

反応性高分子化合物の合成 第 2 報

反応基を有するポリスチレン誘導体の合成

隅田 弘 能川 嘉六 小田 良平*

Syntheses of Reactive Polymers. No. 2

Syntheses of polystyrene derivatives with reactive group.

by Hiroshi SUDA, Karoku NOGAWA and Ryohei ODA

Abstract

In the preceding paper we described synthesis of partially formylated polystyrene. In this paper we are reporting synthesis of the same substance by treatment of polystyrene with dichloromethylalkylether and stannous chloride with a yield of 49%.

We also synthesized polyvinylbenzylcyanide from polychloromethylstyrene and sodium cyanide with a yield of 94%. In this process dimethylsulfoxide was found the best among the solvents we examined.

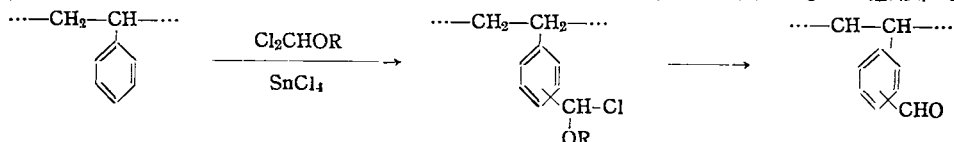
Preparation of polyvinylbenzylguanamine from polyvinylbenzylcyanide and dicyandiamide is also described.

著者の 1 人隅田はさきに反応性高分子化合物合成の第 1 報として部分ホルミル化ポリスチレンの合成について報告したが¹⁾、今回は第 1 報と異なる方法によるポリスチレンの核ホルミル化およびシアノメチル化、ならびに若干のそれらの誘導体について報告する。

1. ポリホルミルスチレンおよびその誘導体の合成

第 1 報の方法はまずポリスチレンにクロメチルあるいはブロメチル基を導入し、それをジメチルスルホキシドと加熱することによるもので 50% の反応率でホルミル化物を得たが、この方法によるときは副反応を避け難く、分子内にサルファイド、スルホキシドの生成を伴う欠点があった。

今回の方法は Rieche ら²⁾のジクロメチルアルキルエーテルとフリーデルクラフト触媒とによる芳香族アルデヒド合成法をポリスチレンに応用したものである。この方法は前報の二段法にくらべてプロセスが少なくかんたんであるが、反応温度、時間、触媒量によって反応率が変化するのみならずポリマーのゲル化がおこりやすい。Rieche らによれば反応は次のように進行するものと思われる。



反応を行なうにあたり、なるべくゲル化を避け、試料ポリスチレンの分子量の大小によって、反応率に顕著な差異があるか否か、また三次元構造の架橋物で溶剤にとけないジビニルベンゼン 2% を含む共重合体が膨潤懸濁状態で如何ほど反応するかを検討する方針で実験を行なった。

* 京都大学工学部合成化学教室

第1表に試料ポリスチレンを示す。粘度の測定はトルエンを溶媒として 30°C で行ない分子量の計算は次式によった。

$$[\eta] = 1.2 \times 10^{-4} M^{0.70}$$

第1表 試料ポリスチレン

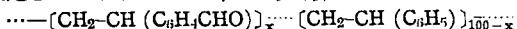
試料記号	$[\eta]$	平均分子量	備考
A	0.721	2.5×10^5	市販品をベンゾール、メタノールで精製、懸濁重合により自製したもの。未分別 Bを4つのフラクションに分別、 $[\eta]$ の大きいものから B-1, B-2, B-3, B-4 とし、B-4 は使用しない。 2%ジビニルベンゼン共重合体
B	0.307	7.4×10^4	
B-1	0.388	10.3×10^4	
B-2	0.336	8.4×10^4	
B-3	0.087	3.5×10^4	
C	—	—	

