



Title	ビニロキシ金属化合物に関する研究
Author(s)	古江, 正興
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2079
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

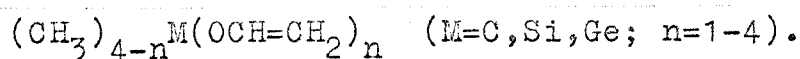
内 容 目 次

I 緒 言

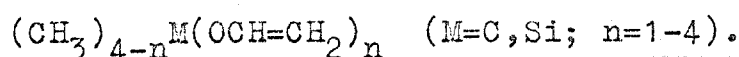
II A Preliminary Note on Heat of Combustion of Solid Poly(vinyl alcohol) and Heat of The (Hypothetical) Polymerization of Acetaldehyde into Poly(vinyl alcohol).

III ビニロキシチタン および ビニロキシスズ化合物について.

IV ビニロキシ金属化合物のスペクトル的研究



V ビニロキシ金属化合物のラジカル反応性



VI ジビニロキシジメチルシランのラジカル重合 および誘導エタレポリビニルアルコールの構造

VII ジビニロキシジメチルメタンのラジカル重合

VIII まとめ (論文内容の要旨)

参考論文 1 編

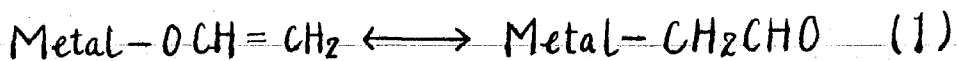
緒 言

ビ=ロキシ金属化合物は一般式 $\text{CH}_2=\text{CHO}-\text{Metal}$ で示される化合物である。ビ=ロキシ金属化合物はアセトアルデヒドのエーテル化合物 すなわち ビ=ルアルコール ($\text{CH}_2=\text{CHOH}$) の金属アルコールである。この化合物は次のようないくつかの観点から学問上、特に実用上 興味をもたれている。

1. ビ=ロキシ金属化合物をビ=ル単量体として用い、得られ得る重合体の金属-酸素結合を切断することにより ポリビ=ルアルコール合成の可能性がある。したがって アセトアルデヒド から ビ=ロキシ金属化合物が合成できれば、アセトアルデヒドから ポリビ=ルアルコールへの道となりうる。

2. ビ=ロキシ金属化合物には二重結合に対する金属の結合を通して効果と立体的な効果から、ビ=ルエーテル、ビ=ルオルソエステルで代表される炭素同族体に対して異なり反応性を期待できる。

3. 有機金属化合物としてみれば、ビ=ロキシ金属化合物には次式に示すビ=ロキシ型とアルデヒド型の互変異性の存在が一部について認められている。新しいビ=ロキシ金属化合物についても互変異性が成り立つかどうか、さらにはその平衡関係を支配する因子が何であるかなど 興味のある点である。



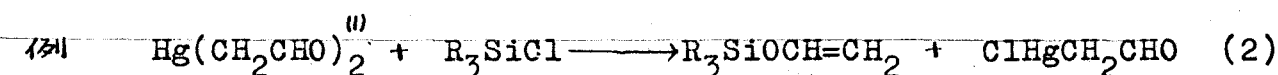
ビ=ロキシ金属化合物の炭素同族体 (特にビ=ルエーテル) についてはおくらから多くの研究者により研究されている⁽¹⁾。ビ=ロキシ金属化合物はその合成法が Nesmeyanov の方法⁽²⁾により大いに進歩したが、その構造や反応性などの詳細については疑問の点が多く、二重結合の性質、金属と酸素の結合の問題については研究は少ない。

ビニロキシ金属化合物の合成法

ビニロキシ金属化合物の合成法として現在まで報告されているものを分類すると次のようになる。

方法 1.

