

イソチオシアナート構造をもつモノマーの合成と重合 およびその反応選択性を利用した高分子合成

Synthesis and Polymerization of Monomers Carrying Isothiocyanate Moiety and Their Application to Functional Polymers Synthesis Based on Its Reaction Selectivity

瀬戸 良太*¹
Ryota Seto

山崎 龍*¹
Ryu Yamasaki

松本 幸三*²
Kozo Matsumoto

遠藤 剛*¹
Takeshi Endo

Isothiocyanate is a useful functional group for post-polymerization modification by reaction with amine, alcohol, and thiol. Isothiocyanate-group-containing monomers, 4-vinylbenzyl isothiocyanate (VBIT), 2-isothiocyanatoethyl methacrylate (ITEMA), and 2-isothiocyanatoethyl acrylate (ITEA) were synthesized, and their radical polymerizations were examined, respectively. VBIT was synthesized from 4-vinylbenzyl chloride without using highly toxic reagents such as thiophosgene. ITEMA and ITEA were synthesized by addition of carbon disulfide to 2-aminoethyl methacrylate or 2-aminoethyl acrylate, followed by treatment with ethyl chloroformate. Radical polymerization of the obtained monomers were carried out in a usual organic solvent using 2, 2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as an initiator to obtain the corresponding polymers. The obtained polymers were characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR, and IR spectra, and analyzed by thermogravimetric analysis (TGA), and differential scanning calorimetry (DSC). In contrast to the isocyanate group, the isothiocyanate group was relatively tolerant to alcohols and carboxylic acid. This character enabled us to synthesize copolymers of isothiocyanate monomers and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) or methacrylic acid (MAA). The copolymers were transformed into networked polymer by addition of 1, 8-diazabicyclo [5. 4. 0] undec-7-ene (DBU) or heating to form thiourethane or amide linkages.

1 はじめに

イソチオシアナート(R-N=C=S)はヘテロクムレンの一種であり、二重結合が連続するクムレン構造を有する官能基である。中心の炭素原子に二つのヘテロ原子がそれぞれ二重結合で結合しており、隣接するヘテロ原子に電子吸引されていて中心の炭素原子は電子不足となっているため、求電子性の官能基として働く。ヘテロクムレンのひとつとしてよく知られたイソシアナート(R-N=C=O)と同様に、

様々な化合物と多様な反応を起こす。例えば、アミン類、アルコール類、チオール類と反応し、相当するチオウレア、チオウレタン、ジチオカルバメートを与える^{1)~3)}。また、ジエンとは4+2のディールスアルダー型の環化付加反応を起こし、相当するチオカプロラクタムを生成する⁴⁾。アミノ酸もしくはアミノアルコールなどの二官能性化合物とは環化付加反応することによって相当する環状チオウレアを生成することが報告されている⁵⁾。このように多様な反応性を持つ一方で、硫黄と酸素の電気陰性度の違いから、イソチオシアナートはイソシアナートに比べ安定性が高く、空気中でも

*1 近畿大学分子工学研究所

*2 近畿大学産業理工学部 (近畿大学分子工学研究所兼任)

簡便に取り扱うことができる特性を持っている。

イソシアナートを側鎖にもつポリマーはこれまでにいくつか報告されているが、イソシアナートは非常に反応性が高く、空気中の湿気で反応してアミンを生成し架橋してしまうため、グローブボックスや乾燥溶媒を使用する必要がある、取り扱いが困難であった⁶⁻¹⁴。それに対して、イソチオシアナートは水に対する反応性が低く空気中での取り扱いが容易であるほか、乾燥溶媒を用いる必要もない。また、イソチオシアナートはアルコールおよびカルボン酸とは100℃以下では反応しないことから、それらを含む溶媒中での化学選択的な反応が可能となる。

本研究では、図1に示すイソチオシアナート構造を持つ4-ビニルベンジルイソチオシアナート(VBIT)、2-イソチオシアナトエチルメタクリレート(ITEMA)、2-イソチオシアナトエチルアクリレート(ITEA)の合成と重合を検討し、得られたポリマーの反応性を検討した。また、イソチオシアナートの反応選択性を利用して求核性官能基を含む2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)およびメタクリル酸(MAA)との共重合を行い、得られたコポリマーの特性を評価した。

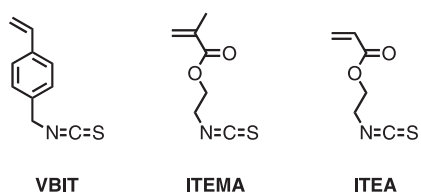
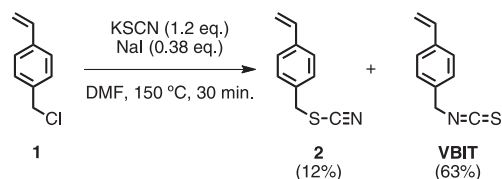


Figure 1 Chemical structures of isothiocyanate containing monomers.

