

s-トリアジン環の 選択的グリシジル化合物の合成

宮坂宣利*・吉田 豊*²・石井正雄*³

Synthesis of Selectively Substituted glycidyl Compound on s-Triazine Ring

by

Takatoshi MIYASAKA, Yutaka YOSHIDA and Masao ISHII

(Received on Sept. 19, 1991)

Abstract

In general, organic compounds containing glycidyl groups in molecules are well known as useful reagents, and compounds with s-triazine ring structure are excellent in heat resisting property and weather-proofing.

Consequently, we investigated to synthesize selectively three-functional glycidyl compounds of s-triazine ring structure. Experimental results obtained show that three types of reference derivatives of s-triazine ring were synthesized with high yield. Also, methylation was carried out by formaldehyde under the conditions of pH=8.8 and 70°C.

It was found that synthesis of glycidyl compound with epichlorohydrin by using triethylamine as catalyst was on optimum method.

Epoxy equivalent of products was measured by the CTAB method.

Keywords: *s-Triazine ring compound, Epichlorohydrin, CTAB method, Epoxy equivalent, Glycidyl compound, Resisting property*

1. 緒 言

高い反応性を有するエポキシ化合物は有機合成化学では重要な試薬であり、側鎖にグリシジル基をもつものは機能性高分子の合成原料としては興味深く、s-トリアジン環化合物は、耐熱性、耐候性などに優れていることが知られている^{1)~4)}。日産化学株式の変性エポキシ樹脂として幅広く使用されている TEPIC も、その代表である。s-トリアジン環化合物としては、メラミン系化合物が一般であるが六官能性であり、多数の複反応が併発する可

能性が大きく好ましくない。

本研究では、塩化シアヌルを原料として選択的なs-三官能性グリシジル化合物の合成を目的とした。実験はs-トリアジン環の2-, 4-, 6-位へのモノ、ジ、トリ-メチルアミン化合物を合成し、ついでそれぞれの化合物について塩基性のもとでホルムアルデヒドによるメチロール化反応を行った。さらにエピクロロヒドリン（以下 ECH）によるグリシジル化反応で選択的三官能性化合物の合成を検討した結果、若干の知見を得たので報告する。

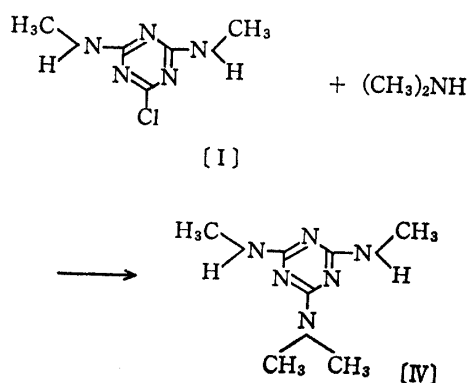
* 工学部工業化学科助教授

*² 工学研究科工業化学専攻博士課程前期

*³ 工学部工業化学科教授

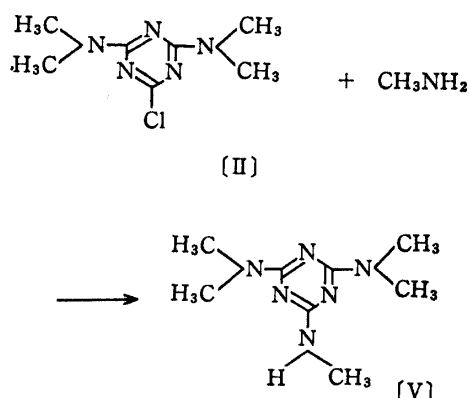
化合物〔I〕3 g (17.3 mmol) に40% メチルアミン aq 4.3 ml, ジオキサン 3 ml を氷バス中で 50°C 以上に ならぬように滴下する。その後オイル浴中で 120°C にて 5 時間反応させる。終了後メタノール 20 ml を注ぎ、水酸化ナトリウム水溶液にて弱塩基性とし、減圧濃縮後ジクロロメタンで抽出する。有機層を濃縮後ベンゼンに溶解し、n-ヘキサンを加えながら結晶化させる。

- (iv) 2,6-ビス(メチルアミノ)-4-ジメチルアミノ-s-トリアジン〔IV〕



化合物〔I〕3 g (17.3 mmol) に50% ジメチルアミン aq 4.3 ml, ジオキサン 3 ml を氷浴中で 40°C 以上に ならぬように滴下する。その後オイル浴中で 120°C にて 5 時間反応を行う。終了後メタノール 20 ml を注ぎ、水酸化ナトリウム水溶液にて弱塩基性とし、減圧濃縮後ジクロロメタンで抽出する。有機層を濃縮後ベンゼンにて溶解し、n-ヘキサンを加えながら結晶化させる。

