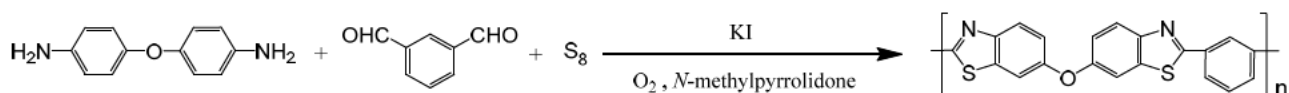


2E08 芳香族ジアミン、芳香族ジアルデヒド、硫黄を用いた酸化的環化重合によるポリベンゾチアゾールの合成

(群馬大院・理工) ○中村啓太、山延 健、米山 賢

＜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、硫黄を活用して芳香族アミンと芳香族アルデヒドの両成分を KI と酸素存在下で反応させることで、ベンゾチアゾール環を生成する反応が報告された¹⁾。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 (ODA) とイソフタルアルデヒド (IPA) を用いて検討を行った。



＜実験＞ ODA (1.5 mmol)と IPA (1.5 mmol)と硫黄 (3.0 mmol)に KI (0.6 mmol)を触媒として加え、N-メチルピロリドン 3 mL 中、酸素存在下で、所定温度、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、ろ過・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・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)において重合を行った。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、特に 140 °Cで最も高い固有粘度(0.34 dL g⁻¹)のポリマーが得られた (Figure 1)。それに対して、大気下での重合では、より高温の 160°Cで最も高い固有粘度 (0.49 dL g⁻¹)のポリマーが 93 %で得られ (Figure

2)、酸素雰囲気での重合

と比べてより手軽な操作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。更に、大気下において様々な重合条件の検討を行った。

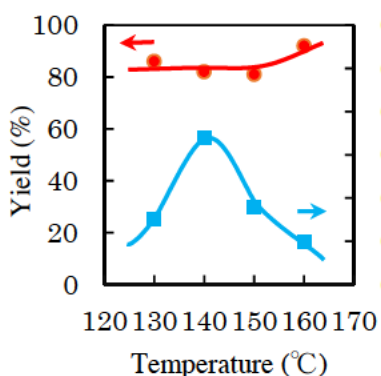


Figure 1. Effect of temperature on polymerization under O₂

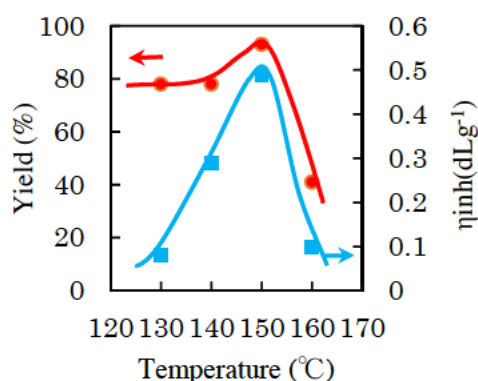


Figure 2. Effect of temperature on polymerization under air

＜参考文献＞

1) C. Xingzong, J. Jingjing, X. Fuhong, H. Huawen, and D. Guo-Jun, *Org. Lett.*, 19(17), 4576-4579 (2017).

Synthesis of polybenzothiazoles by oxidative cyclopolymerization of aromatic diamine, aromatic dialdehyde, and sulfur, Keita NAKAMURA, Takashi YAMANOBE, and Masaru YONEYAMA: Graduate School of Science and Engineering, Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan.

Tel: 0277-30-1482, Fax: 0277-30-1402, E-mail: m.yoneyama@gunma-u.ac.jp