場合には、異なる構造のポリマーが生成した可能性がある。

触媒として効果的であった NaI を様々な量用いて重合を行った結果(Table 2)、NaI を 10 mol%以上用いると収率 90 %以上で目的のポリマーが得られた。触媒量を 10 mol%から 20 mol%に増加させると固有粘度の増加が見られ、それ以上の触媒量(30 mol%)を用いても固有粘度の増加は見られなかった。そのため、この反応における触媒量としては 20 mol%で十分であることが分かった。

重合時間の検討を行った結果(Figure 2)、反応時間の増加に伴い収率は増加し、36 時間以上で定量的に重合が進行していた。固有粘度は、反応時間を 18 時間から 24 時間に増加させると、増加したが、それ以上の時間反応させると低下してしまっ。この固有粘度の低下は生成したポリマーの酸化による分解のためと考えられる。

硫黄量の検討を行った結果(Figure 3)、硫黄を理論的に必要とする量よりも少ない

1.5 mmol 用いた重合でも、80 %以上の収率でポリマーが得られたが、その固有粘度は極めて低く、反応が十分進行していなかった。硫黄量を理論量(3 mmol)より増加させていくと、収率、固有粘度共に僅かな増加が見られるだけであった。また、硫黄を 9 mmol 用いた場合には、重合途中で生成したポリマーが析出してしまい、そのポリマーも粘度測定溶媒である硫酸に溶解しなかった。

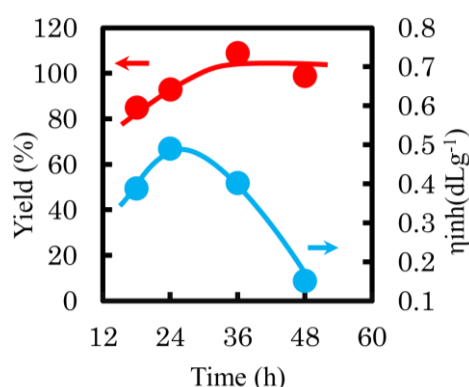


Figure 2. Effect of reaction time on polymerization of 4,4'-diaminodiphenyl ether (1.5 mmol), isophthalaldehyde (1.5 mmol), and sulfur (3 mmol) using KI (20 mol%) in NMP at 150 °C under air.

Table 1. Synthesis of polybenzothiazoles with various iodine catalyst <sup>a)</sup>

Catalyst	yield(%)	$\eta_{inh}$ (dL g <sup>-1</sup> ) <sup>b)</sup>
KI	96	0.06
NaI	95	0.55
I <sub>2</sub>	54	— <sup>c)</sup>
Bu <sub>4</sub> NI	98	0.09

a) 4,4'-diaminodiphenyl ether (1.5 mmol), isophthalaldehyde (1.5 mmol), sulfur (3.0 mmol), I catalyst (20 mol%), NMP (5 mL) at 150 °C for 24 h under air.

b) measured at a concentration of 0.5 g dL<sup>-1</sup> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 30 °C.

c) insoluble in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Table 2. Effect of amount of NaI on polymerization <sup>a)</sup>

NaI(mol%)	yield(%)	$\eta_{inh}$ (dL g <sup>-1</sup> ) <sup>b)</sup>
10	104	0.33
20	95	0.55
30	96	0.49

a) 4,4'-diaminodiphenyl ether (1.5 mmol), isophthalaldehyde (1.5 mmol), sulfur (3.0 mmol), NaI, NMP (5 mL) at 150 °C for 24 h under air.

b) measured at a concentration of 0.5 g dL<sup>-1</sup> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 30 °C.

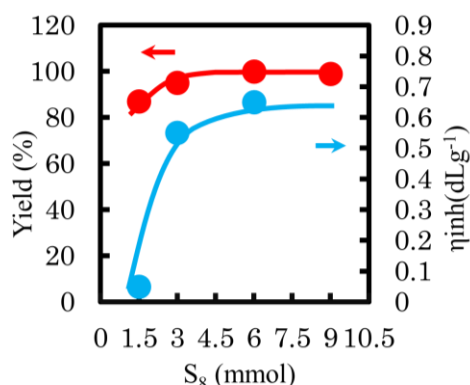


Figure 3. Effect of amount of sulfur on polymerization of 4,4'-diaminodiphenyl ether (1.5 mmol), isophthalaldehyde (1.5 mmol), and sulfur using NaI (20 mol%) in NMP (5 mL) at 150 °C under air.

