2,4,6-トリメラニル-s-トリアジン(メトン)の生成の証明^{*1,*2}

(昭和42年10月9日受理)

舟川 隆義^{*3}・滝本 雅祥^{*4}

シアノメラミンを 316°C 以上に加熱すると発熱重縮合してメロンに似た水不溶物 (I) を生成する。I は倉林らにより 2,4,6-トリメラニル-s-トリアジン(メトン)と予想されたものであるが、その正否を確かめるために、I とメレムから得たメロンを加水分解、加アンモニア分解して比較し、I がメトンの可能性のあることを知った。さらに塩化シアヌルとメラミンから合成したメトンの赤外吸収スペクトルがシアノメラミンから得た水不溶物と一致し、メロンと異なることから倉林らの予想の間違いなかったことを証明した。

ついでメトンとメロンの赤外吸収スペクトルの相違を利用して両者の定量を試み、メトンの加熱分解によるメロンの生成過程を検討し、またジシアンジアミド、メラミン、メラムの加熱重縮合物中に含まれる水不溶物からメトンとメロンの組成比を求めた。これから多くのシアナミド誘導体を 400°C 以下で加熱したさい生成する水不溶物の過半量はメトンであることを見出し、その生成機構を考察した。

1 緒 言

さきに¹⁾シアノメラミンを加熱すると約 316°C で発熱反応が起こりメロン同様の水にまったく不溶の物質のみが生成したが、この時の反応は一般に脱アンモニア縮合物の生成のさいみられる吸熱とならずに逆に発熱であること、アンモニアガスの発生量はメロン生成の理論量に比べてきわめて少ないこと、生成された物質はメラムの加熱によって得られたメロン(黄色)より白いことなどから倉林らによって予想された²⁾シアノメラミンが3分子重合した 2,4,6-トリメラニル-s-トリアジン(以後頭尾の文字をとってメトンと略称する)と考えられることを報告した。

またこの推定に誤りがなければ、ジシアンジアミドを加熱したさいシアノメラミンが容易に生成されることから、ジシアンジアミドの加熱生成物中に含有される水不溶物(これまではメロンと称して扱ってきた)にもメトンが存在していることが当然考えられてくる。

そこで著者らはシアノメラミンから生成する水不溶物がメトンであることを確かめ、これとメロンの識別、定量を試みるとともに、これまでに研究してきた種々のシアナミド誘導体の加熱によって生ずる水不溶物につき検討を行なった。

2 実験および結果

2.1 メトンの実証

2.1.1 元素分析 試料: シアノメラミンを毎分 2°C の昇温速度で 370°C まで加熱したつぎの組成を有する重縮合物を試料とした。

メラム 0.9%, メレム 3.1%, その他の水不溶物 96.0%

発生アンモニア量(原料シアノメラミンに対し) 3.7%

(生成物が全部メロンとなった場合の理論発生量は 11.3%)

分析値: 試料の元素分析値をメロン、メトンの理論値とともに表1に示した。この結果から試料の元素分析値はメロンとメトンの中間にあり両者の混合物であると推定される。

2.1.2 加水分解 シアノメラミンの加熱重縮合物がメトンであるならば、加水分解により次式にしたがってアンメリンが生成

*1 この報文を「ジシアンジアミドの重縮合(メラミン化)反応の研究(第4報)」とする。

*2 前報(第3報), 舟川隆義, 滝本雅祥, 工化, 71, 719(1968).

*3 Takayoshi FUNAKAWA 日本カーバイド工業株式会社魚津工場研究所: 魚津市本新.

*4 Masayoshi TAKIMOTO 日本カーバイド工業株式会社企画部: 東京都千代田区丸の内3丁目, 新東京ビル.

1) 舟川隆義, 滝本雅祥, 工化, 71, 719 (1968).

2) 倉林正弘, 柳谷康新, 工化, 62, 1872 (1959).

