

# 反応性高分子化合物の合成 第3報

## ビニルベンゾイン構造を有するポリマーの合成

能 川 嘉 六 南 隆 一 隅 田 弘

Synthesis of the Polymer containing Vinylbenzoin Structure

by

Karoku NOGAWA, Ryuichi MINAMI and Hiroshi SUDA

Starting from soluble and from crosslinked spongy polystyrene partially formylated polystyrene were synthesized. By reaction of several benzaldehydes on these compounds polymers containing vinylbenzoin structure were synthesized. Further chelate compounds of these oxims with cupric ion were obtained.

可溶性ならびに架橋海綿状（多孔性）ポリスチレンを部分ホルミル化し、これに数種のベンズアルデヒドを作用させてビニルベンゾイン構造をもつポリマーを合成した。更にこれらのオキシム化合物と銅イオンからキレート物質を得た。

著者らはさきに反応性高分子化合物合成の第2報<sup>1)</sup>として部分ホルミル化ポリスチレンの合成およびシアノメチル化、それらの誘導体の合成について報告したが、今回は部分核ホルミル化ポリスチレンにベンゾイン縮合を行なわせ次いでそのオキシム化合物に銅イオンを作用させてそのキレート能力について検討した結果を報告する。

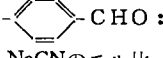
### 1. ポリホルミルスチレンと核置換ベンズアルデヒドとのベンゾイン縮合

一般にベンズアルデヒドはシアニイオンの作用によって2分子が付加した対称ベンゾインをまた異種のベンズアルデヒドと非対称ベンゾインを生成する。しかしこのベンゾイン縮合はすべてのベンズアルデヒドに適用され得るわけではなく、対称ベンゾインをつくらない2種のベンズアルデヒドがそれぞれ反応して非対称ベンゾインをつくったり、また核の置換基により大きく影響をうけ反応性もそれぞれ異っている。そこでポリホルミルスチレンにこのベンゾイン縮合を適用し数種の核置換ベンズアルデヒドを作用させてその反応性を調べまた核の置換基がおよぼす影響について検討した。まずポリスチレン（分子量63,000）をさきに報告<sup>1)</sup>した方法で部分核ホルミル化してホルミル基の導入率30モル%のものを得た。また従来のジビニルベンゼン共重合体とは異った多孔性の架橋樹脂を得る重合方法が最近一般に行なわれているので<sup>2)</sup>、そのうちのポリスチレンの共存下に行なう重合方法を用い、5%および10%のジビニルベンゼンを含む架橋樹脂をつくった。この球状架橋樹脂からは定量的にポリスチレンが回収され、得られたものは白濁した不透明な樹脂である。同様にホルミル化してホルミル基の導入率がそれぞれ43モル%、25モル%のものが得られた。これら3種のポリホルミルスチレンにそれぞれ合成したp-ジメチルアミノベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒドおよび市販特級試薬のp-クロルベンズアルデヒド、p-メトキシベンズアルデヒド、m-ニトロベンズアルデヒド、そしてベンズアルデヒドの各種ベンズアルデヒドをシアニ化ナトリウムを触媒として反応させベンゾイン縮合を行なわせた。表2にその結果を示す。

表1 ポリスチレンのホルミル化

試料番号	ポリスチレン 重量g	CHCl <sub>2</sub> O- -nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 重量g	無水 SnCl <sub>4</sub> 重量g	ポリスチレンの ユニット: Cl <sub>2</sub> CHOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> : SnCl <sub>4</sub> のモル比	反応条件		オキシム N %	反応率 モル%	備考
					温度°C	時間分			
1	5.2	10.2	19.5	1:1.50:1.50	0 15	60 10	3.60	30	
2	9.7	34.5	39.0	1:2.77:1.89	0 15	60 30	4.66	43	5%-DVB共重合体
3	11.4	23.6	39.1	1:1.63:1.63	0 15	60 30	2.76	25	10%-DVB共重合体

