(日本化学会誌, 1974, (11), p. 2181~2185)

2-アミノ-4-(アミノアニリノ)-6-(アミノフェニル)- 1,3,5-トリアジンをプレカーサーとするポリ (ピロメリトイミドグアナミン)の合成

(1974年5月29日受理)

結城 康夫・毛利 俊甫*

適当な1,3,5-トリアジンのニトロ化により2-アミノ-4-(ニトロアニリノ)-6-(ニトロフェニル)-1,3,5-トリアジンを合成した。ついで還元により2-アミノ-4-(アミノアニリノ)-6-(アミノフェニル)-1,3,5-トリアジンを得た。このジアミンをプレカーサーとしてピロメリト酸無水物と反応し、ポリピロメリタミン酸グアナミン[A]を合成した。[A]を減圧下で加熱してポリピロメリトイミドグアナミン[B]を得た。[A]はDMSO, DMA, 濃硫酸に可溶であるが, [B]の溶媒は濃硫酸以外見あたらない。TG測定の結果[B]は500~550°Cで分解する耐熱性ポリマーであることがわかった。

1 緒言

主鎖に1,3,5-トリアジン環をもつ線状高分子は耐熱性のすぐれたものが期待され、その報告も多い。またポリピロメリトイミドが良好な耐熱性を示すことはよく知られている²⁾。

1,3,5-トリアジン環とイミド環を有する高分子については、卯西らがビスヒドラジノ-1,3,5-トリアジンとピロメリト酸無水物との反応によりポリピロメリトイミドメラミン³⁾およびポリピロメリトイミドグアナミン⁴⁾を報告している。

本報では、適当なフェニルおよびアニリノ置換1,3,5-トリアジンのニトロ化を検討し、還元により2-アミノ-4-(アミノアニリノ)-6-(アミノフェニル)-1,3,5-トリアジンを合成し、このジアミンと無水ピロメリト酸との反応により、ポリピロメリトイミドグアナミンの合成を検討することとした。

なお目的としたジアミンはつぎの4種であり、これらのジアミ

X	Y
[1] <i>p</i> -NH ₂	<i>p</i> -NH ₂
[2] <i>p</i> -NH ₂	<i>m</i> -NH ₂
[3] <i>m</i> -NH ₂	<i>p</i> -NH ₂
[4] <i>m</i> -NH ₂	<i>m</i> -NH ₂

ンを原料とするポリアミド、ポリ尿素については既報⁵⁾である。

2 結果と考察

2.1 2-アミノ-4-(アミノアニリノ)-6-(アミノフェニル)-1,3,5-トリアジンの合成

まずジアミンの原料である2-アミノ-4-(ニトロアニリノ)-6-(ニトロフェニル)-1,3,5-トリアジンのニトロ化による合成を検討した。

2-アミノ-4-アニリノ-6-(*p*-ニトロフェニル)-1,3,5-トリアジン[5]および2-アミノ-4-アニリノ-6-(*m*-ニトロフェニル)-1,3,5-トリアジン[6]を濃硫酸中等モルのKNO₃でニトロ化した結果、対応する2-アミノ-4-(*p*-ニトロアニリノ)-6-(*p*-ニトロフェニル)-1,3,5-トリアジン[7]および2-アミノ-4-(*p*-ニトロアニリノ)-6-(*m*-ニトロフェニル)-1,3,5-トリアジン[8]が定量的に得られた。

つぎに2-アミノ-4-(*m*-ニトロアニリノ)-6-フェニル-1,3,5-トリアジン[9]をニトロ化した結果、ジニトロアニリノ-1,3,5-トリアジンは生成せず、2-アミノ-4-(*m*-ニトロアニリノ)-6-(*m*-ニトロフェニル)-1,3,5-トリアジン[10]のみが得られた。これはトリアジニルアミノ基の電子供与効果がメタ位のニトロ基の電子吸引効果により妨げられ、フェニル基のニトロ化が優先したと考えられる。

