

[研究報告]

表面制御機能性トリアジンチオール合成及び基礎的物性の解明

佐々木 秀 幸*、橘 秀 一*、根 守 章*
小 向 隆 志*、佐々木 英 幸*、河 野 隆 年**
岩手県工業試験場 化学部

Synthesis of New Triazine Thiols with Surface Modifying Function and Investigation of its Chemical Properties

SASAKI Hideyuki, TACHIBANA Shuuichi, NEMORI Akira
KOMUKAI Takashi, SASAKI Hideyuki, KOUNO Takatoshi

表面制御機能を置換基に持つ新規トリアジンチオール化合物の分子設計を行った。合成原料に、炭素数の異なる13種類のアミン、塩化シアヌル、水硫化ナトリウム等を使用して表面制御機能を有する13種類の新規トリアジンチオール化合物の合成を行い、合成したトリアジンチオール化合物を利用するための基礎的物性値の測定も行った。また、得られた化合物で銅板の表面処理を行い、表面制御機能を確認した。

キーワード：トリアジン誘導体 表面 分子設計 化学合成 化学的性質 表面処理

1. 緒 言

現在トリアジンチオール化合物、すなわち6-置換基R-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールは、主に2つのチオール基の反応性が利用される高分子添加剤、表面処理剤、重金属除去剤などのファインケミカルス剤として使用されている。¹⁾

しかし、この置換基Rに種々の分子団を導入することにより、金属表面エネルギー制御など工業的に価値のある新規機能が発現することが期待される。

本研究は、トリアジンチオールのスーパーファイン化として、置換基Rに種々の特殊機能を発揮する分子団を導入した新規トリアジンチオール化合物の設計、合成、さらに合成物の物性の解明など総合的な研究の一環として行うものである。

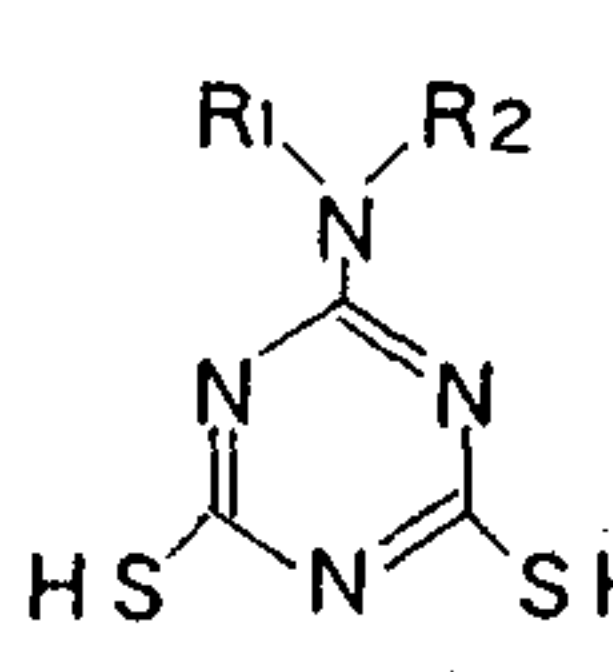
本報では、13種類の表面制御機能性を有する分子団を導入したトリアジンチオール化合物を合成し、その基礎物性を解明した。さらに合成した7種のトリアジンチオール化合物を用いて銅板の表面処理を行い、表面エネルギーと膜厚を測定して表面制御機能を確認した。

2. 実験方法

2-1 合成するトリアジンチオール化合物の構造

金属表面エネルギー等を変化させる表面制御機能を持つ置換基として、炭素数の異なる様々なアルキル基をトリアジン環に導入することとした。²⁾

13種類のアミノ化合物を原料として、塩化シアヌルと反応させ、最終的に新規トリアジンチオール化合物を合成することとした。最終生成物の構造を図1に示す。



略号	R1	R2
1S	-(CH ₂) ₃ CH ₃	-H
2S	-C(CH ₃) ₃	-H
3S	-(CH ₂) ₃ CH ₃	-(CH ₂) ₃ CH ₃
4S	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
5S	-(CH ₂) ₇ CH ₃	-H
6S	-C(CH ₃) ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃	-H
7S	-(CH ₂) ₇ CH ₃	-(CH ₂) ₇ CH ₃
8S	-CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	-CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉
9S	-C ₂ H ₅	-H
10S	-(CH ₂) ₅ CH ₃	-H
11S	-CH(CH ₃)CH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃	-H
12S	-CH ₃	-CH ₃
13S	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅

