

芳香族ジアミンとビフルフラールと単体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とその性質

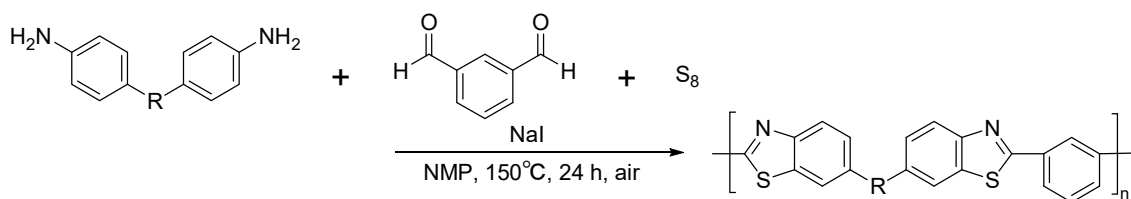
(群馬大院理工) ○阿部 凌大・橘 熊野・米山 賢

【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。本研究では、以上の簡便な重合方法に、剛直な共平面を形成している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を合成し、それらの性質を明らかにした。その際、NMP 中 NaI(20 mol %)存在下、150 °C 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% で得られた。また、得られたポリベンゾチアゾールは優れた耐薬品性および耐熱性を有していることが分かった。

【緒言】

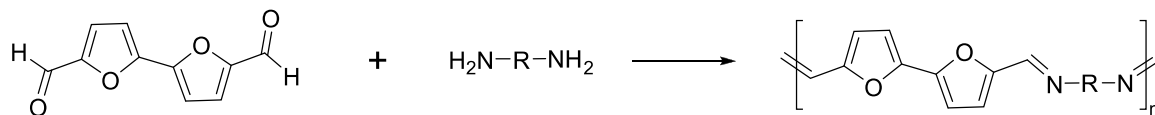
ポリベンゾチアゾールは耐熱性や耐候性に優れた高強度、高弾性材料として、産業界や学界から大きな注目を集めている。しかし、従来のポリベンゾチアゾールの合成では、チオール基とアミノ基を芳香環の隣り合った位置に 2 組持つジアミノジチオールを予め合成する必要がある、手間が掛かる。近年、芳香族アミン、芳香族アルデヒド、硫黄からベンゾチアゾールを合成する反応が報告され、当研究室ではこの合成反応を基にした芳香族ジアミン、芳香族ジアルデヒド、硫黄からのポリベンゾチアゾールの簡便な合成方法を報告している(Scheme 1)¹⁾。



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

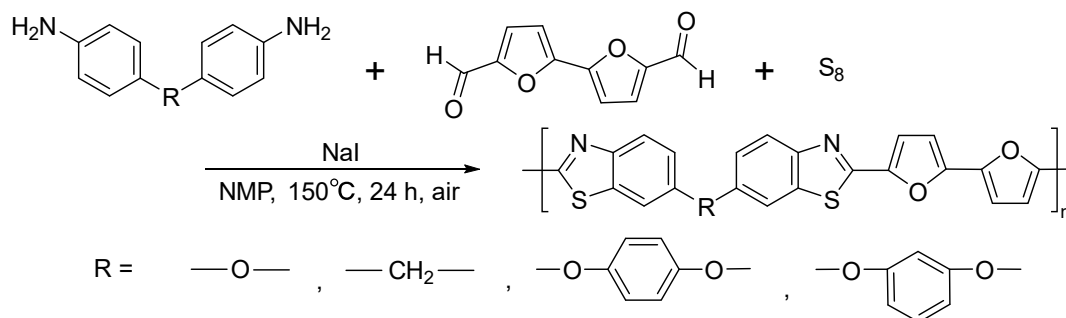
ところで、ビフルフラールは 2 つのフラン環が連結したビフリルに 2 つのホルミル基が結合した化合物であり、2 つのフルフラールのカップリングによって合成される。また、ビフルフラールは、2 つのフラン環の二面角が 180° であり、剛直な共平面を形成

