

芳香族ジアミン、脂肪族ジアルデヒド、硫黄からの酸化的環化重合による

ポリベンゾチアゾールの合成法の開発

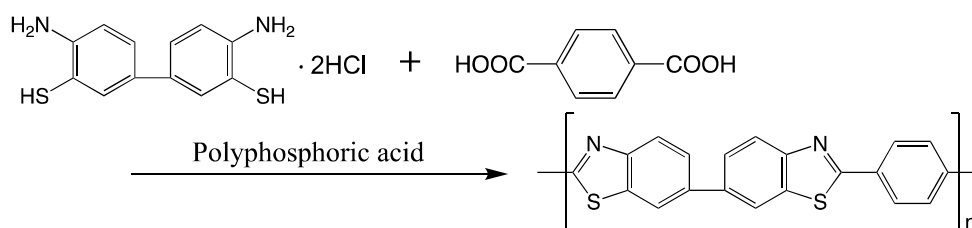
群馬大院理工 ○小金沢 唯人、山延 健、米山 賢

要約

ポリベンゾチアゾールは耐熱性・高強度・高弾性材料として注目を集めている。ポリベンゾチアゾールの従来の合成法は、モノマー合成が困難であることや溶媒が強酸で腐食性があるため、取り扱いにくいという欠点がある。最近、この欠点のないベンゾチアゾールの合成法が報告され、この合成法を応用してポリベンゾチアゾールの新規な合成法が開発された。本研究では、この合成法の更なる適用拡大を目指して、これでの芳香族ジアルデヒドの代わりに脂肪族ジアルデヒドを用い、芳香族ジアミンと硫黄とからのポリベンゾチアゾールの合成について、その最適反応条件の検討を行った。その結果、脂肪族ジアルデヒドであるアジポアルデヒドを用いた場合、150℃で 48 時間反応させる事によりポリベンゾチアゾール(粘度 0.31 dL g⁻¹)を収率 98 %で合成できた。

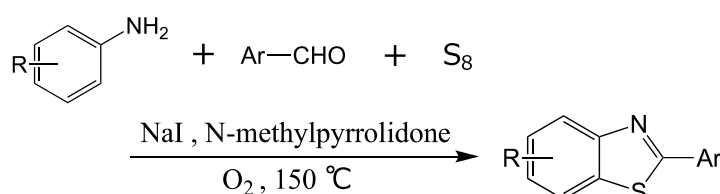
1.緒言

ポリベンゾチアゾールは、耐熱性や耐候性に優れた高強度・高弾性材料として、産業界や学界から大きな注目を集めている。従来のポリベンゾチアゾールの合成では、オルト位にチオール基とアミノ基を持つ構造の明確なモノマーや溶媒兼触媒であるポリリン酸を必要としていた(Scheme 1)¹⁾。構造が明確なモノマーの合成には困難が伴う事が多く、また、ポリリン酸自体は強酸性で腐食性の強い化合物である。



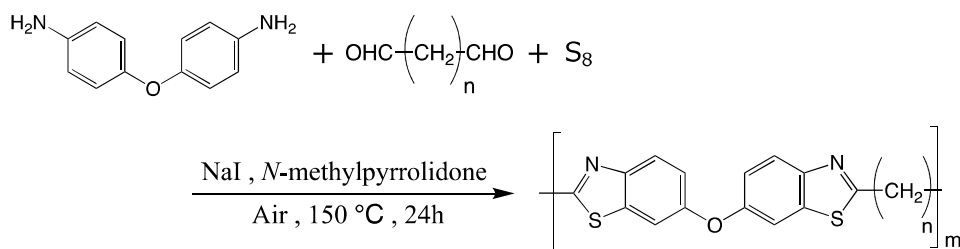
Scheme 1. Synthesis of polybenzothiazole from 3,3'- dimercaptobenzidine hydrochloride and terephthalic acid in polyphosphoric acid

最近、これらの問題点のない芳香族アミン、芳香族アルデヒド、硫黄からベンゾチアゾールを合成する反応が報告された(Scheme 2)²⁾。



Scheme 2. Synthesis of benzothiazoles from aromatic amines, aromatic aldehydes, and sulfur using I catalyst

この反応を基にして、芳香族ジアミン、芳香族ジアルデヒド、硫黄からのポリベンゾチアゾールの新規合成法がこれまでに開発されている。この重合で用いられるモノマーの一成は芳香族ジアルデヒドに限られていた。そこで、本研究では、この合成法の拡張を目指して、芳香族ジアルデヒドに代わりに柔軟なアルキル鎖を有する脂肪族ジアルデヒドを用いたポリベンゾチアゾールの新規合成方法の検討を行った(Scheme 3)。



Scheme 3. Synthesis of polybenzothiazoles from ODA, IPA, and sulfur using I catalyst

