

## スルフィリミン構造を有するポリマの合成

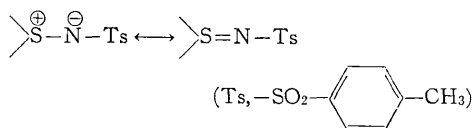
Synthesis of Polymers with Sulfilimine Structure

浅原照三\*・妹尾 学\*・木瀬秀夫\*・芹田 元\*

Teruzo ASAHARA, Manabu SENŌ, Hideo KISE and Hajime SERITA

## 1. 緒 言

スルフィリミン<sup>1),2),3),4),5)</sup> は一般に  $R_1R_2S=NR_3$  の構造を持つ化合物で, 1921 年, Nicolet と Willard によりジエチルスルフィドとナトリウム-N-p-トリルスルホニルクロリド(クロラミン-T)の反応によりはじめて合成された<sup>6)</sup>. それ以来, S-N イリド構造を有する化合物に関しては非常に多くの研究が行なわれているが, イリド構造を有するポリマについてはほとんど研究例がない. わずかに塩化ビニルにメルカプタンを反応させることにより<sup>7),8),9),10)</sup>, 部分的にスルフィド化したポリマをつくり, これとクロラミン-T と反応することにより, 部分的にイリド構造を有するポリマを得たという報告がある<sup>7)</sup>. イリド結合は共有結合で結合したイオン対に近い構造を有し, これを有するポリマは特殊な性質を示すことが期待される. そこで各種のイリド構造を持つポリマの合成とその性質に関する研究の一環として, 著者らは側鎖に次のような S-N イリド構造を有するポリマの合成を企てた.



## 2. 実 験

## (1) 試 薬

p-クロルメチルスチレンは清美化学(株)製のもを無水硫酸ナトリウム上で一昼夜乾燥した後, 二度減圧蒸留により精製した. (77~79°C/2 mmHg)  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル (ABIN), クロラミン-T は市販特級, ベンゼン, クロロホルム, 四塩化炭素は市販一級をそのまま用い, メタノール, エタノール, ジメチルスルホキシドは常法により精製した.

## (2) 合 成

(1) p-ビニルベンジルエチルスルフィド (Ib) の合成<sup>1),2),3)</sup>

滴下ロート, 塩化カルシウム管付きジムロートコンデンサおよび電磁攪拌装置を持った 300 ml の三つ口フラスコに, 12.5 g のエチルメルカプタンと 40 ml の水

酸化ナトリウム水溶液を入れ, 次に 60 ml のエタノールを加えて攪拌した. 30.5 g の p-クロルメチルスチレンを室温で 30 分要して滴下し, さらに還流温度で 5 時間反応をおこなった. 反応終了後, 500 ml のクロロホルムを 5 回に分けて抽出し, 無水硫酸ナトリウムで乾燥して, クロロホルムを留法した後減圧蒸留によって (Ib) を得た. 他の方法として, 上と同じ反応容器に 10 g のナトリウムエチルメルカプタンを 60 ml のエタノールに溶解し, 24.8 g の p-クロルメチルスチレンを加え, 還流温度で 5 時間反応した後, 500 ml のクロロホルムで抽出し, 無水硫酸ナトリウムで乾燥して, クロロホルムを留去した後, 減圧蒸留によって (Ib) を得た. メチルおよびフェニル誘導体 (Ia および Ic) も同様の方法によって合成した.

(2) p-ビニルベンジルメチルスルフィドとクロラミン-T の反応によるイリドモノマ (III) の合成

塩化カルシウム管付きジムロートコンデンサと滴下ロートおよび電磁攪拌装置をもった 500 ml の三つ口フラスコに, 4.068 g のビニルベンジルメチルスルフィド (Ia) と 200 ml の四塩化炭素を入れ, 次に 3.17 g のクロラミン-T を 50 ml のメタノールに溶解したものを室温で 30 分要して滴下し, さらに還流温度で 5 時間反応した. 反応終了後液を冷 1% 水酸化ナトリウム水溶液に加えて再沈し, 沈殿を十分水洗した後 30°C で減圧乾燥して IIIa を得た. Ib, Ic についても同様な方法で反応をおこない, それぞれ IIIb, IIIc を得た.