している。そのため、剛直なビフリル骨格をポリマー鎖に導入することでのポリマーの高強度、高弾性化が期待される。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 (Scheme 2)を報告し、合成したポリマーは優れた熱安定性や機械的性質を有することを明らかにしている²⁾。



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

本研究では、以上の簡便なポリベンゾチアゾールの合成方法にフルフラールを4種類のジアミンと共に適用して、ビフリル骨格を持つポリベンゾチアゾールを合成した (Scheme 3)。更に、それらの性質を明らかにした。



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

【実験】

芳香族ジアミン(1.5 mmol)、ビフルフラール(1.5 mmol)、硫黄(3.0 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、大気下、150℃、24 時間加熱攪拌した。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

【結果と考察】

ビフルフラールはフルフラールから3段階の反応を経る既知の方法により合成した(Scheme 4)²⁾。その1段階目ではフルフラー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

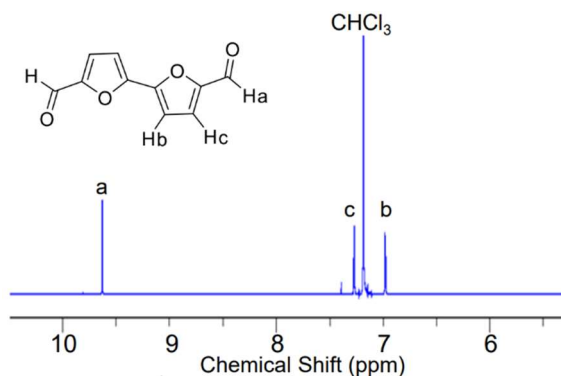
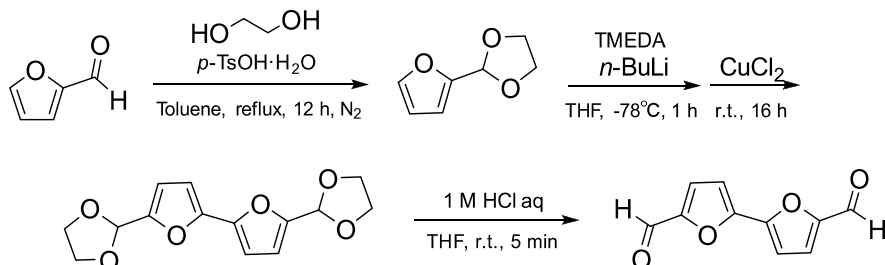


Figure 1. ¹H NMR spectrum of bifurfural

オキシラン-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、目的のビフルフラールを収率 68%で得た。なお、それらの構造確認は $^1\text{H NMR}$ により行った。得られたビフルフラールの $^1\text{H NMR}$ スペクトルを Figure 1 に示す。



Scheme 4. Synthesis of bifurfural

この重合におけるビフルフラールの反応性の確認を行うため、*p*-アニシジンと硫黄とのモデル反応を行った。その結果、*p*-アニシジン(3.0 mmol)とビフルフラール(1.0 mmol)と硫黄 (10 mmol)を KI(0.4 mmol)存在下、NMP (5 mL)中、150 °C、