図1 新規トリアジンチオール化合物の構造

トリアジンチオールのスーパーファイン化に関する総合的研究 (第一報)

現在 * 岩手県工業技術センター 化学部 岩手県盛岡市飯岡新田 3-35-2
** 岩手県工業技術センター 副所長 岩手県盛岡市飯岡新田 3-35-2

2-2 6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリド (中間体) の合成方法

先の13種類のアルキルアミンと、塩化シアヌルを反応させ、6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリドを合成するために、マグネット攪拌器に冷却用バスと三つ口フラスコを載せ、塩化シアヌル0.2molとテトラヒドロフラン200mlを入れる。三つ口フラスコに回転子を入れ、温度計を挿入し、攪拌しながらTHFの温度を-5℃に調整する。滴下ロートにアミン0.202molのTHF溶液100mlを入れ、これを三つ口フラスコに挿入し滴下する。

反応溶液の温度上昇を確認して、0℃以上に上がらないように滴下速度を調節する。滴下後60分間同条件で攪拌し、滴下ロートにNa₂CO₃1.02mol水溶液を入れ、20℃以上に上がらないように反応溶液に滴下する。pHが7になることを確認し、やはり60分間同様の条件で攪拌する。反応溶液に200ml程の水を注ぐと、有機層と水層に分離する。分液ロートに反応液を移し、有機層のみを残す。ロータリーエバポレーターによってTHFを回収すると結晶が得られる。

この結晶を真空デシケータで乾燥後、ベンゼンで再結晶して6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリドを得る。

2-3 6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール化合物の合成方法

加熱用ホットバスに四つ口フラスコを設置し、モーター攪拌機、温度計、滴下ロート、硫化水素捕集器を取り付ける。四つ口フラスコ内に合成した6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリド0.1molを取り、これにジメチルホルムアミド20mlを加えて加温して溶解後室温まで冷却する。NaSH0.3molを水20mlに溶解し滴下ロートに移しこれを温度が60℃以上にならないように注意し、滴下する。その後60分間攪拌し、溶液のpHが7～8になっていることを確認する。

この溶液に3.5%塩酸溶液を分液ロートから滴下すると、白色沈殿が生成する。pHが4程になるまで塩酸を滴下すると反応溶液は白色となる。反応溶液に水を200ml加え、これをろ過し、ろ液のpHが中性になるまで十分に洗浄する。これを40℃で24時間真空乾燥すると6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールが得られる。

これを当モルのNaOHをメタノール200mlに溶解した溶液に溶解する。不溶物をろ過後、ロータリーエバポレーターでメタノールを回収すると、白色の沈殿が得られる。これをエーテル溶液に入れ攪拌する。上澄みが透明になるまで洗浄を繰り返し高純度のナトリウム塩が得られる。

この6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオー

ルモノナトリウムを水-メタノール混合溶液200mlに溶解後3.5%塩酸溶液100mlを滴下すると、精製6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールが得られる。

なお、生成物である6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールは元素分析、IRスペクトル分析、NMR分析を行って目的とした化合物が合成されていることを確認した。

2-4 新規トリアジンチオール化合物の基礎物性の解明

合成したトリアジンチオール化合物のうち1Sから8Sまでの8種類の化合物について基礎物性解明のため、UVスペクトル分析、X線回折、融点、沸点、密度、結晶形態、熱分析、解離定数、溶解性、屈折率、SP値、臨界ミセル濃度の測定等を行い、合成した新規トリアジンチオール化合物を利用するための基礎データを得た。

2-5 銅板の表面処理方法

処理に用いた試験片はヘキササン中で、30分間超音波洗浄を行った後、蒸留水で洗浄、乾燥した銅板を用いた。

この銅板を濃度10⁻³mol/lのトリアジンチオール水溶液に浸漬する。処理温度は80℃一定とした。³⁾ 処理に用いた7種類のトリアジンチオール化合物を図2に示す。

浸漬処理で得られた銅板上のトリアジンチオール皮膜厚の測定は、エリプソメーターを用いて行った。また生成皮膜の確認は、FT-IRによって行った。表面エネルギーの値は、接触角計を用い水およびジヨードメタンの接触角を測定し、Youngの式から導入されたS.Wuの式から求めた。