- (v) 2,6-ビス(ジメチルアミノ)-4-メチルアミノ-s-トリアジン〔V〕

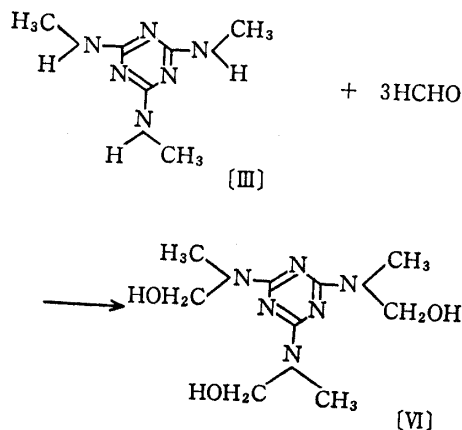


化合物〔II〕10 g (49.6 mmol) に40% メチルアミン aq 9 ml, ジオキサン 9 ml を氷浴中で 40°C 以上に ならぬように滴下する。その後、オイル浴中で 120°C にて 5 時間反応させる。終了後メタノール 20 ml を注ぎ、水酸

化ナトリウム水溶液にて弱塩基性とし、減圧濃縮後ジクロロメタンで抽出する。濃縮後生成物を得る。

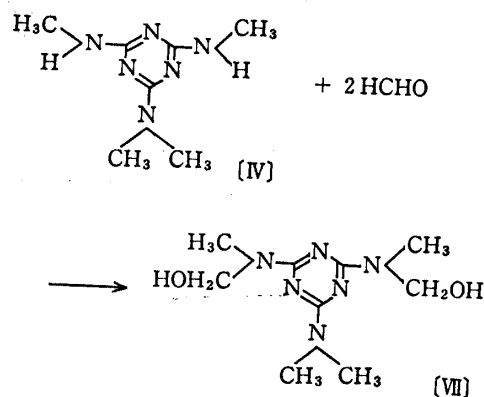
- 2.3(b) メチル化アミンのメチロール化反応

- (i) 2,4,6-トリス(ヒドロキシメチル・メチルアミノ)-s-トリアジン〔VI〕



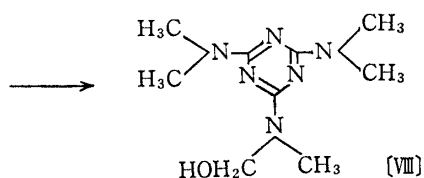
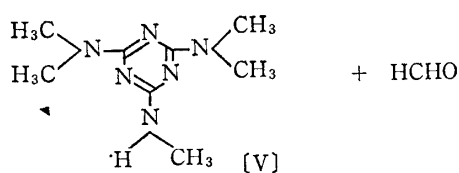
化合物〔III〕1 g (5.95 mmol) に市販ホルムアルデヒド 3.3 ml を加える。水酸化ナトリウム水溶液で pH 8.8 に調整し、70°C の湯浴で透明になってから 40 分間反応させる。終了後、1/10 N-塩酸で中和し減圧濃縮し、残渣をメタノールにより結晶化させる。

- (ii) 2,6-ビス(ヒドロキシメチル・メチルアミノ)-4-ジメチル-s-トリアジン〔VII〕



化合物〔IV〕1 g (5.5 mmol) に市販ホルムアルデヒド 2.4 ml を加える。水酸化ナトリウム水溶液で pH 8.8 に調整し、70°C の湯浴で透明になってから 1.5 時間反応させる。終了後 1/10 N-塩酸で中和し、減圧濃縮し生成物を得る。

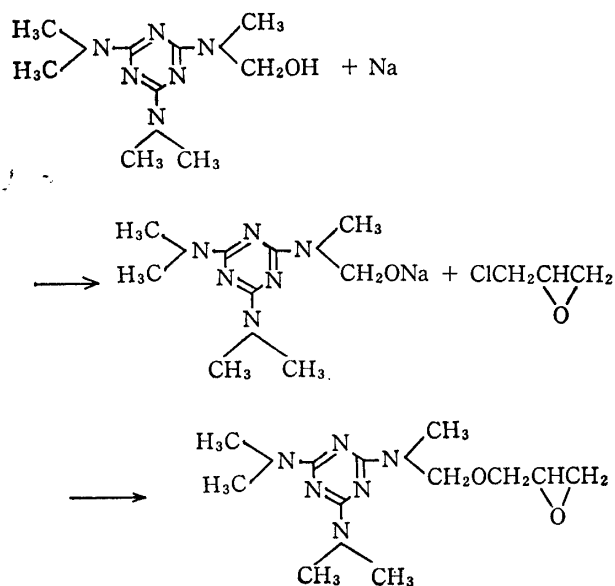
- (iii) 2-(ヒドロキシメチル・メチルアミノ)-4,6-ビス(ジメチルアミノ)-s-トリアジン〔VIII〕