第2表にホルミル化の反応条件を示す。

第2表 ポリスチレンのホルミル化

実験番号	ポリスチレン		Cl ₂ CHOR		SnCl ₄ 重量g	ポリスチレンのユニット： Cl ₂ CHOR： SnCl ₄ のモル比	反応条件		オキシム の N %	反応率		備考
	種類	重量g	R	重量g			温度 °C	時間分		R ₁ %	R ₂ %	
1	A	2.0	Me	4.5	5.0	1 : 1.82 : 1.82	0~3	120	3.16	26.0	33.2	反応中ゲル化した 反応中ゲル化した
2	A	2.0	Me	2.4	5.0	1 : 1.09 : 1.82	0 15	30 30	2.72	22.0	28.6	
3	B	6.0	Bu	20.5	26.5	1 : 2.08 : 1.75	0 15	60 15	2.86	23.4	30.0	
4	B-1	2.0	Bu	6.1	9.9	1 : 2.03 : 1.98	0 15	60 15	3.62	30.3	38.0	
5	B-2	2.0	Bu	6.1	9.7	1 : 2.03 : 1.93	0 15	60 15	4.47	38.5	47.0	
6	B-3	2.0	Bu	6.0	11.3	1 : 1.98 : 2.24	0 15	60 15	4.67	40.5	49.1	
7	C	2.0	Bu	6.3	15.5	1 : 2.08 : 3.10	0 15	30 15	1.98	15.6	20.8	
8	C	2.0	Bu	6.3	7.8	1 : 2.08 : 1.56	0 15	60 15	3.94	33.3	41.4	
9	C	2.0	Bu	6.3	8.0	1 : 2.08 : 1.61	0 15	60 60	2.86	23.1	30.0	
10	C	2.0	Bu	6.3	12.3	1 : 2.08 : 2.45	0 15	60 120	2.36	18.9	24.5	

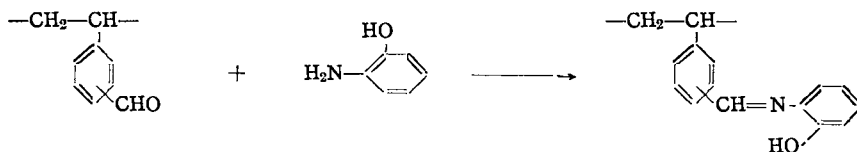
注 *反応率 R₁ はホルミル化物を次式の如き共重合体と考え、それよりオキシム化が定量的に進行すると仮定して、オキシムの N% より計算した。



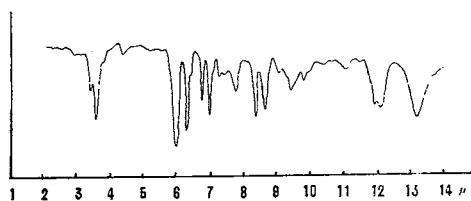
R₂ は CH₂-CH(C₆H₄CH=NOH) の N% の計算値 9.52 に対する測定値の%

第2表からはほ次のことがいえる。(1) 重合度の大きいものはゲル化しやすい。(2) B-1, B-2, B-3 をくらべると重合度の低いものの方が反応率が大きい。(3) 架橋物でもかなりの程度に反応する。実験番号9, 10は樹脂粒子内部への試薬の浸透拡散を考慮して時間を多くしてみたのであるが、かえって8より反応率が低下している。生成したホルミル基がさらに反応したためと思われる。

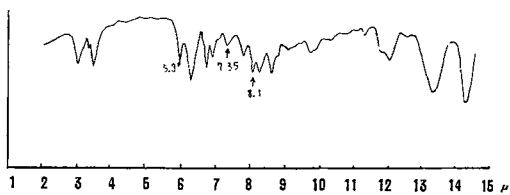
つぎにポリホルミルスチレン誘導体の一例として、o-アミノフェノールを反応させポリビニルベンジリデンo-ヒドロキシアニリンを38%の反応率で得た。



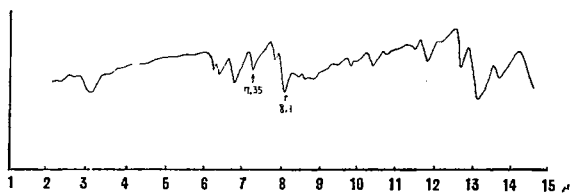
第1図にポリホルミルスチレンの、第2図にポリビニルベンジリデン-*o*-ヒドロキシアニリン、第3図に比較するためのベンジリデン-*o*-ヒドロキシアニリンの何れも KBr 錠剤法による赤外吸収スペクトルを示す。第1図 6 μ にホルミル基の C=O 伸縮振動による強い吸収が認められる。第2, 3図ともに 7.35 μ , 8.1 μ にフェノールの特性吸収が認められる。第2図 5.9 μ の吸収は C=O によるもので未反応ホルミル基の残存を示す。