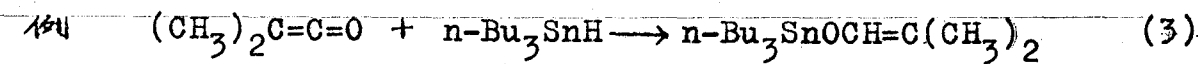
アルデヒド型 (Metal-CH₂CHO), ビニロキシ型 (Metal-OCH=CH₂) 化合物と金属水素化物または金属ハライドとの反応。



合成されるビニロキシ金属化合物 $\text{Li}^{(3)}, \text{Na}^{(3)}, \text{K}^{(3)}, \text{Mg}^{(3)}, \text{B}^{(4)}, \text{Al}^{(5)}, \text{Si}^{(6)}, \text{Ge}^{(7)}, \text{Fe}^{(13)}$

方法 2.

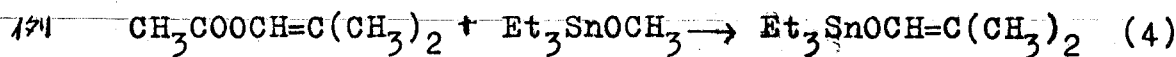
ケテンに対する金属水素化物の付加反応。



合成されるビニロキシ金属化合物 $\text{Si}^{(6)}, \text{Sn}^{(6)}, \text{Zn}^{(6)}$

方法 3.

脂族酸の不飽和エステルと金属アルコラートとのエステル交換反応。



合成されるビニロキシ金属化合物 $\text{Sn}^{(11)}$ $+ \text{CH}_3\text{COOCH}_3$

方法 4.

アルデヒド, ケテンのエノールと金属アルコラートとのアルコール交換反応, または金属ハライドとの脱ハロゲニル化水素反応。

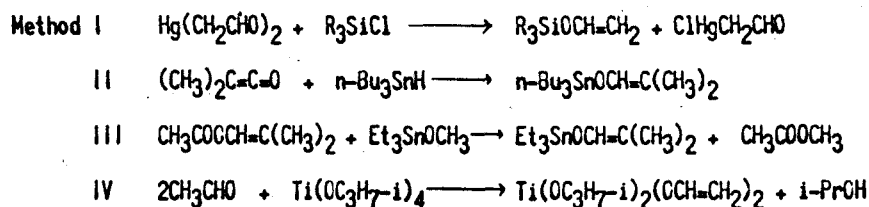


合成されるビニロキシ金属化合物 $\text{Zn}^{(12)}, \text{Ti}^{(13)}, \text{Zr}^{(14)}$ $+ 2\text{i-PrOH}$

合成されるビニロキシ金属化合物を周期律の順序に示すと Table 1 とおり, その合成法は上記の分類の方法によって示れる。表中 ? で示れる

元素はその報告の内容を検討すると、生成物の確認の方法について疑問の多いと思われるものである。例えば Li, Na, K, Mg, Fe のように分析値のみから推定されたもの, Mg, Zn, Zr にはそれを反応中間体として存在するとしただけのもの, Ti のように反応副生成物から化学量論的にその生成を考えたものなどがある。

Table 1 Synthetic Methods of Vinyloxy Metals



Ia	Method	IIa	Method	IIIa	Method	IVa	Method	VIIIb	Method
Li?	I	Mg?	I	B	I	C	etc.	Fe?	I
Na?	I			Al	I	Si	I & II		
K?	I					Ge	I		
						Sn	II & III		
		IIb				IVb			
		Zn?				Ti?			
		II & IV				IV			
		Hg				Zr?			
						IV			

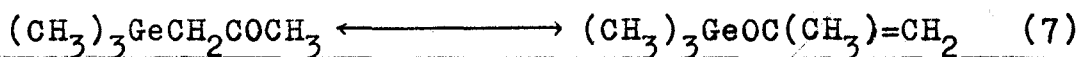
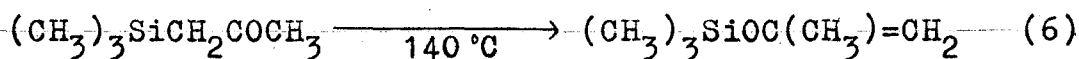
ビニロキシ金属化合物の安定性