表 1 シアノメラミン加熱重縮合物の元素分析値

	C%	H%	N%
試料分析値	33.5	3.1	63.4
メロン ($C_6H_3N_3O_3$) _n 理論値	35.8	1.5	62.7
メトン ($C_4H_5N_7$) ₃ 理論値	31.8	3.3	64.9

し、メロンであるならば初期にシアメル酸が生成するはずである³⁾。

図 1 メロンの加水分解

試料 0.3 g/150 ml, 5% NaOH, 80°C

a: シアメル酸, b: NC(=O)N1C(=O)N(C(=O)N)C(=O)N1 で示されるメロン, c: アンメリン

図 2 シアノメラミン加熱重縮合物の加水分解

試料 0.3 g/150 ml 5% NaOH, 80°C

a: シアメル酸+シアメル酸, b: 加水分解中間生成物, c: アンメリン, d: メラミン

前記試料および比較のためメレムの加熱により得たメロン (元素分析値 C: 35.9%, H: 1.7%, N: 62.2%, メレムなどの水可溶成分を含まない⁴⁾) の 0.3 g を 5% 水酸化ナトリウム水溶液 150 ml を加えて 80°C で加水分解を行ない, 3 時間および 10 時間後の加水分解生成物をアンバーライト IR-112 のカラムに通して成分の分離を行なった³⁾。図 1, 2 の結果から知られるように明らかにメロンからはシアメル酸の生成が非常に多いが, シアノメラミン加熱重縮合物からはアンメリンの生成が多かった。すなわちこの試料中にはメトンと思われる物質の存在が裏付けられた。

2.1.3 加アンモニア分解 シアノメラミンの加熱重縮合物がメトンであるならば, 加アンモニア分解により次式にしたがってメラミンが生成し, メロンであるならば最初にメレムが生成するはずである。

3) 滝本雅祥, 横山忠夫, 沢田 昌, 山下素治, 工化, 66, 793 (1963).

4) 滝本雅祥, 舟川隆義, 工化, 66, 804 (1963).

表2 シアノメラミン加熱重縮合物の加アンモニア分解

	反応条件 (反応時間 60 min)		生成物の組成 ^{a)} (%)			
	温度 (°C)	終圧 (kg/cm ²)	メラミン	メラム	メレム	メロン ^{b)}
シアノメラミン加熱試料	300	44	54.1	15.9	24.4	2.9
	300	53	68.1	2.9	24.6	2.4
メロン	300	45	6.6	1.2	26.2	66.0
	350	50	12.0	1.0	65.5	21.5

a) 生成物の組成は第3報¹⁾の分析方法により求めた。また生成物としてはほかに数%のアンメラミンが存在する。

b) 水不溶物。

前記試料およびメロンをほぼ同一条件で加アンモニア分解した結果を表2に示した。明らかにメロンからはメレムの生成が多いが、シアノメラミン加熱試料からはメラミンの生成が多く、この結果からも後者にはメトンと想像される加アンモニア分解で容易にメラミンを生成する物質の多いことが知られた。

2.1.4 メトンの合成と赤外吸収スペクトル Schnabel ら⁵⁾はモノクロール-s-トリアジンと置換メラミンを加熱熔融させて各種置換メラムを合成しているが、この方法に準拠すれば、次式のよう塩化シアヌル 1 mol とメラミン 3 mol からメトンが合成されることが考えられる。

合成法: アセトンから再結晶した塩化シアヌル 5 g と水から再結晶したメラミン 10.25 g を乳鉢でよく粉砕混合し、この混合物 10 g を磁製の管状ルツボ中にいれ、熱電温度計、グラスウールをつめたトラップのついた排気用ガラス管、窒素ガス送用ガラス管およびカキマゼ機を装置したコルクセンでふたをする。ルツボを電気炉で加熱し、乾燥窒素ガスをわずかに送入し、内容物をとときかきまぜながら 320~330°C で約 30 分熔融反応を行ないほとんど塩酸ガスが発生しなくなつてからルツボを取り出して放冷する^{*5}。内容物(収量 7.8 g)を粉砕し 5 N 水酸化ナトリウム溶液で1回洗浄し、ついで約 2 l の沸騰水による洗浄を 15 回(洗液に塩酸および波長 210 mμ の吸収がなくなるまで)行なった(元素分析値^{*6} C: 31.9%, H: 3.4%, N: 63.6%)。

この合成物がさきのシアノメラミンの加熱重縮合物と一致する

5) W. J. Schnabel, R. Rätz, E. Kober, *J. Org. Chem.*, 27, 2514 (1962).

