

ポリアミン全成分の分離と同定

高 木 利 治
相 浦 惇
中 村 敬 三
河 村 直 人

Separation and Identification of All Components in Polyamines

Toshiharu Takagi
Makoto Aiura
Keizo Nakamura
Naoto Kawamura

No report on the analysis of polyamines and their by-products in their manufacture has been published yet, although many analytical methods for lower volatile amines have been investigated. One such analytical method was established by the authors.

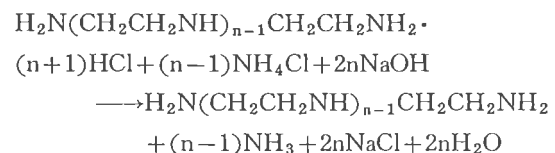
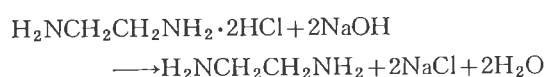
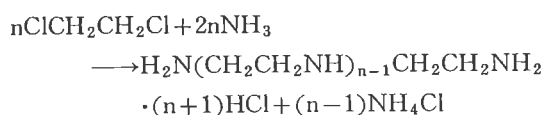
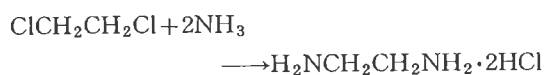
First, the separation and fractionation of all the components in polyamines were carried out by gas chromatography. Then, the identification of each fraction obtained has been carried out by using infra-red spectrometry and mass spectrometry.

From the infra-red spectra and mass spectra obtained, piperazine, N-(2-aminoethyl) piperazine, 1-[2'-(2"-aminoethylamino)-ethyl] piperazine, N,N'-bis-(β-aminoethyl) piperazine, 1-[2'-(2"-aminoethylamino) ethyl]-4-(2'-aminoethyl) piperazine, and N,N,N'-tris-(β-aminoethyl) ethylenediamine have been identified in addition to polyamines.

1. ま え が き

エチレンジアミン (以下EDAと略す) はアンモニア臭をもつ無色透明の液体で、工業的生産は1936年米国のUCC社によって始められた。製法としてはいろいろの方法があるが、現在工業的にはすべて二塩化エタン (以下EDCと略す) を原料とする方法が採用されている。

その反応式は



で表わされる。

EDCと液体アンモニアまたはアンモニア水を加圧下100~180°C前後で反応させ、生成物を水酸化ナトリウムで分解すればアミン溶液を得、これを脱水蒸留してアミン類を得る。このときアンモニアよりEDAの方が塩基性が強く、EDCとの反応速度が大きいため、生成したEDAがさらにEDCと反応してポリアミンを生成する。その他、反応生成物はEDA塩酸塩、ポリアミン塩酸塩、塩化アンモニウム等の混合物として得られる。このうちエチレンジアミン、ジエチレントリアミンについて、いろいろの分析法が行なわれているが、ポリアミン成分およびその他の反応生成物については、

1. ポリアミンが強アルカリ性であること,
2. 化学的性質が類似していること,
3. 微量成分であること,

の理由により分析を困難にしているようである。

そのため、われわれはこれらポリアミン成分およびその他の反応生成物をガスクロマトグラフィーにて分離後、分取を行ない、赤外吸収スペクトルおよび質量分析計の知見より各成分の同定を試み、ポリアミン以外にピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、1-[2'-(2''-アミノエチルアミノ)エチル]ピペラジン、N,N'-bis-(β-アミノエチル)ピペラジン、1-[2'-(2''-アミノエチルアミノ)エチル]-4-(2'-アミノエチル)ピペラジン、N,N,N'-tris-(β-アミノエチル)エチレンジアミンを確認した。

2. 試薬および装置

[1] 試薬

エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、N-(2-アミノエチル)ピペラジンは和光純薬製、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタアミン、ペンタエチレンヘキサアミンはDow, UCC および周南石油化学社の製品を用いた。

[2] 装置

本実験には下記の装置を使用した。

ガスクロマトグラフ; 島津 GC-IC 型
赤外吸収スペクトル; 島津 IR-27 型
質量分析計 ; 日立 RMU-6E 型

3. 実験および実験結果

[1] 各成分のガスクロマトグラフィーによる トラップ

ガスクロマトグラフにおいて、各成分を単一成分として分離後、分取を行なうとき、その分取を効果的に行なうため、ある成分については蒸留により原液より高濃度の成分として得ることができれば、この分取操作はよりいっそう効果的に行なうことができるはずである。そのため、われわれは高沸点成分について、トリエチレンテトラアミン(以下TETAと略す)、テトラエチレンペンタアミン(以下TEPAと略す)をそれぞれ真空蒸留(10 mmHg, 還流比2)した各留分をガスクロマトグラフィーにて分離した面積比%が大きく、さらに分離が良好である成分についてトラップを行なった。TETA, TEPAをそれぞれ真空蒸留した各留分のガスクロマトグラフ面積比%をTable 1に示す。Table 1において、*印は分取した成分(Peak No. で表わす)を示す。