ビニロキシ金属化合物には (1) 式に示したようなケト型の構造異性体がある。ビニロキシ金属化合物合成の場合、実際には合成方法によりいろいろな化合物が得られることが多い。このケト、エニールの平衡関係の有無と生成物としての両者の安定性を考える事が重要である。本来ケト、エニールのどちらが安定型なのであろうか。あるいは金属により異なるのであろうか。安定性を考える方法としてはケト型、エニール型化合物の生成熱で比較することが最も適切である。しかし現在実際の生成熱の測定はもろろのど、個々の結合についての熱化学的データが全く周期律表の同一族を通じて比較することができない。そこで次のような方法で安定性の考察を試みる。とりわけ IVa 族元素 (C, Si, Ge, Sn) のビニロキシ金属化合物について IVa 族元素のイオン化ポテンシャルと

金属より電子が引きとられ、ビニロキシアニオンのπ電子状態からビニロキシ金属化合物の安定性を考察した。

ビニロキシアニオンのπ電子状態は Streitwieser⁽¹⁵⁾の提出したパラメータを用いて HMO法で計算すると、そのπ電子密度は次のようになり

π電子密度 $\begin{bmatrix} C & \cdots & C & \cdots & O \end{bmatrix}^{\ominus}$
 $\begin{matrix} 1.04 & 1.03 & 1.93 \end{matrix}$
 酸素が最も大きく、次いで C 炭素の順序となる。一方 IVA 族元素のイオン化ポテンシャルは炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズの順に 11.3, 8.7, 7.9, 7.3 eV と減少する。すなわちイオン化能が大きい時の電子親和力は炭素が最も大きく、次いでケイ素、ゲルマニウム、スズの順序となる。これと HMO法による計算結果とを関連させると、電子親和力の最も大きい炭素とビニロキシアニオンの電子密度の最も高い酸素との結合が最も安定となる。したがってビニロキシ金属としての安定性は $C > Si > Ge > Sn$ の順序になるであろう。実際、ケイ素の場合⁽¹⁶⁾ (b) 式に示す熱的安定性化によりエーテルの方が安定である。ゲルマニウムに⁽¹⁸⁾なると (7) 式の平衡が存在し、スズではエーテル型ではなく (8) 式のケト型とエーテル型の間接的結合状態をとることが知られている。すなわちπ共役構造といわれるものでスズは炭素とは別の結合で結合し、酸素の非共有電子対とは軌道とでπ結合していることがスペクトルで示されており、エーテルとしての安定性は減少している。



ビニロキシ金属化合物の重合

ビニロキシ金属化合物の重合については炭素同族体について多くの研究が行われてきた。特にビニロキシ基が1個のビニルエーテルのカチオン重合⁽¹⁹⁾について立体規則性重合触媒の探求、ポリマーの結晶構造、物性の研究が行な

り行われている。このモノマーはラジカル単独重合性をほとんど示さないで、ラジカル共重合に於ける反応性が検討されている。(20) 例えは共重合反応性比から得られたビニルイソブチルエーテルの Q 値は 0.018 で酸素と二重結合との共役はそれほど大きくない、そして e 値は -2.39 で置換基が電子供与性であること示している。一方、 $RCH(OCH=CH_2)_2$ (21) で示されるビニロキシ炭素化合物はラジカル単独重合が可能で、分子内分子間重合により環化重合体を与えることが知られている。