様々な溶媒を用いて重合を行った結果 (Table 3)、NMP を用いると最も高い収率で高粘度のポリマーが得られた。それに対して、DMAc、HMPA を用いた場合は、収率の低下と共に、得られるポリマーの粘度も低下した。DMSO を溶媒として用いた場合、重合途中で生成したポリマーが析出して反応溶液が固化してしまうために均一な攪拌が困難となり、反応時間を 0.5 時間とした。その場合、収率は高い値となったが、固有粘度は低かった。以上より、この重合の最適溶媒は NMP であることが分かった。

ポリベンゾチアゾールの生成を確認するために両モノマーと生成物の IR 測定を行った (Figure 4)。生成物の IR スペクトルでは、イソフタルアルデヒドのアルデヒド基に由来する C=O 結合 (1700 cm<sup>-1</sup> 付近) のピークが減少し、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルのアミノ基に由来する N-H 結合 (3400 cm<sup>-1</sup> 付近) は消失し、新たにチアゾール環由来の S-C=N 結合 (1600 cm<sup>-1</sup> 付近) の吸収ピークが観察されたことから、生成物は目的のポリベンゾチアゾールであり、そして、酸化的環化重合が進行していたことが確認された。

Table 3. Effect of solvent on polymerization <sup>a)</sup>

Solvent	yield(%)	$\eta_{inh}(dL\ g^{-1})^b$
NMP	95	0.55
DMF	82	0.09
DMAc	44	0.19
HMPA	12	0.05
DMSO <sup>c)</sup>	77	0.11

a) 4,4'-diaminodiphenyl ether (1.5 mmol), isophthalaldehyde (1.5 mmol), sulfur (3.0 mmol), NaI (20 mol%), solvent (5 mL) at 150 °C for 24 h under air.

b) measured at a concentration of 0.5 g dL<sup>-1</sup> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 30 °C.

c) reaction time (0.5 h).

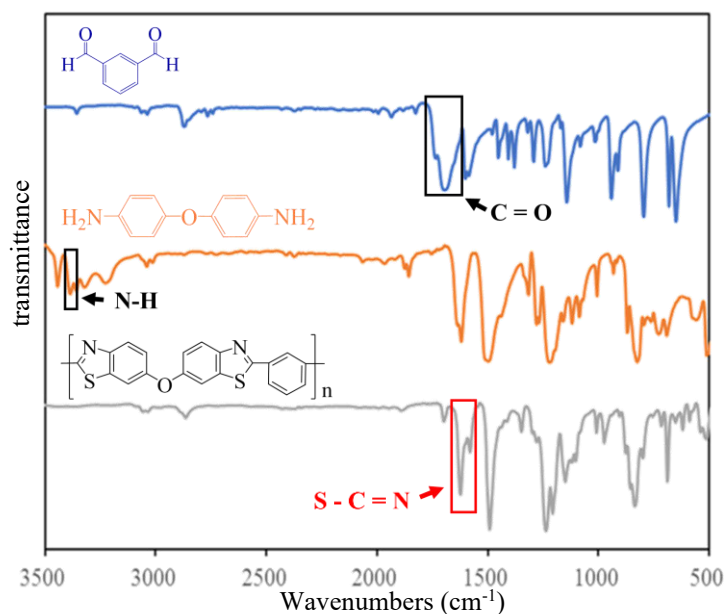


Figure 4. FT-IR spectra of 4,4'-diaminodiphenyl ether, isophthalaldehyde, and poly(benzothiazole).

### 【結論】

ポリベンゾチアゾールの新規な合成方法の開発を目的として、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとイソフタルアルデヒドを用いて重合条件の検討を行った。その結果、両モノマー1.5mmol に対して、硫黄(3 mmol)、NaI(20 mol%)を用いて、NMP(5 mL)中で、大気下、150 °C、24 時間反応させると、目的のポリベンゾチアゾール(固有粘度 0.55 dL g<sup>-1</sup>)を収率 95 %で得られたことから、今回検討した重合方法がポリベンゾチアゾールのための新規な方法となることが分かった。

### 【参考文献】

[1] C. Xingzong, et.al, *Org. Lett.*, 19(17), 4576-4579 (2017).