表2 ポリホルミルスチレンと核置換ベンズアルデヒドの反応

実験番号	ホルミル化 ポリスチレン		ベンズアルデヒド		NaCN 重量g	導入ホルミル基: R-  -CHO: NaCNのモル比	溶媒	反応条件		Nまたは Cl %	オキシム N %	反応率
	試料 No.	重量g	核置換基	重量g				温度°C	時間hr			
1	1	1.12	p-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.91	0.15	1:2:1	THF*	60~65	3	0.29	—	8
2	1	1.12	"	0.91	0.15	1:2:1	THF	60~65	3	0.35	—	10
3	1	1.12	p-NO <sub>2</sub>	0.91	0.15	1:2:1	THF	60~65	3	1.37	—	44
4	1	1.12	"	0.91	0.15	1:2:1	THF	60~65	3	1.28	—	40
5	1	1.12	"	0.91	0.15	1:2:1	DMSO**	50	1	0.52	3.85	15
6	1	1.12	"	0.91	0.15	1:2:1	DMSO	90	3.5	1.10	—	33
7	1	1.12	p-Cl	0.91	0.15	1:2:1	THF	60~65	3	3.96	3.33	49
8	1	1.12	"	0.91	0.15	1:2:1	DMSO	50	1	2.38	—	27
9	1	1.12	p-OCH <sub>3</sub>	0.91	0.15	1:2:1	THF	60~65	3	—	3.60	**** 12
10	1	1.12	-H	0.91	0.15	1:2:1	THF	60~65	3	—	4.20	**** 14
11	2	1.2	p-NO <sub>2</sub>	1.0	0.16	1:1.5:0.8	THF	60~65	4	0.90	4.50	20
12	2	1.2	p-OCH <sub>3</sub>	0.91	0.16	1:1.5:0.8	THF	60~65	4	—	4.53	—
13	2	1.2	p-NO <sub>2</sub>	1.4	0.3	1:2.1:1.4	DMF***	93	4	2.04	4.21	53
14	2	1.8	"	1.5	1.0	1:1.55:3.1	DMSO	93	4	1.85	4.05	50
15	2	2.6	p-Cl	2.1	1.5	1:1.6:3.1	DMSO	93	4	3.50	3.61	32
16	2	2.4	-H	1.6	1.5	1:1.7:3.5	DMSO	93	4	—	3.83	**** 63
17	3	3.0	m-NO <sub>2</sub>	1.83	1.2	1:2:4	DMSO	93	4	0.84	3.27	33
18	3	3.0	p-NO <sub>2</sub>	1.83	1.2	1:2:4	DMSO	93	4	0.73	3.10	28
19	3	3.0	p-Cl	1.7	1.2	1:2:4	DMSO	93	4	1.35	2.47	20

注 \*テトラヒドロフラン \*\*ジメチルスルホキシド \*\*\*ジメチルホルムアミド \*\*\*\*オキシム  
化物のN%から算出した。

反応は水共存下で行なったので当然次の如きイオン反応に従って進行しているものと思われる。

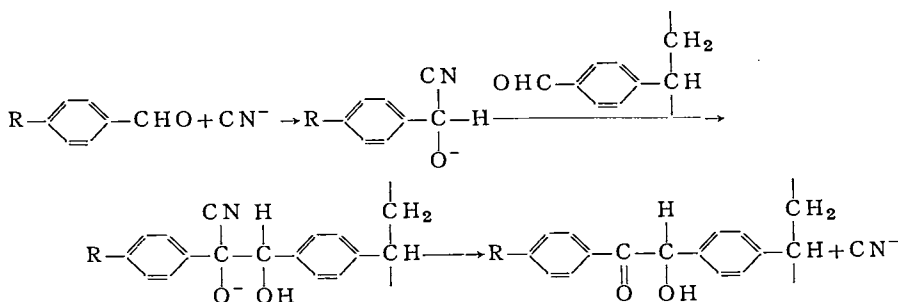


表2からほぼ次のことがいえる。核に電子吸引性置換基，すなわちニトロ基，クロル基をもつ物質とは高い反応性を示し，電子反撥性置換基，すなわちジメチルアミノ基，メトキシ基をもつ物質との反応性はやや低い。水素原子の供与体，受容体のどちらにもなりうるベンズアルデヒドは架橋樹脂において高い反応性を示している。母体ポリホルミルスチレンの立体構造による影響については，架橋樹脂だから反応性が低いという結果はみられない。またホモポリマーの場合，ポリホルミルスチレン間でベンゾイン縮合が起り架橋物質が生成することも予想されたが本実験ではそのような不溶性物質は生成しなかった。ビニル基が電子反撥性として働きシアンイオンが作用し難いためであると思われる。またベンゾイン縮合生成物からはイオウは検出されず，ジメチルスルホキシドは反応にあずかっていない。ポリホルミルスチレンと各種核置換ポリビニルベンゾインの赤外線吸収スペクトルを比較すると顕著な変化はみられないが，ポリ(4-ビニル-4'-ニトロベンゾイン)のスペクトルではニトロ基の対称伸縮振動による吸収が $1350\text{cm}^{-1}$ に認められ， $3400\text{cm}^{-1}$ 附近の水酸基による吸収もかなり大きく現われている。