ビニロキシ金属の重合についてはケイ素の4が研究され、炭素同族体との比較から興味ある結果が得られている。モノビニロキシケイ素は容易にカチオン重合を行い、触媒の種類および溶媒の誘電率を變化せしめることにより立体規則性の異なるポリマーを生成する。(22) $SnCl_4$ を触媒として用い、添媒としてニトロエタンのように誘電率の大きなものを用いるとシンジオタクチックポリマーが生成する。これに対して Et_4AlCl_2 を触媒として用い、添媒としてトルエンのように誘電率の小さなものを用いるとイソタクチックポリマーが得られる。そしてこのポリマーを加熱溶媒分解することによりポリビニルアルコールを合成することができるとする。モノビニロキシケイ素は炭素同族体と同じように単独重合性をほとんど示さない。共重合により求められた Q 値は 0.019、 e 値は -2.11 で、その結果ビニロキシケイ素化合物のラジカル反応性はビニロキシ炭素化合物とほとんど変わらないことが見出されている。一方ジビニロキシケイ素の場合はラジカル重合についてはこれまで報告はない。カチオン重合ではジビニロキシケイ素(23) はモノビニロキシケイ素と同様に重合性は高い。しかしポリマーの立体規則性はあまりなく、一部分子内分子間重合することが知られている。

このように現在までビニロキシ金属化合物の重合は炭素、ケイ素の一部に限られ、ビニロキシ基を2個以上分子内に持つ化合物および他の金属の重合性についてほとんど知られていないのが現状である。

LITERATURE

- 1) C.E. Schildknecht, A.O. Zoss, and C. McKinley, I & EN 39, 182 (1947).
- 2) A.N. Nesmeyanov, I.F. Lutsenko and M. Khomutov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 102, 97 (1955)

- 3) A.N. Nesmeyanov and I.F. Lutsenko, Dokl. Akad. Nauk SSSR., 120, 1049 (1958).
- 4) K. Kikukawa, S. Nozakura and S. Murahashi, unpublished data.
- 5) L.I. Zakharkin, Izv. Akad. Nauk SSSR. Otdel. Khim. Nauk 1961, 378.
- 6) A.N. Nesmeyanov and I.F. Lutsenko, Dokl. Akad. Nauk SSSR., 128, 551 (1959).
- 7) J.I. Baukov and I.F. Lutsenko, Zhur. Obshch. Khim., 32, 3838 (1962); S. Kida, S. Nozakura and S. Murahashi, to be published.
- 8) A.D. Petrov, USSR., 119, 186; CA. 54, 2148.
- 9) M. Pereyre and J. Valade, Compt. rend., 260, 581 (1965).
- 10) C.D. Hurd and J.W. Williams, J. Am. Chem. Soc., 58, 962 (1936)
- 11) S.V. Ponomarev, B.G. Rogachev and I.F. Lutsenko, Zhur. Obshch. Khim. 36, 1348 (1966); M. Pereyre and J. Valade, J. Organometal. Chem., 11, 97 (1968).
- 12) M. Ishimori and T. Tsuruta, Symposium of Organometallic Compounds, Tokyo (1968)
- 13) J.H. Haslam, U.S. Patent, 2,708,205 (1955).
- 14) P.T. Joseph and W.B. Blumenthal, J. Org. Chem., 24, 137 (1959).
- 15) A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory", John Wiley & Sons, New York, p.117 (1961), $h\sigma = 2$, $k\sigma - o = 0.8$
- 16) A.G. Brook, D.M. MacRae and W.W. Limburg, J. Am. Chem. Soc., 89, 5493 (1967).
- 17) A.N. Nesmeyanov, I.F. Lutsenko and S.V. Pomarev, Dokl. Akad. Nauk SSSR., 124, 1073 (1959).