化合物 [V] 1 g (5.13 mmol) に市販ホルムアルデヒド 1.4 ml と水 5 ml を加える。水酸化ナトリウム水溶液で pH 8.8 に調整し、70°C の湯浴で透明になってから 2 時間反応させる。終了後、 $\frac{1}{6}$ N-塩酸で中和し、減圧濃縮し生成物を得る。

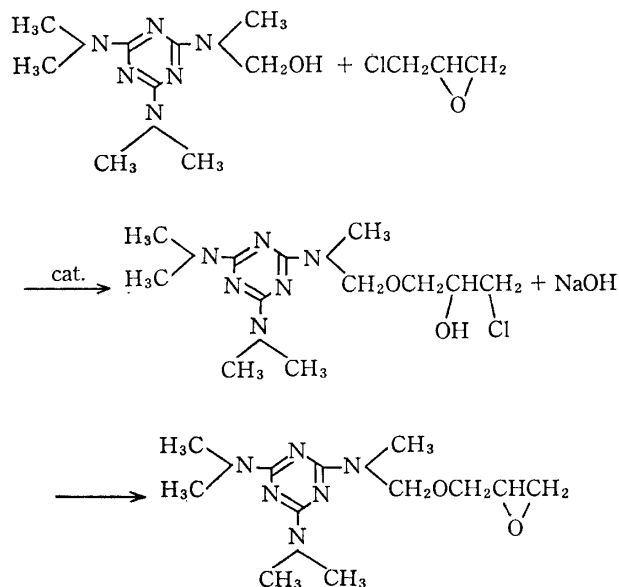
2.3(c) グリシジル化反応

(i) ナトリウム塩による合成



ベンゼン溶媒中で化合物 [VI], [VII], [VIII] のメチロール基数に応じ、金属ナトリウムを 1.2 倍モル加え、24 時間攪拌反応させて相当するメチルメチロールメラミンのナトリウム塩を合成する。ついで ECH を 5~10 倍モル加え、任意の一定温度、時間反応させる。終了後濾別し、溶液を減圧濃縮し生成物を得る。

(ii) 触媒使用による合成



ベンゼン 100 ml を溶媒として、化合物 [VI], [VII], [VIII] 0.05 mol, ECH 0.2~0.5 mol に触媒としてトリエチルアミン、三沸化ホウ素エーテラートをを用い、一定時間環流を行う。減圧蒸留によりベンゼン、ECH を留去し、残渣をメチルエチルケトン 50 ml に溶解後 50% 水酸化ナトリウム 10 ml を加え、ハロゲン陰性になるまで反応を行う。有機層を無水炭酸カリウムで乾燥後、減圧濃縮し生成物を得る。生成物は CTAB 法によりエポキシ当量（以下 WPE と略す）を求める。

3. 結果・考察

3.1 メチルアミン化合物の合成

塩化シアヌルを原料として、メチルアミン aq, ジメチルアミン aq を用いてのメチルアミノ・ジメチルアミノ-s-トリアジン化合物の合成結果を Table 3.1 に示す。

塩化シアヌルへの第一、第二アミノ基の導入は、反応性に富む求核試薬による置換反応は容易に進行し、室温での反応で目的物を高収率で合成できた。クロル-s-トリアジン誘導体の求核置換反応は複雑であって、主反応と共に種々の副反応が並行して起こるが、主反応は S_N2 で進行することが知られている⁷⁾。したがって二個の塩素原子が電子供与性のアミノ基と置換することにより残存した塩素原子の反応性が著しく減退してくる。しかし、この塩素は既に導入された置換基によりその反応性が著しく異ってくる。今回、第 3 置換基の導入は、ジオキサンを用い 100~120°C の高温反応にてメチルアミノ基、またはジメチルアミノ基を導入することが出来た。生成物は、元素分析、質量分析、 $^1\text{H-NMR}$ などにより目的物であることを確認同定した。一例として (IV) の質量分析、 $^1\text{H-NMR}$ の結果を Fig. 3.1, Fig. 3.2 に示す。

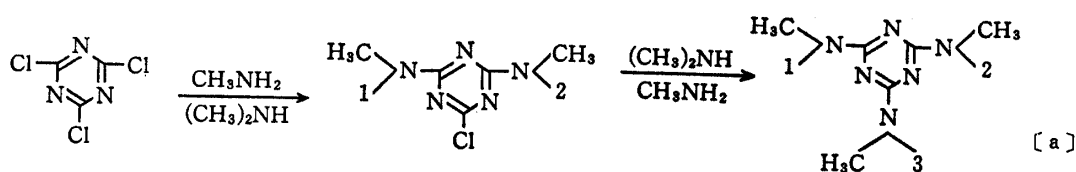


Table 3.1 Analytical value of methyl amino compound.

