芳香環を側鎖に有する環状グアナミンの合成と性質

岩手大工　○小滝　智博・芝﨑 祐二・大石 好行

【要旨】
本研究では、アニリノ基、ナフチル基を有するトリアジン構造体を合成し、これとフェニレンジアミンとの縮合反応を用いて、ペンダント基を有する環状グアナミン構造体を合成し、各サイズの環を単離、構造を解析することを目的とした。アニリノ基を有する環状グアナミンでは、p-フェニレンジアミン(pPDA)を用いた場合、六員環構造体が44wt%ともっとも多かった。一方、m-フェニレンジアミン(mPDA)との縮合では八員環以上の大環状化合物が 55wt%ともっとも多かった。さらに、ナフチル基を有する環状グアナミンでは、pPDA との縮合反応で六員環構造体を主生成物として与えた。

【緒言】
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、1 から 3 置換体を選択的に合成可能な有用な物質である。すでに我々は N,N-ジブチルアミノ基を有するトリアジンジクロリドモノマーと各種芳香族ジアミンとの重縮合により、直鎖状のポリグアナミンを合成している[1)]が、縮合反応を大希釈条件下とすることで、重合ではなく、環化を優先させ、選択的に環状グアナミンが得られることを見出している。環状グアナミン構造体は、従来の環状構造体であるクラウンエーテル、カリックスアレーン、クリプタンド、シクロデキストリン同様、金属イオンなどの包摂が可能であると考えられることから、機能性化合物としての展開が期待される。本研究では、トリアジンジクロリドモノマーとして、アニリノ基、ナフチル基に着目し、これらとフェニレンジアミンとの縮合による環状グアナミンの合成と各環構造体の単離、同定を目的とした。

【実験】
塩化シアヌルと芳香族アミンから得られた各種トリアジンジクロリド(AnDCT) 2.0 mmol に対してフッ化セシウム 4.2 mmol と pPDA 2.0 mmol を 60 mL の N-メチルピロリドン中、室温で 1 時間撹拌した。その後 20 ^{o}C/h で昇温を行い、最終的に 140 ^{o}C で 1 時間反応させた。反応溶液をアンモニア水入りの蒸留水に注ぎ、2 時間撹拌、沈殿物を濾過により回収した。これを 100 ^{o}C で 12 時間減圧乾燥した（収率 81 %)。この生成物をテトラヒドロフランに溶解し、分取 GPC により各フラクションに分離、構造解析を行った。

【結果と考察】
まず芳香族ジアミンとしてもっとも単純な pPDA を選び、環状グアナミン合成を検討した。pPDA を NMP に溶解させ、受酸剤としてフッ化セシウムを加え、この溶液に

アニリノ基を有するトリアジンジクロリドの NMP 溶液をゆっくりと加えた。その後、反応温度を 140℃まであげ、1 時間反応させた。なお、環状物を選択的に合成するため、反応の濃度は 6.7×10^{-2}mol/L とした。得られた生成物は 81%と高収率であった。これを分取ＧＰＣにかけたところ、図１に示すように、主に５つの成分から成り立っていることがわかった。低分子量側から、それぞれフラクション 1、2、3、4、5 とした。これら分離化合物を FAB-MS スペクトルにより解析したところ、それぞれ、環状４量体、６量体、８量体、１０量体、大環状構造体であった。なお、それぞれの生成割合は、28、44、12、12、4%であり、環状６量体が優先的に生成していた。