2 結果と考察

2.1 VBITの合成と重合

VBITはスキーム1に従って合成した。4-クロロメチルスチレン(1)を原料として、DMF溶液中でチオシアン酸カリウムと150℃で30分反応させることによって収率63%で得た¹⁵。1とチオシアン酸カリウムの反応は低温では4-ビニルベンジルチオシアナート(2)を主成分として与えるが¹⁶、150℃以上の高温にすると転位反応が起こり、VBITが主生成物となる。この転位反応は平衡¹⁷であり、得られたVBITを加熱すると逆の転位が起こり2との混合物となる。VBITの生成は¹H NMR及びIRスペクトルによって確認した。IRスペクトルにおいて、イソチオシアナートに特徴的な2100 cm⁻¹付近のブロードな吸収が観察されたことから、イソチオシアナート含有モノマーの構造を確認した¹⁸。



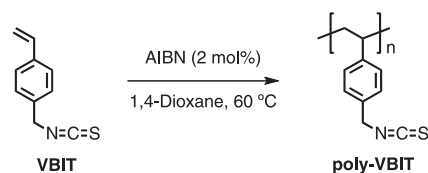
Scheme 1 Synthesis of VBIT.

VBITの重合は2、2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)をラジカル開始剤として1、4-ジオキサン中60℃でかく拌することによって行った(スキーム2)。メタノールを用いた再沈殿精製によってポリ(4-ビニルベンジルイソチオシアナート)(poly-VBIT)を得た(表1)。poly-VBITはDMF、DMSO、クロロホルム、THF、酢酸エチル、トルエン、アセトン等に溶解し、ヘキサン、メタノールには不溶であった。poly-VBITの構造は¹H NMR及びIRスペクトルによって確認した。これらのスペクトルの結果から、イソチオシアナートは重合及びメタノールの再沈殿において反応せずに存在することを確認した。

poly-VBITの熱物性を熱重量分析(TGA)及び示差走査熱量分析(DSC)によって測定した。TGAの測定結果からpoly-VBITの5%重量減少温度(T_{d5})は314℃で、DSCの測定結果からpoly-VBITのガラス転移温度(T_g)は84℃と求められた。

2.2 ITEMAおよびITEAの合成と重合

ITEMAおよびITEAもVBITと同様にチオシアナートの転位反応による合成を試みたが、アクリレート及びメタクリレートモノマーでは転位反応が進行しなかった。ベンジル位では芳香環の共鳴効果により転位反応の活性化エネルギー



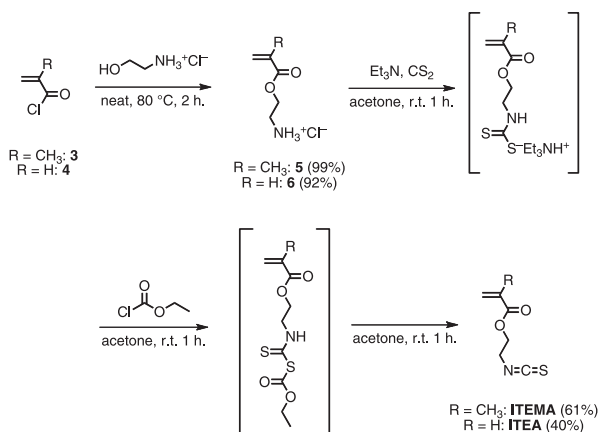
Scheme 2 Homopolymerization of VBIT.

Table 1 Results of Radical Polymerization of VBIT

Entry	Reaction Time (h)	Conversion ^a (%)	Yield (%)	M_n^b	M_w/M_n^b
1	1	19	13	12,000	1.91
2	3	24	17	12,200	1.95
3	6	39	41	14,400	2.02
4	12	62	61	13,600	2.25
5	24	82	77	15,300	2.73

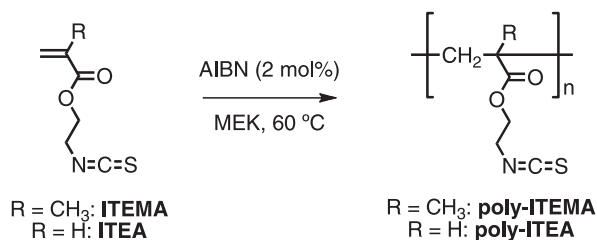
^a Estimated from ¹H NMR. ^b Estimated by GPC (eluent = THF, polystyrene standards).

ギーが低い¹⁹⁾、通常のアクリル位では活性化エネルギーが高く、反応が進行しなかったと考えられる。そこで、ITEMAおよびITEAの合成は別の方法で行うこととした。イソチオシアナートの合成方法はいくつか知られているが^{20)~22)}、操作が簡便で大量合成も可能なことから、アミンに対する二硫化炭素の付加によるイソチオシアナートの生成法²³⁾を用いた(スキーム3)。



Scheme 3 Synthesis of ITEMA and ITEA.

塩化メタクリロイル(3)もしくは塩化アクリロイル(4)とアミノエタノール塩酸塩を無溶媒、80℃でかく拌することによってエステル化し、2-アミノエチルメタクリラート塩酸塩(5)および2-アミノエチルアクリラート塩酸塩(6)を合成した。得られた5および6に二硫化炭素を反応させジチオカルバミン酸を合成したのち、さらにクロロギ酸エチルを反応させることによってジチオカルバミン酸無水物へ導き、熱分解によって



Scheme 4 Homopolymerization of ITEMA and ITEA.