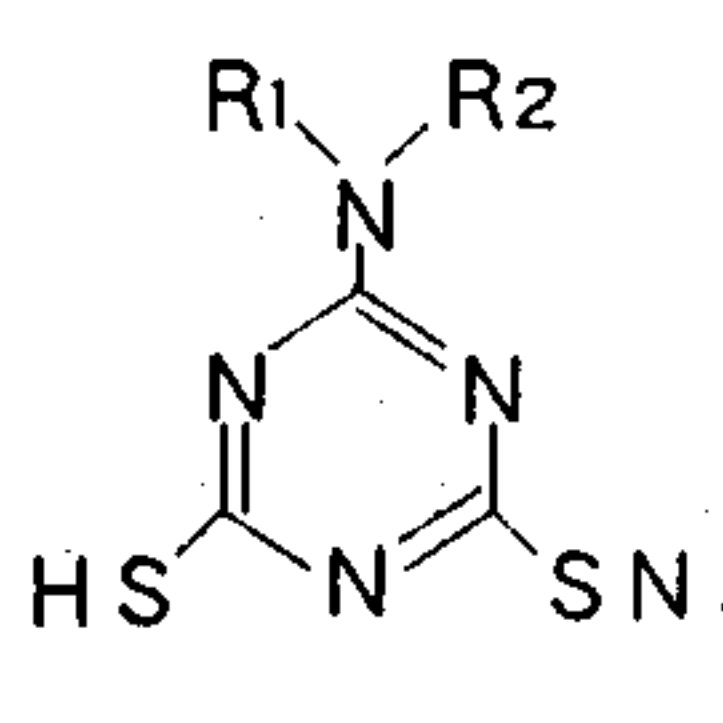
	略号	R1	R2
	1SN	-(CH ₂) ₃ CH ₃	-H
	5SN	-(CH ₂) ₇ CH ₃	-H
	9SN	-C ₂ H ₅	-H
	10SN	-(CH ₂) ₅ CH ₃	-H
	11SN	-CH(CH ₃)CH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃	-H
	12SN	-CH ₃	-CH ₃
13SN	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	

図2 表面処理したトリアジンチオール化合物の構造

3. 実験結果及び考察

3-1 生成物の構造確認

中間生成物である6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリドと最終生成物である6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールは元素分析、IRスペクトル分析、NMR分析を行った。

元素分析の結果は、全化合物共に計算値に近い値を示した。また、IRスペクトル分析においてもトリアジン化合物特有の吸収と側鎖のアルキル基とアミノ基による3100～3200cm⁻¹の吸収が認められた。さらにUVスペクトルにおいては300nm付近にC=Sに基づくπ

→ π^* 遷移であると推定される吸収が認められた。NMR分析においては各化合物の炭素数に合致する CH_2 、 CH_3 の状態の水素が定量的に確認できた。

以上により、分子設計したとおりの13種類の化合物が得られていることが確認できた。

3-2 生成物の収率

中間生成物である6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリドと最終生成物の6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールの収率を表1に示す。

最終生成物の収率は生成の過程で若干損失するため悪化するが、最低でも72%程で満足のいく結果が得られた。2級のアミンを原料とする2本鎖の化合物が1本鎖の化合物に比べて収率が悪い傾向にあったが、これはアミンを導入する過程での反応性の違いによると考えられる。

3-3 生成物の物性値

得られたトリアジンチオール化合物のうち8種類の化合物について、基礎物性の解明のため、UVスペクトル分析、X線回折、融点、沸点、密度、結晶形態、熱分析、解離定数、溶解性、屈折率、SP値、臨界ミセル濃度の測定等を行った。

結晶形態は全て白色の針状結晶だった。但し分子量の大きい7Sと8Sは、粉状ではなく蠟状であった。屈折率と密度の測定結果を表2に示す。屈折率は1.58から1.68であり分子量の増加に伴い低下する傾向にあった。なお、密度は分子量が大きいほど低い値となった。

各種溶媒への溶解性を調査した結果が表3である。水には全ての化合物が不溶であった。合成過程で使用する溶媒であるテトラヒドロフランやジメチルホルムアミドには、ほとんどの化合物が良く溶解した。なお、炭素鎖が長く分子量の大きい化合物である7Sと8Sは、試験した有機溶媒全てに溶解することが分かった。