第1図 ポリホルミルスチレンの赤外吸収スペクトル



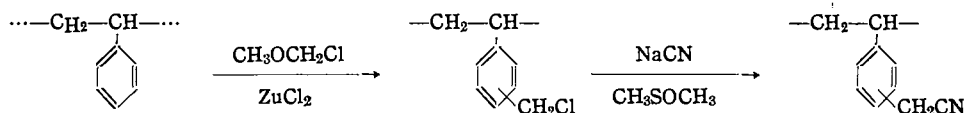
第2図 ポリビニルベンジリデン-*o*-ヒドロキシアニリンの赤外吸収スペクトル



第3図 ベンジリデン-*o*-ヒドロキシアニリンの赤外吸収スペクトル

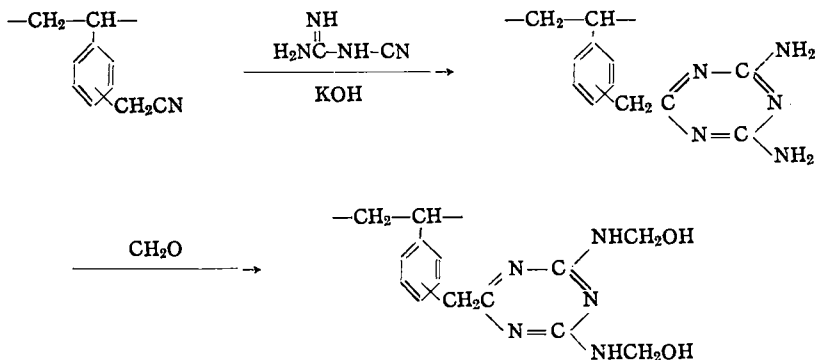
2. ポリシアノメチルスチレンおよびその誘導体の合成

ポリシアノメチルスチレンはシアノメチル基の活性なメチレン、およびシアノ基を有するため、さらに種々の誘導体を得ることが期待されるが、今迄のところポリシアノメチルスチレンについての文献が見当たらない。著者らは次の経路でこれを合成した。



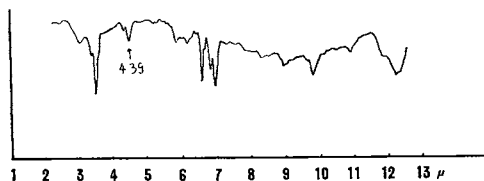
試料として用いたポリスチレンは平均分子量 74,000 のもので、クロロメチル化はクロロメチルメチルエーテルと無水塩化亜鉛とで常法により行なった。Schöniger の方法³⁾による Cl の分析値は 19.68% でスチレンユニット 100 個のうち約 79 個にクロロメチル基が導入されたことになる。つぎの Cl と CN の置換反応はクロロメチル化物をジメチルスルホキサイドに溶解し、粉末シアン化ソーダを添加して 30°~40°C の低温で約 94% の転化率で進行した。この反応には溶媒の選択が重要で、ポリマーの溶剤によく用いられるジオキサン、ジメチルホルムアミドでは殆んど進行しなかった。

つぎにポリシアノメチルスチレン誘導体として、ベンズニトリルとジシアンジアミドよりベンズグアナミンを得る方法⁴⁾を応用し、次の如くポリビニルベンジルグアナミンを合成し、さらにこれにフォルマリンを反応させて N-メチロール化を行なった。

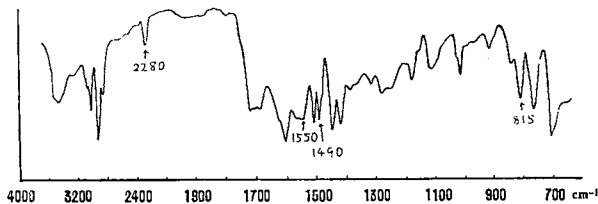


かくして得られたポリビニルベンジルグアナミンのNの分析値は9.25%で、34%の反応率となる。N-メチロール化物は減圧乾燥中メチロール基の脱水縮合がおこり架橋して溶剤に不溶性となった。

