

芳香族アイオネンの合成

平岡 教子*, 峯 和幸**

古川 睦久*, 横山 哲夫*

Syntheses of Aromatic Ionenenes

by

Kyoko HIRAOKA

(Department of Materials Science and Engineering)

Kazuyuki MINE

(The Toyo Rubber Industry Co., Ltd. Osaka)

Mutsuhisa FURUKAWA

(Department of Materials Science and Engineering)

Tetsuo YOKOYAMA

(Department of Materials Science and Engineering)

A series of aromatic ionenes with different spacing between quarternary nitrogen atoms was prepared by Menshutkin reaction of N, N, N', N' -tetramethyldiaminodiphenylmethane and α , ω -aliphatic dibromides. The polymerization was carried out in dimethylformamide solution using equimolar monomers at 30°C. The total concentration of monomers was 1.0 mole/l and the reaction time was 170 hr. for every polymerization. The reaction mixture was poured into a large excess of acetone and the precipitated reaction product was dried under vacuum at 50°C a week.

The polymerization products were white and very hygroscopic solid, which was soluble in methanol and water but insoluble in the most organic solvents. The yields were 10–30%. High speed liquid chromatography showed single peaks for the polymers except for the ionene from 1,10-dibromodecane, where two peaks were observed. Elementary analyses, halogen ion titrations, infrared spectra, NMR spectra, and mass spectra of the polymer strongly suggested that this type of ionenes has the structure corresponding to that expected from Menshutkin reaction, and that terminal groups are mainly dimethyl amino groups. The TG-DTA measurement revealed that this type of aromatic ionenes decomposed at 130–150°C, which is considerably lower than 250°C for aliphatic ionenes. DSC studies showed some transitions at around –50°C accompanied by several weak transitions above room temperature.

*材料工学科

**東洋ゴム工業(株) 大阪市西区

1. 緒 言

第三級アミンとハロゲン化合物とから第四級アンモニウム塩を生じる反応は、Menschutkin 反応といわれている。この反応は求核二次置換反応 (S_N2) で進行するため、反応速度はアミン、ハロゲン化合物の構造や溶媒に強く影響される。従来、この反応はポリマー合成に応用され、ジアミンとジハロゲン化合物で逐次 Menschutkin 反応を行なわせることにより、主鎖に第四級窒素原子を持つ高分子電解質が合成され、Ionene と呼ばれている。(図1) Rembaum らはジアミン、ジプロマイドに脂肪族を用いて、土田らは p-キシリレンジアミンを用いて Ionene を合成し、そ

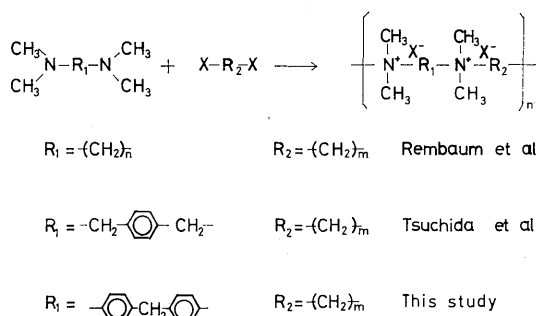


Fig. 1. Preparation of Ionene by Menschutkin Reaction.

の構造と動力学的研究^{1,2)}、電導性^{3,4)}、凝集剤特性⁵⁾、ポリマーコンプレックス⁶⁾の研究などを行なっている。Ionene に関するすこし以前までの研究は、土田の総説⁷⁾にまとめられている。しかし、芳香族アミンは塩基性が弱く Menschutkin 反応の速度が小さいため、これまで芳香族ジアミンからの Ionene は報告されていない。

一方、脂肪族 Ionene においては、メチレン鎖の長さが短い場合、二量体間の結合交換反応による環状化合物の生成反応や溶媒との末端アミンの交換反応な

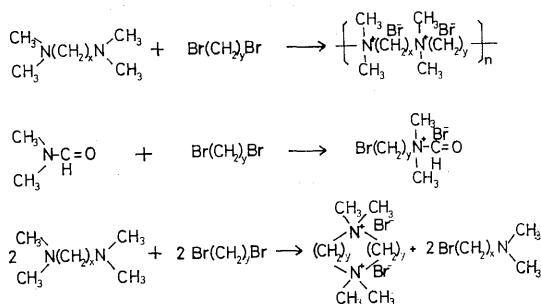


Fig. 2. Side Reactions of Menschutkin Type Polymerization

ど正常な逐次 Menschutkin 反応以外の異常反応が報告⁸⁾されている。(図2) 芳香族 Ionene の場合、このような反応経路のどれが主反応となるかも興味あることである。