## 2. キレート生成反応

ベンゾインオキシム， $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{NOH})\text{C}_6\text{H}_5$  はアンモニア塩基性で2価銅イオンと非常に安定なキレート化合物をつくるので銅の定量試薬として使用されている。そこで合成したポリビニルベンゾインをオキシム化しアンモニア塩基性で銅イオンを作用させてキレートの生成を試みた。その結果を表3に示す。

表3 ポリビニルベンゾインオキシムと銅イオンによるキレート

実番 験号	ポリビニルベンゾイン			銅			
	核置換基	ベンゾイン 反応率 %	スチレンユニット 100に対する割合	含有率 wt %	含有率 ミリモル/g	理論値 ミリモル/g	実測値/ 理論値
1	p-NO <sub>2</sub>	44	13	1.64	0.26	0.48	54.1%
2	p-Cl	49	15	1.33	0.21	0.51	41.2
3	-H	14	4	0.78	0.12	0.17	70.0
4	p-OCH <sub>3</sub>	12	4	0.54	0.09	0.15	60.0
5	p-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	3	0.30	0.05	0.12	41.6
6	p-NO <sub>2</sub>	53	23	0.95	0.15	0.70	21.4
7	p-NO <sub>2</sub>	53	23	—	—	0.70	—
8	p-NO <sub>2</sub>	49	21	0.95	0.15	0.66	22.7
9	p-NO <sub>2</sub>	49	21	—	—	0.66	—
10	p-NO <sub>2</sub>	49	21	2.16	0.34	0.66	51.5
11	p-Cl	32	14	1.33	0.21	0.50	42.0
12	-H	63	27	2.35	0.37	0.85	43.2
13	-H	63	27	2.35	0.37	0.85	43.2
14	m-NO <sub>2</sub>	33	8	0.38	0.06	0.25	24.0
15	p-Cl	20	5	0.19	0.03	0.18	16.2

表3をみると銅とのキレート能力は理論値のほぼ40~50%といてよい。キレート能力に関しては、核の置換基による影響は殆んどないといつてよく、100ケのステンユニットに最高27ケしかベンゾイン構造を有しないという立体的構造に著しく影響されているものと思われる。亜鉛イオン、鉄イオンについてもキレート能力が認められたが、銅イオンに比してかなり低かった。ポリ(p-ビニルベンゾイン) (縮合率63%) について亜鉛キレートの回復性を調べた結果を図1に示す。最初のキレート能力は0.1ミリモル/gでこの時を100として表わした。キレートの切断は冷1NHClで行なつた。試行回数6の時にキレート能力は最初の80%に低下した。

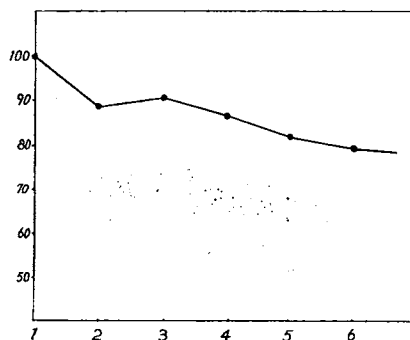


図1 キレート回復性

## 実 験

### 架橋ポリスチレン

0.5%ポリビニルアルコール水溶液250mlにポリスチレン1.0gをとかしたステン溶液11.5g, ジビニルベンゼン1.3gおよびアゾビスイソブチロニトリル0.1gを加え60°Cに4時間、次いで80°Cにまで徐々に温度を上げ計9時間かくはんした。共重合物を硝子フィルターでこし、温湯で十分洗って減圧乾燥しソックスレー抽出器に入れて8時間ベンゼン抽出を行なう。ポリスチレン1.7gを回収した。共重合体の収量9.7g。

### ポリホルミルスチレン

前回に報告<sup>1)</sup>した方法で、ジクロロメチルn-ブチルエーテルと無水塩化第二錫とでホルミル化した。オキシム化物のN%は(1)3.60(2)4.66(3)2.76でホルミル基の導入率はそれぞれ(1)30モル%(2)43モル%(3)25モル%となる。