分取操作は、チャートを見ながら目的とするガスクロマトグラムピークが出現し始めたときから終了したときまで、検出器の出口に直接簡単なトラップ容器を取り

Table 1 Area ratio of each fraction of distilled TETA and TEPA

TETA		Area ratio (Peak No.)															
Fraction	Dist. Temp.	1	2	4	5	7	8	8'	9	9'	10	11	12, 13	14	15	16	
1	~139.6	0.02	0.82	0.35	1.34	8.29	1.41	32.50	17.64	2.46	14.99						
2	139.6~139.9	0.01	0.07	0.02	0.34	0.21			*71.70		27.63		0.04				
3	138.5~142.0		0.05	0.01	0.03				70.09		*28.26	1.57					
4	136.8~139.6				0.05				69.68		28.35	1.92					
5	138.8~139.0				0.02				69.26		25.62	5.09					
6	138.6~139.1				0.03				68.19		23.02	8.76					
Bottom		0.09	0.24	0.05	0.21	0.13	0.06		34.13		7.67	*55.97	0.16	0.94	0.35		

TEPA		Area ratio (Peak No.)															
Fraction	Dist. Temp.	1	2	4	5	7	8	8'	9	9'	10	11	12, 13	14	15	16	
1	~145				1.1				23.6			35.7	19.3	15.0	5.3		
2	148~178								5.2			10.2	57.2	20.6	16.1		
3	178~181				1.5				1.0			1.7	*72.4	14.7	10.3		
4	180~181								0.2			0.4	67.8	18.1	13.6		
5	181~183												60.5	24.2	15.3		
6	184~185												23.2	*45.8	31.0		
Bottom													1.6	41.7	*48.8	*7.4	

付ける。この操作を一留分について数回繰返し、目的とする成分を捕集した。さらに分離が悪い2, 3の成分については2回分取操作を行なった。このときのガスクロマトグラフ条件を Table 2 に示す。Table 2 のガスクロマトグラフ条件は分取を目的としたため、普通のガスクロマトグラムを得る条件とは異なる。

Table 2 Gas Chromatographic conditions for the collection

Column	Stainless Steel
	4mmφ×3m Apiezone L 15%+KOH 10%
Carrier Gas	He 30cc/min
Bridge Current.....	80mA
Chart Speed	10mm/min
Detector Temp.	300°C
Injection Temp.	300°C
Column Temp.	Peak No. 9 170°C
	Peak No. 10 200°C
	Peak No. 11 180°C
	Peak No. 12, 13 200°C
	Peak No. 14 220°C
	Peak No. 15 220°C
	Peak No. 16 210°C

この分取操作が十分なものであるかどうかを確認するため、分取した成分を再度ガスクロマトグラフィーに導入し、保持時間が完全に一致し、面積比%計算から、97%以上の純度があることを確認した。

同様に、低沸点の成分については、試薬、エチレンジアミン、ピペラジン、ジエチレントリアミン、N-(2-アミノエチル)ピペラジンに上述の分取、確認操作を行なった。

〔2〕各成分の赤外吸収スペクトルおよび質量分析計よりの知見

(i) Peak No. 2, 5, 9, 14 について (Fig. 11参照) ポリアミンの赤外吸収スペクトルおよび質量スペクトルを Fig. 1, 2 に示す。

Fig. 1 から、

3400, 3300cm ⁻¹	-NH の νN-H
2900~2800cm ⁻¹	CH ₂ の νC-H
1600cm ⁻¹	δNH ₂
1460~1450cm ⁻¹ 1350, 1300cm ⁻¹	CH ₂ の δC-H
1120cm ⁻¹	νC-N
900cm ⁻¹ 以下	δNH ₂