本研究ではジアミンに芳香族ジアミンの N, N, N', N'-テトラメチルジアミノジフェニルメタンを用い、 α, ω -ジプロマイドとの反応により芳香族 Ionene を合成し、その構造と性状を知ることを目的とした。

2. 実 験

2.1 ポリマーの合成

2.1.1 原料の精製

N, N, N', N'-テトラメチルジアミノジフェニルメタン (テトラベース, TB) は市販品をエタノールで再結晶して精製した。1,3-ジブロモプロパン (1,3 Br₂) 1,4-ジブロモブタン (1,4 Br₂)、1,5-ジブロモペンタン (1,5 Br₂)、1,6-ジブロモヘキサン (1,6 Br₂)、1,10-ジブロモデカン (1,10 Br₂) は、減圧蒸留により精製した。N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) は減圧蒸留により精製した。原料物質の構造と性状を表1に示す。

Table 1. Starting Materials.

Monomer	M. W.	Structural Formula	m.p.*	b.p.**
T B	254.36	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\langle\bigcirc\rangle-\text{CH}_2-\langle\bigcirc\rangle-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	90	390/760
1.3 Br ₂	201.89	$\text{Br}-(\text{CH}_2)_3-\text{Br}$	-36	73/45
1.4 Br ₂	215.92	$\text{Br}-(\text{CH}_2)_4-\text{Br}$	-20	355/2
1.5 Br ₂	229.95	$\text{Br}-(\text{CH}_2)_5-\text{Br}$	-35	695/5
1.6 Br ₂	243.98	$\text{Br}-(\text{CH}_2)_6-\text{Br}$		63/3
1.10 Br ₂	300.09	$\text{Br}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{Br}$	28	127/4

* °C

** °C/mmHg

2.1.2 重合方法

TBとジプロマイドをモル比1:1、合計モル濃度1.0mole/l のDMF溶液とし、空气中でアンプルに封管し、30°Cの恒温槽中で静置重合をおこなった。170時間後、ドライボックス中で開管し、アセトンに注ぎ生成物を沈澱させた。得られた生成物は、50°Cで約1週間真空下に乾燥を行なった。重合物は、以後TB-3、TB-4、TB-5、TB-6、TB-10と略称する。

2.2 分 析

生成物を日立高速液体クロマトグラフ634型で分離した。測定条件を次に記す。

column	2.1 ϕ ×500mm
packing	HITACHI GEL #3010
elute	Methyl Alcohol
flow rate	1.05 ml/min
pressure	21 kg/cm ²
detector	UV (254nm)
sample volume	5 μ l
sample concentration	5mg/ml

粘度は 0.4mole/l 臭化カリ水溶液に重合生成物を溶解した溶液について、ウペローデ型粘度計を用い 25°C の恒温槽中で測定した。TB-10のみ生成物が溶解しなかったため、0.4mole/l 臭化カリ水溶液と DMF の体積比 4 : 1 の混合溶媒で測定した。

原料および重合生成物を 50~100mg 試験管に取り、溶媒 10ml を注ぎ、溶解性試験⁹⁾を行なった。

組成は、CHN 元素分析値と Fajans 法¹⁰⁾ による Br-イオン定量により決定した。

赤外吸収スペクトルは日立 285 型赤外分光光度計を用いて、TB および生成物は KBr 錠剤法で、ジブromaid は液膜法で測定した。

NMR スペクトルは、日本電子 JNM-MH-100 (100MHz) を用い、約 10 wt/v% の D₂O 溶液について、温度 50°C で測定した。

Mass スペクトルは、日本電子 JMS-OISG 型を用いて測定した。

2. 3 ポリマーの物理的性質の測定

2. 3. 1 X 線 回 折

X 線回折は理学電機ガイガーフレックス 2034 型 X 線回折装置により Cu K α 線を用いて測定した。試料はアクリル樹脂製の粉末用特殊ホルダーに支持した。