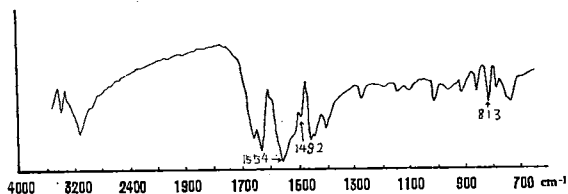
これら生成物の確認には窒素の分析のほか赤外吸収スペクトルによって行なった。第4図にポリシアノメチルスチレン、第5図にポリビニルベンジルグアナミン、第6図に比較のためのベンジルグアナミン、第7図にN-メチロールポリビニルベンジルグアナミンのKBr錠剤法赤外吸収スペクトルを示す。なおベンジルグアナミンは文献記載が見当たらないので当研究室で合成した。製法は実験の部に記す。第4図 4.39 μ にC \equiv Nの吸収が認められる。第5図では1550、1490、815 cm^{-1} に、第6図1554、1492、813 cm^{-1} にグアミンのトリアジン環特性吸収⁵⁾が認められる。第5図 2280 cm^{-1} の吸収は未反応シアノメチル基の残存を示している。第7図 1560、1488、825 cm^{-1} にトリアジン環の吸収が認められるほか、1075 cm^{-1} に第一級アルコールの強い吸収が認められる。



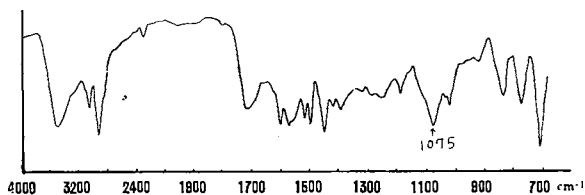
第4図 ポリシアノメチルスチレンの赤外吸収スペクトル



第5図 ポリビニルベンジルグアナミンの赤外吸収スペクトル



第6図 ベンジルグアナミンの赤外吸収スペクトル



第7図 N-メチロールポリビニルベンジルグアナミンの赤外吸収スペクトル

実 験

ジクロロメチルメチルエーテル

H. Fischer¹⁾の方法により PCl_5 に HCOOCH_3 を作用し、精溜し b. p. $85^\circ\sim 88^\circ\text{C}$ の留分を用いた。

ジクロロメチル n-ブチルエーテル

$\text{HCOO-n-C}_4\text{H}_9$ より同様の方法で合成し b. p. 58°C 23.5 mmHg の留分を用いた。文献値²⁾ $48\sim 49^\circ\text{C}$ /15 mmHg

ポリスチレンのホルミル化

総括して第2表に示したが例をあげると次のようである。

a) B-1 2.0g を CHCl_3 40cc にとかし 0°C に冷却、かきまぜながら無水 SnCl_4 9.9g (0.038 モル) $\text{Cl}_2\text{CHOC}_4\text{H}_9$ 6.1g (0.039 モル) の混液を滴下し、 0°C に60分、 15°C に15分かきまぜる。溶液は次第に赤色となる。内容物を塩酸少量を含む氷水中に注ぎ、よくかきまぜ一夜放置、上澄液を捨て、油状の CHCl_3 溶液をエタノール中に注いでポリマーを沈澱させ、ろ別、水、エタノールで洗い、再びテトラヒドロフランにとかし、エタノール中に再沈澱させ室温で減圧乾燥した。ホルミル基の定量にはこの 0.2g をテトラヒドロフラン 10cc にとかし、1規定 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 水溶液 10cc を加えて 70°C に8時間加熱、オキシム化を行ない、精製乾燥してNをマイクロ分析により求めた。N: 3.62%

b) 50~100 メッシュの球状ジビニルベンゼンとの共重合体 2.0g に CHCl_3 40cc を加えて1時間放置膨潤させ、 0°C に冷却、かきまぜながら SnCl_4 7.8g, $\text{Cl}_2\text{CHOC}_4\text{H}_9$ 6.3g の混液を滴下、 0°C に60分、 15°C に30分保ち、氷水中に注ぎ、ろ別、希塩酸、水で洗い、最後にメタノールでロ液に Cl^- が認められなくなるまで洗い減圧乾燥した。オキシム化は a) と同様に行なった。

