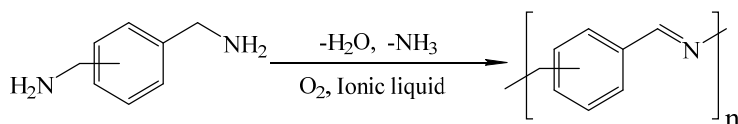


イオン液体と酸素を用いたキシリレンジアミンからの ポリイミンの合成の検討

(群馬大院理工) 米山 賢、山延 健○新井康弘

【要旨】イオン液体と酸素を用いてキシリレンジアミンからのポリイミン合成について検討した。重合時間、モノマー濃度、重合温度、イオン液体種について検討した結果、*m*-キシリレンジアミンを 96 h、濃度 3.0 mol/L、120℃で、[AMIM][Cl]中で反応させることで、固有粘度 0.97 dL/g の目的のポリイミンが収率 95 %で得られる事が分かった。*p*-キシリレンジアミンを用いて同様に[BMIM][Cl]中で重合させたところ重合溶液がゲル化したが、得られたポリマーの粘度は *m*-キシリレンジアミンよりも高く、*p*-キシリレンジアミンの方がこの重合方法では反応性が高い事が分かった。

【緒言】主鎖骨格にイミン(C=N)結合を持つポリイミンはイミン結合自体の剛直性と極性から高機能繊維や液晶ポリマー、イオンセンサーなどへの応用が期待されている。一般的にポリイミンはジアミンとジアルデヒドの重縮合により合成されているが、この際に使われているアルデヒド基自体は容易に酸化され、イミン合成に不活性なカルボン酸となってしまう。その対策として過剰量のジアルデヒドを用いて重合が行われることもあるが、この手法は経済的とはいえない。このような問題を解決するにはジアルデヒドを用いない方法が有効である。アルデヒドを用いずにイミンを合成する方法として、アミン化合物のみからイミンを合成する反応が幾つか報告されている。これらの反応では高価な金属触媒¹⁾や毒性のある四塩化炭素²⁾などを用いる必要があり、満足できる反応とは必ずしも言えない。最近、安全性がより高いイオン液体と酸素を用いるイミン合成反応が報告された³⁾。この反応で用いられるイオン液体は、イオンのみから構成される液体であり、高い溶解能、高い安定性、大気中への放出が無いといった特徴を持ち、現在用途が模索されている化合物である。本研究では、このような優れたとく特性を持つイオン液体を用い、酸素雰囲気下でのキシリレンジアミンからのポリイミンの新規な合成方法について検討したので、ここに報告する。



Scheme 1. Synthesis of polyimines from xylylenediamines

【実験】キシリレンジアミン(12 mmol)をイオン液体 4 mL 中、酸素雰囲気下で、所定温度、所定時間反応させた。反応終了後、反応溶液を水に投入し、沈殿物をろ過・減圧乾燥することで目的のポリイミンを得た。

【結果と考察】イオン液体として1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド([BMIM][Cl])を用いて *m*-キシリレンジアミンの重合を酸素消費量により追跡した(Figure 1)。1.3 mol/L、1.9 mol/L、2.5 mol/L のいずれの *m*-キシリレンジアミン濃度においても約 96 h まで酸素消費速度が速く、それ以降は遅くなった。2.5 mol/L の重合において、200 h 反応させたポリマーの固有粘度は 0.11 dL/g であり、96 h 反応させたポリマーの 0.45 dL/g よりも低かったことから、長時間の反応はポリマーの分解を引き起こしていることが分かった。そこで、酸素消費速度が速いままで一定の反応が進行している 96 h まで重合を行うこととした。

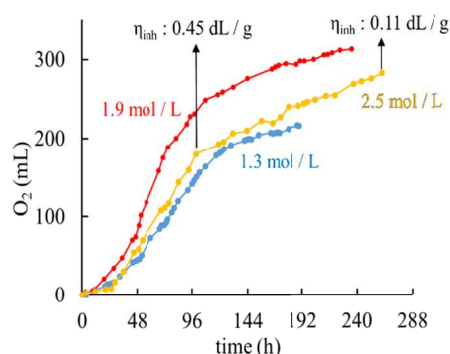


Figure 1. consumptions of O_2 during polymerizations of *m*-xylylenediamine under various concentrations in [BMIM][Cl] (4 mL) at

次に、[BMIM][Cl]を用いてモノマー濃度を検討した。その際、重合溶液の攪拌状況を一定にするために、[BMIM][Cl]量を一定にモノマー量を変えることで行った(Figure 2)。検討した 1.3 mol/L から 4.5 mol/L までの濃度において重合中にポリマーの析出は見られず、均一な溶液状態で重合が進行していた。その際の収率は濃度 1.9 mol/L 以上である程度高い値となった。固有粘度は 1.9 mol/L までは 0.1 dL/g と非常に低い値であったが、それ以上の濃度で急激に上昇し 3.0 mol/L の時に最大の固有粘度 0.96 dL/g となった。しかし、3.5 mol/L 以上の濃度では固有粘度が減少してしまった。