	1	2	3
A	-CH ₃	-CH ₃	-H
B	-CH ₃	-H	-H
C	-H	-H	-H
Yield (%)	72.8	96.4	95.0
mp (°C)	101	95	135
GC-MS (m/e)	196	182	168

元素分析 (計算値) (%)

C : 49.05 (48.98)

H : 8.15 (8.16)

N : 42.80 (42.86)

C : 47.42 (46.15)

H : 7.71 (7.69)

N : 44.87 (46.16)

C : 42.14 (42.86)

H : 7.17 (7.14)

N : 50.69 (50.00)

¹H-NMR 分析 (ppm)

4.62 (d J=5.4 Hz 1 H)

3.12 (s 12 H)

2.92 (d 3 H)

4.70 (s 2 H)

3.10 (s 6 H)

2.95 (d 6 H)

4.85 (s 3 H)

2.92 (d J=5.4 Hz 9 H)

IR 分析

S トリアジン環 1530 cm⁻¹
820

C-N (ν) 1050

C-H (δ) 1390

C-H (ν) 2950

N-H (ν) 3300

S トリアジン環 1530 cm⁻¹
810

C-N (ν) 1030

C-H (δ) 1370

C-H (ν) 2950

N-H (ν) 3250

S トリアジン環 1540 cm⁻¹
810

C-N (ν) 1090

C-H (δ) 1380

C-H (ν) 2950

N-H (ν) 3350

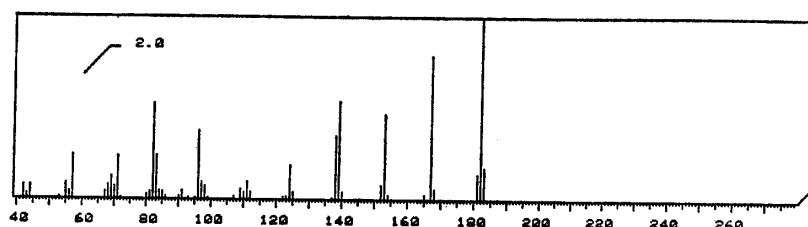


Fig. 3.1 GC-MS spectrum of (IV).

3.2 メチルアミン化合物のメチロール化反応

メチロール化反応については、数多くの文献、実験例が報告されているが、この反応は pH, 反応温度、操作法などが微妙な要因となり得ることが知られている^{8),9)}。我々は、メラミンのメチロール化について pH 8.8, 70 °C 反応において好結果を得ているので、この条件のもとでメチロール化反応を行った。結果を Table 3.2 に示す。

生成物については、同様に元素分析、¹H-NMR などについて確認同定した。質量分析は、メチロール基による縮重合反応が起こり正確な値が得られないため行わなかった。収率については、ジメチロール体の収率が他よ

り若干低いのは反応時間 (1.5 時間) によるものと考察する。生成物のメチロール体については DTGA 分析による熱的挙動を考察した。結果を Fig. 3.3 および Table 3.3 に示す。

これらの結果より、いずれの試料においても融解、縮重合、分解反応の 3 つの反応が明らかに現われている。いずれも 120 °C 前後において吸熱融解反応がみられ、これは、それぞれの融点とほぼ一致した。つづいて 160 ~ 165 °C においては、メチロール基にもとづく吸熱縮重合反応が確認されるが (A), (B), (C) のメチロール基数についての差は顕著ではなく、メチロール基数が多い程多少高温での縮重合反応が認められる程度であった。吸熱分解