イソチオシアナートへと変換した。得られたITEMA及びITEAの精製は減圧蒸留によって行い、¹H NMR, ¹³C NMR, IR, MSスペクトルによって目的物の化学構造を同定した。

ITEMA及びITEAの重合は、メチルエチルケトン溶液中、AIBNをラジカル開始剤として、60℃で24時間かく拌することによって行った。反応溶液をエーテルに再沈殿することによってポリ(イソチオシアナトエチルメタクリラート)(poly-ITEMA)およびポリ(イソチオシアナトエチルアクリラート)(poly-ITEA)を得た(スキーム4)。得られたポリマーはDMSO, DMF, アセトン, 塩化メチレン, THF, 酢酸エチル, クロロホルム等の有機溶媒に可溶で、メタノール, エーテル, ヘキサンに不溶であった。得られたポリマーの分子量分布は一般的なフリーラジカル重合で得られるポリマーと同程度であり(表2)、ポリマーの¹H NMR, ¹³C NMRおよびIRスペクトルの測定結果からもイソチオシアナートの反応によるポリマーの架橋は起こらないことが確認できた。また、溶媒に10 wt%の水を加えて重合を行ったが、乾燥溶媒で重合した場合とほぼ同じポリマーが得られたことから(表2)、ITEMAおよびITEAは乾燥溶媒を使用しなくても重合が可能であることがわかった。

TGA測定の結果からpoly-ITEMAの T_{d5} は277℃、poly-ITEAの T_{d5} は269℃と求められた。また、DSCの結果から、poly-ITEMAの T_g は55℃、poly-ITEAの T_g は2℃と求められた(表2)。

2.3 イソチオシアナートの反応性とポリマーのネットワーク化

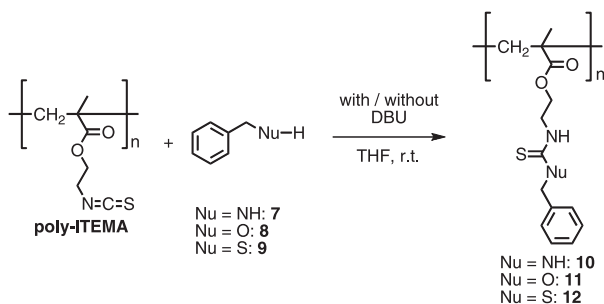
ポリマー側鎖のイソチオシアナートに対するアミン, アルコール及びチオールの反応性を検討した。ポリマーのTHF溶液にベンジルアミン(7), ベンジルアルコール(8), ベンジルメルカプタン(9)をそれぞれ加えて室温でかく拌すると, 7は速やかに反応して対応するチオウレア(10)を生成したが, 8, 9とは室温24時間かく拌しても反応は見られ

Table 2 Results of Radical Polymerization of ITEMA and ITEA

Run	Monomer polymer	Conversion (%)	Isolated Yield (%)	M_n	M_w	M_w/M_n	T_g (°C)	T_{d5} (°C)
1	poly-ITEMA	95	62	35,900	123,400	3.4	55	277
2	poly-ITEA	96	84	16,900	52,900	3.1	2	269
3	poly-ITEMA ^a	97	93	14,600	57,700	3.9	— ^b	— ^b
4	poly-ITEA ^a	98	95	11,000	31,900	2.9	— ^b	— ^b

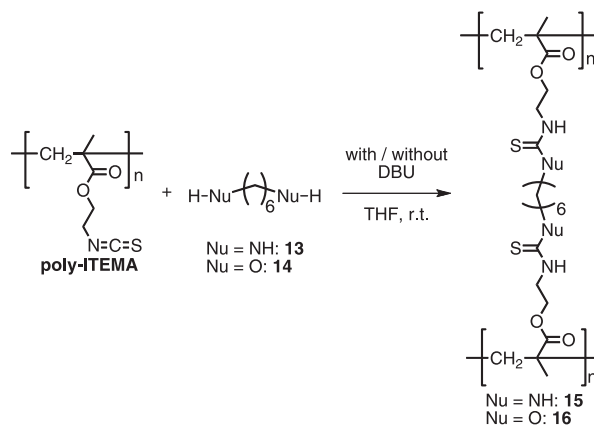
^a Polymerized in water containing MEK (10wt% of water containing). ^b Not measured.

なかった(スキーム5). 一方, poly-ITEMAと8の反応において, 1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)を添加すると, 室温で反応が進行し, 対応するチオウレタン(11)を生成した. 同様に9との反応においてもDBUを添加すると室温で反応が進行し, 対応するジチオカルバメート(12)を生成した(スキーム5).



Scheme 5 Addition of nucleophiles to polymers having isothiocyanato groups.

イソチオシアナートの反応性を利用して, ジアミンおよびジオールによるネットワーク化を行った(スキーム6). poly-ITEMAのTHF溶液にヘキサメチレンジアミン(13)のTHF溶液を加えて室温でかく拌すると, ゲル化が進行した. 同様に, poly-ITEMAのTHF溶液にヘキサメチレングリコール(14)のTHF溶液を加えてかく拌するとゲル化は進行しなかったが, 反応触媒としてDBUを加えるとゲル化が進行し, 1時間後にはかく拌不能となった(図2). 得られたゲルのIRスペクトルを測定すると, イソチオシアナト基由来の 2100 cm^{-1} の吸収が減少し, チオウレア由来の 1550 cm^{-1} およびチオウレタン由来の 1520 cm^{-1} の吸収がそれぞれ観察されたことから, ジアミンもしくはジオールがイソチオシアナートに付加することによって架橋反応が進行し, ネットワークポリマーが得られたことがわかった(図3).