- 18) I.F. Lutsenko, Yu.I. Baukov, I.Yu. Belavin and A.N. Tvorogov,
J. Organometal. Chem., 14, 229 (1968).
- 19) A.D. Ketley, "The Stereochemistry of Macromolecules", Dekker
Inc., New York (1967) p.37.
- 20) R. Ohno, S. Nozakura and S. Murahashi, Chemistry of High
Polymers Japan (Kobunshikagaku), 25, 188 (1968)
- 21) S.G. Matsuyan, J. Polymer Sci., 52, 189 (1961).
- 22) S. Murahashi, S. Nozakura and M. Sumi, J. Polymer Sci.,
B3, 245 (1965); *ibid.*, B4, 65 (1966); *ibid.*, B4, 59 (1966).
- 23) M. Sumi, S. Nozakura and S. Murahashi, Chemistry of High
Polymers Japan (Kobunshikagaku), 24, 512 (1967).
- 24) S. Murahashi, S. Nozakura, M. Sumi and R. Ohno, J. Polymer
Sci., B4, 187 (1966).

Studies on Vinyloxymetal Compounds

Masaaki Furue

Department of Polymer Science, Faculty of Science, Osaka University

Synopsis

The purpose of this thesis is to synthesize various vinyloxymetal compounds of a general formula, $(\text{CH}_2=\text{CHO})_n\text{-Metal}$, and to evaluate their reactivity in radical polymerization. In addition, it is intended to elucidate spectroscopically how the kind of metal and the number of the vinyloxy group influence on the reactivity.

A synthesis of poly(vinyl alcohol) from acetaldehyde via vinyloxymetal compounds is the starting point of view of this research. In the first paper, the author studied thermochemically the possibility of the formation of poly(vinyl alcohol) from acetaldehyde. The heat of the (hypothetical) polymerization of acetaldehyde into poly(vinyl alcohol) was determined by measuring the heat of combustion of poly(vinyl alcohol) to be $-\Delta H = 14.9 \text{ Kcal./monomer unit}$.

Preparation of new vinyloxymetal compounds was attempted. Haslam has claimed in a patent literature the formation of vinyloxytitanium by treating the titanium alkoxide with acetaldehyde. In the second paper, this procedure was reinvestigated and the existence of the vinyloxy group in the reaction products was excluded spectroscopically. Synthesis of a vinyloxytin compound by treating a tin alkoxide with vinyl acetate was attempted. But the expected vinyloxytin compound was found to be a transient intermediate and to convert immediately into a tin acetate.

Compounds, $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{M}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_n$ ($\text{M}=\text{C}, \text{Si}$; $n=1-4$), showed increasing reactivity with increasing number of the vinyloxy groups. The change of electronic effect might contribute to reactivity of the vinyl group. In order to make it clear, bonding properties between the vinyloxy group and carbon, silicon or german were investigated by IR and NMR spectroscopy in the third paper. Results were summarized as follows.

1. As a result of increasing the number of the vinyloxy group, the electron density of double bond decreased.

2. On the basis of comparison of vinyloxysilanes with carbon analogs, it was proved that the contribution of $(\text{d}\pi-\text{p}\pi)$ character to Si-O bonding decreased with increasing number of vinyloxy groups.

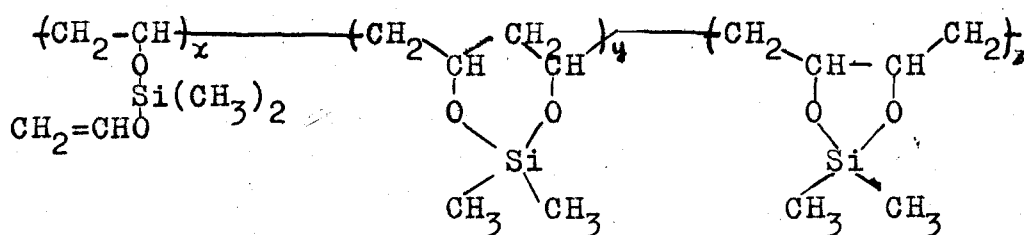
3. Spectral evidence indicated that $(\text{d}\pi-\text{p}\pi)$ bonding took place in silicon-oxygen bond but did not in german-oxygen bond in this series of compounds.

These electronic effects, however, were found not to contribute much to the radical reactivity of the vinyloxy compounds, as shown in the following paper.