(3) p-ビニルベンジルメチルスルフィドの重合<sup>1),2),3)</sup>

容積約 50 ml のアンブルに 8.915 g のモノマ (Ia) と 0.025 g の ABIN を加えて十分窒素置換した後窒素気流中で封管した. これを 60°C に設定した恒温水構に入れて 7 日間重合をおこなった. 重合終了後, 生成物を四塩化炭素に溶解し, 約 10 倍量の冷 n-ヘキサンに加えて再沈し, 30°C で減圧乾燥してポリマ IIa を得た. エチルおよびフェニル誘導体 (Ib および Ic) の重合も同様な方法によりおこなった.

(4) ポリ-p-ビニルベンジルメチルスルフィド(II) とクロラミン-T の反応

塩化カルシウム管付きジムロートコンデンサ, 滴下ロ

\* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

## 研究速報

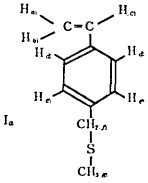
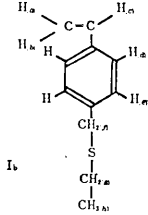
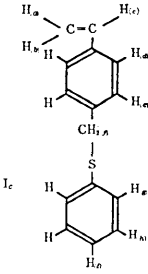
ートおよび電磁攪拌装置をもつ 500 ml の 3 つ口フラスコに, 0.821 g の IIa を入れ, 200 ml の四塩化炭素を加えて溶解した. 次に 1.48 g のクロラミン-T を 50 ml のメタノール溶解したものを攪拌しながら室温で 90 分要して滴下した. その後, 還流温度で 5 時間攪拌して反応を終えた. 生成したポリマを 1 l の 1% 冷水酸化ナトリウム水溶液に加えて再沈し, 沈殿を十分水洗して 30°C で減圧乾燥してイリドポリマ IVa を得た. エチル, フェニル誘導体のポリマ (IIb および IIc) についても同様の方法で反応を行ない, IVb および IVc を合成

した.

## (5) イリドモノマ (III) の重合

容積約 50 ml のアンプルに 0.500 g のイリドモノマ (IIIa) を入れ, 30 ml の DMSO を加えて振とうし, 均一溶液とし, 0.001 g の ABIN を加えて窒素置換した後, 窒素気流中で封管し, 60°C に設定した恒温水槽で 7 日間重合をおこなった. 重合終了後, 反応溶液を約 10 倍量の 1% 冷水酸化ナトリウム水溶液に加え再沈し, 濾過した後, 十分水洗した後 30°C で減圧乾燥し, ポリマを得た.

表1 スルフィドモノマ (I) の収率および構造

Structure	Yield(%)	B. P.(°C/mmHg)	NMR δppm
 I <sub>a</sub>	39.4	78~82/1 (93~99/3) <sup>12)</sup>	a } 5.1~5.9 (multi) b } c 6.4~7.1 (multi) d 7.25 e 7.20 f 3.52 g 1.82
 I <sub>b</sub>	46.3	116~119/4 (84~90/0.09) <sup>11)</sup>	a } 5.1~5.9 (multi) b } c 6.2~6.7 (multi) d 7.27 e 7.20 f 3.61 g 2.38 h 1.20
 I <sub>c</sub>	52.0	150~151/2	a } 5.0~5.7 (multi) b } c 6.3~6.8 (multi) f 3.85 d } e } g } 6.9~7.4 (multi) h } i }

## 3. 結果と考察

## (1) スルフィドモノマおよびポリマ

スルフィドモノマの収率および NMR のデータを表 1 にまとめて示した.

上のモノマを ABIN を開始剤として塊状重合おこなった結果を表 2 に示した.

重合体の赤外吸収スペクトルにはビニル基にもとづく 1630 cm<sup>-1</sup>(ν<sub>C=C</sub>), 910, および 990 cm<sup>-1</sup> (δCH) 付近の吸

収が消失している. 収率, 固有粘度, 軟化温度は共に置換基が大きくなるに従って減少している. p-ビニルフェニルスルフィド, p-ビニルベンジルエチルスルフィド, ビニルベンジルプロピルスルフィドに関しての重合例があるが<sup>1), 2), 3)</sup>, 得られた重合体をジオキサンに溶解し, 可溶部は石油エーテルで再沈し, 橋かけ構造となったと考えられるジオキサン不溶部がわずかに得られたと報告されている<sup>13)</sup>. 本研究で合成したポリマは不溶部をほとんど含んでいない.