の各吸収が存在していることが明らかである。そして

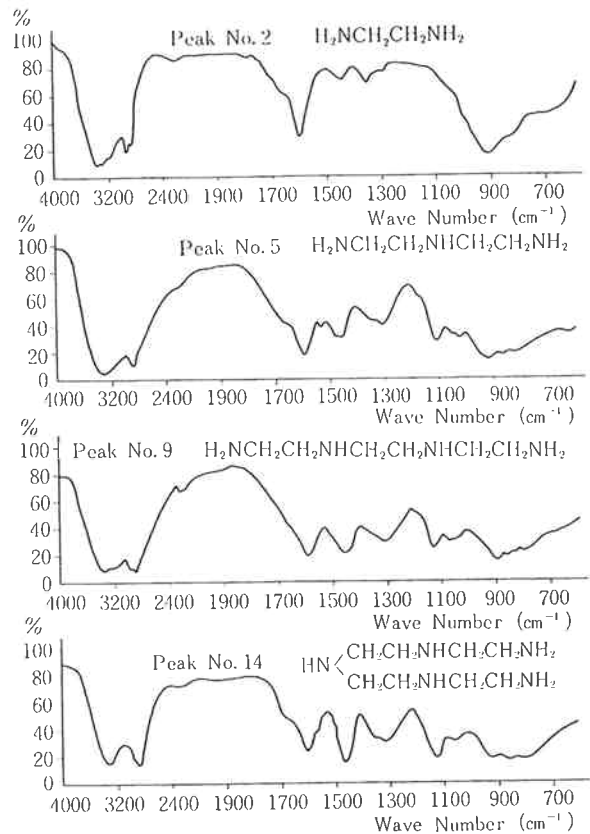


Fig. 1 IR spectra of various polyamines

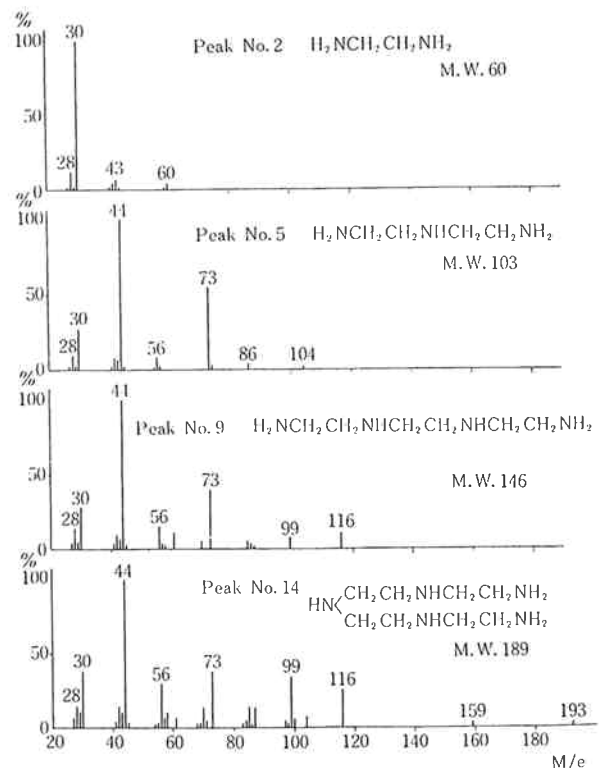
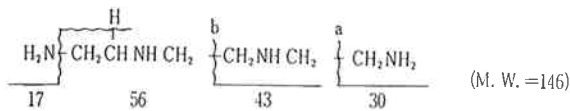


Fig. 2 Mass spectra of various polyamines

-CH₂CH₂NH₂ 数が多くなるにしたがって、2900~2800 cm⁻¹ の CH₂ の νC-H, 1460~1450, 1350, 1300cm⁻¹ の CH₂ の δC-H, 1120cm⁻¹ の νC-N の強度が増加していることが明らかである。なお、Peak No. 2, 14 の赤外吸収スペクトルは、赤外データカードの赤外吸収スペクトル、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミンと完全に一致していた。

Fig. 2 から、
Peak No. 9 について簡単に説明する。



Peak No. 9 すなわちトリエチレンテトラアミンの分子量は 146、すなわち分子イオン M/e 146 である。この物質に電子衝撃を与えたとき、a-開裂が起り、-CH₂NH₂ (30質量) が脱離し、M/e 116 が生成される。つぎに β 水素が窒素原子に転移しながら 2 個の結合が切断される C-N 結合の開裂が起り、NH₃ (17質量) が脱離し、M/e 99 が生成される。一方、b-開裂により、-CH₂NHCH₂CH₂NH₂ (73質量) が脱離し、M/e 73 が生成したものと推定できる。さらにアミン化合物に一般的なフラグメント・イオンである M/e 56 (CH₂=CH⁺NH=CH₂), M/e 44 (CH₃⁺NH=CH₂) または (CH₂CH₂NH₂)⁺, M/e 30 (CH₂=⁺NH₂), M/e 29 (CH₂=⁺NH), M/e 28 (CH=⁺NH) が存在している。

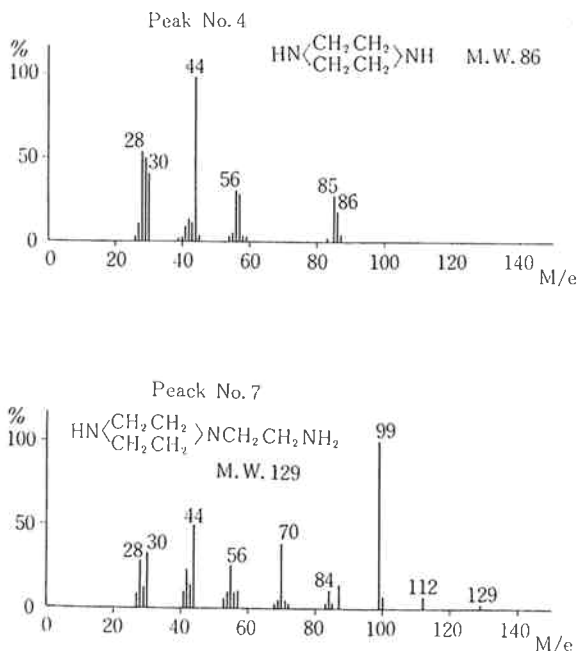
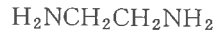


Fig. 3 Mass spectra of Peak No. 4, 7

Peak No. 2, 5, 14 についても同様の分解様式が起っていると推定できる。

したがって、赤外吸収スペクトルおよび質量スペクトルの知見より、

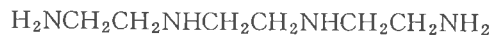
Peak No. 2 Ethylenediamine (EDA)



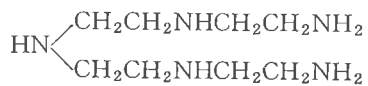
Peak No. 5 Diethylenetriamine (DETA)



Peak No. 9 Triethylenetetramine (TETA)



Peak No. 14 Tetraethylenepentamine (TEPA)



と同定した。

(ii) Peak No. 4, 7 について (Fig. 11 参照)

Peak No. 4, 7 の質量スペクトルを Fig. 3 に、ピペラジンの分解様式を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 から、

この分解様式は重水素実験および高分解能解析により A. D. Duffield¹⁾ がピペラジンについて立証していることから、ピペラジンについても同様な分解様式が起ると推定した。