*5 加熱反応において排気用ガラス管からの塩化シアヌルの逸散が若干認められたが、本実験ではメトンの収率のよしあしは度外視し、反応そのものはメラミンが反応当量以上に過剰になつても支障がないと考えた。

図3 シアノメラミン加熱重縮合物、メトン(合成物)およびメロンの赤外吸収スペクトル

A: シアノメラミン加熱重縮合物, B: メトン(合成物), C: メロン

かどうかを簡単に知るため、この両者およびメロンの赤外吸収スペクトルを比較した(測定機器: 日本分光 SD-2 型, NaCl プリズム, 試料調製: KBr 錠剤法)。その結果を図3に示したが、シアノメラミン加熱重縮合物と合成物とのスペクトルはほとんど一致するのに対し、メレムから得たメロンのスペクトルは非常に異なっている。

この結果とさきの加水分解、加アンモニア分解の結果からシアノメラミンの加熱重縮合物の主成分がメトンであることが証明された。

2.2 メトンとメロンの個別定量の検討

メトン、メロンはいずれも水にまったく不溶の物質であるため、混合物からそれぞれを通常の化学的分析手段で分離定量することは不可能である。そこでさきに示した両者の赤外吸収スペクトルの違いを利用して個別定量を試みた。ただしメトンの純品は得難いので、塩化シアヌルとメラミンから合成したものを標準とした。

キイバンドには両化合物間に比較的吸収差の大きい波数 1240 cm⁻¹ と、両者に共通して存在する 808 cm⁻¹ の吸収帯を選び(図4), 両吸収帯の吸光度比 (D_{1240}/D_{808} , ただし $D = \log(I_0/I)$) を求めることにした。図5には検量線としてメトンとメロンを種々の割合で混合したときのこの吸光度比を示した。図のように検量線は正確には Beer の法則にしたがわずやや湾曲しており、測定上の誤差や用いた標準試料の純度などを考慮すると測定誤差は最大で約 ±5% 位と推定されるが、それでも両化合物のおおよその存在量は知られよう。

一例としてさきのシアノメラミンの加熱重縮合物中のメトンとメロンの混合比を本法により求めるとメトン 70~75%, メロン 25~30% となったが、一方発生したアンモニア量から両化合物の生成量を算出するとメトン 69%, メロン 31% の数値を得た^{*7}。

*6 不純物として Cl: 0.5% 認められたが、これ以上の精製はほとんど不可能であった。

*7 この試料中にはさき示したようにわずかのメラム、メレムを含むが、両化合物ともに波数 1240 cm⁻¹ に大きな赤外吸収がないので、メトン、メロンの測定上大した誤差にならないし、また生成のさいの脱アンモニア量もわずかであるのでこれを無視した。

図4 メトンとメロンの赤外吸収スペクトル
B: メトン, C: メロン

図5 メロン-メトン混合率と D_{1240}/D_{808}

2.3 メトンの加熱変化

前報¹⁾でシアノメラミンの加熱重縮合物(約 316°C)をさらに高温で加熱すると、徐々にアンモニアを放出してメロンの組成に近づくことを述べた。図 6, 7 にはこれを確認するために行なった合成メトンの常圧における示差熱曲線(装置は島津自記示差熱分析装置 DT-1 A 型, 昇温速度毎分 5°C)⁶⁾とそれとともなる組

図6 メトンの常圧示差熱曲線
試料 500 mg, 示差熱感度(縦軸) $\pm 100 \mu V$

図7 メトンの常圧加熱による化学変化
1: メトン, 2: メロン

成分分析(ただしこの場合の昇温速度は毎分 2°C)⁶⁾の結果を示した。常圧でメトンは 360°C 付近からしだいにアンモニアを発生して(吸熱)メロンを生じ始め、500°C に達したときの生成物はほとんどメロン(メレムより製造したメロンと赤外吸収スペクトルがまったく一致する)であった。

メトンをアンモニア加圧下で加熱した場合には表 2 に示したように 300°C 付近でメラミンが生成されるが、反応が緩慢なため加圧示差熱分析⁶⁾によって熱的变化をとらえることができなかった。

2.4 シアナミド誘導体加熱生成物中のメトン

シアノメラミンからメトンが生成することから推して、その前駆物質であるジシアンジアミドからはもちろん、他のシアナミド誘導体からもメトンが生成することが察せられる。そこで代表的なジシアンジアミド、メラミン、メラムを加熱して得られた水不溶物につきメトンとメロンの測定を行なった。

