

塩化シアヌルを三官能性モノマーとする三成分系重縮合と 得られる直鎖型ポリグアナミンのシャッフリング反応

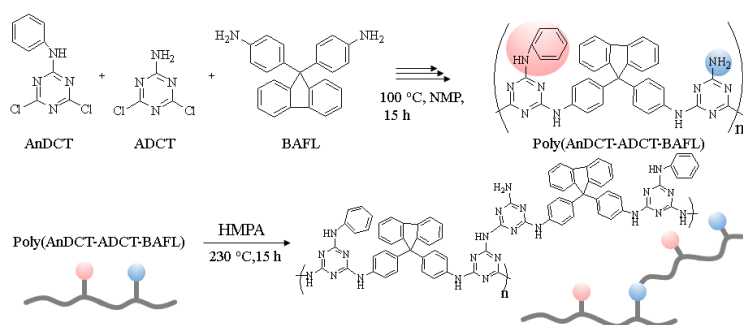
(岩手大・理工) ○笹原梨那、塚本匡、大石好行、芝崎祐二

【緒言】当研究室では、トリアジン環上にアミノ基を有するアミノジクロロトリアジン(ADCT) (A'B₂モノマー)と 9, 9'-ビス-4-アミノフェニルフルオレン(BAFL) (A₂モノマー)などの芳香族ジアミンとの縮合重合を詳細に検討し、NMP 中 150℃の重合条件において官能基選択的重縮合を達成した¹⁾。またこの重合系において、溶媒を HMPA に変更すると、分岐ポリマーが生成することを見出した²⁾。HMPA による分岐構造体生成のメカニズムを解明するため、ADCT と *p*-トルイジン(pTD)から得られるモデル化合物を用いて HMPA との反応を行い、さらに NMP 中で合成した直鎖状ポリグアナミンを HMPA 中で加熱し、直鎖状から分岐構造体への構造変換反応(シャッフリング反応)の詳細を調査したところ、ポリマー中の ADCT 上のアミノ基が分岐点になっていることが示唆された。本発表では ADCT、アニリノジクロロトリアジン(AnDCT)、BAFL をモノマーとして重縮合を行うことで、直鎖状ポリグアナミン共重合体の合成を行った。このポリマーを HMPA 中で加熱し、シャッフリング反応を行うことで、導入したアミノ基による分岐度の制御を行った。

【実験】ADCT の合成: ADCT は既報に従い合成した。すなわち、塩化シアヌルのアンモニア水を用いるアミノリシスを行い、酢酸エチル/ヘキサンで再結晶、昇華による精製を行った。**AnDCT の合成:** 既報に従い合成した。すなわち、塩化シアヌルとアニリンを炭酸ナトリウム存在下、THF 中で反応させ合成した。**ポリマー合成:** 窒素置換した二口フラスコに BAFL(2 mmol) を加えて脱水 NMP 4 mL に溶解させた。次いで、AnDCT と ADCT(2 mmol) を仕込み比を変えて加え、100℃まで昇温し、2 時間反応、150℃に昇温して 15 時間反応させた。反応終了後、アンモニア水入り蒸留水に投入し、沈殿物を回収、100℃で一晩減圧乾燥した。**シャッフリング反応:** 合成したポリマーを HMPA 中 230℃で 15 時間反応させた。反応終了後、蒸留水に投入し、沈殿物を回収、100℃で一晩減圧乾燥した。

【結果と考察】トリアジン環上にアミノ基を有する Poly(ADCT-BAFL)を HMPA 中、230℃で加熱すると、¹H-NMR において ADCT アミノ基の消失が確認されるとともに、グアナミン水素がブロード化し低磁場シフトした(Figure 1)。また、ポリマーの GPC 測定の結果から、その分子量分布が大きくなっていた。以上のことは、この反応条件下において、直鎖状ポリグアナミンの分岐構造体へと変換を示唆するものである。一方、トリアジン環上にアニリノ基を有する Poly(AnDCT-BAFL)では、同様の反応条件で変化が見られなかった。このことは、230℃という高温条件においてもトリアジンアミノ基を持たないポリマーでは骨格変換が起こらないことを示す。さらに、ADCT と AnDCT の仕込み比を変化させ、ポリマー中のトリアジン環上のアミノ基濃度を制御したポリグアナミンの合成を行った。合成したポリマーについて HMPA 中でシャッフリング反応を行ったところ、いずれの場合にも ¹H-NMR においてトリアジン環上のアミノ基のシグナルが消失し、分子量分布も大きくなったことから分岐構造体となっていることを確認した。また、ADCT の割合が大きく、ポリマー骨格中にアミノ基が多く存在するほどグアナミン水素のブロード化が顕著に見られた。

1) Y. Shibasaki, et. al., Chemistry Letters (2011), 40(10), 1132-1134. 2) 星野結 高分子学会年次大会(2016)



Scheme 1. Synthesis of *hb*-Poly(AnDCT-ADCT-BAFL)

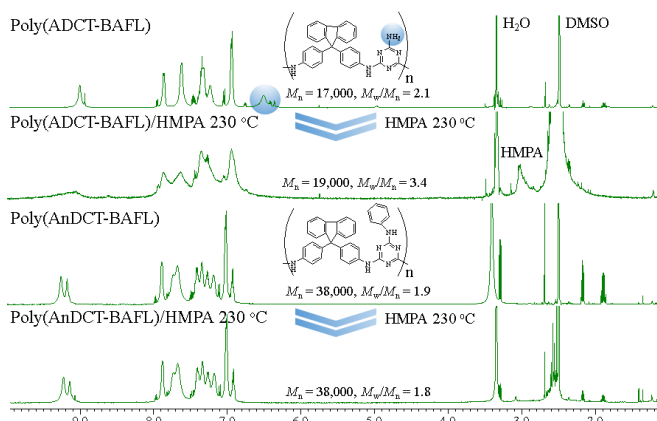


Figure 1. ¹H-NMR(DMSO-*d*₆) spectra