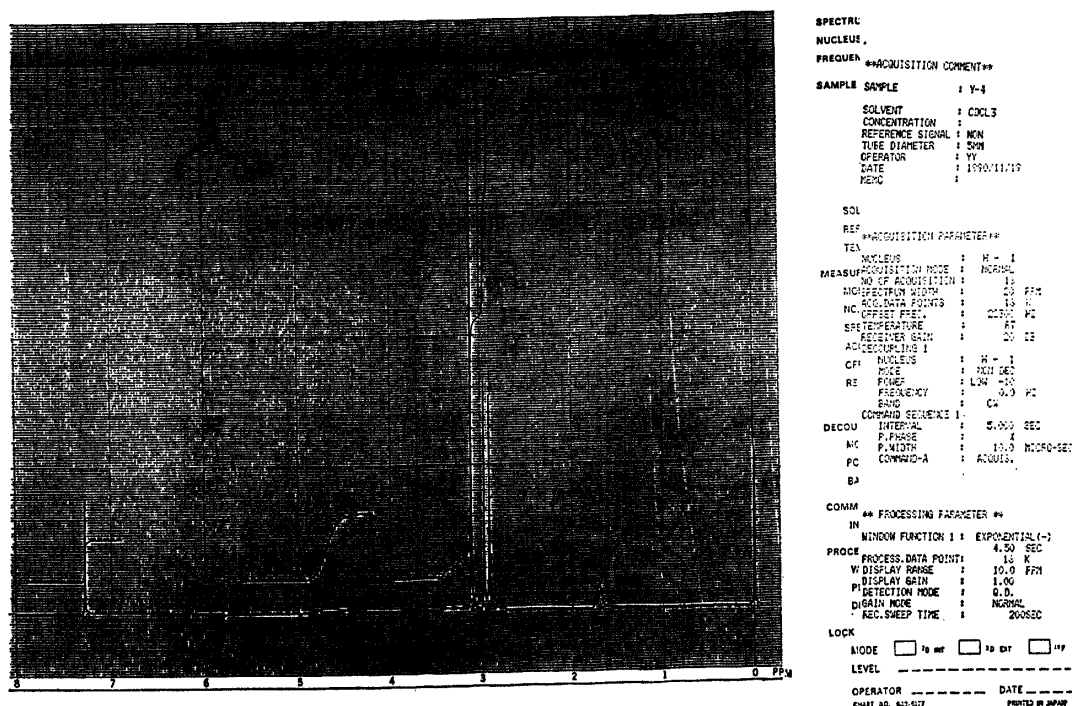


Fig. 3.2 ¹H-NMR spectrum of (IV).

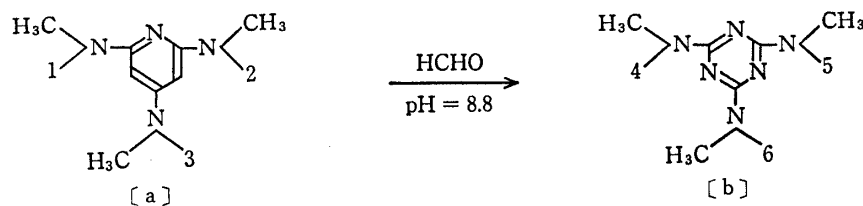


Table 3.2 Analytical value of methylol compound.

	1	2	3	4	5	6
A	-CH ₃	-CH ₃	-H	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ OH
B	-CH ₃	-H	-H	-CH ₃	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH
C	-H	-H	-H	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH
	A		B		C	
Yield (%)	95.1		76.0		91.2	
mp (°C)	123		115		119	
Mw	226		242		258	
元素分析 (計算値) (%)						
	C : 47.09 (47.79)		C : 44.21 (44.66)		C : 41.54 (41.86)	
	H : 7.93 (7.96)		H : 7.44 (7.44)		H : 6.82 (6.98)	
	N : 36.71 (37.17)		N : 34.80 (34.71)		N : 32.52 (32.56)	
¹ H-NMR 分析 (ppm)						
	5.20 (d J=7.2 Hz 1H)		5.25 (d J=7.2 Hz 2H)		5.40 (t J=5.4 Hz 3H)	
	4.96 (d J=7.2 Hz 2H)		5.00 (d J=7.2 Hz 4H)		5.00 (d J=5.4 Hz 6H)	
	3.08 (d 15H)		3.05 (s 12H)		3.10 (s 9H)	
IR 分析						
	S トリアジン環 1540 cm ⁻¹ 805		S トリアジン環 1540 cm ⁻¹ 805		S トリアジン環 1550 cm ⁻¹ 810	
	C-N (ν) 990		C-N (ν) 990		C-N (ν) 990	
	C-H (δ) 1390		C-H (δ) 1420		C-H (δ) 1390	
	C-H (ν) 2930		C-H (ν) 2920		C-H (ν) 2950	
	O-H (ν) 3430		O-H (ν) 3300		O-H (ν) 3400	