ピペラジンのスペクトルでは分子イオンピークは M/e

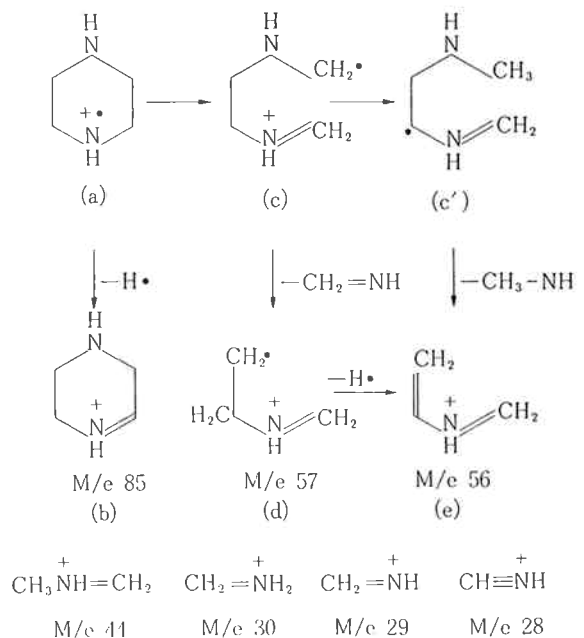


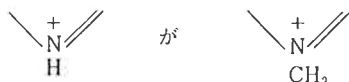
Fig. 4 Fragmentation pathways of piperazine

86 にあり、 α 水素が脱離して M/e 85 (b) によるものであることはほとんど確実であろう。もう一つの α 開裂方式(2-3結合の開裂)によれば、イオン(c)が生成され、水素転移を伴わない単なる結合のホモリシスで $-CH_2=NH$ を放出し、ラジカル・イオン(d)を与える。このラジカル・イオンは水素原子を失って偶数電子イオン(e)となる。第二の分解様式は活性化されているC-2水素が第一ラジカルに引き抜かれ、中間体(C')を与えるもので、(C')から $-CH_3-NH$ を脱離すれば共役アンモニウム・イオン(e)が直接に導かれる。

その他、ピペラジンのスペクトルには、 M/e 44 ($CH_3\overset{+}{N}H=CH_2$), M/e 30 ($CH_2=\overset{+}{N}H_2$), M/e 29 ($CH_2=\overset{+}{N}H$), M/e 28 ($CH=\overset{+}{N}H$) などのピークが存在する。

Peak No. 7 は分子イオン・ピークが M/e 129 であり、 M/e 99 は M/e 129 から α 開裂により $-CH_2NH_2$ (30質量)が脱離したもので、このピークが最強となっている。

M/e 70 は Fig. 4 の (d) において、



がなくなったためと推定できる。以下はピペラジンと同様の分解様式を示すと考えられる。

したがって質量スペクトルの知見より、

Peak No. 4 Piperazine

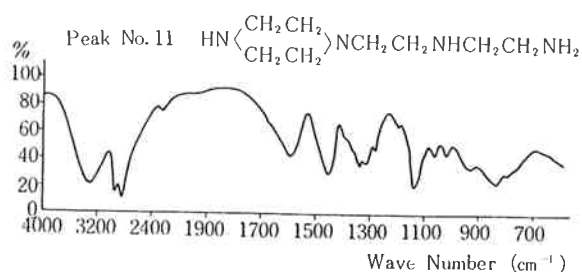
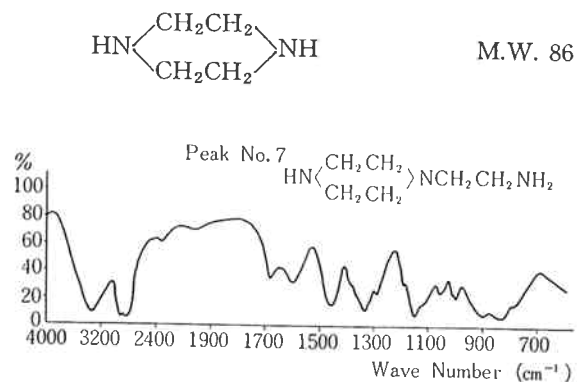
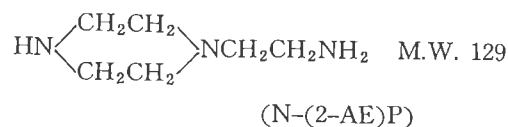


Fig. 5 IR Peak spectra of No. 7, 11

Peak No. 7 N-(2-Aminoethyl) piperazine



と同定した。

(iii) Peak No. 11 について (Fig. 11 参照)

Peak No. 11 と比較のための Peak No. 7 すなわち N-(2-AE)P の赤外吸収スペクトルおよび質量スペクトルをそれぞれ Fig. 5, 6 に示す。