なお2-アミノ-4-(*p*-ニトロアニリノ)-6-フェニル-1,3,5-ト

* 名古屋工業大学繊維高分子工学科, 466 名古屋市昭和区御器所町

- たとえば、神戸博太郎編, 中村儀一郎, “高分子の耐熱性”, 培風館 (1960) p. 93; 結城康夫, 高分子, 21, 358 (1972).
- たとえば, H. Lee, D. Stoffey, K. Neville 著, 永井芳男, 岩倉義男, 中島利誠, 黄 金川訳, “新しい耐熱性高分子”, 東京化学同人 (1971) p. 213.
- 卯西昭信, 岸本英樹, 本田 格, 工化, 72, 1110 (1969).
- 卯西昭信, 結城 章, 荒木克彦, 本田 格, 工化, 74, 121 (1971).

5) Y. Yuki, S. Sakurai, T. Kakurai, T. Noguchi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 43, 2130 (1970).

リアジンのニトロ化では 2-アミノ-4-(2,4-ジニトロアニリノ)-6-フェニル-1,3,5-トリアジンが得られる⁶⁾ので、トリアジン環 (T) に結合するアニリノ基およびフェニル基のニトロ化のしやすさはつぎの順であることがわかる。

したがって 2-アミノ-4-(*m*-ニトロアニリノ)-6-(*p*-ニトロフェニル)-1,3,5-トリアジン [11] はニトロ化による合成はできないので *m*-ニトロフェニルジアンジアンミドと *p*-ニトロベンゾニトリルとの反応により合成した。

つぎにジニトロ化合物を塩化スズ (II)-塩酸系で還元して、相当するジアミン [1]~[4] を得た。[1], [3], [4] はすでに知られている⁶⁾が, [2] は新規ジアミンである。

2.2 ポリピロメリトイミドグアナミンのモデル化合物

2-アミノ-4-アニリノ-6-(*p*-アミノフェニル)-1,3,5-トリアジンと等モルの無水フタル酸を DMA 中、室温で反応して定量的に 2-アミノ-4-アニリノ-6-(*p*-(*o*-カルボキシベンズアミド)フェニル)-1,3,5-トリアジン [12] を得た。上記の反応を DMA 中 120~130°C で 2.5 時間反応したが、五員環イミドは得られず [12] が得られた。またこれより芳香族アミンにくらべトリアジン環に結合するアミノ基は塩基性が弱く、アミド化の副反応は起きていないことがわかる。

[12] を 170~180°C, 10mmHg で 3 時間加熱して、フタルイミドグアナミン [13] を得た。

[12], [13] の DSC を図 1 に示す。これより [12] は 176°C で融解後発熱してただちに [13] を与えることが予想されるが、発熱終了後の IR スペクトルは [13] と完全に一致した。またいずれの DSC のベースラインも直線であり, [12] は加熱により [13]

Fig. 1 DSC curves of [12] and [13] at the heating rate of 10°C/min

のみを与えることがわかるので、トリアジン環に結合するアミノ基のイミド化などの副反応は起きていないといえる。

2.3 ポリピロメリタミン酸グアナミンおよびポリピロメリトイミドグアナミンの合成

ジアミン [1]~[4] と無水ピロメリト酸を DMA 中、室温で 5 時間反応後、メタノールで沈澱して、ポリピロメリタミン酸グアナミン [A] ([1a]~[4a]) を得た。つぎに [A] を固体状態で 200°C, 1~3mmHg, 8~10 時間加熱してポリピロメリトイミドグアナミン [B] ([1b]~[4b]) を得た。[A] の合成条件および結果を表 1 に, [B] の合成条件および結果を表 2 に示す。

[A] の元素分析値はくり返し単位あたり 2~3 分子の水が吸着したと仮定した計算値と一致し, [B] の元素分析値は計算値とよく一致した。[A] の吸着水については後で述べる TG で確認した。