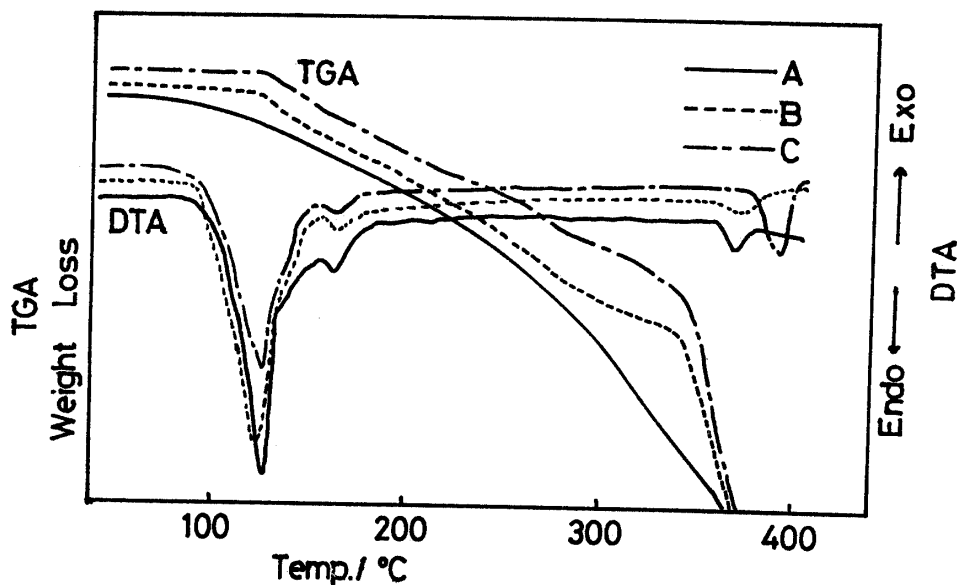


Fig. 3.3 DTGA curves of methyl methyrol melamine.

Table 3.3 DTGA 分析結果

試料	吸熱融解反応	吸熱縮重合反応	分解反応	重量減少温度
A	123°	160°	385°	125~355°
B	120°	165°	390°	125~365°
C	122°	165°	405°	130~365°

Table 3.4 Results of glycidylation

WPE	A			B			C		
(cal.)	282			177			142		
(found)									
time (hr)	15	20	25	10	20	30	15	20	30
	293	187	242	180	312	382	355	196	401
性 状	mp 97°C			92°C			粘性		