2.実験

30mL ナス型フラスコに、4,4'-ジアミノフェニルエーテル(1.5 mmol)、アジポアルデヒド(1.5 mmol)、硫黄(3 mmol)、ヨウ化ナトリウム(20 mol %)、N-メチル-2-ピロリドン(10 ml)を秤量し、所定温度で所定時間攪拌を行った。その後、重合溶液をメタノールに投入し、析出したポリマーをメタノールとキシレンの順に加熱環流することで精製した。固有粘度の測定は硫酸中 30 °Cで行った。収率：98%、粘度：0.31 dL g⁻¹

3.結果と考察

脂肪族ジアルデヒドとして用いるアジポアルデヒドは、過ヨウ素酸ナトリウムを用いて 1,2-シクロヘキサジオールを 24 時間酸化させることにより収率 46 %で合成した。その構造確認は FT-IR(Figure 1)および ¹H-NMR(Figure 2)により行った。FT-IR スペクトルではアルデヒド基由来するピークが 1700 cm⁻¹ に、¹H-NMR スペクトルではアルデヒド基由来のピークが 9.5 ppm にそれぞれ観察され、目的のアジポアルデヒドが得られていることが確認された。

これまでに報告されているベンゾチアゾールの合成では、基質として芳香族アルデヒドのみが用いられていた²⁾。そこで、芳香族アルデヒドの代わりに脂肪族アルデヒドからでもベンゾチアゾールが合成されることを確認するために、アニリン、デカナール、硫黄を用いたモデル反応を反応時間 24 時間

あるいは 48 時間で行った。それぞれの反応で得られた生成物の IR スペクトルを Figure 3 に示す。

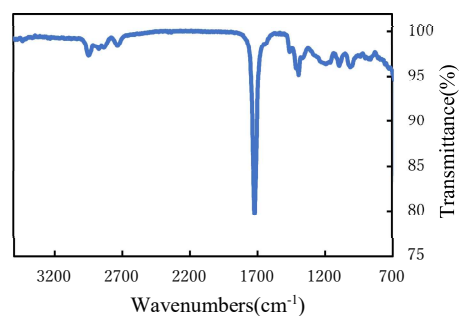


Figure 1. FT-IR spectrum of adipaldehyde

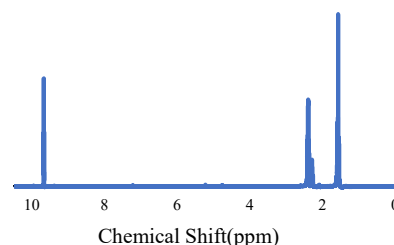


Figure 2. ¹H-NMR spectrum of adipaldehyde

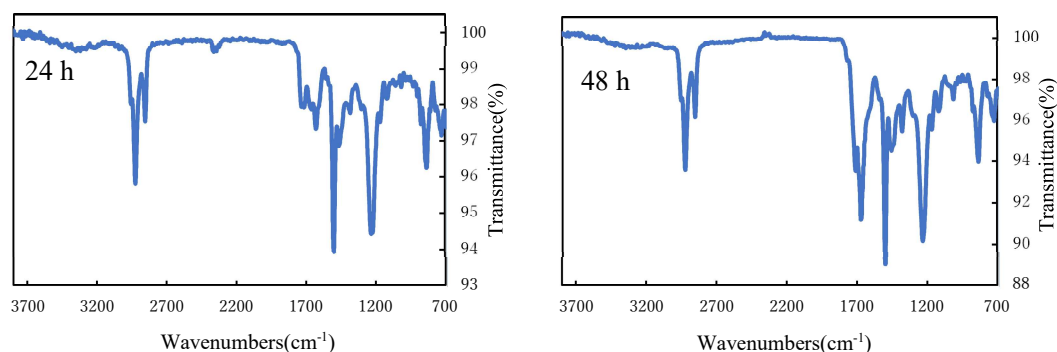


Figure 3. FT-IR spectra of bis(benzothiazole) synthesized for 24 h and 48 h

いずれの IR スペクトルでも、ベンゾチアゾール由来の N=C-S 結合(1650 cm^{-1} 付近)の吸収ピークが観察され、その強度は、24 時間の反応よりも 48 時間反応させた場合により強くなっていた。この結果から、反応時間として 48 時間必要であることがわかった。

合成したアジポアルデヒドと、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルや硫黄を用いた重合について検討を行った。

まず異なる温度での重合を行った (Figure 4)。重合温度が $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ で得られるポリマーの収率はいずれも 90 % 以上と高い値を示し、粘度は $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ が最も高い値を示した。これは、 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ において分子の動きが活発になり、衝突回数が増えたことにより反応する分子の割合が増加したことから、高い粘度が得られたと考えられる。この結果から、反応温度は $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ を最適とした。