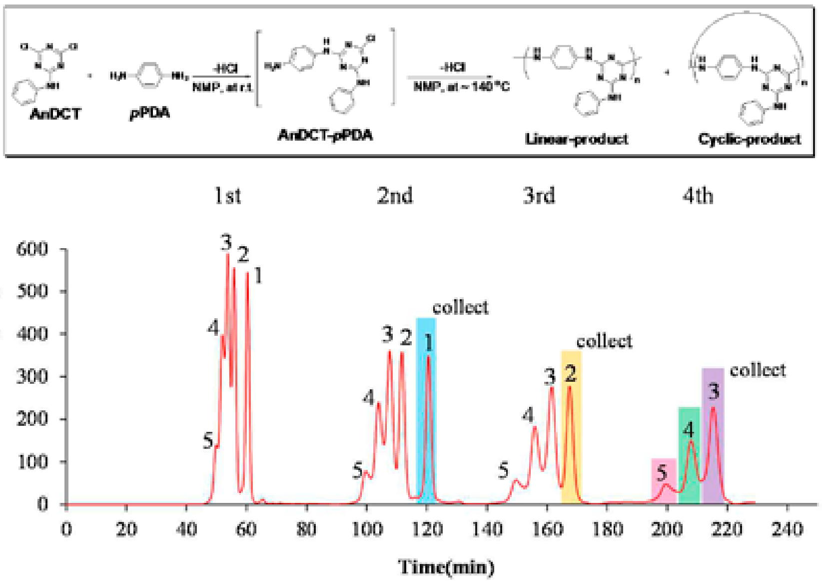


Figure 1. Synthesis and the GPC profiles of cyclic guanamines

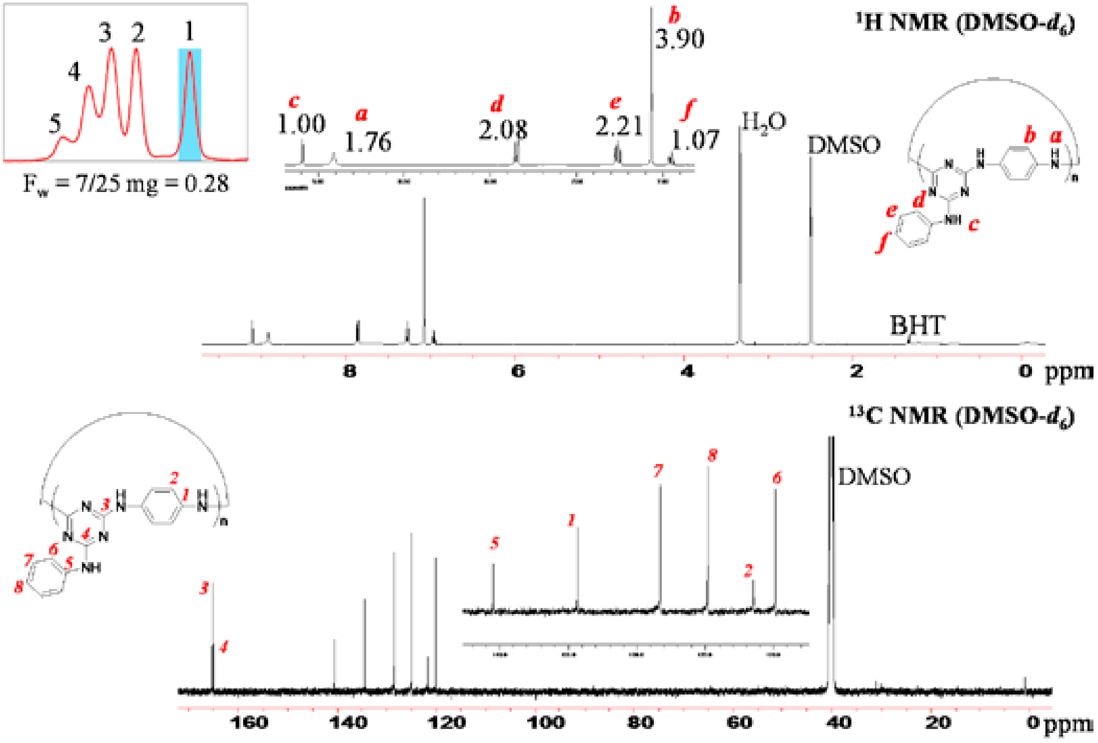


Figure 2. ^{1}H and ^{13}C NMR spectra of 4-membered cyclic guanamine.

