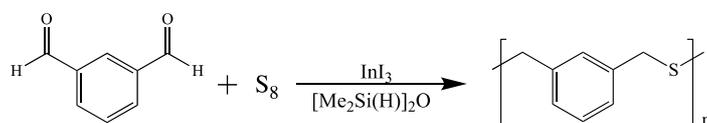


# In 触媒とジシロキサン還元剤を用いた ジアルデヒドと単体硫黄からのポリチオエーテルの合成

(群馬大院理工) 米山 賢、木村駿汰

**要旨** ジシロキサンを還元剤とする In 触媒によるジアルデヒドと硫黄からのポリチオエーテルの合成について検討を行った。様々な反応条件を検討した結果、イソフタルアルデヒドに対する硫黄の量は重合に大きく影響し、等量用いた場合のみ目的のポリチオエーテルが得られた。さらに溶媒の種類、モノマー濃度、還元剤量、重合時間についての検討を行い、イソフタルアルデヒド 3 mmol に対して、1,2-ジクロロエタンを 3 mL、硫黄を 3mmol、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンを 36 mmol、InI<sub>3</sub> を 10 mol% を用いてイソフタルアルデヒドと硫黄を 80°C で 48 時間反応させることで相当するポリチオエーテル (粘度 0.17 dLg<sup>-1</sup>) が得られた。

**1. 緒言** 硫黄を主鎖に含むポリマーには、ポリエーテルスルホンやポリチオエーテルなどがある。それらの合成には、予め硫黄を含むモノマーを合成する必要があり、多くの手間を必要としている。ところで、硫黄は石油の脱硫過程において副生物として得られており、その国内生産量は日本での必要量 (主な用途: 硫酸の製造、ゴムの加橋剤) より遙かに多くなっている。そのため、過剰に生産されている硫黄の有効利用を考えて新たな用途を開発する必要がある。最近、硫黄を直接活用して芳香族アルデヒドからチオエーテル結合を生成する反応が報告された<sup>1)</sup>。この反応は、InI<sub>3</sub> 触媒と 1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン (TMDS) 還元剤を用いる事で定量的に進行している。この反応を高分子合成に適用することで、ポリチオエーテルの新規な合成方法を開発できるものと考え、イソフタルアルデヒドと硫黄との重合について検討した (Scheme 1)。



Scheme 1 Synthesis of Polythioether from isophthalaldehyde and sulfur

**2. 実験** イソフタルアルデヒド (3mmol)、硫黄 (3mmol)、InI<sub>3</sub> (10 mol%)、TMDS (Si-H : 12 当量)、1,2-ジクロロエタン(3.0mL)を窒素雰囲気下、80°C で 48h 反応させた。反応後、反応溶液をメタノールに投入し、沈殿物をろ過・減圧乾燥した。得られた沈殿物からキシレンにより副生成物であるポリシロキサンをろ別し、キシレン溶液からキシレンを除くことで目的のポリチオエーテルを得た。

3. 結果と考察  $\text{InI}_3$  (10 mol%)と TMDS (Si-H : 12 当量)存在下、様々な溶媒を用いてイソフタルアルデヒドと硫黄との反応を  $80^\circ\text{C}$ で 48h 行った (Table 1)。テトラクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、キシレンを用いた場合には目的のポリチオエーテルが全く得られず、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、NMP を用いると収率

| Solvent                   | Yield/% | $\eta_{inh}/\text{dLg}^{-1\text{b)}$ |
|---------------------------|---------|--------------------------------------|
| tetrachloroethylene       | 0       | –                                    |
| 1,1,2,2-tetrachloroethane | 0       | –                                    |
| 1,1,1-trichloroethane     | 0       | –                                    |
| 1,2-dichloroethane        | 51      | 0.10                                 |
| chlorobenzene             | 13      | –                                    |
| NMP                       | 24      | –                                    |
| Xylene                    | 0       | –                                    |

a) Isophthalaldehyde (3 mmol), sulfur (3 mmol), solvent (3 mL),  $\text{InI}_3$  (10 mol%), TMDS (36 mmol) at  $80^\circ\text{C}$  for 48 h

b) measured at a concentration of  $0.5 \text{ dLg}^{-1}$  in NMP at  $30^\circ\text{C}$