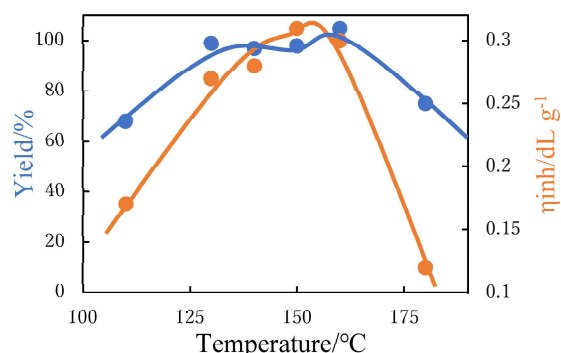


Figure 4. Effect of temperature on polymerization

次に、 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ で重合時間について検討した (Figure 5)。得られるポリマーの収率は、反応時間が長くなるに伴い増加した。それに対して、粘度は 48 時間で最も高く、それ以上の時間反応させると低下してしまった。長時間の反応で得られるポリマーの粘度が低下したのは、高分子鎖の酸化による分解が起き、分子量が低下したと考えられる。この結果から、反応時間は 48 時間を最適とした。

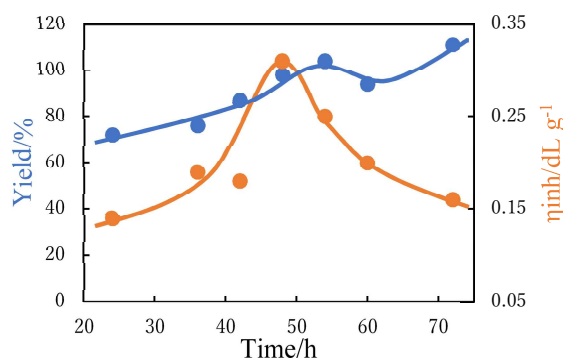


Figure 5. Effect of time on polymerization

更に、150 °C、48 時間で用いる溶媒量(NMP)について検討した(Figure 6)。粘度は溶媒量 10mL で最も高い値を示した。溶媒量 5mL の場合には、モノマー濃度が高過ぎて反応初期にポリマーの析出が起こり、それに伴う反応の停止により得られるポリマーの分子量が低下した。溶媒量 15mL の場合は、反応溶液の濃度が薄くなることによってモノマー同士の衝突する確率が低くなり、分子鎖の成長が遅くなったため分子量が低下したと考えられる。これらのことから、高分子量のポリマー生成が期待できる 10 mL を最適な溶媒量とした。

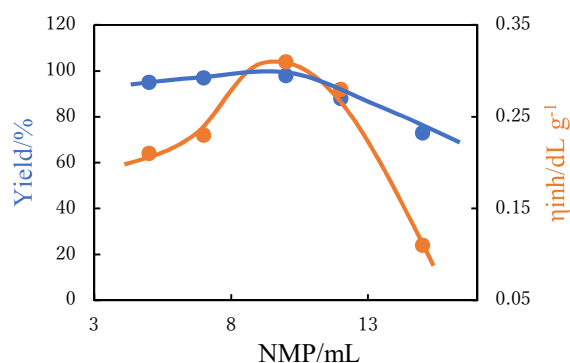


Figure 6. Effect of amount of NMP on polymerization

最後に、反応温度 150 °C、反応時間 48 時間、溶媒量 10 mL で得られたポリベンゾチアゾールの構造を確認するために、FT-IR 測定を行った(Figure 7)。IR スペクトルには、ベンゾチアゾール由来の N=C-S 結合(1650 cm^{-1} 付近)の吸収ピークが観察され、目的のポリベンゾチアゾールが生成していることが確認された。

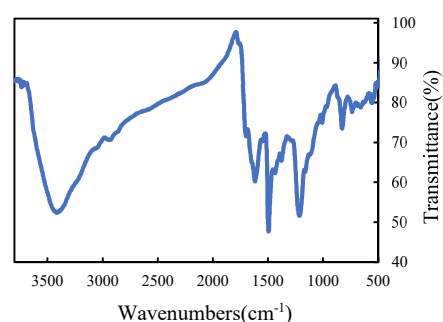


Figure 7. FT-IR spectrum of poly(benzothiazole)

4.結論

モノマーとして脂肪族ジアルデヒドであるアジポアルデヒドを 1,2-シクロヘキサンジオールを過ヨウ素酸ナトリウムにより 24 時間酸化させることで、収率 46 %で合成できた。

得られたアジポアルデヒド(1.5 mmol)を 4,4'-ジアミノフェニルエーテル(1.5 mmol)、硫黄(3 mmol)と共に、触媒としてヨウ化ナトリウム(20 mol %)、溶媒として N-メチル-2-ピロリドンを用いて様々な重合条件の検討を行った。その結果、重合条件として重合温度: 150 °C、重合時間: 48 時間、溶媒量: 10 mL が最適であり、その際に目的のポリベンゾチアゾール(粘度 0.31 dL g⁻¹)が収率 98 %で得ることができた。

5.参考文献

- 1) H.Levine, et.al, *J.Polymer Sci.*, A3, 1665(1965).
- 2) C.Xingzong, et.al, *Org. Lett.*, 19(17), 4576-4579(2017).