

酸化環化重合によるビフルフラールと各種芳香族ジアミンと硫黄からのポリベンゾチアゾールの合成とその性質

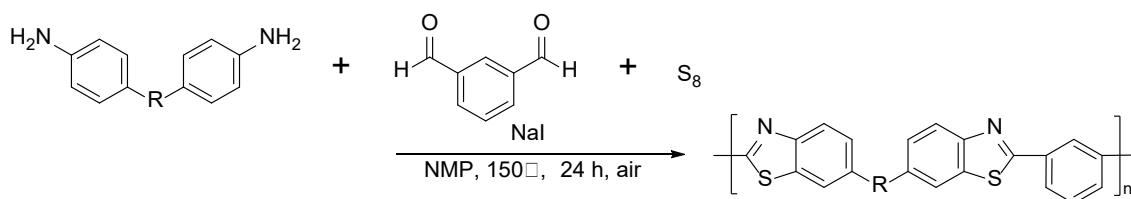
(群馬大院理工) [○]阿部凌大, 山延健, 橘熊野, 米山賢

【要旨】

ポリベンゾチアゾールは、高い耐熱性、耐候性を有しているが、その合成には手間が掛かる。最近、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、この合成反応をもとにした芳香族ジアミン、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簡便な合成方法が報告された。ところで、ビフルフラールは、2つのフラン環が連結したビフリルに2つのアルデヒド基が結合した化合物であり、2つのフラン環の二面角が180°であることから剛直な共平面を形成している。本研究では、この簡便な重合方法とビフルフラールを活用して、ビフリル骨格を持つ4種類のポリベンゾチアゾールの合成を検討した。その結果、NMP中NaI(20 mol %)存在下、150℃で24 h反応させることで、粘度0.16~0.26 dL/gのポリベンゾチアゾールが収率99~113%で得られ、得られたポリベンゾチアゾールは高い耐熱性を有することが分かった。

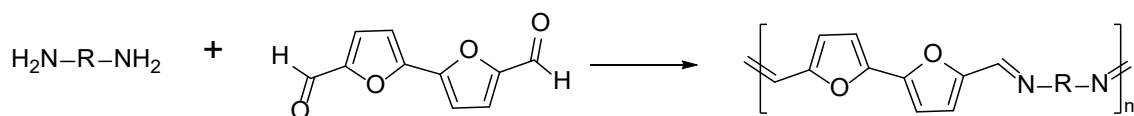
【緒言】

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、産業界や学界から注目を集めている。しかし、従来のポリベンゾチアゾールの合成では、合成の困難なオルト位にチオール基とアミノ基をもつ構造の明確なモノマーや腐食性や強酸性を示すポリリン酸を使用する必要があり、手間が掛かる。近年、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、当研究室ではこの合成反応をもとにした芳香族ジアミン、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簡便な合成方法 (Scheme 1)を報告した。¹⁾



Scheme 1. Synthesis of polybenzothiazoles from 4,4'-diaminodiphenyl ether, isophthalaldehyde, and sulfur

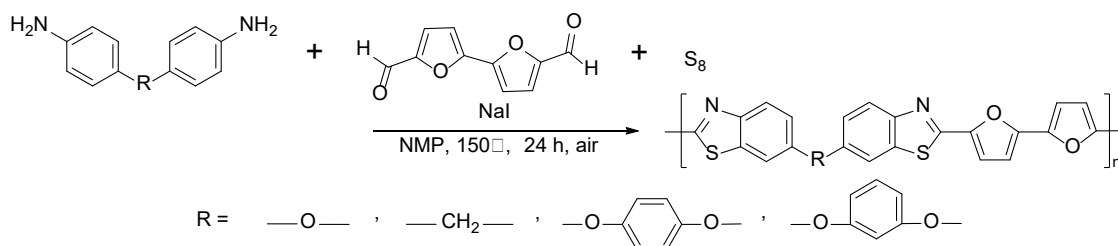
ところで、ビフルフラールは2つのフラン環が連結したビフリルに2つのアルデヒド基が結合した化合物であり、フルフラールのカップリングによって合成される。ビフルフラールでは、2つのフラン環の二面角が180°をなし剛直な共平面を形成しているために、ビフリル構造を導入したポリマーは、高強度、高弾性が期待される。ビフルフラールをポリマー合成に用いた例として、橘らはビフルフラールと様々なジアミンからのポリ(シッフ塩基)の合成を報告している(Scheme 2)²⁾。