Scheme 6 Cross-linking of poly-ITEMA with a diamine or a diol.

2.4 イソチオシアナート構造を持つモノマーの共重合

イソチオシアナートのアルコールに対する反応特性を利用してVBIT, ITEMAそれぞれとHEMAとの共重合を行った(スキーム7, 8). 同様に, イソチオシアナートのカルボン酸に対する反応特性を利用して, ITEMAとMAAとの共重合を行った(スキーム9). 共重合結果を表3, 4, 5に示す. poly(VBIT-co-HEMA), poly(ITEMA-co-HEMA), poly(ITEMA-co-MAA)いずれの場合においても溶媒に可溶で分子量分布が一般的なフリーラジカル重合で得られるポリマーと同程度のコポリマーが得られたことから, 重合中にネットワーク化は進行していないものと考えられる. また, コポリマーの ^1H NMRおよびIRスペクトルの結果からも, 重合中にイソチオシアナートとアルコールもしくはカルボン酸との反応は進行していないことが確認できた.

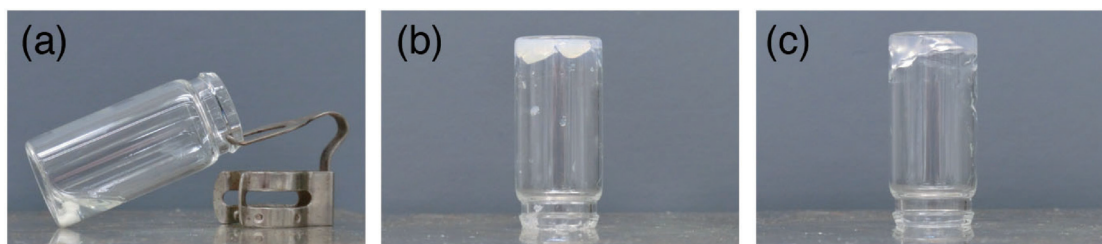


Figure 2 Photographs of poly-ITEMA in THF(171g/L) before (a) and after cross-linking with a diamine (b) or a diol (c).

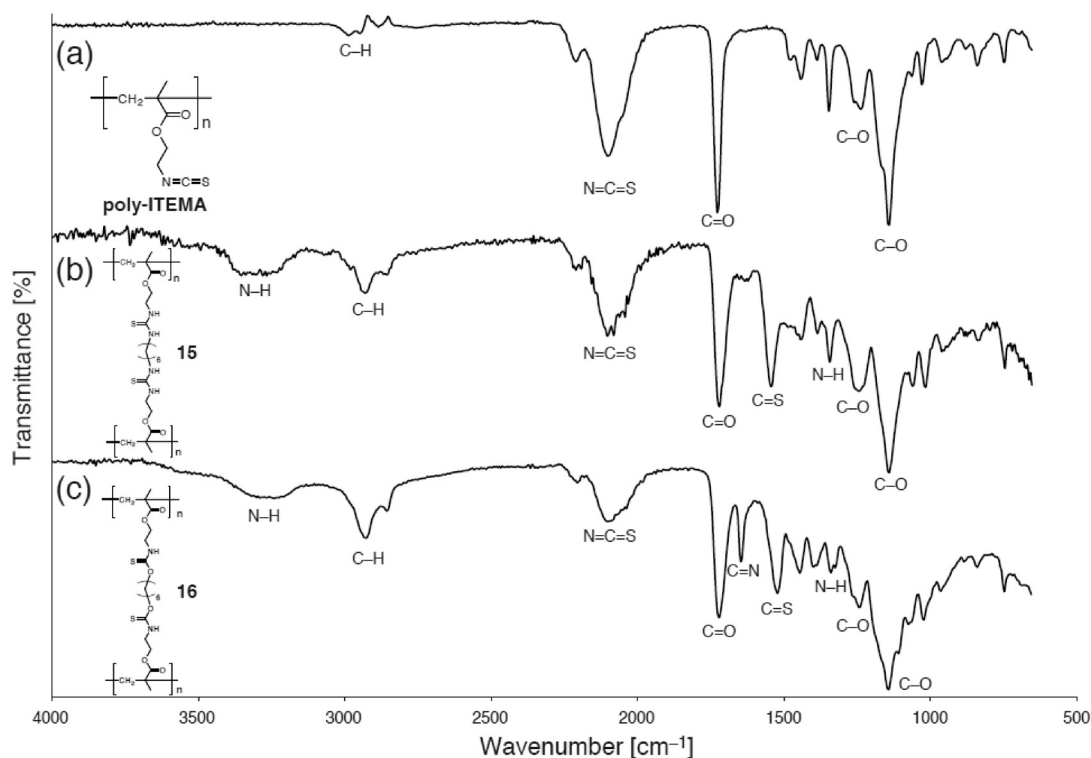
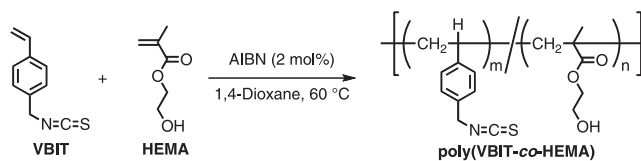


Figure 3 IR spectra of (a) poly-ITEMA, (b) cross-linking with a diamine, (c) cross-linking with a diol (ATR, 293K).