つぎに [A], [B] の溶解性を表 3 に示す。[A] は DMSO, DMF, 濃硫酸に溶解するが, [B] の溶媒は濃硫酸以外見あたらない。

Table 1 Preparation of poly(pyromellitic acid-guanamine) [A]

Polymer No.	Diamine	Polymerization condition ^{a)} time (hr)	Yield (%)	Appearance	$\eta_{sp}/C^b)$	Elementary analysis (%)		
						C	H	N
[I a]	[1]	5.5	92	yellow	0.26	53.45	3.74	16.86 ^{c)}
[II a]	[2]	5.0	96	yellow	0.28	53.10	3.76	16.55 ^{c)}
[III a]	[3]	5.0	92	white	0.26	53.78	4.03	16.86 ^{c)}
[IV a]	[4]	5.0	95	white	0.23	54.58	4.17	17.32 ^{d)}

a) Polymerized at room temperature.

b) Measured in DMSO at 30°C, C=0.2g/dl.

c) Calculated for $C_{28}H_{17}N_7O_6 \cdot 3H_2O$; C 53.10%, H 4.10%, N 17.33%.d) Calculated for $C_{28}H_{17}N_7O_6 \cdot 2H_2O$; C 54.85%, H 3.87%, N 17.91%.

Table 2 Preparation of poly(pyromellitimide-guanamine) [B]

Polymer No.	Starting polymer	Cyclization condition		Appearance	$\eta_{sp}/C^a)$	Elementary analysis (%) ^{b)}		
		Pressure (mmHg)	Time (hr)			C	H	N
[I b]	[I a]	1~3	9.5	Brown	0.24	62.90	2.31	20.63
[II b]	[II a]	1~3	8.0	Brown	0.22	63.26	2.21	19.94
[III b]	[III a]	1~3	7.5	Brown	0.19	62.57	2.35	20.14
[IV b]	[IV a]	1~3	10.0	Brown	0.18	63.92	2.10	20.08

a) Measured in conc. H_2SO_4 at 30°C, C=0.2g/dl.b) Calculated for $C_{28}H_{13}N_7O_4$; C 63.16%, H 2.76%, N 20.62%.Table 3 Solubilities of polymer^{a)}

Polymer No.	Solvent						
	DMA	DMSO	DMF	MCS ^{b)}	H_2SO_4	HCOOH	m-Cresol
[I a]	+	+	+	-	+	±	±
[II a]	+	+	+	-	+	±	-
[III a]	+	+	+	±	+	+	-
[IV a]	+	+	+	±	+	+	-
[I b]	-	±	-	-	+	-	-
[II b]	-	±	-	-	+	-	-
[III b]	-	±	-	-	+	-	-
[IV b]	-	±	-	-	+	-	-

a) +; Soluble, ±; Partially soluble or swelling, -; Insoluble.

b) Methyl cellosolve.

Fig. 2 IR spectra of [12], [1a], [13] and [1b] (KBr disk)

Fig. 3 TG and DSC curves of [I a] and [I b] at the heating rate of 10°C/min in air

モデル化合物 [12] および [13] とポリマーの一例として, [I a], [I b] の IR を図 2 に示す。[13] および [I b] には 1785, 1730, 1365, 1100 cm^{-1} に五員環イミドの特性吸収⁹⁾がみられる。またいずれの IR にも 1550, 1410, 800 cm^{-1} 付近にトリアジン環に基づく吸収があり, 3460, 3380 cm^{-1} にトリアジン環に結合するアミノ基の吸収がみられるので, 目的とする構造と考えられる。

つぎに TG および DSC を用いてポリマーの熱的性質を調べた。例としてポリマー [I a], [I b] の TG および DSC 曲線を図 3 に示す。これより [A] の吸着水の脱着重量パーセントおよび環化温度ならびに環化による重量減少パーセントを表 4 にまとめた。またこれらの水が脱離したのちの [A] の 5% 重量減少温度ならびに接線から求めた分解温度を [B] の結果とともに表 5 に示す。[A] の吸着水の脱着パーセントは元素分析から予想される値と一致し, 環化脱水パーセントは計算値 7.04% とほぼ一致す