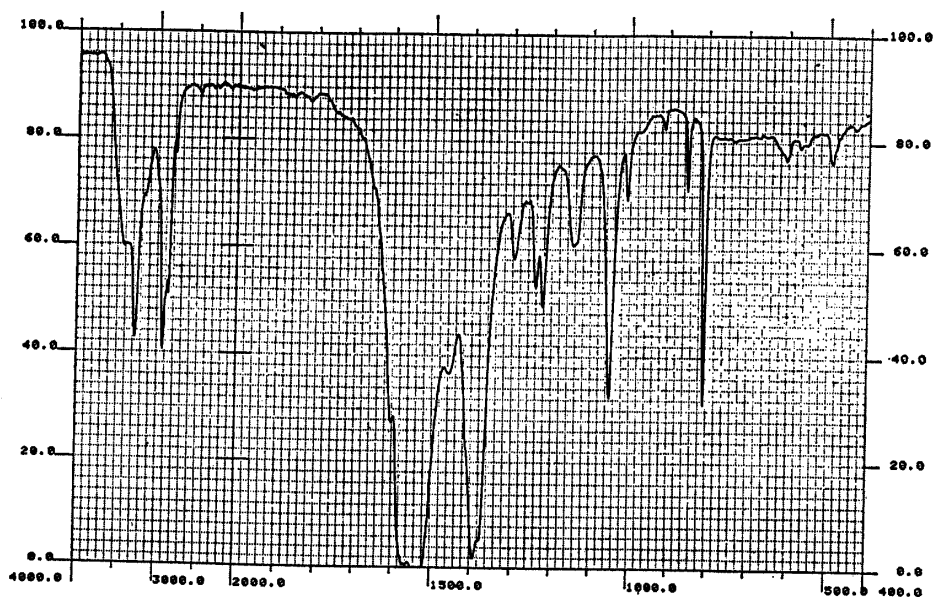
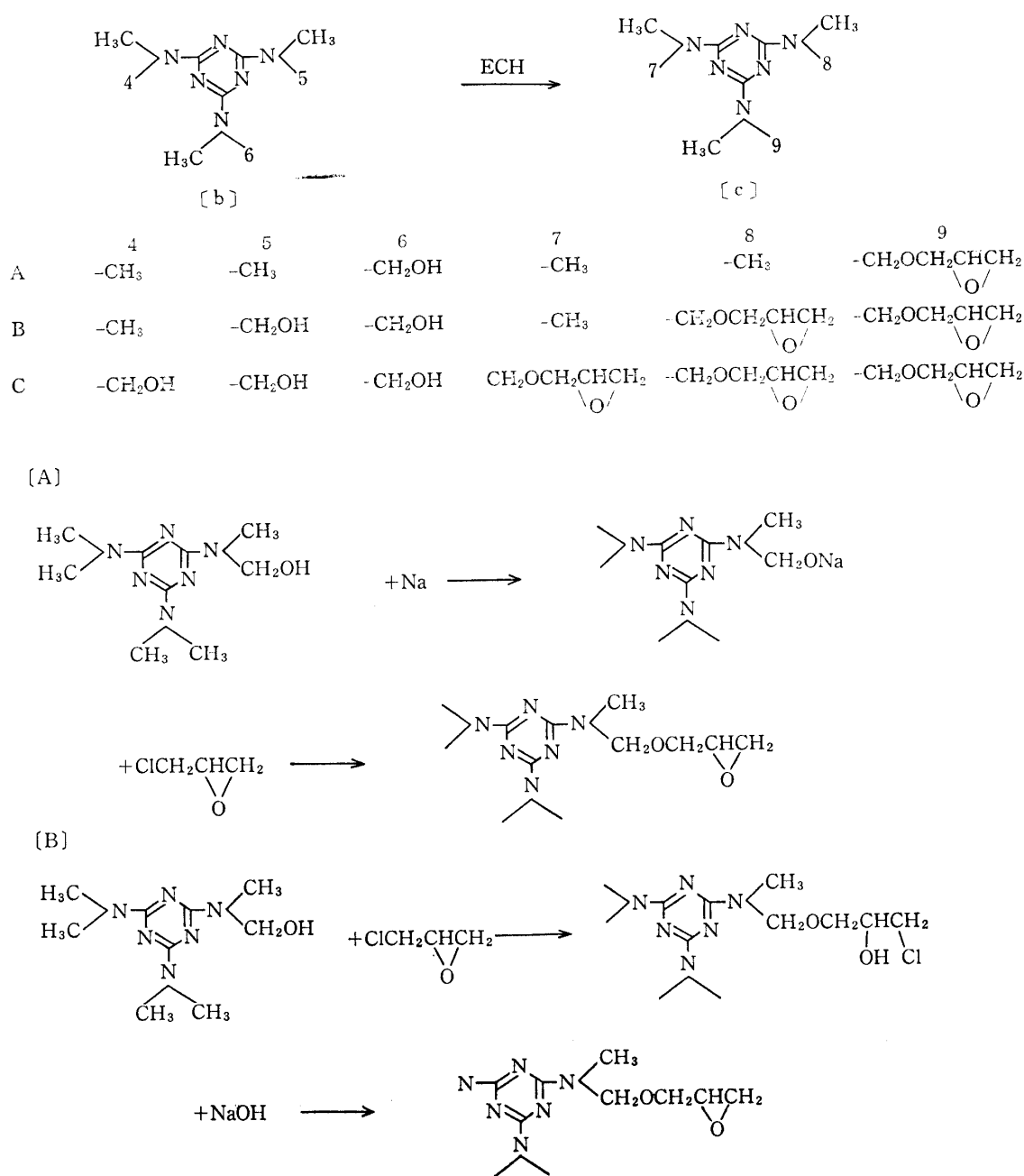


Fig. 3.4 I.R. spectrum of (VIII).



Scheme 2 Synthesis of glycidyl compound.

反応は(A)が 385℃, (B)が 390℃, (C)が 405℃ 前後と徐々に上昇の傾向を示しているが余り差はない。また、重量減少温度はいずれも 125~365℃ の範囲において(C)は一樣にブロードな減少を示し、(A), (B)は 350℃ 位までブロードに減少し、その後は急激な重量減が認められた。

3.3 グリシジル化反応

この反応は、つぎに示すような二法による反応を検討した (Scheme 2)。生成物については、いずれも CTAB 法により WPE を測定し、反応条件と生成物の関係について考察した。

[A] 法のメチロール基をナトリウム塩として ECH との反応では、トリメチロール体については適当な溶媒がなく不可能であった。一方、モノ、ジ体についてはベンゼン溶媒中で反応させたが、いずれも WPE が理論値より小さくなり、原因としてはナトリウム塩にする反応が高温、強塩基であり環開裂など複雑な反応が併発するため、グリシジル化で WPE が低下したものと推定される。[B] 法については、触媒に三沸化ホウ素エーテラート、トリエチルアミンを用いて検討した結果、前者を用いた場合は ECH を過剰に用いたため、カチオン触媒としての作用で ECH 自体のオリゴメル化が起こり不適当