2. 3. 2 熱 分 析

熱分析は理学電機製卓上型熱分析装置により行なった。窒素雰囲気中、昇温速度 5°C/min で測定した。

3. 結果と考察

3. 1 ポリマーの合成と確認

3. 1. 1 収率と重合物の性状

生成した重合物は白色粉末の固体で、脂肪族 Ionene と同様に、強い吸湿性を持っている。収率は、脂肪族 Ionene においてはほとんど 100% 近いが、TB の場合芳香族アミンの小さな反応性のため表 2 に示すようになんとも低く、10~30% 程度である。

3. 1. 2 高速液体クロマトグラフィー

高速液体クロマトグラフで生成物を分離した結果、TB-3 は retention time 1 分 36 秒、TB-4 は 2 分 6 秒、TB-5 は 1 分 42 秒、TB-6 は 2 分 18 秒に

Table 2. Reaction Conditions and Products.

Ionene	Temp. (°C)	Conc. (mole/l)	Solvent	Time (hr)	$[\eta]$ (dl/g)	Yield (%)
TB-3	30	1.0	DMF	170	0.025	12.89
TB-4	30	1.0	DMF	170	0.018	23.84
TB-5	30	1.0	DMF	170	0.031	22.16
TB-6	30	1.0	DMF	170	0.060	35.82
TB-10	30	1.0	DMF	170	0.015	8.57

$[\eta]$ of Ionenes were measured for the 0.4 M KBr aqueous solutions except for TB-10 where mixed solvents of 0.4M KBr aqueous solution and DMF (4:1 vol/vol) was used.

単一のピークを示し、TB-10 のみ、2 分 6 秒と 2 分 48 秒に 2 つのピークを示した。TB-3 から TB-6 は単一成分であり、TB-10 は 2 つの成分からなると考えられる。

3. 1. 3 極限粘度および分子量

生成物の極限粘度を表 2 に示す。芳香族 Ionene 系の $[\eta]$ -Mw 関係は、まだ知られていないが、Rembaum ら¹¹⁾ により報告されている脂肪族 Ionene 系の $[\eta]$ -Mw 関係から推定すると数千程度であり、あまり高分子量になっていないと考えられる。

3. 1. 4 溶解性試験

原料の溶解性を表 3 に、生成物の溶解性を表 4 に示す。原料はアセトンに可溶で水には不溶であるが、生成物はアセトンに不溶で水には可溶である。生成物は原料とは全く異なった溶解性を示し、第四級アンモニウム塩構造の特徴をよく表わしている。

3. 1. 5 元素分析とハロゲンイオンの定量

生成物の元素分析結果を表 5 に示す。この計算値は、正常な逐次 Menshutkin 反応を行なうと仮定してのくり返し単位から計算した値である。実測値はこの計算値とほぼ一致しているので、重合は正常な Menshutkin 反応に従っていると考えられる。

重合物の連鎖の両末端はハロゲンあるいはアミンのいずれかで停止しているが、元素分析値および Fajans 法による Br-イオンの滴定値からは表 6 に示すようにアミン末端の方が多いと考えられる。表 6 は元素分析値からの全窒素原子濃度 $[N]$ 、CHN の残量としての全 Br 原子濃度 $[Br]$ 、滴定からの Br-イオン濃度 $[Br^-]$ 、およびそれらを基にして求めた第 4 級 N⁺ 原子濃度 $[N^+]$ 、末端ジメチルアミノ基濃度 $[-N<\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{|}}]$ 、末端ブロマイド基濃度 $[-CH_2Br]$ 、末端基より計算した数平均分子量 MW を示す。

3. 1. 6 赤外吸収スペクトル

原料および生成物の赤外吸収スペクトルを TB-6

Table 3. Solubilities of Starting Materials.

	Acetone 205	Water 78.5	MeOH 32.6	DMF 38.3	DMSO 48.9
TB	5	0	3	5	5
13 Br ₁	5	0	5	5	5
14 Br ₁	5	0	5	5	5
15 Br ₁	5	0	5	5	5
16 Br ₁	5	0	5	5	5
110 Br ₁	5	0	5	5	5

Dielectric constants of the solvents are described in the column of solvents.

The meanings of the designations for effect of solvent on polymer sample are as follows.