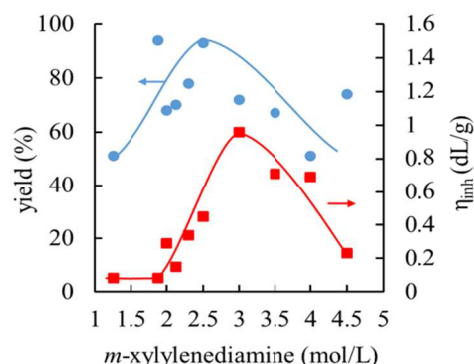


Figure 2. Effect of concentration of *m*-xylylenediamine in 4 mL of [BMIM][Cl] on polymerization at 110 °C for 96h

重合温度の検討を行った(Figure 3)。収率は 110 °C から 140 °C の範囲では、いずれの温度でも 80% 以上であり、温度上昇に伴い僅かに上昇していた。しかし、固有粘度については、110 °C から 120 °C までは 0.45 dL/g から 0.57 dL/g に上昇したが、130 °C で急激に減少し、0.1 dL/g ほどの値となった。

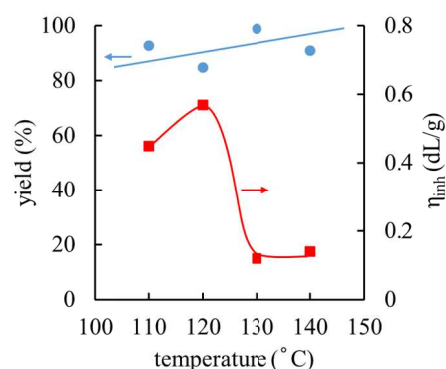


Figure 3. Effect of temperature on polymerization of *m*-xylylenediamine (5 mmol) in [BMIM][Cl] (2 mL) for 96 h

以上の検討より、この重合の最適条件は重合時間が 96 h、モノマー濃度が 3.0 mol/L、重合温度が 120 °C である事が分かった。

生成したポリマーの構造確認を FT-IR 測定および ^{13}C NMR 測定を用いて行った。FT-IR 測定では、モノマーである *m*-キシリレンジアミンの N-H 結合由来のピーク (3347 cm^{-1}) がポリマーでは消失し、新たに C=N 結合由来

のピーク(1665 cm^{-1})が観察されたことから、アミンが反応して $\text{C}=\text{N}$ 結合が形成する目的の反応が進行していることが確認された(Figure 4)。 ^{13}C NMR 測定は硫酸を測定用溶媒として用いて行った。今回の *m*-キシリレンジアミンの重合ではベンゼン環を中心に非対称の構造と対称の構造が生成すると考えられ、 ^{13}C NMR のピークをそれらの構造に帰属する事ができ(Figure 5)、このポリマーには2つの繰り返し単位が含まれていることが分かった。なお、 ^{13}C NMR 測定においてベンゼン環部位のピークを明確に区別する事ができず、構造の比率を明らかにすることは出来なかった。

対アニオンあるいはカチオン部の側鎖構造が異なるイオン液体を用いて重合を行った(Table 1)。 $[\text{BMIM}][\text{Br}]$ は重合終盤にポリマーの析出が見られ、カチオン構造が同じ $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ よりも固有粘度が低くなるものの、その収率は反対に高くなった。 $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ では重合初期に生成

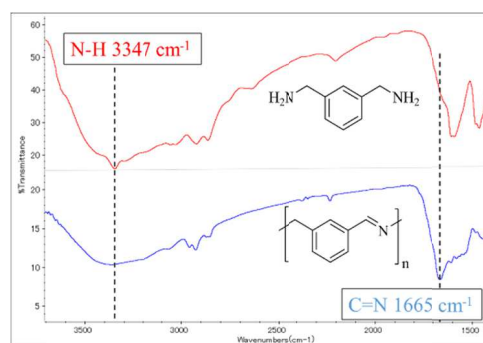


Figure 4. FT-IR spectra of *m*-xylylenediamine and polyimine prepared from *m*-xylylenediamine

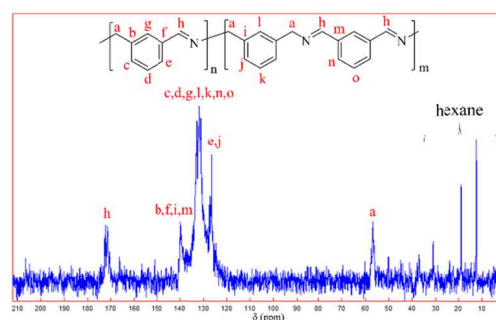
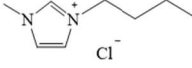
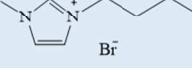
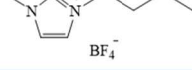
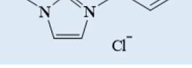
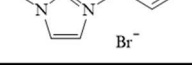


