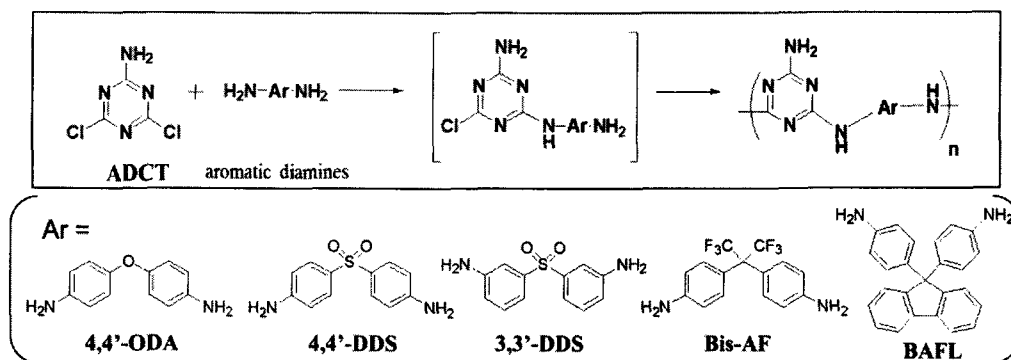


## 2-アミノ-4, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンと芳香族ジアミンからの官能基選択的重縮合

岩手大工 ○芝崎祐二・小泉孝徳・大石好行

**【緒言】** 生体内 (*in vivo*) での酵素触媒重合は、穏和な条件下でエナンチオ、レジオ、官能基選択性を発現する。これらの重合に啓発され、現在までに様々な生体外で (*in vitro*) の酵素触媒重合法が開発されている。これら酵素触媒重合法は、ポリマー中の分子の配列を任意に並べる技術であり、同じ組成のポリマーでもその特性への段階的な変更が可能となると期待され、低価格での機能性ポリマー開発のカギとなっている。一方、重縮合におけるポリマーの配列制御は非対称型の官能基を用いてPinoや上田らにより精力的に研究されており、モノマーの添加速度等のプロセスもまた、化学選択性の発現に寄与すると報告されている。上田らは対象型官能基を有するモノマーでも、誘起効果により配列制御が可能であることを示している。塩化シアヌルは、染料、蛍光白色剤、農薬などの原料として幅広く使用されている。また、塩化シアヌルはその置換反応が温度により段階的に進行することから、ポリマー合成の際に多種多様な分子設計を可能とするビルディングブロックとなる。我々は塩化シアヌルを出発原料として、様々な置換基を有するポリグアナミンやポリシアヌレート合成を行い、トリアジン環含有ポリマーの特性を評価してきた。本研究では、2-アミノ-4, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジン (**ADCT**) と様々な芳香族ジアミンとの重合を行い、その官能基選択性について調べることを目的とした (式1)。



Scheme 1. Chemoselective polycondensation of ADCT with aromatic diamines

**【実験】** **ADCT** の合成：文献<sup>1</sup>を参考に、塩化シアヌルとアンモニア水の一段階反応により **ADCT** を収率 55% で合成した。重合：乾燥窒素気流下にて二口フラスコに **ADCT** (2.5 mmol) とジアミン (2.5 mmol) を NMP (5 mL) に溶解させた。これに塩基を加え、重合を行った。得られたポリマーは IR、NMR、元素分析により構造解析を行った。また、ポリマーの分子量は GPC (NMP, PSt) により測定した。

**Chemoselective polycondensation of 2-amino-4,6-dichloro-1,3,5-triazine with various diamines**  
Yuji SHIBASAKI, Takanori KOIZUMI, and Yoshiyuki OISHI, Department of Chemistry & Bioengineering, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8551, JAPAN, Tel&FAX: +81-19-621-6322, E-mail: yshibasa@iwate-u.ac.jp

**Abstract:** 2-Amino-4,6-dichloro-1,3,5-triazine (**ADCT**) was synthesized by cyanuric chloride and aqueous ammonia. Novel high-molecular-weight polyguanamines having a reactive amine group were successfully synthesized by the polymerization of **ADCT** with various diamine monomers, in which the chemoselectivity was in the range of 0.83 to 0.99.