Table 4 Thermal behaviors of [A]

Polymer	Cyclization temperature (°C)		Water loss (%)	
	by DSC	by TG	by cyclization ^{a)}	by desorption ^{b)}
[I a]	160~210	160~210	6.6	8.9
[II a]	165~230	165~230	6.9	10.3
[III a]	160~220	170~240	7.0	9.3
[IV a]	160~245	160~240	7.5	6.9

a) Calculated value; 7.04%.

b) Calculated values from elemental analysis; 9.55% (3 H₂O) for [I a], [II a] and [III a], 6.58% (2 H₂O) for [IV a].

Table 5 Decomposition temperatures of [A] and [B]

Polymer No.	5% Weight loss (°C)	Decomposition temperature (°C)
[I a]	460	510
[II a]	470	530
[III a]	470	515
[IV a]	510	530
[I b]	450	520
[II b]	460	530
[III b]	470	515
[IV b]	525	535

る。分解温度は 500~550°C であり、目的とする耐熱性の良好なポリマーが得られた。

なお既報⁷⁾のポリアミドグアナミンの分解温度は 450~500°C であり、ポリピロメリトイミドグアナミンが熱安定性にすぐれていることがわかる。しかしながら一般の芳香族ポリピロメリトイミドの分解温度が 500~550°C である⁷⁾ので、アミノ-トリアジン環を導入したポリピロメリトイミドへのトリアジンの影響は少ないと考えられる。

3 実 験

3.1 原料合成

[5], [6], [7]: 相当するジシアンジアミドとニトリルとの反応あるいは相当するビグアニドと塩化ベンゾイルとの反応により合成した⁷⁾。

2-アミノ-4-アニリノ-6-(*p*-アミノフェニル)-1,3,5-トリアジン: [5] 5.0 g を SnCl₂-HCl 系で還元して得た。3.9 g (収率 87%), mp 201°C (文献値⁷⁾ 203~204°C)。

3.2 ジニトロ化合物

3.2.1 [7]: [5] 4.0 g (0.0131 mol) を濃硫酸 30 ml に溶解し、KNO₃ を 1 時間を要して加え、さらに室温で 2 時間反応した。反応液を氷-水に注ぎ、析出した沈殿をアンモニア水で中和して [7] 4.6 g (収率 100%) を得た。mp 362°C (DMSO), 文献値⁷⁾ 364°C。

3.2.2 [8]: [6] 53.4 g (0.173 mol) を濃硫酸 300 ml に溶解し、KNO₃ 15.8 g (0.157 mol) を 0.5 時間を要して加え、さらに室温で 3 時間反応後前項と同様処理して [8] 55.2 g (収率 100%) を得た。mp 282°C (DMF), 文献値⁷⁾ 278°C。

3.2.3 [10]: [9] 5.0 g (0.016 mol) を濃硫酸 30 ml に溶解し、KNO₃ 1.56 g (0.015 mol) を 0.5 時間を要して加え、さらに 2 時間反応して [10] 4.0 g (収率 85%) を得た。mp 290°C, 文献値⁷⁾ 277°C。

3.2.4 [11]: *m*-ニトロフェニルジシアンジアミド 2.15 g と *p*-ニトロベンゾニトリル 1.56 g, KOH 0.2 g とをメチルセロソルブ中反応して [11] 1.43 g (収率 41%) を得た。mp 271°C, 文献値⁷⁾ 266°C。

3.3 ジアミン [1]~[4]

一例として [2] の合成を示す。

[8] 12.0 g と SnCl₂ 92 g をエタノール 300 ml に溶解し、80~90°C で濃塩酸 130 ml を加え還元した。常法により後処理し、メタノール-水系で再結晶し [2] 3.4 g (収率 31.4%) を得た。mp 231°C。