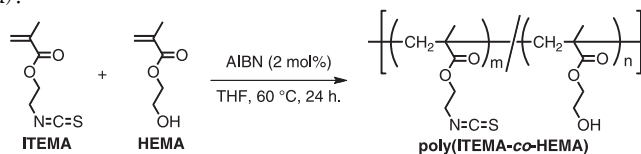


Scheme 7 Copolymerization of VBIT and HEMA.

Table 3 Results of Copolymerizations of VBIT and HEMA

Run	Feed Ratio (mol%) ^a VBIT/HEMA	Copolymer Composition (mol%) ^{a,b} VBIT/HEMA	Isolated Yield (%) ^b	M_n^c	M_w^c	M_w/M_n^c
1	75/25	68/32	28	21,100	41,600	1.97
2	50/50	45/55	28	30,800	87,200	2.83
3	25/75	27/73	14	49,900	194,100	3.89

^a Determined by ¹H NMR. ^b Methanol-insoluble part. ^c Determined by GPC (eluent = THF, polystyrene standard).



Scheme 8 Copolymerization of ITEMA and HEMA.

Table 4 Results of Copolymerization of ITEMA and HEMA

Run	Feed Ratio (mol%) ^a ITEMA/HEMA	Copolymer Composition (mol%) ^{a,b} ITEMA/HEMA	Isolated Yield (%) ^b	M_n^c	M_w^c	M_w/M_n^c	T_g (°C) ^d	T_{d5} (°C) ^e
1	88/12	88/12	79	24,500	82,000	3.35	68	281
2	49/51	51/49	85	24,100	90,100	3.74	78	253
3	16/84	11/89	85	44,400	118,500	2.67	100	247

^a Determined by ¹H NMR. ^b Diethyl ether-insoluble part. ^c Determined by GPC (eluent = DMF, polystyrene standards). ^d Determined by DSC. ^e Determined by TGA.



Scheme 9 Copolymerization of ITEMA and MAA.

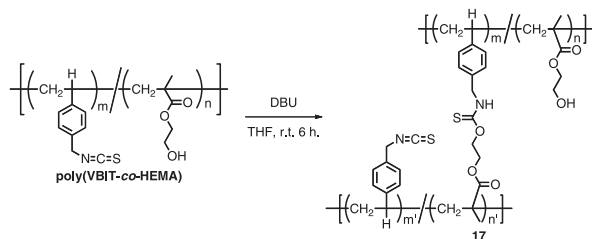
Table 5 Results of Copolymerization of ITEMA and MAA

Run	Feed Ratio (mol%) ^a ITEMA/MAA	Copolymer Composition (mol%) ^{ab} ITEMA/MAA	Isolated Yield (%) ^b	M_n^c	M_w^c	M_w/M_n^c	T_g (°C) ^d	T_{d5} (°C) ^e
1	88/12	91/9	73	36,100	121,000	3.35	91	236
2	49/51	49/51	83	27,300	88,000	3.22	— ^f	185
3	11/89	10/90	94	45,600	151,000	3.31	— ^f	201

^a Determined by ¹H NMR. ^b Diethyl ether-insoluble part. ^c Measured after methylation of the carboxyl groups and determined by GPC (eluent = DMF, polystyrene standards). ^d Determined by DSC. ^e Determined by TGA. ^f T_g could not be determined by DSC.

2.5 DBUを触媒とするpoly(VBIT-co-HEMA)およびpoly(ITEMA-co-HEMA)のネットワーク化

イソチオシアナートとアルコールの反応性を利用して、poly(VBIT-co-HEMA)およびpoly(ITEMA-co-HEMA)のDBUによるネットワーク化を行った。poly(VBIT-co-HEMA)のTHF溶液にDBUを加えて室温でかく拌するとネットワークポリマーが得られた(スキーム10)。得られたネットワークポリマーのIRスペクトルを測定すると、イソチオシア



Scheme 10 Formation of networked polymer by the addition of DBU.

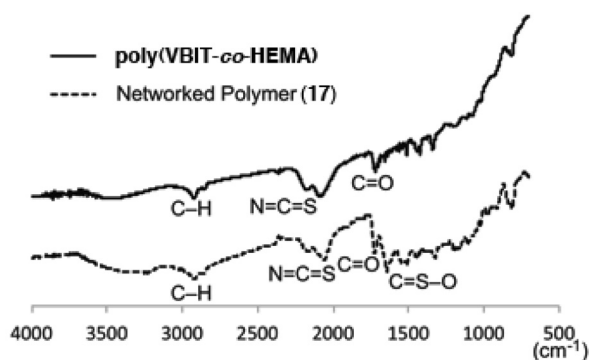


Figure 4 IR spectra of poly(VBIT-co-HEMA) before (a) and after (b) cross-linking with DBU (KBr, 293K).