Scheme 2. Synthesis of poly(Schiff base)s from bifurfural and various diamines

このポリマーの特徴として、ビフラン骨格の導入による耐熱性の向上や、ビフリル骨格とイミン結合との共役による蛍光特性の付与などが挙げられる。

本研究では、先に示した簡便な重合方法にフルフラルを4種類のジアミンと共に適用する事でビフリル骨格を持つポリベンゾチアゾールを合成し、それらの性質を明らかにした (Scheme 3)。



Scheme 3. Synthesis of polybenzothiazoles from aromatic diamines, bifurfural, and sulfur

【実験】

芳香族ジアミン(1.5 mmol)、ビフルフラル(1.5 mmol)、硫黄(3.0 mmol)、ヨウ化ナトリウム(20 mol%)を秤量し、N-メチル-2-ピロリドン(10 ml)中、大気下、150℃、24 時間攪拌した。その後、反応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で順に加熱還流することで精製した。固有粘度の測定は硫酸中 30℃で行った。収率：99～113%、固有粘度：0.16～0.26 dL/g (H₂SO₄)

【結果と考察】

ビフルフラルはフルフラルから3段階の反応を経て合成された (Scheme 4)。1段階目ではフルフラルのアルデヒド基をアセタール保護して、2-(2-フリル)-1,3-ジオキソランとした後、2段階目でそのリチオ化物を銅触媒によりカップリングし、5,5'-ジ(1,3-ジオキソラン-2-イル)-2,2'-ビフランとした。3段階目で脱アセタール化して、目的のビフルフラルを収率 68%で得た。なお、それらの構造確認は¹H NMR (Figure 1)により行った。

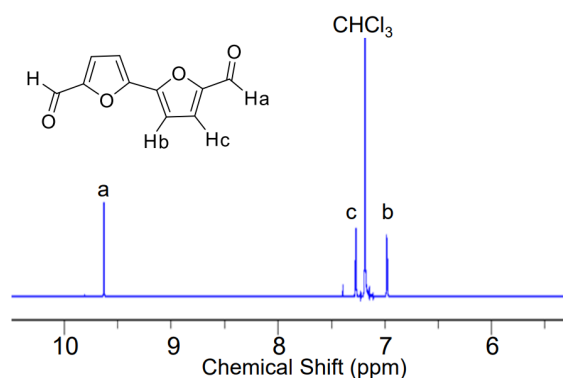
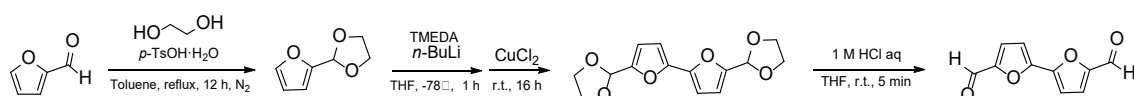


Figure 1. ¹H NMR spectrum of bifurfural



Scheme 4. Synthesis of bifurfural

合成したビフルフルールを、芳香族ジアミン、硫黄と共に、NMP 中でヨウ化ナトリウム存在下 150°C、24h 重合する事で目的のポリベンゾチアゾールを得た (Table 1)。用いた芳香族ジアミンとしては、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(ODA)、4,4'-ジアミノジフェニルメタン(MDA)、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(1,4-APB)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(1,3-APB)の 4 種類である。得られたポリベンゾチアゾールの収率は 99~113%となった。100%を超えるのは、未反応の硫黄とモノマーが含まれているためであり、今後、その精製方法に検討を加える必要がある。粘度については、ODA、MDA、1,4-APB を用いて合成したポリベンゾチアゾールでは中程度の値(0.16~0.26 dL/g)を示したが、1,3-APB を用いて合成したポリベンゾチアゾールは測定溶媒である硫酸に完全に溶解しなかった。

Table 1. Synthesis of polybenzothiazoles and thermal properties ^{a)}

Diamines	Yield (%)	Viscosity (dL/g) ^{b)}	$T_{ds}^{c)}$ (°C)	$Y_{char}^{d)}$ (%)
—O—	103	0.26	277	60
—CH ₂ —	112	0.18	243	51
—O—  —O—	113	0.16	323	47
—O—  —O—	99	—	321	57

- a) Diamines (1.5 mmol), bifurfural (1.5 mmol), sulfur (3.0 mmol), NaI (0.60 mmol) in NMP (10 mL) at 150 °C for 24 h under air.
 b) Measured at a concentration of 0.05 g/dL in H₂SO₄ at 30 °C.
 c) Determined by TG-DTA under a nitrogen atmosphere at heating rate of 10 °C/min from room temperature to 1000 °C.
 d) Residual weight at 800 °C under N₂