分析値 C 61.82%, H 4.93%, N 33.61%

C₁₈H₁₈N₇ としての

計算値 C 61.42%, H 5.15%, N 33.43%

ジアミン [1], [3], [4] も相当するジニトロ化合物を還元して得た。融点は [1] 226°C (231°C⁹⁾), [3] 211°C (212°C⁹⁾), [4] 158°C (159°C⁹⁾)。

3.4 モデル化合物

3.4.1 [12]: 2-アミノ-4-アニリノ-6-(*p*-アミノフェニル)-1,3,5-トリアジン 1.0 g (0.0035 mol) と、無水フタル酸 0.53 (0.0036 mol) を DMA 40 ml に溶解し、室温で 1 時間反応した。反応液を水に注ぎ、沈殿を濾別し、[12] 1.56 g (収率 100%) を得た。mp 176°C。

分析値 C 64.11%, H 4.22%, N 20.38%

C₂₈H₁₈N₆O₈ としての

計算値 C 64.78%, H 4.25%, N 19.71%

また同様の反応を DMA 中 2.5 時間還流して行なったが [13] は得られず、[12] (収率 81%) を得たにすぎなかった。

3.4.2 [13]: [12] 0.49 g を 10 mmHg, 180°C で 3.5 時間加熱し、[13] 0.45 g を得た。mp 270°C。

分析値 C 67.55%, H 3.56%, N 20.88%

C₂₈H₁₈N₆O₈ としての

計算値 C 67.64%, H 3.95%, N 20.58%

3.5 [A]

一例として [I a] を示す。

[1] 1.0001 g (3.4094 mmol) と無水ピロメリト酸 0.7436 g (3.4094 mmol) を DMA 20 ml に溶解し、室温で 5 時間反応した。反応液をメタノールに注ぎ [I a] 1.4823 g (収率 92%) を得た。DMA-メタノール系で 2 回再沈精製した。

[II a]~[IV a] も同様に重合した。

3.6 [B]

一例として [I b] を示す。

[I a] 0.8862 g を 1~2 mmHg で 190~200°C に加熱すると白黄色から徐々に褐色に変化した。9.5 時間反応後 [I b] 0.8266 g を得た。

[II b]~[IV b] も同様にして得た。

元素分析を担当した高井博和技官に感謝します。

(1973 年 10 月, 日本化学会第 29 秋季年会発表)

7) Y. Yuki, T. Kakurai, T. Noguchi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44, 2444 (1971).

The Preparation of Poly(pyromellitimide-guanamine) from 2-Amino-4-(aminoanilino)-6-(aminophenyl)-1,3,5-triazines

Yasuo Yuki and Shunho Mouri

*Department of Fiber and Polymer, Nagoya Institute of Technology;
Gokiso, Showa-ku, Nagoya-shi 466, Japan*

2-Amino-4-(nitroanilino)-6-(nitrophenyl)-1,3,5-triazines were prepared by the nitration of suitable triazine derivatives. 2-Amino-4-(aminoanilino)-6-(aminophenyl)-1,3,5-triazines were obtained by the reduction of the above dinitro-compounds. Poly(pyromellitic acid-guanamine) [A] was prepared by the reaction of the above diamines with pyromellitic dianhydride. The details of the preparation are shown in Table 1. The preparation of poly(pyromellitimide-guanamine) [B] from [A] by heating it in vacuo was carried out and the details are shown in Table 2. [A] was soluble in DMSO, DMF and concentrated sulfuric acid, and [B] was soluble in concentrated sulfuric acid but insoluble in common organic solvents as shown in Table 3. The structures of [A] and [B] were confirmed by IR spectra shown in Fig. 2. Thermal properties of [A] and [B], measured by means of TG and DSC, are shown in Fig. 3, Table 4 and Table 5. Decomposition temperatures of [A] and [B] were 500~550°C, respectively.