- 0 = Unaffected by hot solvent
- 1 = Melted or sticky in hot solvent
- 2 = Partly soluble in hot solvent
- 3 = Soluble in hot solvent, precipitated cold
- 4 = Soluble in hot solvent, remains soluble cold
- 5 = Soluble in cold solvent

Table 4. Solubilities of Products.

	Acetone 205	Water 78.5	MeOH 32.6	DMF 38.3	DMSO 48.9	Benzene 22.7	AcOEt 6.02	Et ₂ O 4.34	CCl ₄ 2.24
TB-3	0	5	5	5	5	0	0	0	0
TB-4	0	5	5	5	5	0	0	0	0
TB-5	0	5	5	5	5	0	0	0	0
TB-6	0	5	5	5	5	0	0	0	0
TB-10	0	5	5	5	5	0	0	0	0

Dielectric constants of the solvents are described in the column of solvents.

The meanings of the designations for effect of solvent on polymer sample are as follows

- 0 = Unaffected by hot solvent
- 1 = Melted or sticky in hot solvent
- 2 = Partly soluble in hot solvent
- 3 = Soluble in hot solvent, precipitated cold
- 4 = Soluble in hot solvent, remains soluble cold
- 5 = Soluble in cold solvent

を例として図3に示す。TB-6では、原料TBに存在した $-N(CH_3)_2$ に基づく 2800cm^{-1} の C-H伸縮振動の吸収が消失し、新しく 1420cm^{-1} に $-CH_2N^+<$ に基づく C-H変角振動の吸収が現れてくる。また、原料 1.6 Br₂ に存在した $-CH_2Br$ に基づく 1240cm^{-1} の CH_2 縦ゆれ、 550cm^{-1} の C-Br伸縮の吸収が消失している。これは、第四級アンモニウム塩構造が生成したことを示している。

Table 5. Elementary Analyses of Ionenenes.

		Found (%)	Calcd (%)
TB-3	C	52.99	52.66
	H	6.42	6.19
	N	6.99	6.14
TB-4	C	53.50	53.63
	H	6.88	6.43
	N	6.01	5.96
TB-5	C	57.58	54.56
	H	7.23	6.66
	N	6.31	5.78
TB-6	C	54.48	55.44
	H	7.51	6.88
	N	5.76	5.62
TB-10	C	60.83	58.48
	H	7.94	7.63
	N	6.41	5.05

The calculated values are for the repeating units of normal Menschutkin type polymerization.

Table 6. Calculation of Molecular Weight from Analytical Data.

Ionene	[Br] (mmole/g)	[Br] (mmole/g)	[N] (mmole/g)	[N*] (mmole/g)	$[N<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}]$ (mmole/g)	$[-CH_2Br]$ (mmole/g)	MW
TB-3	421	371	499	371	128	0.496	1126
TB-4	421	369	429	369	0.604	0.521	1776
TB-5	361	338	450	338	1.13	0.237	1462
TB-6	404	366	411	366	0.454	0.379	2398
TB-10	311	270	458	270	1.88	0.411	872