## 【結果と考察】

**ADCTとジアミンとの重縮合** 塩化シアヌルとアンモニアの反応生成物であるADCTのアミノ基は、クロロトリアジン環による電子吸引効果によりその求核性を大きく低下させている。すなわち、ジアミンとADCTの重合ではADCT中のアミノ基は重合に関与しない、いわゆる官能基選択的な重合が可能であると考えられる。SubiranaらはADCTと脂肪族ジアミンを界面重縮合させることで、官能基選択的な重合が進行し、高分子量ポリグアナミンが生成すると報告している<sup>2</sup>。今回我々は、ADCTと反応性のより近い芳香族ジアミンを用いた重縮合について検討し、その官能基選択性について調べた。

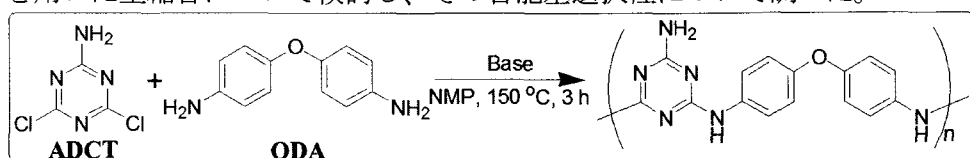


Table 1. Polymerization of ADCT with 4,4'-ODA<sup>a)</sup>

Run.	Additive	Yield (%)	$M_n$ (GPC) <sup>b)</sup>	$M_w/M_n$ (GPC) <sup>b)</sup>	$M_n$ (NMR) <sup>c)</sup>
1	pyridine	90	1,900	20	1,700
2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99	1,500	18	1,900
3	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99	1,800	11	2,000

<sup>a)</sup> Conditions: 2.5 mmol of ADCT, 2.5 mmol of 4,4'-ODA, 5.5 mmol of base in 5 mL NMP, at 150 °C, 3 h.

<sup>b)</sup> Determined by GPC (NMP, PSt). <sup>c)</sup> Determined by NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>).

ADCTと4,4'-オキシジアニリン(ODA)を用いた重合の結果をTable 1に示す。いずれの塩基を用いても生成するポリマーの分子量は同等であった。これらポリマーの溶解性は非常に悪く、GPCで分子量分布が大きくなったのは、溶離液中で凝集しているためと考えられる。Figure 1には、得られたポリマーの<sup>1</sup>H NMRスペクトルを示している。官能基選択性(CS)は、1-分岐数x ÷ 繰り返し単位数nであるから、トリアジン上のNH<sub>2</sub>とグアナミン水素の<sup>1</sup>H NMRスペクトルによる積分比から、0.997と求めることができた(Table 1, run 2)。すなわち、ほぼ定量的にADCT上の水素を残し、対応するポリアミンを合成することができていない。そこで、他の芳香族ジアミンモノマーを用いて、重合の検討を行った。

ジアミンモノマーとして、嵩高いフルオレン置換基を有する9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(BAFL)をジアミンとして用いた重合結果をTable 2に示す。重合を150°C、24時間行ったところ、可溶性の高分子量のポリマーが得られた。しかし180°Cで重合を行ったところ、一部不溶化するとともに可溶部位の分子量分布も大きくなり、さらに200°Cでは完全にゲル化した。化学選択性をODAの重合と同様に見積もったところ、150°Cでは0.978であったが、180°Cの重合では0.831と大きく低下した。このことから、高温では化学選択性が低下し、ADCT上のアミノ基も重合に関与し、分岐ポリマーもしくは架橋体を与えると言える。

Table 3にはジアミンモノマーとして、4,4'-ヘキサフルオロイソプロピルピリデンジフェノール(BisAF)を用いた重合結果を示している。BAFLの重合条件を参考に、150°Cで24時間重合を行ったところ、やはり溶媒に可溶性ポリグアナミンが得られた。しかしながらBisAFの重合では、重合温度を180°Cまで上げてゲル化せず、数平均分子量46,000、分子量分布2.3のポリマーが得られた。ただし、200°Cではゲル化した。化学選択性を<sup>1</sup>H NMRから見積もったところ、180°Cの重合でもほぼ1であることがわかり、BAFLやODAよりも高い官能基選択性を発現することがわかった。