ナト基由来の2100 cm⁻¹の吸収が減少し、チオウレタン由来の1600 cm⁻¹の吸収が新たに観察されたことから、ポリマー側鎖のイソチオシアナト基とヒドロキシ基が反応してネットワーク化が進行したことがわかった(図4)。同様に、poly(ITEMA-co-HEMA)のTHF溶液にDBUを加えるとネットワークポリマーが得られた。

2.6 加熱によるpoly(ITEMA-co-HEMA)のネットワーク化

poly(ITEMA51-co-HEMA49)のDSC測定の結果から200 °C付近で発熱が観察されたが、TGAの測定において重量減少が起こるのは240 °C付近からであった(図5)。このことは、poly(ITEMA51-co-HEMA49)において200 °C付近で分解を伴わない反応が進行することを示唆する。そこで、poly(ITEMA51-co-HEMA49)をサンプル瓶に入れて、ホットプレート上で200 °Cで10分間加熱すると、溶媒に不溶の固体が得られた。この固体はDMFやDMSOに対して膨潤する特性を示したことから、加熱によ

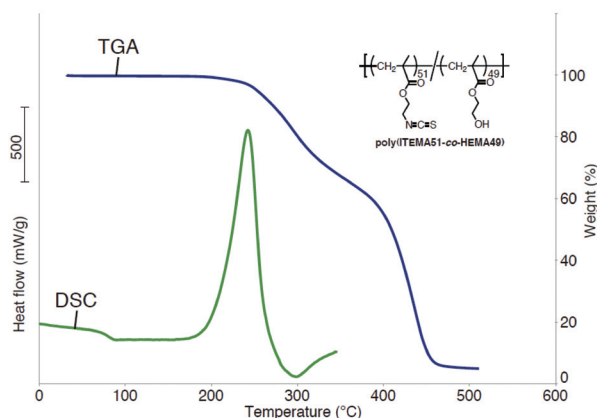
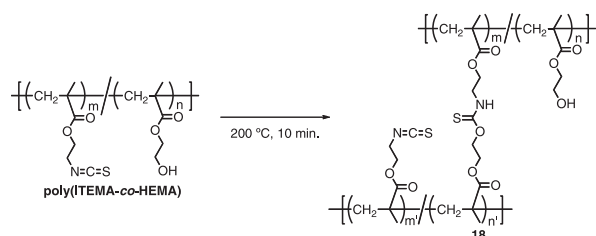


Figure 5 TGA and DSC curves of poly(ITEMA-co-HEMA).

りpoly (ITEMA51-co-HEMA49)がネットワーク化したものと考えられる。加熱後の固体のIRスペクトルを測定すると、イソチオシアナト基由来の2100 cm⁻¹の吸収が減少し、新たにチオウレタン由来の1640 cm⁻¹の吸収が観察されたことから、ポリマー側鎖のイソチオシアナト基とヒドロキシ基が反応し、チオウレタンを形成してネットワークポリマーが得られたことがわかった(スキーム11, 図6)。



Scheme 11 Cross-linking of poly (ITEMA-co-HEMA) by heating.

2.7 加熱によるpoly(ITEMA-co-MAA)のネットワーク化

poly (ITEMA49-co-MAA51)の T_{ds} は185 °CでITEMAおよびMAAのホモポリマーの T_{ds} 277 °C, 250 °Cに比較して大きく低下した(表5)。図7に示したTGAとDSCの測定結果をみると重量減少が起こる温度で発熱が観察されていることから、加熱によって側鎖のイソチオシアナト基とカルボキシ基の間で何らかの反応が進行したことが示唆された。そこで、poly (ITEMA49-co-MAA51)をサンプル瓶に入れ、ホットプレート上で200 °Cで10分間加熱すると、9.2%の重量減少が観察され、得られた固体は溶媒

に不溶となり、DMSOに対して膨潤する挙動が観察された(スキーム12)。加熱後のコポリマーのIRスペクトルを測定すると、イソチオシアナト基の2100 cm⁻¹の吸収が減少し、アミド結合の1660 cm⁻¹の吸収が新たに観察されたことから、ポリマー側鎖のイソチオシアナト基とカルボキシ基が反応し、硫化カルボニルの分解を伴ってアミド結合が形成されることが示唆され、ネットワーク化したものと考えられる(図8, 9)^{4), 24), 25)}。ただし、1800 cm⁻¹付近にチオカルバミン酸無水物のC=O二重結合によるIR吸収も観察されることから、200 °C, 10分間の加熱ではチオカルバミン酸無水物が全て分解するのではなく、部分的には残存しているものと考えられる。

3 おわりに

イソチオシアナト構造を含むモノマーとしてVBIT, ITEMA, ITEAをそれぞれ合成し、AIBNを開始剤とするラジカル重合によって、側鎖にイソチオシアナト構造を持つポリマーを得た。イソチオシアナトは様々な求核剤と反応するため、高分子反応によって容易に置換基を導入することが可能であった。さらに、イソチオシアナトは水に対して反応性が低いいため、モノマーおよびポリマーは空気中での取り扱いが可能であり、水を含んだ溶媒でも重合が可能であった。イソチオシアナトの反応性を利用して、ポリマーにジアミンもしくはジオールと触媒を加えると架橋反応が進行してネットワークポリマーが得られた。