が低いものの目的のポリチオエーテルが得られた。クロロベンゼンと NMP では粘度測定に必要な十分な量が得られず今回は粘度を測定しなかった。

ポリチオエーテルが得られた溶媒の中で、より収率の高かった 1,2-ジクロロエタン(モノマー濃度 :  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $2.0 \text{ mol L}^{-1}$ )を用いて重合時間を検討した。その結果、モノマー濃度  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ では、36h 重合させる必要であった(Figure 1)。ただし、その収率は 36h より長く反応させても 60%程度に留まっていた。それに対し、粘度は重合時間を 48h から 60h へと増加させると急激に増加した。モノマー濃度を  $2.0 \text{ mol L}^{-1}$ へと増加させると、収率は時間とともに単調に増加していった (Figure 2)。しかし、粘度は 36h 以降変化せず  $0.16 \text{ dLg}^{-1}$ 程度であった。両モノマー濃度 ( $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $2.0 \text{ mol L}^{-1}$ )を比較すると、 $2.0 \text{ mol L}^{-1}$ では粘度の上昇が短時間で起こっていた。これはモノマー濃度が高くなると、活性種の衝突する確率が高くなり、反応がスムーズに進行するためと考えられる。

反応に用いる硫黄量について検討し

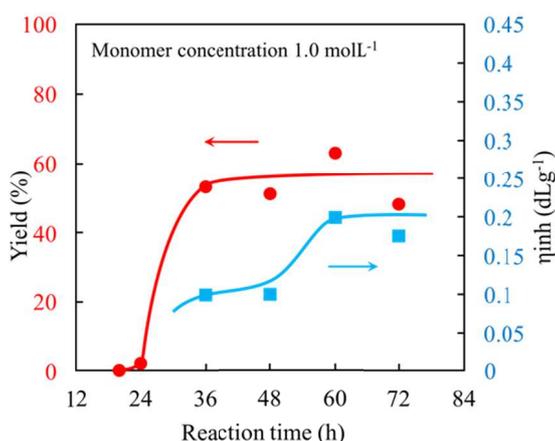


Figure 1 Effect of reaction time on polymerization of isophthalaldehyde, sulfur, and  $\text{InI}_3$  (10 mol%) in  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$  (3.0 mL) at  $80^\circ\text{C}$ .

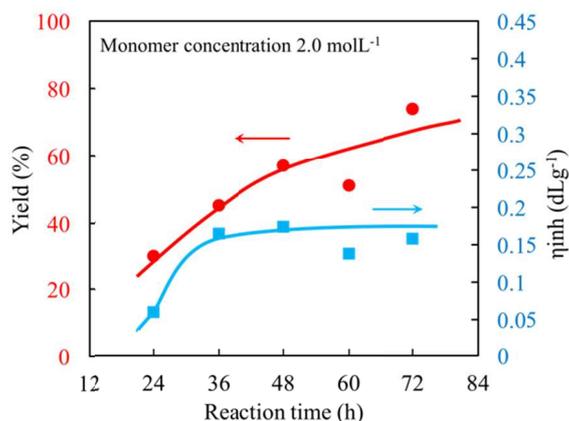


Figure 2 Effect of reaction time on polymerization of isophthalaldehyde, sulfur, and  $\text{InI}_3$  (10 mol%) in  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$  (1.5 mL) at  $80^\circ\text{C}$ .