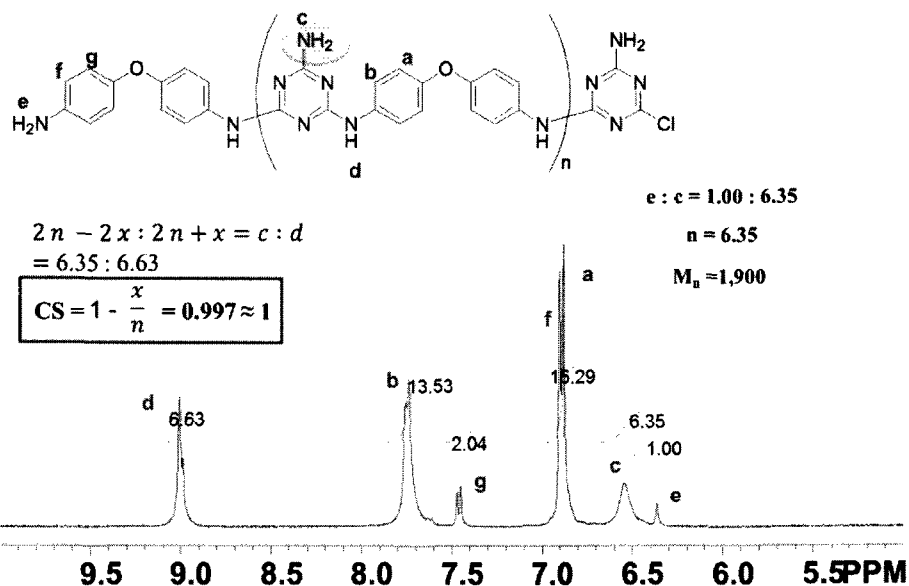


Figure 1.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO-}d_6$ ) spectrum of polymer from ADCT with ODA.

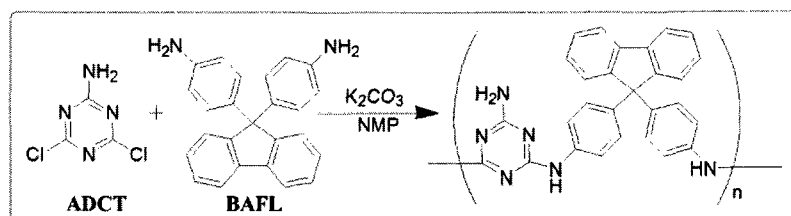


Table 2. Polymerization of ADCT with BAFL <sup>a)</sup>

Run	Temp (°C)	Time (h)	Yield (%)	$M_n^{b)}$	$M_w/M_n^{b)}$	$M_n$ (NMR)
1	150	3	80	3,600	8.8	4,000
2	150	6	65	6,000	7.4	6,500
3	150	12	67	19,000	2.5	10,000
4	150	24	61	14,000	2.3	14,000
5	180	24	59	19,000	10.5	20,000
6	200	24	-	gel	-	-

<sup>a)</sup> Conditions: 2.5 mmol of 2-amino-4,6-dichloro-1,3,5-triazine, 2.5 mmol of BAFL, 5.5 mmol of each base in 5 mL NMP. <sup>b)</sup> Determined by GPC (NMP containing 0.01 mol% of LiBr)

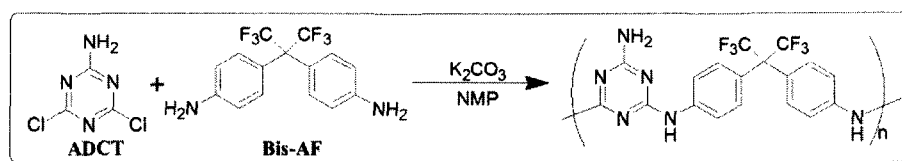


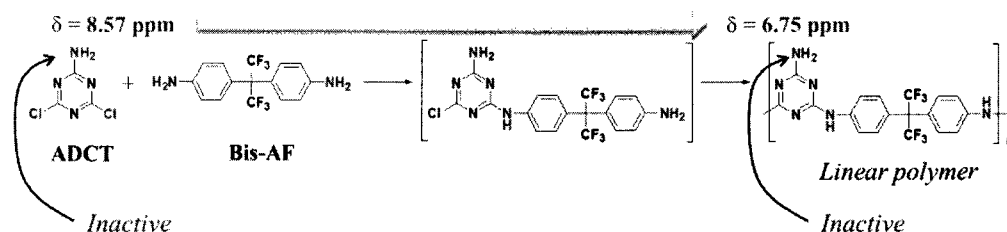
Table 3. Polymerization of ADCT and Bis-AF <sup>a)</sup>

