

## 2,5-ジブロムヒドロキノンより ラダーポリマーの合成

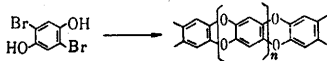
Synthesis of a Ladder Polymer from 2,5-Dibromohydroquinone

浅原 照三・三橋 啓了・白井 璋

Teruzo ASAHARA・Keiryō MITSUHASHI・Akira USUI

### 1. 緒 言

著者らはラダーポリマーの研究の一環として、2,5-ジブロムヒドロキノンを自己縮合することにより、エーテル結合をもつラダーポリマーの合成を試みた。

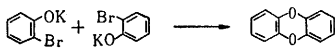


線状のエーテル結合をもつポリ-*p*-フェニレンエーテルもかなり熱安定性のあることが報告されている。これと比較した場合、著者らのポリマーはラダー構造を有するので、もし分子量を十分高めることができれば、一層熱安定性にすぐれることが期待される。

### 2. 実験および結果

#### (1) モデル化合物 (ジベンゾ-*p*-ジオキシン) の合成<sup>1)</sup>

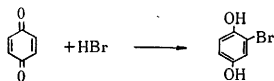
*o*-ブロムフェノールのカリウム塩を銅粉の存在下 200°C 前後に 2 時間加熱してジベンゾ-*p*-ジオキシン (ジフェニレンジオキソイド) を合成した。融点 115°C (文献値 118°C)



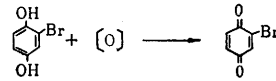
I. R. スペクトルにおいて 1300 cm<sup>-1</sup> にジベンゾ-*p*-ジオキシン特有の吸収が見られる。

#### (2) モノマー (2,5-ジブロムヒドロキノン) の合成

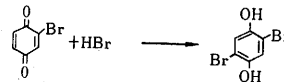
(i) *p*-ベンゾキノンよりブロムヒドロキノンの合成: *p*-ベンゾキノン 108g (1 mol) を、クロロホルム 200ml に溶解し、47% 臭化水素酸 270g (HBr: 2mol) を徐々に滴下しながら室温で 3 時間反応させる。灰白色のブロムヒドロキノンを得た。収率 70%。



(ii) ブロムヒドロキノンよりブロム-*p*-ベンゾキノンの合成: ブロムヒドロキノン 133g (0.7 mol) の水溶液を、あらかじめ 1l のビーカーに用意しておいた硫酸 (水 400ml に濃硫酸 200g を加えたもの) の中に注加して 5~10°C に保ち、かくはんしながら重クロム酸ナトリウム水溶液 (Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>・2H<sub>2</sub>O を 1mol 含む) を少しずつ滴下する。2 時間反応を続けるとキノヒドロンの状態を経たのち黄赤色のブロム-*p*-ベンゾキノンを得た。収率 75%。



(iii) ブロム-*p*-ベンゾキノンより 2,5-ジブロムヒドロキノンの合成: ブロム-*p*-ベンゾキノン 90g (0.5 mol) を、クロロホルム 150ml に溶解し、47% 臭化水素酸 81g (HBr: 1mol) を徐々に滴下しながら室温で 3 時間反応させると茶色の粗 2,5-ジブロムヒドロキノンを得た。収率 50%。



粗 2,5-ジブロムヒドロキノンを活性炭を用いて脱色しつつ水で数回再結晶すると淡茶色の物質を得る。融点 186~188°C (文献値 186°C)

元素分析結果

理論値

(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>)C: 26.85%, H: 1.50%, Br: 59.67%

実測値

C: 26.77%, H: 1.73%, Br: 60.08%

また I. R. スペクトルにおいて 860cm<sup>-1</sup> に CH 面外振動の吸収が見られたので、2 と 5 の位置に臭素が結合していることが確認できた。

#### (3) ポリマーの合成

熔融重合法によりポリマーの合成<sup>2)</sup>を試みた。2,5-ジブロムヒドロキノン 5g を窒素気流中 200~220°C で数時間熔融加熱してプレポリマーを得た。つぎに系を真空にしてさらに 300~400°C で数時間加熱縮合して黒色のポリマーを合成した。得られたポリマーは未反応のモノマーを除くために、エーテルで洗浄する。

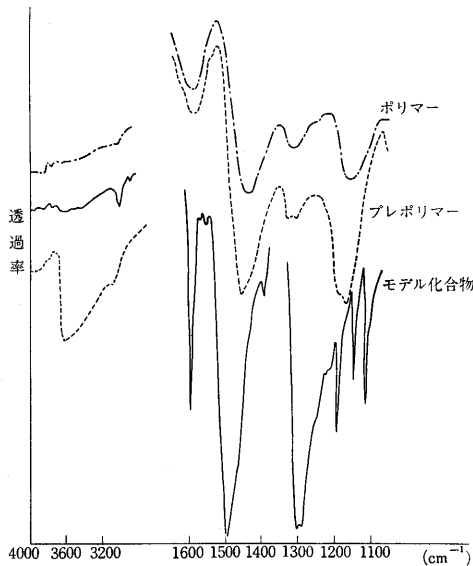
#### (4) ポリマーの分析

(i) 溶解性試験: プレポリマーはエーテル、酢酸、ギ酸、濃硫酸などにはほとんど溶けなかったが、メタノール、アセトン、ジオキサン、テトラヒドロフランに溶け、またジメチルホルムアミドなどの極性溶剤および希アルカリ水溶液にもよく溶けた。一方ポリマーを溶解する溶剤は見あたらなかった。プレポリマーをジオキサン溶媒で凝固点降下法により分子量を測定したところ、400~800 の値が得られた。