中間生成物である6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールモノナトリウムを水に溶解し、その表面張力の変化と臨界ミセル濃度を測定した結果を表4に示す。

表1 生成物の収率 (単位：%)

略号	ジクロロ体	チオール体
1S	98	88
2S	96	72
3S	98	89
4S	92	82
5S	97	92
6S	93	90
7S	99	85
8S	92	72
10S	98	90
11S	95	89
12S	92	83
13S	94	89

表2 生成物の屈折率と密度

略号	屈折率	密度 (g/cc)
1S	1.68	1.32
2S	1.67	1.32
3S	1.64	1.25
4S	1.63	1.25
5S	1.62	1.23
6S	1.61	1.23
7S	1.59	1.09
8S	1.58	1.09

表面張力は分子量が大きいほど小さい値を示す。中でも7Sと8Sは30前後まで表面張力が低下している。この値は界面活性剤の値に近いものである。アルキル鎖が長くなるとトリアジンチオール化合物は界面活性剤的な性質を持つことになる。

3-4 浸漬処理におけるトリアジン皮膜の生成

7種類のトリアジンチオール化合物で銅板を浸漬時間一定(80℃)の条件で表面処理した際の膜厚の変化を図3に示す。一部例外の化合物もあるが浸漬時間の経過と共に膜厚は増加することがわかる。

表3 生成物の溶解性

略名	水	MeOH	EtOH	(CH ₃) ₂ CO	THF	C ₆ H ₆	CCl ₄	DMF	酢エチ	その他
1S	×	○	○	○	◎	△	△	◎	△	
2S	×	○	○	○	○	△	△	○	△	
3S	×	◎	◎	◎	◎	△	△	◎	○	
4S	×	○	○	○	◎	△	△	◎	△	
5S	×	○	○	◎	◎	△	△	◎	○	
6S	×	○	○	○	◎	△	△	○	○	
7S	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
8S	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

不溶：×印、難溶：△印、溶解：○印(1~10wt%)、易溶：◎印(10wt%以上)

表4 生成物の表面張力と臨界ミセル濃度 (CMC) (単位: dyne/cm)

略 名	10^{-6} (mol/ℓ)	10^{-5} (mol/ℓ)	10^{-4} (mol/ℓ)	10^{-3} (mol/ℓ)	10^{-2} (mol/ℓ)	CMC (mol/ℓ)
1 S	71.0	70.4	70.6	70.8	65.1	5×10^{-3}
2 S	69.5	69.5	69.3	69.5	60.0	4×10^{-3}
3 S	70.3	68.6	68.1	67.0	58.7	8×10^{-2}
4 S	70.7	69.4	69.5	69.1	54.4	4×10^{-3}
5 S	70.8	70.2	59.3	50.4	不 溶	6×10^{-4}
6 S	70.5	71.1	71.6	72.1	不 溶	測定不能
7 S	71.9	54.4	49.0	36.2	29.2	4×10^{-3}
8 S	69.2 *	60.4	47.7 *	42.7	31.4	1×10^{-2}

*印は各々 2×10^{-6} 、 2×10^{-4} (mol/ℓ) の値

浸漬時間120分後の膜厚と側鎖の炭素数の関係を1本鎖のアルキル基を持つ化合物のみで比較したものを図4に示す。炭素数の増加に伴って膜厚は減少するが炭素数6を最小として膜厚は増加に転じる。⁴⁾水およびジヨードメタンの接触角から求めた表面エネルギーと側鎖の炭素数の関係を1本鎖の化合物のみで比較したものを図5に示すがこの結果でも同様な傾向が見られる。

また、置換基Rの構造が1本鎖と2本鎖とでは膜の厚さおよび表面エネルギーに差があり、膜厚は1本鎖が厚く、表面エネルギーも高い傾向にあった。

4. 結 言

金属表面等の表面制御機能を持つと考えられる置換基の分子設計を行い、アミン化合物から8種類の新規トリアジンチオール化合物の合成を行った。収率は70%以上で満足のいく結果であった。なお、反応条件は1本鎖と2本鎖の化合物では若干異なり、2本鎖のほうが反応時間を長く必要とした。