Fig. 5 から、

N-(2-AE)P と同様の波長領域にそれぞれの吸収が存在していることが明らかである。さらに、

1340~1300 cm^{-1} δCH_2 ひねり

ピペラジン化合物は強く鋭いためポリアミン構造から区別される。

1170~1125 cm^{-1} $\nu\text{C-N}$

ピペラジン環の伸縮振動。開環したアミンに相当する吸収帯より強く鋭い。

1025~1010 cm^{-1} 環状 CH_2 の横ゆれ

945~915 cm^{-1} ピペラジン環の骨核振動³⁾。

に特有の各吸収が存在している²⁾。

したがって N-(2-AE)P と同系統の化合物であることが推定できる。

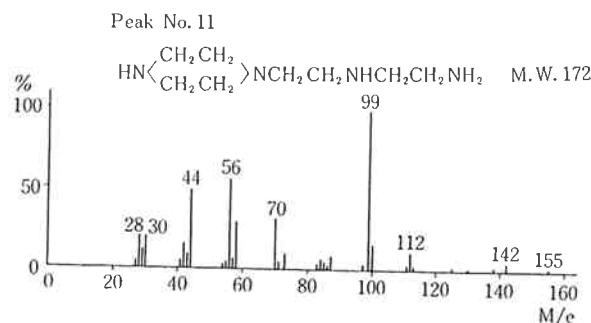
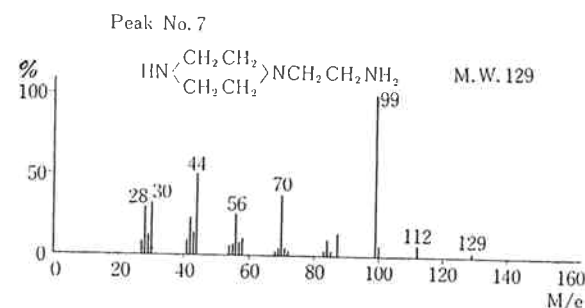


Fig. 6 Mass spectra of Peak No. 7, 11

Fig. 6 から,

N-(2-AE)P と Peak No. 11 とは, 分子イオン・ピークの位置に相異が認められるぐらいで両者は非常によく類似したスペクトルを示していることが明らかである。

以上の検討結果から

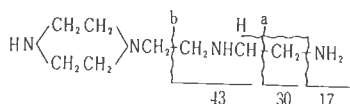
Peak No. 11



と推定した。

いま最高質量位置にある M/e 155 を分子イオン・ピークと考えれば, M/e 142 との質量数の差が 12 となる。普通有機化合物の場合, 分子イオンから 12 質量脱離することはないため, M/e 155 は分子イオンと考えられない。

つぎに,



M/e 172 を分子イオンと考えれば, M/e 155 は M/e 172 から, β 水素が窒素原子転移しながら 2 個の結合が切断される C-N 結合の開裂が起り NH_3 (17質量) が脱離したものであり, M/e 142 は α -開裂が起り, $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ (30質量) が脱離したものであり, M/e 99 は β -開裂が

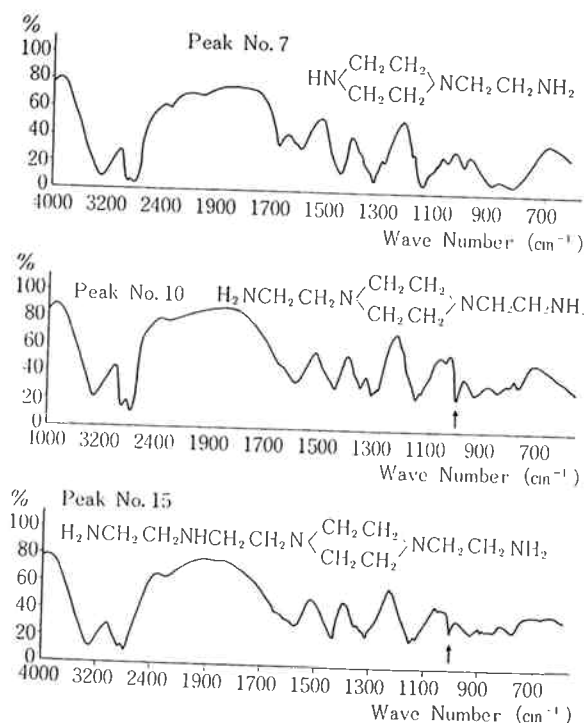


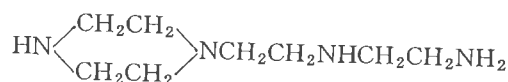
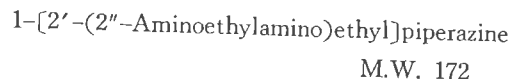
Fig. 7 IR spectra of Peak No. 7, 10, 15

起り, $-\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (73質量) が脱離したものと考えられる。さらに M/e 99 以下のフラグメント・イオンは N-(2-AE)P の分解様式と同様であると考えられる。

したがって, 分子イオンとフラグメント・イオンとの質量差に矛盾した点がないので, 推定構造の化合物であると断定した。

すなわち

Peak No. 11



と同定した。

(iv) Peak No. 10, 15 について (Fig. 11 参照)

Peak No. 10, 15 と比較のための Peak No. 7 すなわち N-(2-AE)P の赤外吸収スペクトルおよび質量スペクトルをそれぞれ Fig. 7, 8 に示す。

Fig. 7 から,

N-(2-AE)P と同様の波長領域に, Peak No. 10, Peak No. 15 の吸収がそれぞれ存在しているが, 両者共 N-(2-AE)P と比較したとき, 1065~1000 cm^{-1} のヘテロ環の吸収強度 (矢印にて示す) に相異が認められる