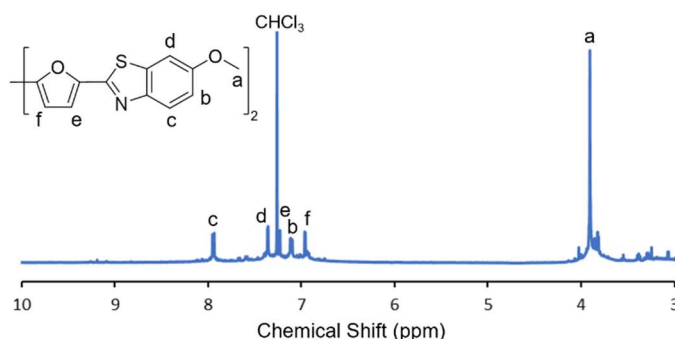


Figure 2. $^1\text{H NMR}$ spectrum of model compound

酸素雰囲気下で 24 時間反応することで目的の生成物を収率 173%で得た。収率が 100 %を大きく超えたのは、大過剰に用いた硫黄が残存してしまっているためと考えられる。なお、構造確認は $^1\text{H NMR}$ (Figure 2)により行い、目的のモデル化合物が得られている事を確認した。

モデル反応に基づき、ビフルフラールを、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、24 h 反応する事で目的のポリベンゾチアゾールが得られた。この際に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%となり、100 %を超えてしまった。その原因としては、反応溶液をメタノールに滴下した際に未反応の硫黄がポリマーと同時に析出してしまい、この硫黄をメタノールとキシレンによる加熱還流によって完全に除去することができなかったためと考えられ

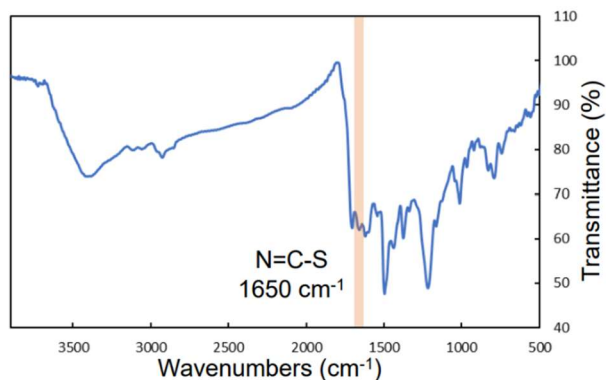


Figure 3. FT-IR spectrum of polybenzothiazole prepared from ODA, bifurfural, and sulfur

る。得られたポリベンゾチアゾールの粘度は、ODA、MDA、1,4-APBを用いた場合に中程度の値 (0.16~0.26 dL/g) であった。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。なお、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も観測され、目的のポリマーが得られていた。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 3に示す。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、いずれもNMP、DMF、DMSO、HFIPに対して部分的に溶解するのみで、その構造により大きな違いはなかった。 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が大きく影響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。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 4に示す。DTA曲線には、融点とガラス転移温度によ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、 $261\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $354\text{ }^{\circ}\text{C}$ と高く、 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ における残存量は60%程度であった。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。

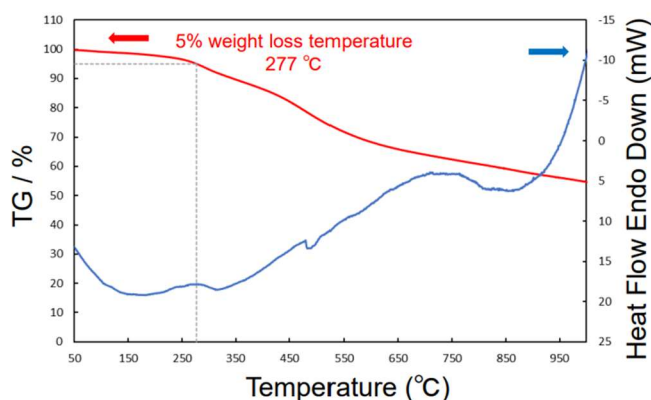


Figure 4. TG-DTA of polybenzothiazole prepared from ODA, bifurfural, and sulfur

【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)。本研究で合成したポリベンゾチアゾールの溶解性は、濃硫酸に最も高い溶解性を示したが、その他の有機溶媒への溶解性は低かった。また、5%重量減少温度は $261\sim 354\text{ }^{\circ}\text{C}$ であり、 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ におけるチャー収率は57~60%となり、高い耐熱性を示すことが分かった。

【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)