また、基礎物性を計測したところ屈折率と密度は分子量が大きいほど減少することが分かった。表面張力の測定結果より側鎖の長い化合物になるほど界面活性剤に近い性質を持つことが分かった。

得られた化合物の一部で浸漬処理によって銅板に皮膜を形成する試験を行ったところ、膜厚は時間と共に増大し良好な皮膜形成機能を確認できた。また、膜厚と表面エネルギーは炭素数の増加と共に減少するが炭素数6で最低となり、その後増加することが分かった。

5. 文 献

- 1) たとえば、森邦夫他、渡辺明、室井愛行、中村儀郎：高分子論文集、Vol.43, No10, 617 (1986)
- 2) 森邦夫、平成3年度岩手県技術おこし事業受託研究報告、(1991)

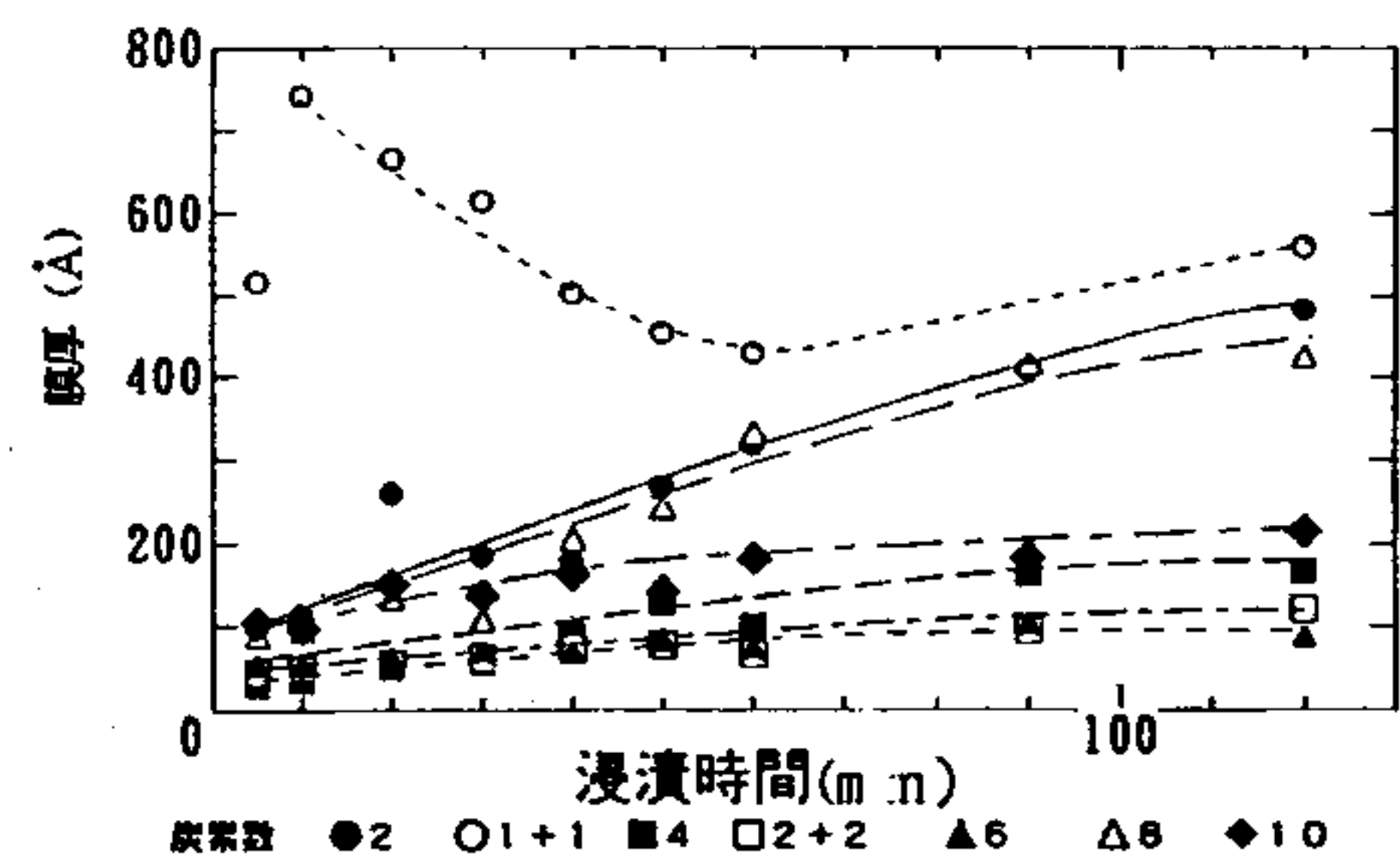


図3 浸漬時間と皮膜の変化

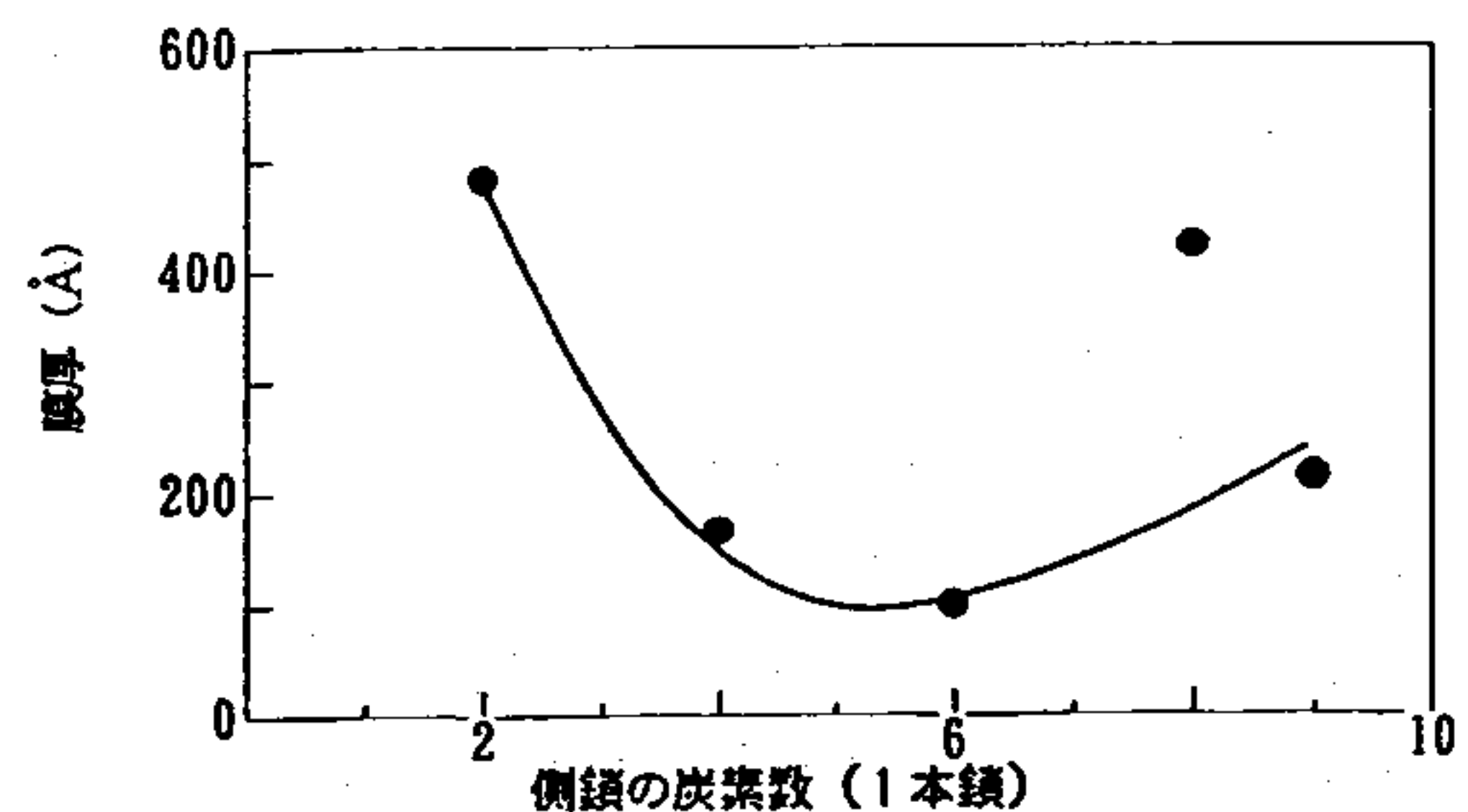


図4 側鎖の炭素数による皮膜の違い (浸漬時間120分)