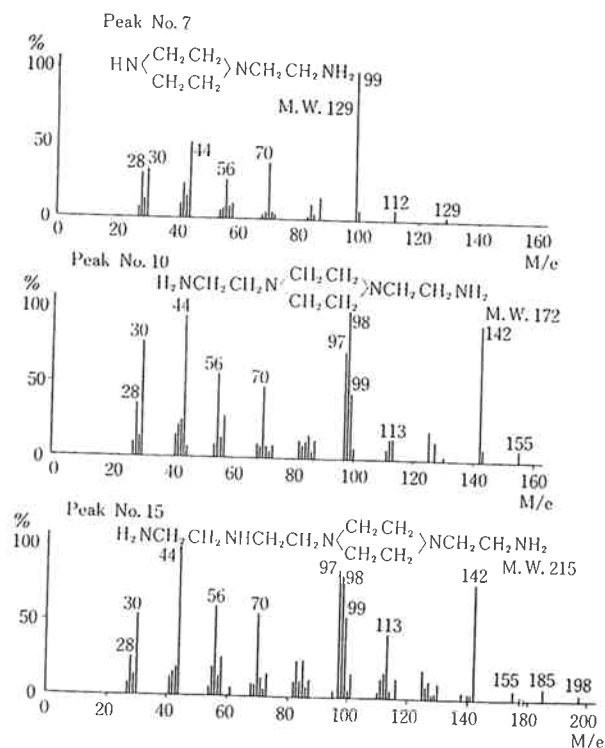


Fig. 8 Mass spectra of Peak No. 7, 10, 15

が、非常によく類似していることが明らかである。したがってこの化合物はヘテロ環の $-C-N \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}$ 結合が N-(2-AE)P に比較して両側に存在しているのではないかと推定される。

Fig. 8 から、

分子イオン・ピークの位置に相異が認められるが、三者は非常によく類似したスペクトルを示していることが明らかである。

以上の検討結果から、

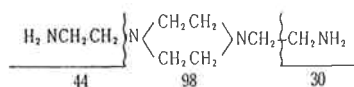
Peak No. 10 N,N'-bis-(β-Aminoethyl)piperazine

Peak No. 15 1-[2'-(2''-Aminoethylamino)ethyl]-
4-(2'-aminoethyl)piperazine

と推定した。

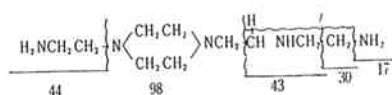
Peak No. 10 は Peak No. 11 と同様に分子イオン・ピークを M/e 172 と推定した。しかし、フラグメント・イオン M/e 142, 98 の強度において、Peak No. 11 のスペクトルと比較したとき、かなりの相異があることが明らかである。

このことは、



分子イオン M/e 172 から $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ (30質量) と $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (44質量) が脱離したために起ったものと推定できる。

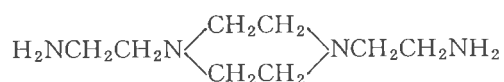
同様に、Peak No. 15 において M/e 215 を分子イオンと考えれば、



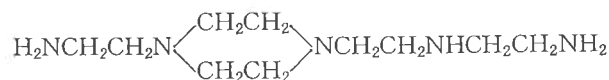
M/e 198 は M/e 215 から $-\text{NH}_3$ (17質量), M/e 185 は $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ (30質量), M/e 142 は $-\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (73質量), さらに M/e 98 は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (44質量) が脱離したものと考えられる。したがって、両者共、分子イオンとフラグメント・イオンとの質量差に矛盾した点がないので推定構造の化合物であると断定した。

すなわち、

Peak No. 10 N,N'-bis-(β-Aminoethyl)piperazine
M.W. 172



Peak No. 15 1-[2'-(2''-Aminoethylamino)ethyl]-
4-(2'-aminoethyl)piperazine
M.W. 215



と同定した。

(v) Peak No. 13 について (Fig. 11 参照)

Peak No. 13 と比較のための Peak No. 7 すなわち N-(2-AE)P および Peak No. 11 すなわち TETA の赤外吸収スペクトル および 質量スペクトル をそれぞれ Fig. 9, 10 に示す。

Fig. 9 から、

Peak No. 13 のスペクトルは N-(2-AE)P から TETA の赤外吸収スペクトルに類似していることが明らかである。このことはヘテロ環を持った化合物でなく、ポリアミン系の化合物であると推定される。

Fig. 10 から、

Peak No. 13 のスペクトルは、基準ピークが M/e 44 であり、N-(2-AE)P のスペクトルより、TETA のスペクトルと比較したとき、分子イオン・ピークの位置に相異が認められるが、両者は非常によく類似したスペクトルを示していることが明らかである。

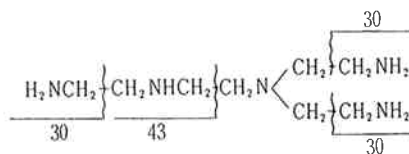
以上の検討結果から、

Peak No. 13

N,N,N'-tris-(β-Aminoethyl)ethylenediamine

と推定した。

これまで検討した結果と同様に、M/e 189 を分子イオンと考えれば、



M/e 159 は M/e 189 から $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ (30質量), M/e 116 は $-\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (73質量), M/e 99 は 3個の $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ (30質量×3) が脱離したものと考えられる。