[Br] = total bromine atom concentration

[Br⁻] = bromide ion concentration

[N] = total nitrogen atom concentration

[N⁺] = quaternary nitrogen atom concentration

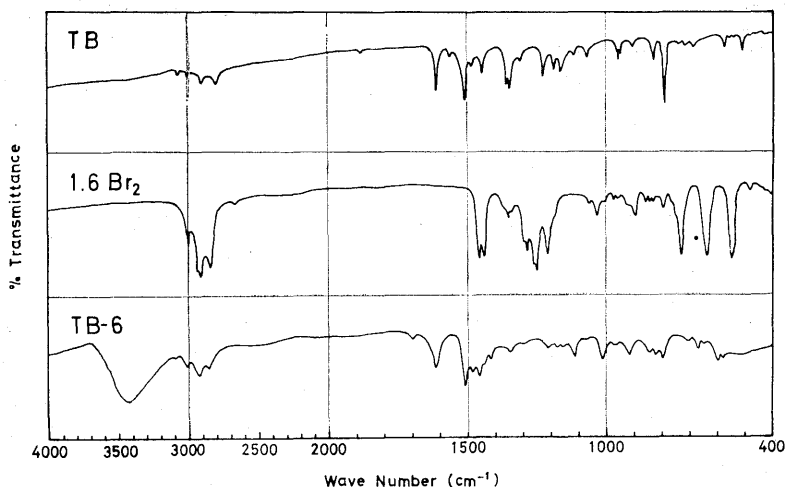
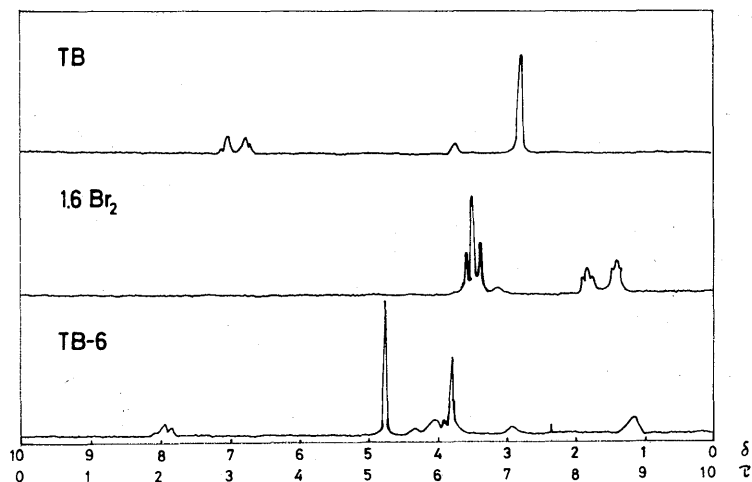
$[N<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}]$ = terminal dimethylamino group concentration

$[-CH_2Br]$ = terminal bromide group concentration

MW = number average molecular weight based on terminal groups

3. 1. 7 NMRスペクトル

原料および生成物のNMRスペクトルをTB-6を例として図4に示す。TB-6では原料TBにみられる $-N(CH_3)_2$ に基づく $\tau=7.16$ のプロトンピークがほとんどなくなり、新たに $\tau=6.20$ に $>N^+(CH_3)_2$, $\tau=5.62$ に $\geq N^+CH_2-$ に基づくプロトンピークがみられる。また、 $\tau=6.5$ の $-CH_2Br$ に基づくプロトンピークが消失し、 $\tau=7.16$ には $-N(CH_3)_2$ に基づくプロトンピークがわずかに残っている。この観察は、主として $-N(CH_3)_2$ と考えられる。この観察は、

Fig. 3. Infrared Spectra of TB, 1.6 Br₂, and TB-6.Fig. 4. NMR Spectra of TB, 1.6 Br₂, and TB-6.

3.1.5で述べた元素分析値と Br⁻イオン定量からの推測を裏付けている。

3. 1. 8 Mass スペクトル

得られた Mass スペクトルは重合体であるため、およびヘテロ原子を含むため、信頼できる親イオンは観察できなかった。また、重合体のためフラグメントピークが多数出現し解析は困難であったが、主なピークは正常な逐次 Menshutkin 反応によるくり返し単位からのフラグメンテーションで矛盾なく説明できた。

3. 1. 10 ポリマーの合成と確認のまとめ

生成した重合物の分子量はあまり大きくなかったが、芳香族 Ionene は合成することができた。また、末端基は主にアミンであることを見出した。

芳香族ジアミンの場合も重合反応は、正常な逐次

Menschutkin 反応に従うと結論できる。

3. 2 ポリマーの物理的性質

3. 2. 1 X 線 回 折

すべての試料は、 $2\theta = 30^\circ \sim 50^\circ$ の範囲で結晶回折を示さず、無定形のブロードな回折を与えた。測定中の吸湿のため試料に存在した結晶構造が破壊された可能性もあるが、測定中の試料の状態から吸湿による構造変化の程度は小さいと判断した。

3. 2. 2 熱 的 性 質

TG-DTA 同時測定の結果、TB-3 から TB-10 までの Ionene は 130° から 150°C の間で熱分解が始まることがわかった。脂肪族 Ionene においては熱分解は 250°C 付近で始まることが報告¹²⁾ されてい

る。芳香族 Ionene では熱的性質の向上が期待されるにもかかわらず耐熱性はずっと悪くなっている。これは脂肪族 Ionene は高い結晶性を持っているが、ジフェニルメタン構造を含む T B からの Ionene ではメチレン基部分の折れ曲りにより、結晶化が困難になるためと考えられる。

D S C の低温測定からは、表 7 に示すような温度に

Table 7. Glass Transition Temperatures of Ionenes.