Run	Temp (°C)	Time (h)	Yield (%)	$M_n^{b)}$	$M_w/M_n^{b)}$	$M_n$ (NMR)
1	150	3	88	1,000	32	1,300
2	150	6	67	3,500	11	12,000
3	150	12	58	16,000	3.1	18,000
4	150	24	41	15,000	3.2	14,000
5	170	12	52	26,000	1.9	30,000
6	180	12	33	46,000	2.3	37,000
7	200	12	-	gel	-	-

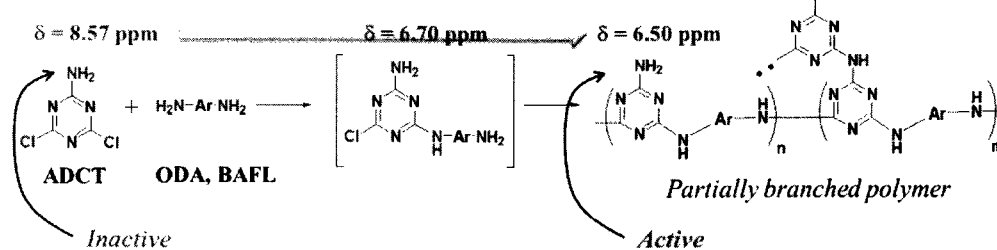
Conditions: a) 2.5 mmol of 2-amino-4,6-dichloro-1,3,5-triazine, 2.5 mmol of Bis-A-AF, 5.5 mmol of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 5 mL NMP. b) Determined by GPC (NMP containing 0.01 mol% of LiBr)

**重合機構の考察** ADCT と脂肪族ジアミンの重縮合では、繊維状の高分子量体が生成すると報告されている。これは、脂肪族アミンと ADCT 上のアミンとでは求核性が大きく異なる (pKa 差で 8.5 程度) ためであると考えられる。同様の理由で、芳香族ジアミンをモノマーとして用いる場合、より求核性の高い ODA や BAFL モノマー (ADCT 上のアミンとの pKa 差は 2.5 程度) を用いる方が、求核性の小さな BisAF モノマー (pKa 差は 1 程度) よりも高分子量体を得られやすいはずである。しかし結果は逆転した。このことを理解するため、<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) スペクトルによる考察を行った。ADCT のアミノ基は 8.57 ppm に観測される。BisAF と反応し重合したとき、このアミノ基のケミカルシフトは 6.75 ppm である。一方、等モルの ODA との反応で生成する中間体において、アミノ基は 6.70 ppm に観測され、重合後には 6.50 ppm まで高磁場シフトしている。つまり、ADCT モノマーのアミノ基の電子密度は大変低いが、ジアミンモノマーとの反応によりトリアジン環上の電子密度が向上する。ジアミンモノマーが脂肪族である場合、ADCT 上のアミノ基の反応性は向上するものの、脂肪族アミンよりは反応性が十分に低いため、高い官能基選択性が得られる。一方、ジアミンが ODA などの電子供与性芳香族モノマーであるとき、重合により ADCT 上のアミノ基の反応性は向上し、芳香族ジアミンの求核性との反応性差が小さくなり、重合に関与する。ジアミンが BisAF などの電子吸引性芳香族モノマーであるとき、重合により ADCT 上のアミノ基の反応性はやや向上するものの、芳香族ジアミンの求核性との反応性差は十分に確保され、官能基選択的重合が達成される。

#### Polymerization of ADCT with Bis-AF



#### Polymerization of ADCT with ODA or BAFL



Scheme 2. Plausible polymerization mechanism

#### 【まとめ】

今回、塩化シアヌルから誘導されるアミノジクロロ体 (ADCT) と各種芳香族ジアミンとの官能基選択的重縮合を検討した。その結果、ジアミン内に電子吸引性置換基がある方が、生成するポリマー上のアミノ基の求核性を低く抑えられることから、高い官能基選択性を発現することを見出した。

参考文献 1) Nuria Irlés, Jordi Puiggali, Juan A. Subirana, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 3316-3322. 2) Alessandro Baliani et al., *J. Med. Chem.* **2005**, 48, 5570-5579.