In the forth paper, initial rates of the radical polymerization of $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{M}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_n$ ($\text{M}=\text{C}, \text{Si}$; $n=1-4$) were measured dilatometrically. It was found that the initial rate of polymerization increased markedly with increasing number of the vinyloxy groups. For the purpose of elucidating this phenomena, the contribution of polarity and reactivity of these compounds toward methyl radical (methyl affinity) were studied. The change of polarity did not exert so much in reactivity as expected. And values of methyl affinity were found to be nearly equal for all the vinyloxy groups

examined. Consequently, as the intramolecular cyclization reaction became easier with increasing number of the vinyloxy groups and the reactivity of the formed cyclic radical was very high, rate of polymerization increased.

In the fifth and sixth papers, the radical polymerization of $(\text{CH}_3)_2\text{M}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$ ($\text{M}=\text{C}, \text{Si}$) was investigated. These divinylloxy-dimethyl compounds underwent the intramolecular cyclization polymerization by a radical initiator according to the following equation.



The structure of these polymer mainly consisted of 5- and 6-membered ring. Divinyloxydimethylmethane gave completely cyclized and soluble polymers but divinyloxydimethylsilane gave insoluble polymers having small amounts of the pendant vinyloxy groups. These polymers were converted into poly(vinyl alcohol) by solvolysis. 5-Membered ring resulted in the formation of the head-to-head (1,2-glycol) structure in poly(vinyl alcohol). Poly(vinyl alcohol) containing 60 mole% head-to-head units was obtained from poly(divinyloxydimethylmethane). It was concluded that the difference of polymer structure (the extents of cyclization) between the C-monomer and the Si-monomer depended on their monomer conformation.

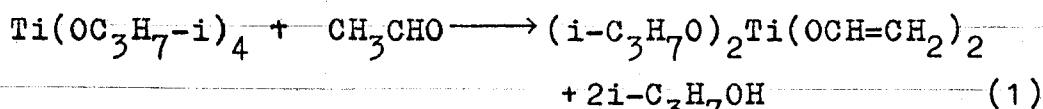
第II報 ビニロキシチタンおよびビニロキスズ化合物について

I ビニロキシチタン化合物

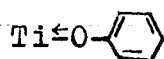
1. 緒言

" $\text{CH}_2=\text{CHO}-\text{Metal}$ " で示される ビニロキシ金属化合物の合成とその化学的性質と共にビニル単量体としての可能性を我々は検討している。

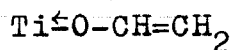
1955年 Haslam⁽¹⁾ は特許でチタンテトライソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) とアセトアルデヒドからビニロキシチタンの合成できることを報告した。(1)式



このビニロキシチタン生成の反応は $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ とアセトアルデヒドとの反応で、イソプロピルアルコールがチタン化合物に対して2倍モル生成したと生成物の色がオレンジ又は赤色を呈したことである。イソプロパノールは $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ とアセトアルデヒドのエステル化によって生じ、ビニルアルコールとのアルコール交換反応で生成したと考えた。芳香族のチタンアルコキシドはオレンジ色である。この色の原因を Haslam は (2)式に示すような酸素の非共有電子対からチタンのd軌道へのバックドネーションによると考えた。そして $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ とアセトアルデヒドの反応物もオレンジまたは赤色を呈するところから (3)式のバックドネーションの寄与のある構造をとり、ビニロキシチタン化合物と結論した。



(2)



(3)