したがって、分子イオンとフラグメント・イオンとの質量差に矛盾した点がないので、推定構造の化合物であると断定した。

すなわち、

Peak No. 13

N,N,N'-tris-(β-Aminoethyl)ethylenediamine

M.W. 189

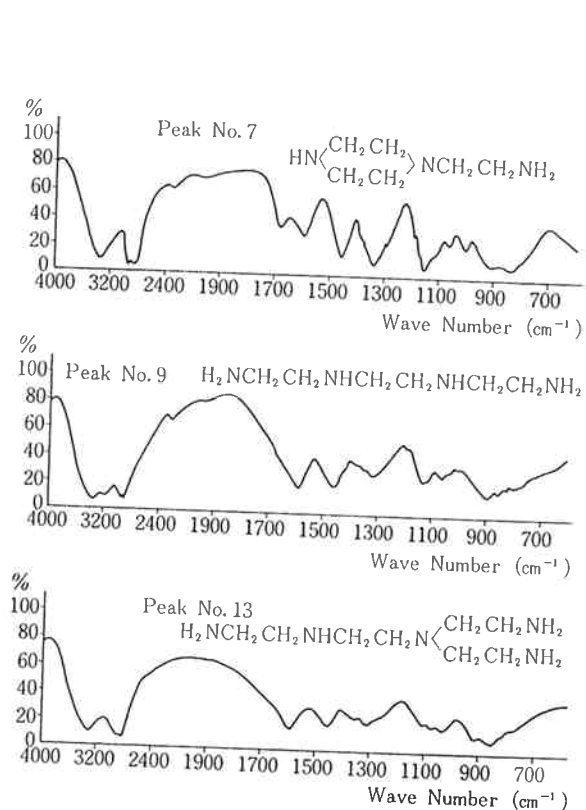


Fig. 9 IR spectra of Peak No. 7, 9, 13

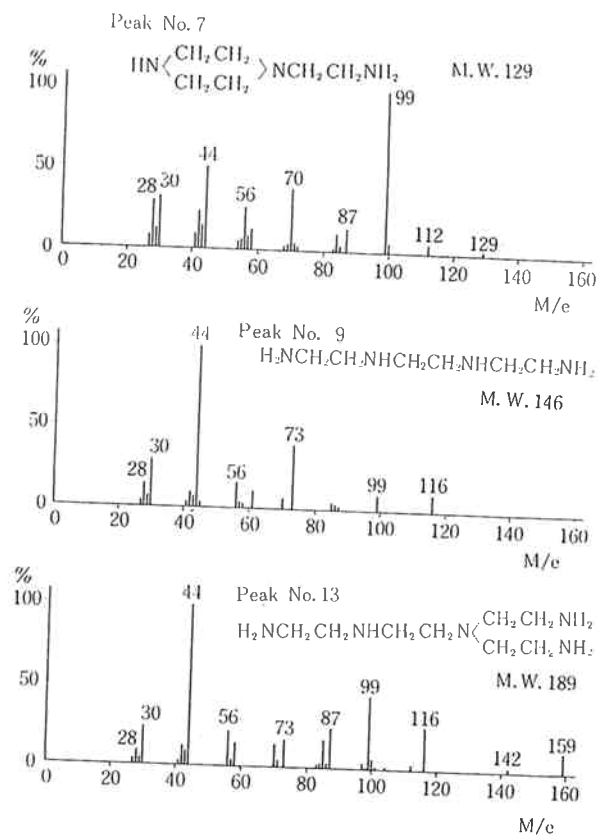


Fig. 10 Mass spectra of Peak No. 7, 9, 13

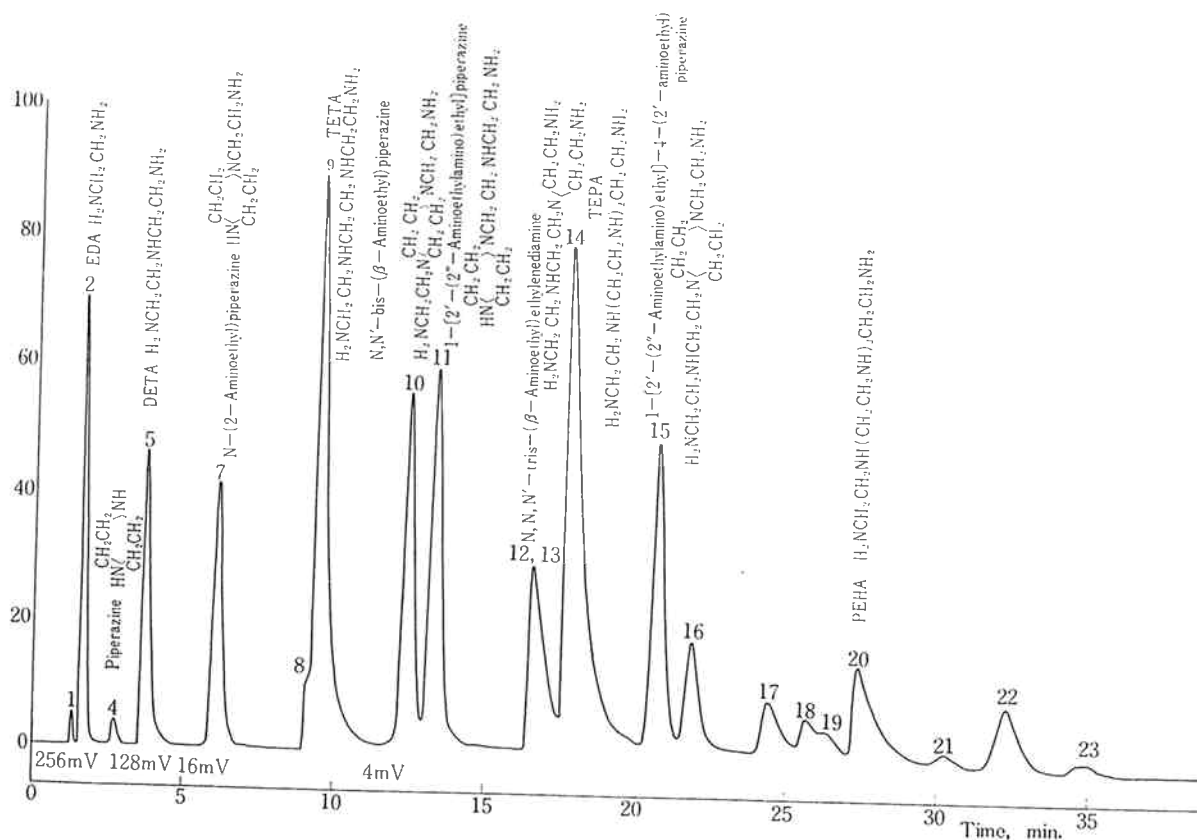
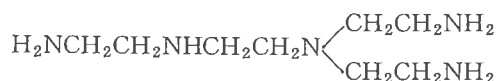