単離した各環状化合物の解析を行うため、[1]H、[13]C-NMR スペクトル測定を行った。図２には 4 員環環状グアナミンのスペクトルを示す。[1]H-NMR スペクトルでは、芳香環水素に由来する４つのシグナルを観測した。また、グアナミン水素は 8.8 ならびに 9.2ppm に観測した。ここで、フェニレンジアミンに由来する水素は 7.08 ppm にシャープなシングレットとして観測され、期待されたダブレットではなかった。一方、より環員数の大きい 6、8 員環では同部位のシグナルがより低磁場である 7.7 ppm にブロードなシグナルとして観測された。このことは、4 員環ではフェニレンジアミンユニットが立体障害によりトリアジン環と共平面を形成できず、直行するコンフォメーションをとっていることを示唆している。

次に、ジアミンを pPDA から mPDA に代え、環状グアナミンの合成を検討した。pPDA の時と同様の操作で合成を行い、分取ＧＰＣにより各フラクションを分離した。その結果、mPDA においては、環状 4、6 量体がそれぞれ 19、22wt%で得られた。なお、8 員環以上の構造体の分離は困難であり、これらの重量分率は 55wt%ともっとも高かった。mPDA は屈曲した構造であることから、4 員環環状物の優先的な生成を期待したが、結果として、大環状物の生成が優先した。これは、pPDA と比較してより柔軟な骨格が分子間のパッキングを阻害し、テンプレート効果による 4 員環生成を妨げたためであると考えられる。

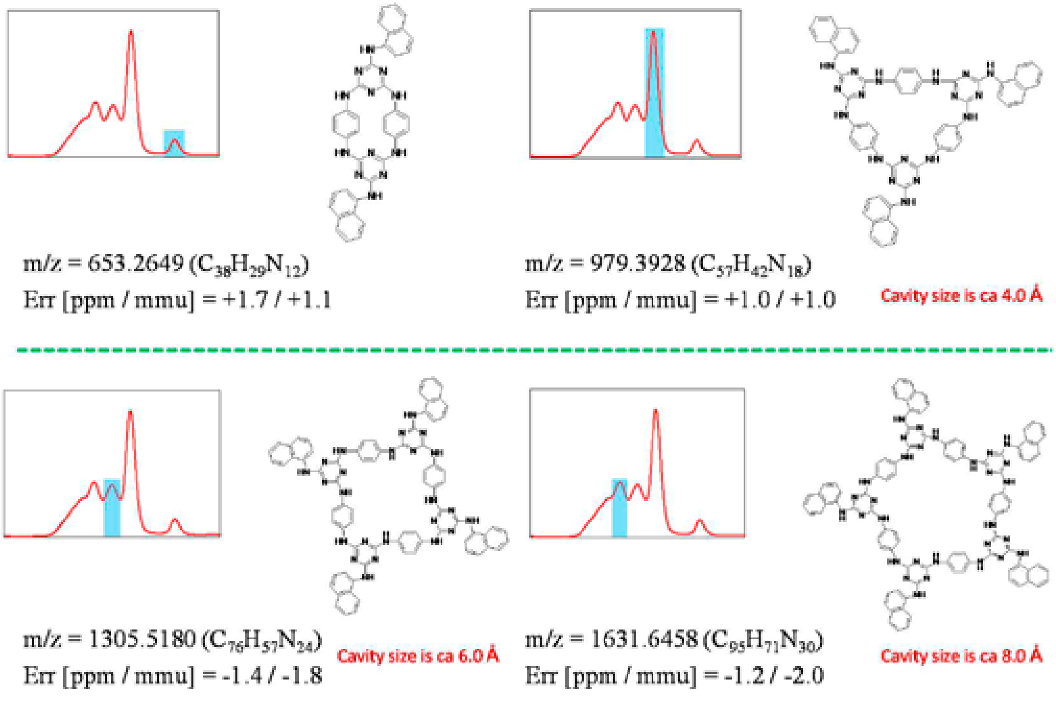
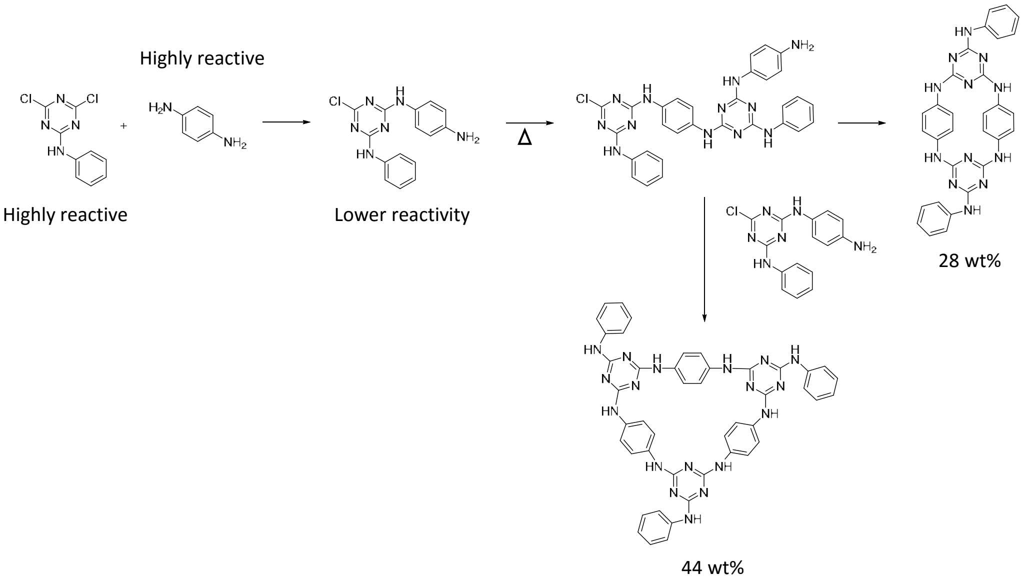