(ii) 元素分析の結果: プレポリマーおよびポリマーの元素分析結果を次表に示した。

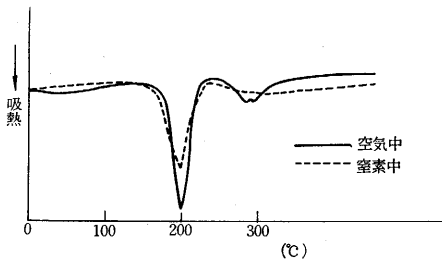
実 測 値	プレポリマー	ポ リ マ ー
C	35.08%	55.58%
H	1.53%	1.63%
O	14.77%	24.79%
Br	48.62%	18.00%

(iii) 赤外線吸収スペクトル: プレポリマーおよびポリマーの I.R. スペクトルを図・1 に示した。比較のためにモデル化合物の I.R. スペクトルも併記した。



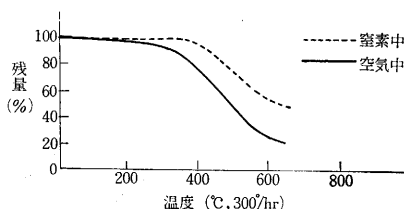
図・1 赤外線吸収スペクトル

iv 示差熱分析の結果: 2,5-ジブロムヒドロキノンを示差熱分析した結果を図・2 に示した。



図・2 示差熱分析の結果

(v) ポリマーの熱安定性試験: ポリマーを熱天秤で分析した結果を図・3 に示した。



図・3 熱分析の結果

### 3. 考 察

モデル化合物は、融点が文献値と一致したこと、および I.R. スペクトルにおいて 1300 cm<sup>-1</sup> に *p*-ジオキシン環特有のエーテル結合の吸収が見られたことから、ジベンゾ-*p*-ジオキシンであると断定した。

プレポリマーの I.R. スペクトルにおいて 1180 cm<sup>-1</sup> に CO の伸縮振動による吸収が見られ、1300 cm<sup>-1</sup> に *p*-ジオキシン環特有の吸収が見られるので、ラダー状の構造が考えられるが、元素分析の結果を理論的に考察すると、3 量体位の線状構造となる。そこで著者らはプレポリマーは線状構造とラダー状構造の混合物であると推定した。

ポリマーの I.R. スペクトルにおいては、1300 cm<sup>-1</sup> に *p*-ジオキシン環特有の吸収があり、1450 cm<sup>-1</sup> および 1600 cm<sup>-1</sup> に複素芳香環の環伸縮の吸収が見られること、元素分析の結果とから 7 量体位のラダー状のポリマーであると推定した。また末端基にはプレポリマー、ポリマーいずれの場合にも OH 基があるので、その伸縮振動による吸収が見られるはずである。確かにプレポリマーの場合には 3600 cm<sup>-1</sup> に OH 伸縮振動の吸収が見られるが、ポリマーの場合にはその吸収が見られない。これはプレポリマーの場合には分子量が小さいから OH 伸縮振動が起こりやすいが、ポリマーの場合には分子量が大きくなるので、OH 伸縮振動が起こりにくくなると考えられる。

モノマーの示差熱分析の結果から、180~200°C で吸熱反応が見られる。したがって 180~200°C でモノマーが溶融し始めるとともに脱臭化水素反応が起こると考えられる。重合の途中において発生する気体が酸性であることから重合により臭化水素が脱離していることは明らかである。

ポリマーを熱天秤で分析した結果、空気中では 330°C までは安定であったが、330°C を越すと急激に重量が減少した。窒素気流中では 450°C までは安定であり、しかも 350°C で 6 時間保っても重量減少はわずかしか見られず、かなりの熱安定性を示した。

ポリマーが結晶性であれば X 線分析もポリマーの構造を決定する一要因になるはずであるから現在この点を検討中である。さらにポリマーの重合度をあげるため、溶液重合法による重合を実施中である。(本研究は神奈川大学総合研究費によって行なった。)

(1966 年 9 月 21 日受理)

### 文 献

- 1) 富田ら: 薬学雑誌, 74, 934 (1954).
- 2) 臼井, 中山, 三橋, 浅原: 第19日化年会要旨集 IV p.245 (1966).