### ベンズアルデヒド類

#### (i) パラジメチルアミノベンズアルデヒド

Org. Synth. の方法<sup>3)</sup>でジメチルアニリン、ホルマリン、亜硝酸ソーダからベンジリデン化合物を経て合成した。

#### (ii) パラニトロベンズアルデヒド

同じくOrg. Synth. の方法<sup>4)</sup>でパラニトロトルエン、無水酢酸、無水クロム酸からパラニトロペンザルアセテートを経て合成した。

### ポリ(4-ビニル-4'-ニトロベンゾイン)

還流冷却器、温度計および滴下ロートをつけた200ml三口フラスコ中にポリホルミルスチレン(導入率30モル%)1.12g(0.01モル)をテトラヒドロフラン80mlに溶解しかくはんしながらパラニトロベンズアルデヒド0.91g(0.006モル)を加え、次いでシアン化ナトリウム0.15g(0.003モル)を水8mlにとかした溶液を滴下ロートより滴下する。全部加え終わった後、浴温を徐々に上げ60~65°Cで3時間かくはんを続ける。反応終了後内容物を約4倍量のメタノール中にかきまぜながら注ぎ込む。一夜放置してから沈澱を硝子フィルターでろ過しメタノール、水で洗い減圧乾燥する。再びテトラヒドロフランに溶解しメタノール中に再沈澱して精製する。室温で減圧乾燥して黄色の粉末を得る。N;1.28%。ステンユニット100ケのうち12ケがベンゾイン縮合した事になり導入ホルミル基に対する反応率は40%である。オキシム化はこの試料1.0gを200mlのテトラヒドロフランに溶解し、塩酸ヒドロキシルアミンの1規定溶液24mlを加え湯浴上で4時間還流させて行なつた。

### ポリ(4-ビニル-4'-クロルベンゾイン)

還流冷却器，温度計，滴下ロートをつけた 200ml 三口フラスコ中で，5%ジビニルベンゼン架橋ホルミルスチレン（導入率 43 モル%）2.6g をジメチルスルホキシド 80ml に 1 時間膨潤しておく。かくはんしながらパラクロルベンズアルデヒドの粉末 2.1g を加え溶解させた後，シアン化ナトリウム 1.5g を水 10ml にとかした溶液を滴下ロートより滴下する。スチームバス上で 4 時間かくはんしてから樹脂をろ過し水洗乾燥してソックスレー抽出器で 3 時間メタノール抽出する。微量の副生成物を抽出した後室温で減圧乾燥する。Cl；3.50%，導入ホルミル基に対する反応率は 32.4%。オキシム化は上記と同様にして行なった。

### ポリビニルベンゾインオキシムと銅イオンによるキレート

(a) 試料ポリマー 300mg をテトラヒドロフランに溶解しておく。0.1M 硫酸銅溶液 6 ml に IN アンモニア水 6 ml を加えた溶液をポリマー溶液に加え， $pH$  10~11 に保つ。65°C に 10 分間加熱してから大量の水中にかきまぜながら注ぎ込む。黄緑色沈澱を硝子フィルターでろ別し 1%アンモニア水で洗滌，次いで水洗乾燥する。得られた生成物は銅イオン特有の青色を呈し，テトラヒドロフラン，ジメチルスルホキシドにはも早溶解しない。銅の定量は，生成物を HCl で分解し銅と Cupron とをキレートさせてその沈澱物を精秤する重量法から求めた。

(b) 下部に活栓のついた直径 2 cm の硝子円筒内に試料約 500mg を精秤して充填しジメチルスルホキシドで 30 分膨潤させてから純水で 1 回洗う。次いで 0.5M 標準硫酸銅溶液 2 ml (Cu62.8mg 含む) を加えアンモニア水を滴下して  $pH$  10~11 に調整する。15~30 分放置してから 1%アンモニア水，次いで純水で洗滌し全体を 100ml にする。この溶液の一部をとってキレート滴定法<sup>5)</sup>により銅含量を求め，その差からキレートに使われた銅を算出した。

### 文 献

- 1) 隅田 弘，能川 嘉 六：金沢大工紀要 3 40 (1963)。
- 2) 吉川 貞 雄：有機合成化学協会誌 22 50 (1964)。
- 3) Organic Synthesis Collect Vol. I 208
- 4) Organic Synthesis Collect Vol. II 788
- 5) 上野 景 平：キレート滴定法，p. 250 (南江堂)