Fig. 11 Gas chromatogram of a polyamine



と同定した。

(vi) ガスクロマトグラムにおける同定

以上の検討結果をまとめ、TEPAの代表的なある留分について分離したガスクロマトグラム上にそれぞれ同定した化合物をあてはめると Fig. 11 に示すとおりである。

このときのガスクロマトグラフ条件を Table 3 に示す。

Table 3 Gas chromatographic conditions

Column	Stainless Steel
	3mmφ×3m Apiezone L 15%+KOH 10%
Carrier Gas	He 30cc/min
Bridge Current.....	80mA
Chart Speed	20mm/min
Detector Temp.	300°C
Injection Temp.	300°C
Column Temp.	150~200°C (10°C/min)
	200°C~ (1°C/min)
Sample size	10μl

Fig. 11 には示さなかったが、Peak No. 16 は PEHA であり、さらに PEHA 中に含有されている成分の Peak No. 17 以降は、いままでの系統だった化合物の同定結果から、Table 4 に示すような化合物が存在しているのではないかと推定される。

4. むすび

以上ポリアミン成分および含有される成分をガスクロマトグラフィーにて分離を行ない、その成分を分取すれば簡単に純度97%以上の単一成分が分取されることが明らかとなった。さらにこの分取された成分を赤外吸収スペクトルおよび質量スペクトルの知見から TEPA までの各成分の化合物が同定可能であった。

一方、これまでの検討結果から、ポリアミンを生成する以外に、

1. ピペラジン系化合物
2. ポリアミンおよびピペラジン系化合物の異性体
3. イミン系化合物

の化合物が反応生成物として得られると想像されている。そして本実験において、(1)、(2)は確認したため、残る微量生成物として(3)のイミン系化合物、さらにその異性体が存在するのではないかと推定している。

これを確認するためには、微量成分である Peak No. 1, 3, 6, 8, 12 の各成分について、赤外吸収スペクトルにて測定可能量さえ得られれば同定可能であると考えられる。

文 献

- 1) A. M. Duffield, H. Budzikiewicz, D. H. Williams, C. Djerassi ; *J.A.C.S.*, **87**, 810 (1965).
A. M. Duffield, H. Budzikiewicz, C. Djerassi ; *J.A.C.S.*, **87**, 2926 (1965).
- 2) Harry L. Spell ; *Anal. Chem.*, **41**, 902 (1969).
- 3) P. J. Hendra, D. B. Powell ; *Spectrochim. Acta.*, **13**, 305 (1962).

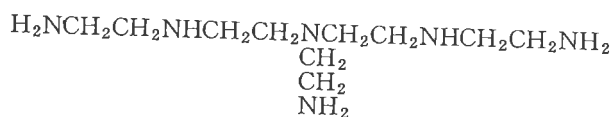
Table 4 Estimated compounds after Peak No. 17

$C_{10}H_{28}N_6$ 232

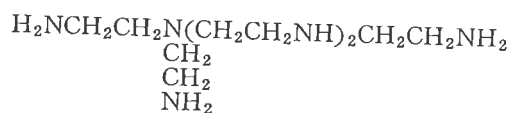
Pentaethylenhexamine



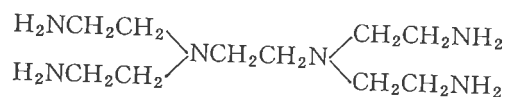
Symmetrical diaminoethyl triaminoethylamine



Unsymmetrical diaminoethyl triaminoethylamine

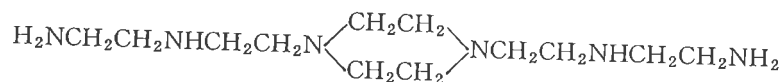


Symmetrical diaminoethyl triethylenetetramine

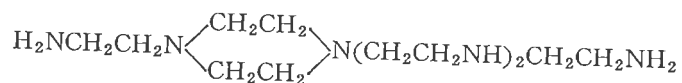


$C_{12}H_{30}N_6$ 258

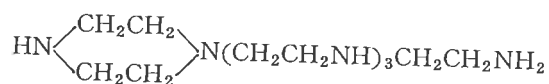
Symmetrical diaminoethyl diaminoethyl piperazine



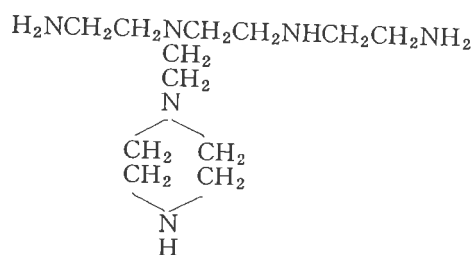
Unsymmetrical diaminoethyl diaminoethyl piperazine



Piperazinoethyl triethylenetetramine

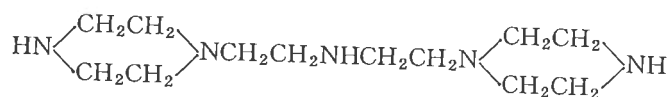


4-(N-Piperazinoethyl) triethylenetetramine



$C_{12}H_{27}N_5$ 241

Bis piperazinoethyl amine



Aminoethyl dipiperazinoethane