(2) S-アルキルあるいはアリール-S-ビニルベンジル-N-p-トリルスルホニルスルフィリイミン (イリドモノマ) (III) の合成

III の収率および物性値を表3, 表4に示した。

得られた III はその元素分析値, 質量分析の結果が構造と一致しており, 置換基がメチル, エチル, フェニル基と変ることにより波数に若干の差はあるが,  $\nu_{S-N}$  950~972,  $\bar{\nu}(\text{SO}_2)$  1130~1136, 1081~1083,  $\nu_{as}(\text{SO}_2)$  1262~1280,  $\bar{\nu}(\text{SO}_2)$  1150~1160 となっている。以上の結果から生成物がイリド構造を有することを確認した。メタノール溶液の UV スペクトルを同じく表4に示す。

クロロミン-T のメタノール溶液は 220 nm に吸収を有する。また III では 215~230 nm 付近に  $\lambda_{\text{max}}$  があるが, この吸収はトシル基中のベンゼン環にもとづく

吸収と思われる<sup>12)</sup>。なおスルフィドポリマ (II) は 211 (IIa), 220 (IIb) および 228 nm (IIc) にそれぞれ吸収を有する。

(3) スルフィドポリマとクロロミン-T の反応およびイリドモノマ (III) の重合

スルフィドポリマ (II) とクロロミン-T の反応生成物 (IV) の性状を表5に, III の重合生成物 (V) の性状を表6に示す。

表5より, 生成物の元素分析値はスルフィド結合が100% イリド化された構造に基づく計算値と比較的良好一致しており, ポリマはほぼ完全にイリド化されたと考えられる。また IV の固有粘度は元のスルフィドポリマよりも低下しており, 軟化温度も同様な傾向を示している。一方表7より生成物 (V) の元素分析値はイリド

表2 ポリ (p-ビニルベンジルまたはアリールスルフィド) (II) の合成

記号	R	収率(%)	固有粘度*	軟化温度 (°C)	測 定 値 (%)		計 算 値 (%)	
					C	H	C	H
IIa.	CH <sub>3</sub>	79.8	0.248	87-110	73.18	7.22	73.12	7.36
IIb.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	81.0	0.230	74-109	73.75	7.70	74.10	7.96
IIc.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	62.8	0.130	49-62	79.63	6.12	79.60	6.23

\* 0.500 g ポリマ/100 ml・CCl<sub>4</sub>, 30°C

表3 S-アルキルまたはアリール-S-p-ビニルベンジル-N-p-トリルスルホニルスルフィリイミン (III) の合成

記号	R	収率(%)	融点(°C)	分 子 量		測 定 値			計 算 値		
				測定値*	計算値	C	H	N	C	H	N
IIIa.	CH <sub>3</sub>	40.4	103-104	333	333.5	60.93	5.65	3.94	61.23	5.04	4.20
IIIb.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	35.0	101-102	347	347.5	61.93	5.85	3.80	62.22	6.09	4.03
IIIc.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	48.0	124-125	395	395.5	66.55	5.36	3.14	66.81	5.35	3.54

\* 質量分析

表4 イリドモノマ (III) の IR および UV スペクトル

記号	R	$\nu(\text{S-N})$ cm <sup>-1</sup>	$\nu_s(\text{SO}_2)$ cm <sup>-1</sup>	$\nu_a(\text{SO}_2)$ cm <sup>-1</sup>	$\nu_{as}(\text{SO}_2)$ cm <sup>-1</sup>	$\nu(\text{SO}_2)^*$ cm <sup>-1</sup>	$\lambda_{\text{max}}^{**}$ nm	$\epsilon \times 10^{-4}$
IIIb.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	970	1132	1083	1266	1153	231	3.95
IIIc.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	972	1136	1083	1280	1160	230	3.87

\*  $\nu(\text{SO}_2) = \frac{1}{2} (\nu_s(\text{SO}_2) + \nu_{as}(\text{SO}_2))$

\*\* メタノール溶液

表5 ポリ (p-ビニルベンジルアルキルまたはアリールスルフィド) とクロロミン-T の反応生成物 (IV)

記号	R	固有粘度*	軟化温度 °C	測 定 値 (%)			計 算 値 (%)		
				C	H	N	C	H	N
IVa.	CH <sub>3</sub>	0.174	129-154	60.82	5.45	3.94	61.23	5.74	4.20
IVb.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.169	115-128	61.94	5.68	3.81	62.22	6.09	4.03
IVc.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.125	51-66	66.53	5.28	3.29	66.86	5.25	3.45