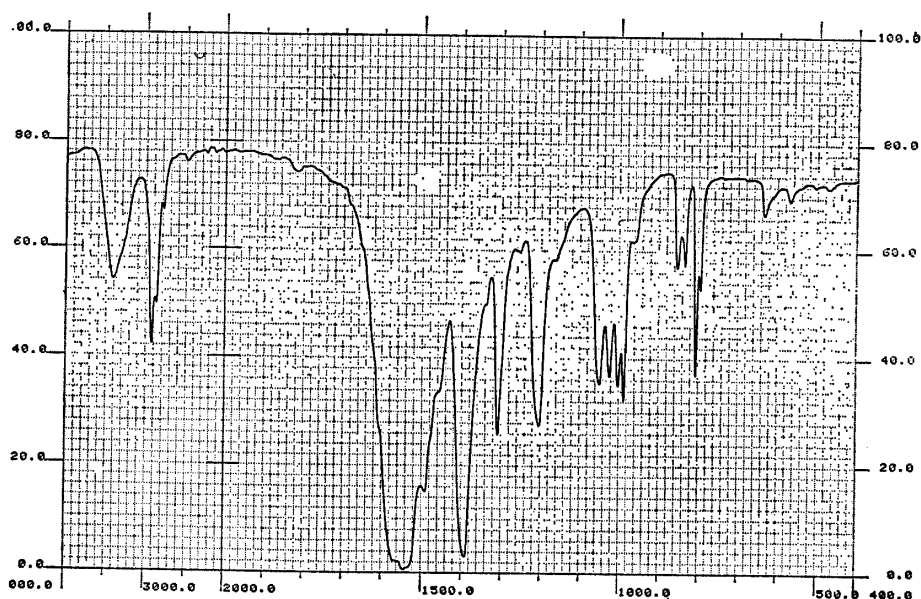


Fig. 3.5 I.R. spectrum of glycidyl compound.

であった。そこでトリエチルアミンを用いた時の結果のみを Table 3.4 に示す。

WPE は計算値に対し、時間的要因によりバラツキはあるものの 10~20 時間反応が適当であり、理論値に近い値が得られた。トリメチロール体(C)においては構造式上からも長時間が必要であることを示唆できることと一致している。モノメチロール体(A)について、長時間反応が WPE の低下をもたらしたのは、閉環反応が長時間であり、しかも加水分解が起こることに起因するものと推定される。生成物の状態は(A), (B)では固体となったが、(C)は粘性状であった。生成物は WPE 測定と I・R 分析により確認した。一例として化合物(VIII)について、グリシジル化反応前 (Fig. 3.4) と反応後 (Fig. 3.5) の I・R 分析の結果を示す。その結果、反応後においては 850 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} 前後にエポキシ基による特性吸収ピークが確認されることから目的物が生成したものと推定されるが、この反応は縮重合反応が併発する反応のため、純品の化合物として得ることは困難であった。

4. 結 言

機能性エポキシ化合物として期待できる s-トリアジン環を主骨格とする選択的三官能性グリシジル化合物の合成について、つぎのことを明らかにした。

(1) 塩化シアヌルを原料とするメチルアミノ・ジメチルアミノ-s-トリアジン化合物は、二段階反応により高収率で合成できた。

(2) メチルアミノ化合物のメチロール化は、 $\text{pH}=8.8$, 70°C で反応を行い、目的物を合成した。生成物は DTGA 分析により熱的挙動を考察した結果、融解、縮重合、分解の 3 反応が明らかに確認できた。

(3) グリシジル化反応は WPE 測定により検討した。I・R 分析によるグリシジル基の導入を確認した。その結果、触媒としてトリエチルアミンを用いる反応が良好であり、10~20 時間反応において WPE が理論値に近かった。

しかし、この反応は縮重合反応が併発するため、純品の化合物として得ることは困難であったが、WPE と I・R 測定値から目的物は合成されたと推定できた。

謝辞 本研究を行うにあたり、分析に御協力をいただいた勸相模中央化学研究所の瀧上高正博士、ならびに矢瀧友一氏に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 西久保忠臣, 有合化, **49**, 218 (1991).
- 2) R. T. Gitter, S. Patai Ed., 373 (1967).
- 3) 垣内弘, 新エポキシ樹脂, 昭晃堂 (1985).
- 4) 加倉井義男他, 反応性高分子, 講談社 (1977).
- 5) Jack T. Thurston, James R. Dudley et al., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 2981 (1951).
- 6) 田島守隆, 東京電機大学研究報告, **32**, 131 (1984).
- 7) 松井弘次, 有合化, **17**, 528 (1959).
- 8) 小枝幾久雄, 日化, **75**, 571 (1954).
- 9) 柴隆一他, 東京電機大学研究報告, **23**, 137 (1975).