たところ、イソフタルアルデヒドに対して等量の硫黄を用いた場合のみ目的のポリチオエーテルが得られ、それ以外の硫黄量では殆ど目的のポリマーが得られなかった(Table 2)。生成物の IR スペクトルを測定したところ、イソフタルアルデヒドに対する硫黄量が 1.0~2.0 当量を用いた場合には、アルデヒド基に起因するピークが消失し、新たにチオエーテル結合に起因するピークが 707  $\text{cm}^{-1}$ に観察された(Figure 3)。これは、硫黄量が 1.0~2.0 当量では少なくともアルデヒド基は全て反応している事を示している。

還元剤である TMDS 量(18~36 mmol)の検討を行ったところ、18~30mmol の TMDS を用いた場合には殆どポリマーが得られず、36 mmol (Si-H : 12 当量)の TMDS を用いる必要があった(Table 3)。硫黄量での検討と同様に得られた生成物の IR スペクトルを測定したところ、還元剤量が 18mmol の場合、原料のアルデヒド基に由来するピーク(1700  $\text{cm}^{-1}$  付近)及びチオエーテル基に由来するピーク(C-S:707  $\text{cm}^{-1}$ ) の両方が観測されなかった(Figure 4)。これは、推

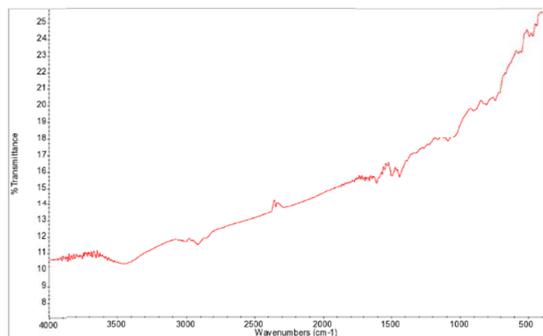


Figure 4 FT-IR spectrum of poly(m-xylylene sulfide) was synthesized at TMDS 18 mmol

Table 2 Effect of amount of sulfur on polymerization<sup>a)</sup>

| Sulfur/ equiv. | Yield/% | $\eta_{inh}/\text{dLg}^{-1}$ b) |
|----------------|---------|---------------------------------|
| 0.9            | trace   | —                               |
| 1              | 51      | 0.10                            |
| 1.5            | trace   | —                               |
| 2              | trace   | —                               |

- a) Isophthalaldehyde (3 mmol),  $\text{InI}_3$  (10mol%), TMDS (36 mmol) in  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$  (3 mL) at 80 °C for 48 h  
 b) measured at a concentration of 0.5 g  $\text{dL}^{-1}$  in NMP at 30 °C

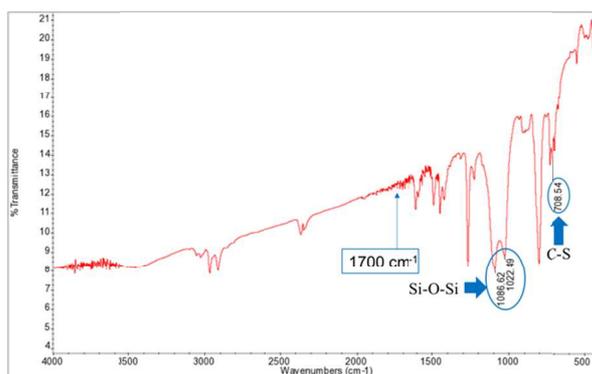


Figure 3 FT-IR spectrum of poly(m-xylylene sulfide) was synthesized at  $\text{S}_8$  2 equiv.

Table 3 Effect of amounts of TMDS on polymerization<sup>a)</sup>

| TMDS/mmol | Yield/% | $\eta_{inh}/\text{dLg}^{-1}$ b) |
|-----------|---------|---------------------------------|
| 18        | trace   | —                               |
| 24        | trace   | —                               |
| 30        | trace   | —                               |
| 36        | 51      | 0.10                            |

- a) Isophthalaldehyde (3 mmol), sulfur (3 mmol),  $\text{InI}_3$  (10mol%) in  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$  (3 mL) at 80 °C for 48 h  
 b) measured at a concentration of 0.5 g  $\text{dL}^{-1}$  in NMP at 30 °C