すなわちジシアンジアミド、メラミン、メラムをそれぞれ 280, 400, 370°C まで加熱して得た重縮合生成物をまず熱水で 3 回洗浄してメラミンやその他の水可溶分の大部分を除去し、つぎに pH を 9.0 以上にした過剰のホルマリンにより 70~80°C で約 20 分間処理して残余のメラミンや比較的水に難溶性なメラム、メレムなどを溶解させて^{*8)}ろ別し、不溶物を再び熱水で十分に洗浄して(洗浄液に紫外線吸収のないことを確認) 120°C で 3~4

*8 メラミン、メラム、メレムなどはホルマリンと反応してメチロール化物を生成して溶解するが、メトンとメロンは溶解しない。

表3 ジシアンジアミド, メラミン, メラムの加熱による水不溶物の組成

	メトン(%)	メロン(%)
ジシアンジアミドの加熱による水不溶物	約 90	約 10
メラミンの加熱による水不溶物	〃 65	〃 35
メラムの加熱による水不溶物	〃 80	〃 20

時間乾燥した。これらの試料につき赤外吸収スペクトルを測定してその形状をたしかめた上メトン, メロンの量比を求めた。その結果を表3に示した。ただしメトンは360°C以上に加熱されると徐々にメロンに変化するので, メラミン, メラムから直接生成したメトンの量はこの測定値より幾分か大きくなる可能性がある。

このように今までメロンと称してきた水不溶物中の過半量はメトンであることが明らかになった。

3 考 察

以上の実験結果からシアノメラミンの加熱重縮合物の主成分は倉林らが予想したようにメトンであることが実証され, さらに同じ物質がジシアンジアミド, メラミン, メラムの加熱重縮合物(400°C以下)中の水不溶分にメロンより多く存在することが判明した。これよりグアニルメラミンからも, また間接的にはシアナミド, グアニジン, ビグアニドからも生成することが明白である。したがってシアナミド誘導体の加熱生成物中これまでメロンとして扱ってきた水不溶物の生成過程に新たにメトンの生成過程を加える必要が生じてきた。

メトンがシアノメラミンおよびその先駆物質であるジシアンジアミドから生成される場合には前述のシアノメラミンのシアン基による3分子閉環重合またはそれに近い反応様式⁹⁾で一応説明できるが, メラミン, メラムから生成する場合にはこの機構では説明できない。例えばメラミンからメトンが生成する場合, アミノ基の脱アンモニア縮合によるものであるから, メラム(トリアジン2核体), メトン(4核体)のほかに3核体やメトンの異性体である線状4核体あるいはそれ以上の縮合体の生成も考えられる。

*9 ジシアンジアミドからはシアノメラミンの溶融温度以下でメトンが生成するが, これはジシアンジアミドの2分子, 4分子, 6分子の重縮合またはかくして生成したグアニルメラミン, シアノメラミン, メラムとの共重縮合(融点降下が起こる)¹⁾によるものと考えられる。

このうち3核体はメラミンからメトンが生成される中間化合物ともみなされ最も存在しそうであり, また線状4核体はメラム2分子の脱アンモニア縮合から得られやすく思われるが, 核が多くなると線状縮合よりはメトンのような分枝状縮合が, さらにアミノ基による単なる脱アンモニア連結よりはトリアジン環からシアメルリル環(メレム, メロンの有する核)への変転⁴⁾が起こりやすくなるものと想像している。またメトン以外の多核体が生成したとしてもそれらの化合物はメラム, メレムの溶解度⁹⁾から類推して, 最も低級な3核体でも水に不溶であると思われる, 他方赤外吸収スペクトルからも類似化合物のスペクトルや構造から推して⁷⁾ははっきりした特徴を見出すことが期待できそうもないので, その識別は容易ではあるまい。そのためここではメトン以外のトリアジン多核体の存在を無視して取扱った。最後にこれまで研究してきたジシアンジアミドおよびメラミンから脱アンモニア縮合物の生成する主な経路とその条件(常圧)¹⁰⁾を総括要約して記す。(昭和38年4月, 日本化学会第16年会一部講演)

終りに発表を許可された会社上司の方々, 実験に協力された長谷川 寛君に厚く感謝します。

7) 滝本雅祥, 日化, 85, 168 (1964)。

*10 アンモニア加圧でもほとんど同じ経路であるが, 生成温度は常圧よりも幾分か低い。