\* 0.500 g ポリマ/100 ml・DMSO 30°C

研 究 速 報

表 6 S-アルキルまたはアリール-S-p-ビニルベンジル-N-トリルスルフォニルスルフィリミンの重合体(V)

記号	R	固有粘度*	軟化温度 (°C)	測 定 値			計 算 値		
				C	H	N	C	H	N
Va.	CH <sub>3</sub>	0.0337	131-151	60.90	5.93	3.98	61.23	5.73	4.20
Vb.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.0911	90-102	62.30	6.13	4.10	62.22	6.09	4.03
Vc.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.107	46-64	66.81	5.63	3.21	66.81	5.35	3.54

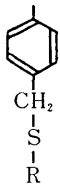
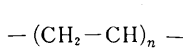
\* 0.500 g ポリマ/100 ml・DMSO 30°C

表 7 イリドポリマ (IV) の IR および UV スペクトル

記号	R	$\nu(\text{S-N})$ cm <sup>-1</sup>	$\nu_s(\text{SO}_2)$ cm <sup>-1</sup>	$\nu_s(\text{SO}_2)$ cm <sup>-1</sup>	$\nu_{as}(\text{SO}_2)$ cm <sup>-1</sup>	$\nu(\text{SO}_2)^*$ cm <sup>-1</sup>	$\lambda_{\text{max}}^{**}$ nm	$\epsilon \times 10^{-4}$
IVa.	CH <sub>3</sub>	946	1134	1086	1274	1152	226.5	3.17
IVb.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	970	1136	1086	1276	1152	220.5	3.35
IVc.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	974	1140	1086	1280	1154	220.0	3.20

\*  $\nu(\text{SO}_2) = \frac{1}{2} \{ \nu_s(\text{SO}_2) + \nu_{as}(\text{SO}_2) \}$

\*\* メタノール溶液



II

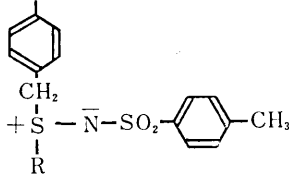
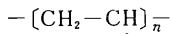
モノマの重合体の計算値と一致している。

IV の IR および UV の結果を表 7 に示す。V も IV と同様な IR スペクトルを与える。220~226 nm の UV 吸収はベンゼン環によるのであろう<sup>2)</sup>。

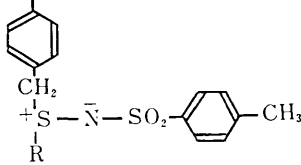
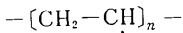
る。

スルフィドポリマ (II), イリドモノマ (III) およびイリドポリマは DMF, DMSO, ジオキサン, クロロホルムに可溶であるがアルコール, アセトン, ベンゼンには不溶である。

(1973年3月28日受理)



IV



V

以上から III の重合において, イリド構造の損失はほとんど無く, スルフィドポリマ (II) から合成したイリドポリマ (IV) と同様のポリマが生成したと考えられ

参 考 文 献

- 1) 谷本重夫 有合化, **26**, 849 (1968)
- 2) 谷本重夫, 堀川二郎, 小田良平 有合化, **27**, 939 (1969)
- 3) 安藤 亘, 有合化 **27**, 899 (1971)
- 4) 林 良之, 有合化 **27**, 911 (1971)
- 5) 古川尚道, 有合化 **27**, 922 (1971)
- 6) B. H. Nicolet, J. Willard. Science, **53**, 217 (1921)
- 7) 今浦雅一, 山本 保, 大河原信, 日化第 23 年会講演 (1970)
- 8) 森 邦夫, 中村儀郎, 高分子化学 **28**, 85 (1971)
- 9) 岩見陽子, 石川斉, 箕浦有二, 日化 **1**, 218 (1972)
- 10) 竹本喜一, 工化, **62**, 1934, (1959)
- 11) 谷本重夫, 西政治, 岡野正弥, 小田良平, 有合化 **27** 858 (1969)
- 12) K. Tsujihara, N. Furukawa and S. Oae, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 2153 (1970)
- 13) 谷本重夫, 堀川二郎, 小田良平, 工化 **70**, 1269 (1967)