Figure 3. GPC profiles and the FAB-MS results of cyclic guanamines from DCNT-pPDA.

続いて、α―ナフチル基含有トリアジンジクロリドと pPDA との縮合反応を検討した。分取ＧＰＣチャートならびに構造解析結果を図３に示す。非常に興味深いことに、この場合には 6 員環が非常に優先的に（75 wt%）得られることがわかった。

考えられる環化反応の反応経路を式１に示す。反応の第一段階目は室温にて行っていることから、最初にジクロリド化合物とジアミン化合物が縮合する１：１化合物が得られると考えられる。この化合物はジクロリドよりも求電子性に劣るとともに、フェニレンジアミンよりも求核性に劣る。従って、室温での反応によりこの１：１縮合物が生成して反応は停止する。反応温度を徐々に上げると、1:1化合物どうしの縮合が起こり、線状４量体が生成するが、アニリノ置換体ではこの線状４量体が分子内縮合し環状４量体となる。分子内縮合できなかった線状４量体は、１：１ 縮合体とさらに反応し線状６量体となる。アニリノ置換体ではこの線状６量体が分子内環化し環状６量体となる割合が 44wt%と比較的高かった。一方でナフチル置換体では、環状４量体がほとんど生成していない。おそらく、線状４量体に別の１：１縮合体が反応する方が早く、線状６量体が生成、これが分子内で速やかに縮合し、環状６量体となったと考えられる。詳しいメカニズムは不明であるが、アニリノ基とナフチル基でのこの反応経路の差は、おそらく生成した各縮合化合物の溶媒への溶解性に起因していると考えている。今後、さらなる反応メカニズムの解明を進めていく。



Scheme 1. Possible reaction pathways for cyclic guanamines.

【結論】

ペンダント基を有するトリアジンジクロリドとフェニレンジアミンとの縮合反応を用いて、環状グアナミン構造体を合成、各サイズの環を単離、構造を解析した。環の生成は、アニリノ基含有化合物では、p-フェニレンジアミンの場合で六員環、m-フェニレンジアミンの場合で八員環以上の大環状化合物が優先して生成した。また四員環では共平面構造が阻害され、グアナミンとベンゼンが垂直に配置されていることを明らかとした。

【参考文献】

１） K. Saito et. al., React. Funct. Polym., 2013, 73, 756.