Figure 5. ^{13}C NMR spectrum of sulfuric acid solution of polyimine prepared from *m*-xylylenediamine

Table 1. Effect of ionic liquids on polymerization of *m*-xylylenediamine.^{a)}

ionic liquids	yield (%)	η_{inh} (dL/g) ^{b)}
$[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ 	69	0.93
$[\text{BMIM}][\text{Br}]$ 	94	0.65
$[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ 	18	0.12
$[\text{AMIM}][\text{Cl}]$ 	26	0.59
$[\text{AMIM}][\text{Br}]$ 	95	0.97

a) $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$: 4 mL, *m*-xylylenediamine: 12 mmol, 96 h, 120°C under O_2

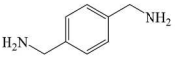
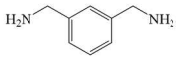
b) measured at a concentration of 0.5 g/dL in H_2SO_4 at 30°C

したポリマーが析出してしまい、収率と固有粘度とも非常に低い値となった。以上の結果は、 $[\text{BMIM}][\text{Br}]$ はその触媒能が高いが、ポリマーに対する溶解能は低いためと考えられ、 $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ ではその両方とも低いためと考えられる。カチオン部側鎖にアリル基を持つ $[\text{AMIM}]$ 系イオン液体についても検討を行った。これらのイオン液体は、粘度が低く、

高い溶解能を有することが知られており⁴⁾、実際に重合中のポリマーの析出は観察されなかった。[AMIM][Cl]を用いて重合したところ、水により析出させたポリマーは、細かい粒状であったが、ろ過に際にろ紙に張り付いてしまい単離するのが難しかった。その粘度は粘稠となる割には低く、それ程触媒能は高くなかった。[AMIM][Br]は固有粘度 0.97 dL/g のポリマーを収率 95 %で得ることができた。以上より[AMIM][Br]がこの重合に最も適した溶媒であることが分かった。

モノマーを *p*-キシリレンジアミンに代えて[BMIM][Cl]中で重合を行った。その結果を Table 2 に同条件の *m*-キシリレンジアミンの重合結果と共に示す。*m*-キシリレンジアミンでの重合と異なり、*p*-キシリレンジアミンでは検討したモノマー濃度 1.9 mol/L、2.1 mol/L、2.5 mol/L のいずれにおいても重合中にポリマーが析出してしまった。しかし、その固有粘度は *m*-キシリレンジアミンの場合よりも高くなり、*p*-キシリレンジアミンの方がこの重合において反応性が高いことが分かった。

Table 2. Synthesis of polyimines from *p*-xylylenediamine^{a)}

concentration (mol/L)	monomer			
				
	yield (%)	η_{inh} (dL/g) ^{b)}	yield (%)	η_{inh} (dL/g) ^{b)}
1.9	76	0.27	94	0.08
2.1	74	0.33	70	0.15
2.5	57	0.25 ^{c)}	93	0.45

a) [BMIM][Cl] : 4 mL, 96 h, 110 °C under O₂b) measured at a concentration 0.5 g dL⁻¹ in H₂SO₄ at 30 °C c) partially soluble

【結論】*m*-キシリレンジアミンの酸素雰囲気下での重合条件の検討を行った。その結果、[AMIM][Br]を重合溶媒として、*m*-キシリレンジアミン濃度 3.0 mol/L で 120 °C、96 h 反応を行うことにより固有粘度 0.96 dL/g のポリイミンが収率 95 %で得られた。*p*-キシリレンジアミンでは、[BMIM][Cl]中で重合させた場合、ポリマーの析出が起こるものの、その反応性は *m*-キシリレンジアミンよりも高く、より高い固有粘度のポリイミンが得られた。

【参考文献】

- 1) L. Aschwanden, T. Mallat, F. Krumeich, and A. Baiker, *J. Mol. Catal. A*, **309**, 57–62 (2009).
- 2) R.I. Khusnutdinov, A.R. Baygusina, and R.I. Aminov, *Russ. J. Org. Chem.*, **48**, 1059–1061 (2012).
- 3) A. Monopoli, P. Cotugno, F. Iannone, F. Ciminale, M.M. Dell'Anna, P. Mastorilli, and A. Nacci, *Eur. J. Org. Chem.*, 5925–5931 (2014).
- 4) T. Mizumo, E. Marwanata, N. Matuimi, and H. Ohno, *Chem. Lett*, **33**, 1360–1361 (2004).