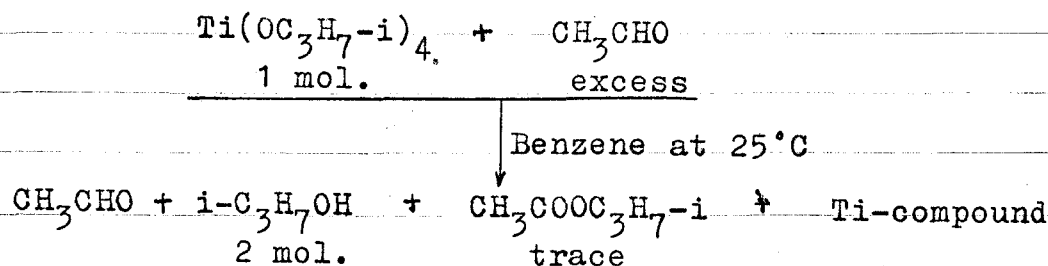
このようなアセトアルデヒドのエステルからの合成はビニロキシ金属化合物の合成法としては最も興味ある方法である。他の金属についてもいくつかの例が特許文献に記載されているが、確認していない状況である。⁽²⁾ われわれの追試によれば実際にビニロキシチタンは合成でき、Haslamの結論は誤りであることが判明した。そこで生成物の構造を明らかにするために遊離の反応として $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ と酢酸ビニルの反応⁽³⁾を行い、生成したポリビニルチタネートの構造と比較検討した。

2. 実験と結果

2.1. チタンテトライソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) とアセトアルデヒドの反応

$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, 2g, 大過剰のアセトアルデヒドと溶媒としてベンゼンを用い、反応温度 25°C で1底底封管中で反応させた。反応系から真空蒸留でベンゼン、

未反応のアセトアルデヒド、蒸留可能な生成物を留去した。蒸留部分をガスクロマトグラフ (DLP 2.25 m, カラム温度 65°C) で分析し、イソプロパノールに対して約 2 倍モル生成しており、少量の酢酸イソプロピルエステルの存在を認められた。酢酸イソプロピルエステルは Tishchenko 反応で生成したと考えられる。



蒸留残分の収量 (3.1 g) は用いた $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_4$ が (1) 式に従って $(\text{CH}_3\text{CHO})_2\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_2$ を形成したときの収量 (1.8 g) よりも多く、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_4$ 1 モルに対して アセトアルデヒド 6 モルが反応していると考えられる。

蒸留残分のスペクトルを検討した。IR スペクトル (Fig. 1) で $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ の吸収は 1500~1800 cm^{-1} に吸収がほとんど認められず、NMR スペクトル (Fig. 2) でもオレフィンプロトンが存在を示す 5~7 ppm に吸収はみられず、イソプロポキシ "-OCH(CH₃)₂" のメチンの吸収が存在する 4.7 ppm の吸収とアルキルのメチル、メチンの 1 ppm 付近の吸収の面積比は約 26 倍で、メチル、メチン 非常に多いことがわかる。

UV スペクトルの吸収は生成物の色がオレンジで 400 mμ 付近は吸光度 $\log \epsilon = 2.7$ を示すが、全波長として 230 mμ から 500 mμ まで極大を示すような吸収は存在しない (Fig. 3)。

2.2. ジエチルジイソプロポキシチタン $(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ の合成

$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_4$ に 2 倍モルのフェノールをヘプタンを溶媒として約 90°C で 6 時間反応させた。反応するフェノールを加えると徐々にオレンジ色に着色した。反応後から真空で蒸留して溶媒ヘプタンと蒸留可能な生成物を留去した。蒸留部分はガスクロマトグラフ (DLP 2.25 m, 65°C) でヘプタン、イソプロパノールを同定法により確認した。蒸留残分の IR スペクトル (Fig. 4) でフェノールの ν_{OH} を示す 3280 cm^{-1} の吸収は存在せず、フェノールはすべて反応し $(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ が生成したと考えられる。生成物の色はオレンジで、この UV スペクトル (Fig. 3) はシクロヘキサン溶液で 265, 271, 278 mμ に極大 (吸光度

$\log \epsilon = 4.0$ を有し、 $\sim 365 \text{ m}\mu$ には $(\log \epsilon = 3.4)$ の肩が認められる。