Ionene	n, m	Average Spacing	T _g Cooling	T _g Heating	q/a
T B-3	9-3	6	-48°C	-51°C	0.0286
T B-4	9-4	6.5	-47	-35	0.0267
T B-5	9-5	7	-50	-51	0.0250
T B-6	9-6	7.5	-46	-48	0.0235
T B-10	9-10	9.5	-48, -72	-29, -74	0.0190

n and m are the number of atoms between quarternary nitrogen atoms.

Average spacing is $(n+m) / 2$.

q is the charge of cation and anion, a the sum of ionic radii of cation and anion.

転移が観測された。冷却過程と昇温過程についての転移温度には、大きな隔たりはなく各 Ionene は -50°C 付近に転移がある。T B-10 では 2 つの転移があるが、これは二成分からなるためであろう。表には T_g と記しているが、この転移は試料全体としてのガラス転移よりは、むしろメチレン連鎖のセグメント運動の開始ではないかと考えられる。

脂肪族 Ionene の T_g に関しては Eisenberg らの報告¹³⁾によれば、高結晶性のためバルクの D S C 測定では転移は検出されないこと、水を可塑剤として外挿した T_g は 0°C 付近に、グリセリンを可塑剤として外挿した T_g は -80°C 付近にあること、外挿した T_g は可塑剤の誘電率によって、すなわち Ionene のイオン解離の状態の違いによって異なることが認められている。本研究の T B 系 Ionene では無定形構造のためバルクでの測定ができることは興味のあることである。

一方、筒井ら¹⁴⁾によれば、同じ脂肪族 Ionene の T B A (ねじり振子法)による粘弾性測定からは 100°C ないしはそれ以上の温度での転移が観測されている。Eisenberg らのデータとの不一致は両者が異なった転移を観測しているためと考えられる。本研究でも、低温での転移のほか常温から数 10°C のところに弱い転移が認められる。表にはイオンサイトの平均間隔である Average Spacing と、イオン結合力の目

安となる q/a を示しているが、イオンサイトの間隔の変化が小さすぎて q/a の変化および転移温度の変化が小さいので、これ以上の検討は行なうことができなかった。

4. 結 言

芳香族ジアミンである T B を用い、従来合成されていなかった芳香族 Ionene が合成できた。重合度をいかにして上昇させるかが次の課題である。また、他の芳香族ジアミンやヘテロ環状ジアミンなどの使用も興味あるところであろう。得られる芳香族系あるいはヘテロ環系 Ionene の利用面はまだ未知ではあるが、基礎的な物性を調べることにより従来の脂肪族系のもとの異なった用途を見出し得る期待がもてる。

(第11回化学関連支部合同九州大会1974年発表)

文 献

- 1) E. Tsuchida, K. Sanada, and K. Moribe, Makromol. Chem., 151, 207 (1972).
- 2) E. Tsuchida, K. Sanada, and K. Moribe, Makromol. Chem., 155, 35 (1972).
- 3) R. Somoano, S. P. S. Yen, and A. Rembaum, J. Polym. Sci., B8, 467 (1970)
- 4) 溝口, 鈴木, 土田, 篠原, 日化, 1973, 1765
- 5) D. Casson, and A. Rembaum, J. Polym. Sci., B8, 773 (1970).
- 6) E. Tsuchida, Makromol. Chem., 175, 603 (1974)
- 7) 土田, 真田, 化学の領域, 25, 732 (1971)
- 8) H. Noguchi and A. Rembaum, J. Polym. Sci., B7, 383 (1969)
- 9) R. G. Beaman, and F. B. Cramer, J. Polym. Sci., 21, 223 (1956)
- 10) 石橋雅義, “定量分析実験指針”, 富山房(1970) p.271
- 11) D. Casson, and A. Rembaum, Macromolecules, 5, 75 (1972)
- 12) E. F. Razvodovskii, A. V. Nekrasov, and N. S. Enikolopyan, Polym. Sci. U. S. S. R., 13, 2225 (1971).
- 13) A. Eisenberg, H. Matsuura, and T. Yokoyama, Polym. J., 2, 117 (1971).
- 14) T. Tsutsui, T. Sato, and T. Tanaka, Polym. J., 5, 332 (1973).