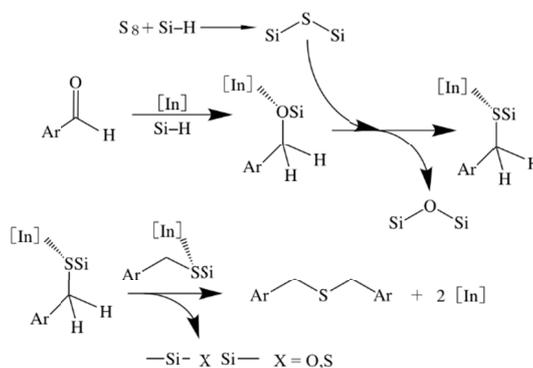


Figure 5 Plausible synthesis pathway of poly(m-xylylene sulfide)

測されている反応経路 (Figure 5) においてアルデヒド基と In と硫黄より反応中間体は生成するものの、そのカップリング反応が起こらなかった事を示している。ただし、その理由は現在不明である。還元剤量がより多い 24~36 mmol の場合には、同様にアルデヒド基に起因するピークが消失し、新たにチ



Figure 6 FT-IR spectrum of poly (m-xylylene sulfide) was synthesized at TMDS 24 mmol

オエーテル結合(700 cm<sup>-1</sup>)に起因するピークが出現しており(Figure 6)、チオエーテル結合の形成がある程度進行している事を示している。ただし、その程度は少なく、沈殿剤であるメタノールに不溶となる程度の分子量には達しなかったため、収率が極めて低くなったものと考えられる。

最後に、InI<sub>3</sub>触媒量 (5~20 mol%) を検討したところ(Table 4)、触媒量が 5 mol% の場合には、得られたポリマーの収率と粘度はモノマー濃度及び重合時間を変化させても低いままであった。これは、反応途中で全ての触媒が失活してしまい、

Table 4 Effect of amounts of InI<sub>3</sub> and solvent on polymerization<sup>a)</sup>

| InI <sub>3</sub> /mol% | CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl/mL | Time/h | Yield/% | $\eta_{inh}/dLg^{-1}$ b) |
|------------------------|---|--------|---------|--------------------------|
| 5                      | 1.5                                     | 36     | 0       | —                        |
|                        | 1.5                                     | 48     | 37      | 0.10                     |
|                        | 3.0                                     | 48     | 37      | 0.11                     |
| 10                     | 1.0                                     | 48     | 64      | 0.167                    |
|                        | 1.5                                     | 48     | 57      | 0.174                    |
|                        | 3.0                                     | 48     | 51      | 0.10                     |
| 20                     | 3.0                                     | 20     | 94      | 0.06                     |

a) Isophthalaldehyde (3 mmol), sulfur (3 mmol), TMDS (36 mmol) in CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>Cl at 80 °C

b) measured at a concentration of 0.5 dLg<sup>-1</sup> in NMP at 30°C

反応が完了しなかったためと考えられる。それに対して、触媒量が 10mol% では粘度が最も高くなった。また、20mol% では収率が最も高く 94% となったが、粘度は低いままであった。これは副反応として生成するポリシロキサンのために反応系が固化した事が原因と考えられる。つまり、固化することでモノマーの拡散が制限され、近くのモノマーのみで重合反応が進行してしまい、分子量が低いままとなったと考えられる。

**4. まとめ** 新規なポリチオエーテルの合成方法の開発を目指して、イソフタルアルデヒドと硫黄を用いて様々な条件の検討を行った。その結果、ソフタルアルデヒド (3mmol) に対して、硫黄 (3mmol)、InI<sub>3</sub> 10mol%、TMDS 36 mmol を用いて 1,2-ジクロロエタン 3.0 mL 中で 48 時間反応を行う事により粘度 0.17 dLg<sup>-1</sup> で目的のポリチオエーテルが収率 57% で得られ、新しい合成方法の道が開けた。

**参考文献** 1) Takahiro Miyazaki, Kota Nishino, Takeo Konakahara, and Norio Sakai, *phosphorus, sulfur, and silicon*, 190, 1378 (2015).