合成したポリベンゾチアゾールの構造確認は FT-IR により行い、1650 cm⁻¹ 付近にチアゾール環に由来するピークがいずれのポリベンゾチアゾールにも観測され、目的構造のポリマーが得られている事が確認された。代表として、ODA を用いて合成したポリベンゾチアゾールの FT-IR スペクトルを Figure 2 に示す。

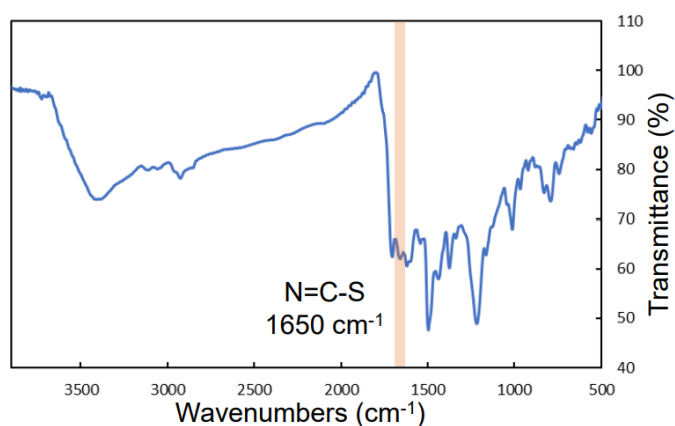


Figure 2. FT-IR spectrum of polybenzothiazole prepared from ODA, bifurfural, and sulfur

得られたポリベンゾチアゾールの溶解性を調べたところ、いずれのポリベンゾチアゾールも NMP、DMF、DMSO、HFIP に対して部分的に溶解するのみで大きな違いがなかった。 H_2SO_4 に対しては、ODA、MDA および 1,4-APB を用いて合成したポリベンゾチアゾールは完全に溶解したが、1,3-APB を用いて合成したポリベンゾチアゾールが部分的に溶解するのみであった。このような有機溶媒に対する溶解性の低さは、ポリマー鎖に導入されたビフリル骨格の剛直性に起因していると考えられる。

合成したポリベンゾチアゾールの熱的性質を明らかにするために、熱重量-示差熱分析(TG-DTA)を窒素雰囲気下で測定した。代表として、ODA を用いて合成したポリベンゾチアゾールの TG-DTA 曲線を Figure 3 に示す。測定された DTA 曲線には、融点とガラス転移温度に起因する明確なピークが観測されなかった。また、得られたポリベンゾチアゾールの 5%重量減少温度は、243°C~323°Cと高く、800°Cにおける残存量は 50%以上であった(Table 1)。以上の分析から、今回合成したポリベンゾチアゾールは高い耐熱性を有することがわかった。

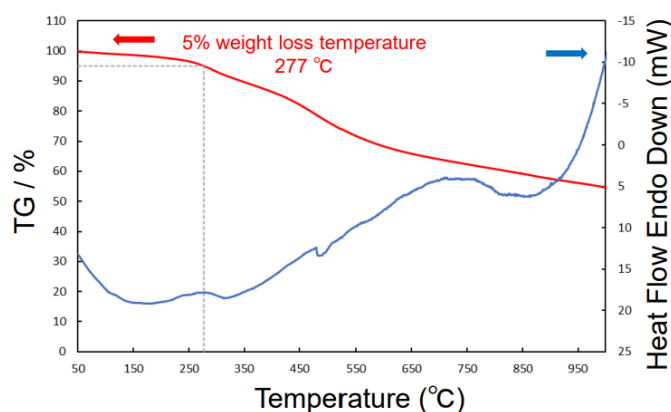


Figure 3. TG-DTA curves of polybenzothiazole prepared from ODA, bifurfural, and sulfur at heating rate of 10 °C/min under N_2

【結論】

ビフルフラールと 4 種の芳香族ジアミン(ODA, MDA, 1,4-APB, 1,3-APB)および硫黄からポリベンゾチアゾールを合成することに成功した。ODA, MDA, 1,4-APB とビフルフラールから合成したポリベンゾチアゾールの粘度は中程度であった (0.26~0.16dL/g)。1,3-APB から合成したポリベンゾチアゾールの溶解度は他のポリマーよりも低かった。本研究で合成したポリベンゾチアゾールの 5%重量減少温度は 243~323°Cであり、800°Cにおけるチャー収率は 47~60%であった。以上の分析から、今回合成したポリベンゾチアゾールは高い耐熱性を有することが分かった。

【参考文献】

- [1] The thesis for the master course of Keita Nakamura (2021)
- [2] Yuya Tachibana, Senri Hayashi, and Ken-ichi Kasuya, *ACS Omega*, **3** (5), 5336-5345 (2018)