オキシムの N: 3.94%

ポリビニルベンジリデン o-ヒドロキシアニリン

第2表実験番号3のホルミル化物 2.0g をジオキササン 30cc にとかし、o-アミノフェノール 0.8g をジオキササン 10cc にとかした溶液を加え、かきまぜながら 40°C に4時間反応させたのち、メタノール 200cc 中に注いで沈澱させ、ろ別、メタノールで洗い、ジオキササン、メタノールで再沈澱をくりかえし精製減圧乾燥してNを定量し 2.38% を得た。 $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH} \end{matrix}$ のN% 6.27. したがって反応率は38%。

ポリシアノメチルスチレン

78.85 モル%のクロロメチル基を有するポリクロロメチルスチレン 2.0g を CH_3SOCH_3 30g にとかし、シアソナーダ 0.7g を微粉末にして添加し $30^\circ\sim 40^\circ\text{C}$ に4時間かきまぜたのちメタノール中に注いで沈澱させろ別、水洗、メタノール洗滌、ジオキササン、メタノールで再沈、精製減圧乾燥した。Beilstein 反応の結果このものは Cl を認めず、未反応- CH_2Cl は残存していない。Nの分析値 7.69%

ポリビニルベンジルグアナミン

ポリシアノメチルスチレン 0.5g をジメチルホルムアミド 10g にとかし、ジシアンジアミド 0.3g. KOH 0.1g のジメチルホルムアミド溶液 10g を加え、かきまぜながら $95^\circ\sim 105^\circ\text{C}$ に4時間加熱した。冷却後メタノール中に注ぎ、希塩酸少量を加えてポリマーを沈澱させ、ろ別、熱湯で洗って未反応のジシアンジアミドを除き、再びジオキササンにとかしメタノールに注いで精製、減圧乾燥した。Nの分析値9.25% 反応率 34%。

ベンジルグアナミン

ベンジルシアニド 23.4g (0.2 モル) をジメチルスルホキサイド 50g にとかし、ジシアンジアミド 20.2g (0.24 モル) を加え、 KOH 0.2g をジメチルスルホキサイド 20cc にとかした溶液を加え、

90°~110°C に4時間加熱攪拌した。冷却後沈澱を口別、熱湯で未反応物を除去、多量の熱湯中より再結晶した。収量 32g 収率80%, mp. 234°~237°C (分解) Nの分析値 34.60%, 計算値 34.80%.

N-メチロールポリビニルベンジルグアナミン

ポリビニルベンジルグアナミン 0.2g をジオキサン 20cc にとかし、37%ホルマリン 0.16g を加え、少量の炭酸ソーダ水溶液を加えて pH 8.5 に調節し、かきませながら 70°~80°C に4時間加熱、冷却後メタノール、水の混液中に注ぎ希塩酸一滴を落してポリマーを沈澱させ、口別、水洗、ジオキサン、メタノールから再沈澱をくりかえして精製、減圧乾燥した。乾燥したものはジオキサンの膨潤するのみでとけない。Nの分析値 6.06%.

文 献

- 1) 隅田 弘, 山崎徳司, 小田良平: 工業化学雑誌, **64**, 2060 (1961).
- 2) A. Rieche, H. Gross, E. Höft.: Chem. Ber. **93**, 88 (1960).
- 3) W. Schöniger: Mikro Chim. Acta. 1955 Heft 1 123, W. Schöniger. ibid. 1956 Heft 1 6.
- 4) Org. Synth. **33**, 13 1953.
- 5) 佐倉武久: 化学の領域増刊, 42号 p.85 南江堂; E. E. Lineken, S. M. Davis, C. M. Jorgensen Textile Reserch J. **1956**, 940.
- 6) H. Fischer, A. Schwarz. Ann. **512**, 239 (1934).

(原稿受付 1962年9月30日)