さらに、イソチオシアナトの反応選択性を利用して

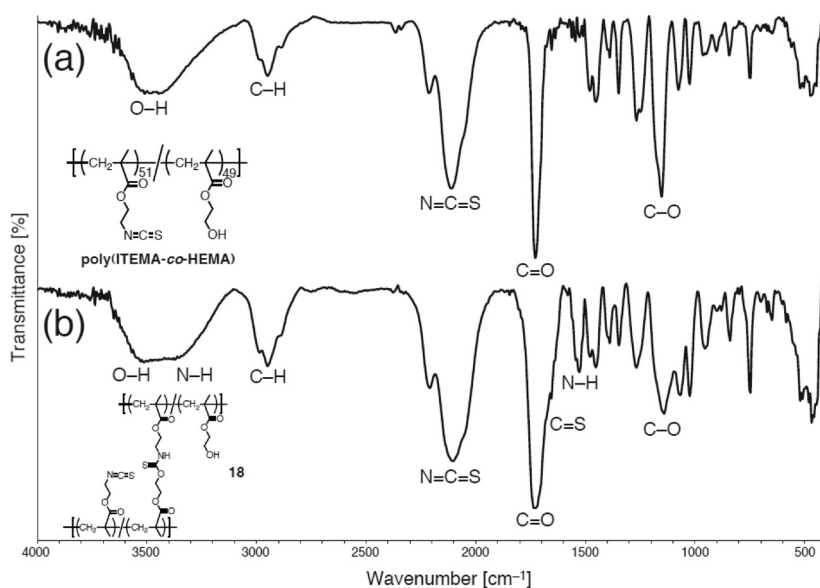


Figure 6 IR spectra of poly(ITEMA51-co-HEMA49) before (a) and after (b) cross-linking by heating at 200 °C for 10min (KBr, 293K).

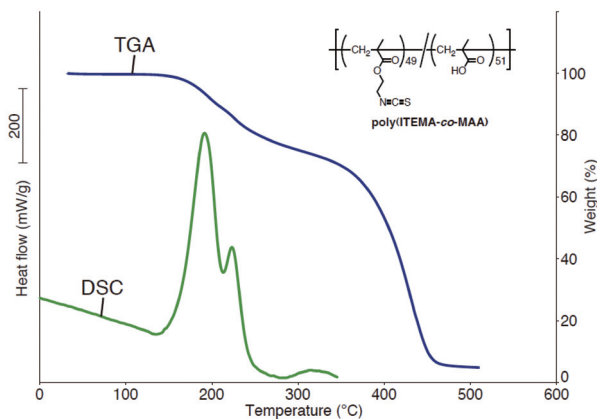
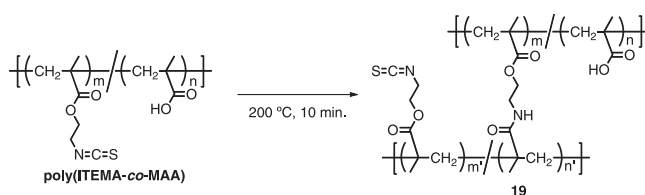


Figure 7 TGA and DSC curves of poly(ITEMA49-*co*-MAA51).

HEMAおよびMAAとの共重合を行った。イソチオシアナートは重合中には反応せず、溶媒に可溶性相当する直鎖状共重合体が得られた。得られたコポリマーは反応条件によってはイソチオシアナート基とヒドロキシ基もしくはカルボキシ基が反応して架橋が進行し、ネットワークポリマーが得られた。

以上のことから、イソチオシアナートを含むポリマーは適切な条件下で特定の化学変換が可能となる潜在的反応性高分子としてとらえることができ、今後様々な分野での応用展開が期待できる。



Scheme 12 Cross-linking of poly(ITEMA-*co*-MAA) by heating.

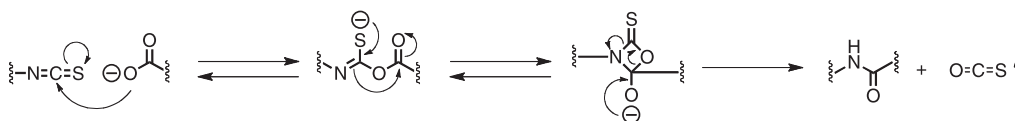


Figure 8 Speculated reaction mechanisms of isothiocyanate and carboxylic acid.