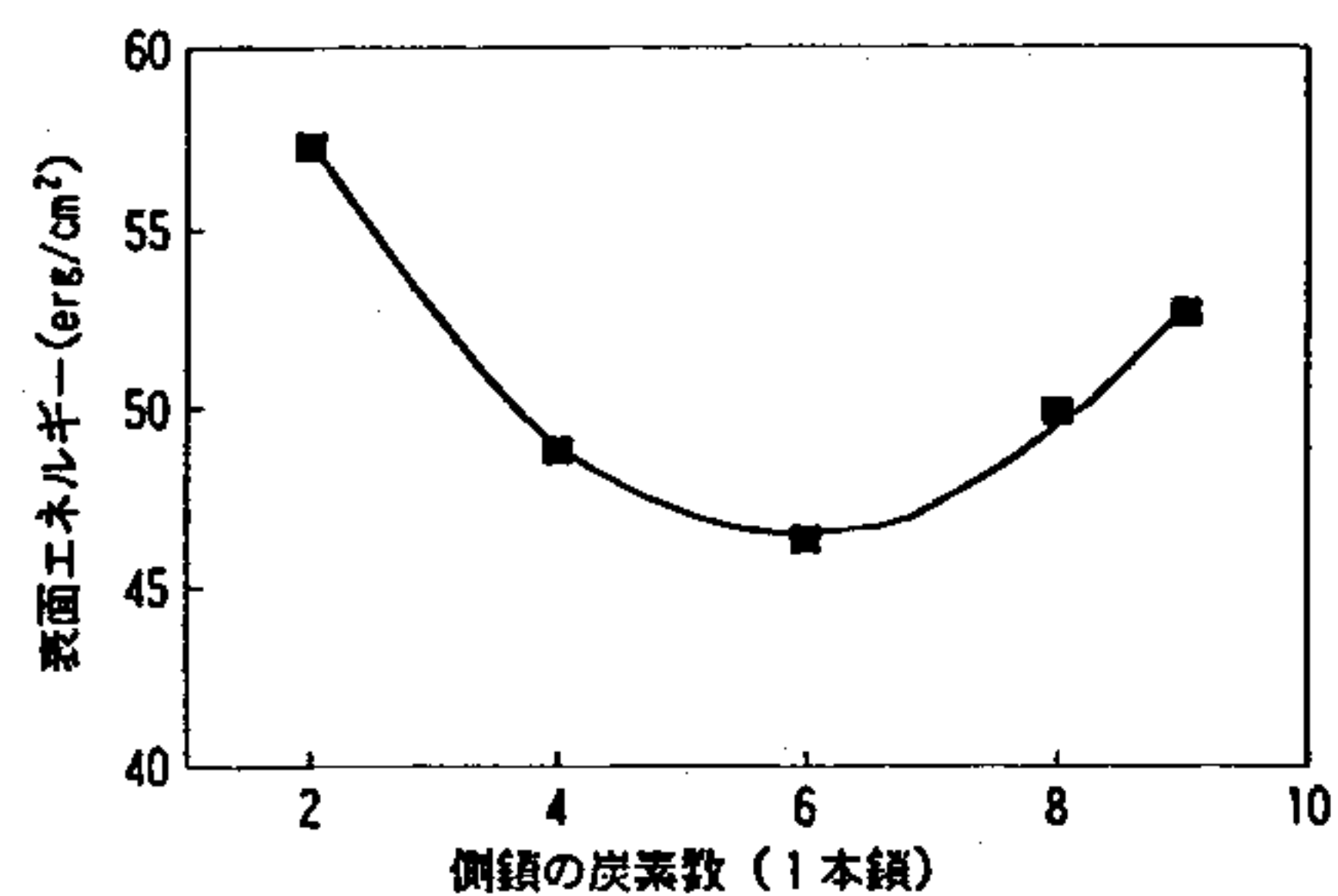


図5 側鎖の炭素数による皮膜の表面エネルギーの違い (浸漬時間120分)

- 3) 小向隆志、河野隆年、瀬川晃児、佐々木英幸：岩手県工業試験場報告No33 (1991)
- 4) 森邦夫、斎藤実、中村儀郎：日本化学会誌, 4, 725, (1987)