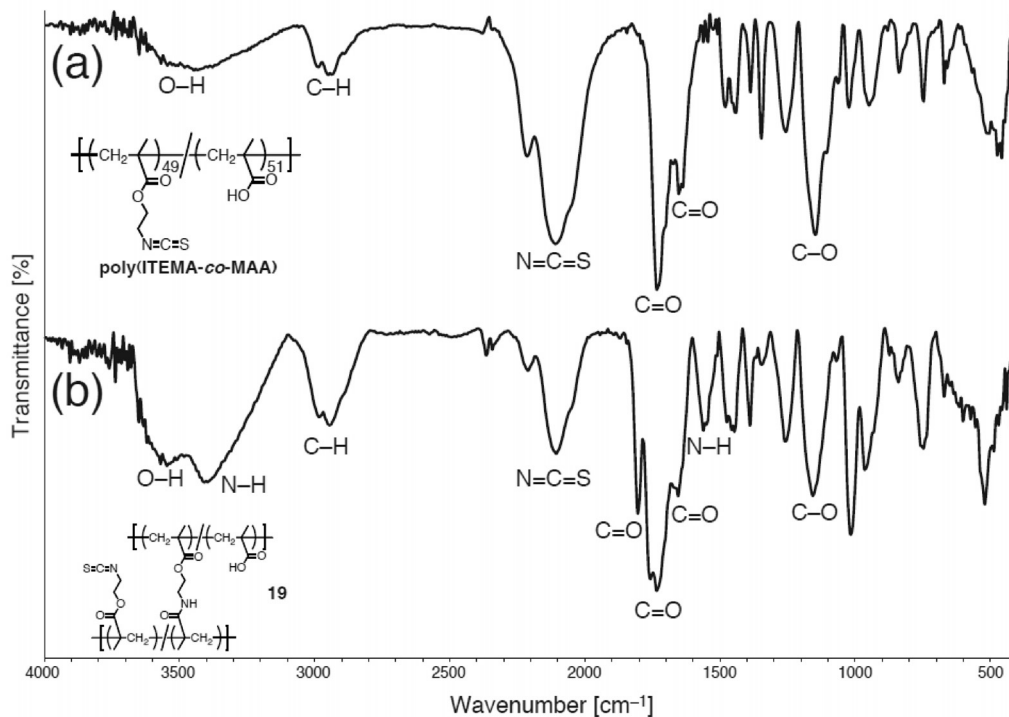


Figure 9 IR spectra of poly(ITEMA49-*co*-MAA51) before (a) and after (b) cross-linking by heating at 200 °C for 10 min (KBr, 293K).

発表誌

R. Seto, K. Matsumoto, T. Endo: Polymer Preprints, Japan, **61** (2012), p. 312.

R. Seto, K. Matsumoto, T. Endo: Polymer Preprints, Japan, **61** (2012), pp. 2123–2124.

R. Yamasaki, T. Endo: Polymer Preprints, Japan, **62** (2013), p. 414.

R. Seto, K. Matsumoto, T. Endo: Polymer Preprints, Japan, **62** (2013), p. 453.

R. Seto, K. Matsumoto, T. Endo: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **51**, 4522–4529 (2013).

R. Yamasaki, T. Endo: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **51**, 5215–5220 (2013).

R. Seto, K. Matsumoto, T. Endo: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **51**, 5221–5229 (2013).

引用文献

1) Y. Zhang, P. Talalay: *Cancer Res.(Suppl.)*, **54**, 1976 (1994).

2) E. van Look: *Ind. Chim. Belg.*, **39**, 661 (1974).

3) G. L' Abbe: *Synthesis*, **1987**, 525 (1987).

4) A. K. Mukerjee, R. Ashare: *Chem. Rev.*, **91**, 1 (1991).

5) R. P. Verma: *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 415 (2003).

6) T. Kiguchi, H. Aota, A. Matsumoto: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 606 (2003).

7) T. Kiguchi, H. Aota, A. Matsumoto: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 3243 (2003).

8) T. Kiguchi, H. Aota, A. Matsumoto: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 1198 (2004).

9) J. L. Young, J. M. DeSimone: *Macromolecules*, **38**, 4542 (2005).

10) Y. Itagaki, A. Sudo, T. Endo: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 681 (2006).

11) O. A. Lam, Y. Hervaud, B. Boutevin: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 4762 (2006).

12) J. Barruet, C. Gaillet, J. Penelle: *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 2007 (2007).

13) Y. Lv, T. C. Hughes, X. Hao, N. K. Hart, S. W. Littler, X. Zhang, T. Tan: *Macromol. Rapid Commun.*, **31**, 1785 (2010).

14) R. M. Hensarling, S. B. Rahane, A. P. LeBlanc, B. J. Sparks, E. M. White, J. Locklin, D. L. Patton: *Polym. Chem.*, **2**, 88 (2011).

15) J. M. Grasshoff, J. L. Reid, (Polaroid Co.): *U. S. Patent* 3, 936, 401, Feb 3 (1976).

16) M. R. Weinberger, G. Langer, A. Pogantsch, A. Haase, E. Zojoer, W. Kern: *Adv. Mater.*, **16**, 130 (2004).

17) A. W. Erian, S. M. Sherif: *Tetrahedron*, **55**, 7957 (1999).

18) E. Liever, C. N. R. Rao, J. Ramachandran: *Spectrochim. Acta.*, **13**, 296 (1959).

19) 菊池一徳, 猪股成人(三協化学株式会社): 公開特許公報, 特開平5-43541 (1993).

20) T. Noshita, Y. Kidachi, H. Funayama, H. Kiyota, H. Yamaguchi, K. Ryoyama: *Eur. J. Med. Chem.*, **44**, 4931 (2009).

21) R. Herges, A. Dikmans, U. Jana, F. Köhler, P. G. Jones, I. Dix, T. Fricke, B. König: *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 3004 (2002).

22) L. Valette, S. Poulain, X. Fernandez, L. Lizzani-Cuvelier: *J. Sulf. Chem.*, **26**, 155 (2005).

23) K. Banert, T. M. Llapötke, S. M. Sproll: *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, 275 (2009).

24) R. N. Ram, P. Kumar, A. K. Mukerjee: *J. Chem. Educ.*, **60**, 508 (1983).

25) D. Crich, K. Sasaki: *Org. Lett.*, **11**, 3514 (2009).