2.3 チタンテトライソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) と酢酸ビニルとの反応

$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ とアセトアルデヒドとの反応で $\text{C}=\text{O}$ キレチンが生成しそれから $\text{C}=\text{C}$ 重合することから 1 つの可能性として考えられる。この点を確かめるためにポリビニルエーテルと合成した構造と比較した。

$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (2.0 g) に大過剰の酢酸ビニルを溶媒としてベンゼンを用い、反応温度 0°C 、窒素気流中で約 2 時間反応させた。反応後は酢酸ビニルを加えてさらに発熱し、約 20 分後ゲル化した。反応後から真空蒸留でベンゼン、未反応の酢酸ビニル、蒸留可能な生成物を留めた。ガスクロマトグラフ (DLP-25 m, カラム温度 65°C) による分析からエステル交換反応で生じた酢酸イソプロピルエステルが用いた $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ に対して約 3 倍モル生成しており、さらにベンゼン、酢酸ビニルの存在が認められる。



↓
Benzene at 0°C



蒸留残分の収量はエステル交換反応が起る場合の計算値と一致する。蒸留残分はベンゼン、ヘプタン、四塩化炭素に不溶でアセチルアセトンにはイソプロピールと生成して溶解する。この蒸留残分の IR スペクトル (Fig 5) は $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ を示さない。 $900 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ の $\text{Ti}-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ 結合とも一致し吸収はアセトアルデヒドと $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ の反応物の IR スペクトルと類似している。

3 考察

2.1 の結果から $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ とアセトアルデヒドとの反応で Haslam の指摘するように化学量論的キチンに対して 2 倍モルのイソプロピールが生成した。

$\text{CH}_2=\text{CHO}-\text{Ti}$ の生成した場合に考えられる π -配結合の特徴を示す NMR, IR スペクトルのデータは得られなかった。 $\text{C}=\text{O}$ キレチンがアセチルアセトネートのようキレートα形で存在する π -型配位構造で配位している場合には IR スペクトルで 1500 cm^{-1} 付近でシフトする吸収は推定されるが、この付近にも吸収は認められ

分る。UV スペクトルでも $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_7\text{N})_2$ は $375\text{ m}\mu$ 付近に肩の吸収を示しこれが赤色の原因と考えられる。これに相当する吸収は $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_7\text{N})_4$ とアセチルアセチル酸の反応物から認められる。従って、色の原因はバックドナーによるのではなく別の理由があると考えられる。

Haslam の指摘するように、確かに赤色の 4 ケー化合物をうかがい、その色の原因は $\text{C}=\text{C}$ キー 4 ケー基によるものと考えられる。またこの反応系中には $\text{C}=\text{C}$ キー 4 ケー化合物の存在を示す特徴は認められる。この事は必ずしも一時的な $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{Ti}$ の生成を否定するものでなく、一旦生成した $\text{C}=\text{C}$ キー 4 ケーが重合反応によりポリビニル 4 ケーネットワーク構造となっているのかもしれない。

ここで注意すべき事は、この反応で脱離したイソプロパノールに対して約 3 モルのアセチルアセチル酸が Ti 化合物に捕獲されていることである。この事は 1212 はアルドキサンのようなアセチルアセチル酸の 3 量体が先に生成し、 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_7\text{N})_4$ と交換反応を起したとすれば、この解釈は成り立つと思われる。

以上のように $\text{C}=\text{C}$ キー 4 ケーの生成は否定されるが、中間的生成物として存在し、最終的にポリビニル 4 ケーネットワーク型化合物の可能性は残る。したがって今一つの可能性はアルドキサンのようなアセチルアセチル酸の生成物が 4 ケーネットワークと反応した場合である。

$\text{C}=\text{C}$ キー 4 ケー化合物は $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_7\text{N})_4$ と脂肪酸ビニルの交換反応によっても生成する可能性がある。事実反応は飛熱下で進行し、3 モルの脂肪酸イソプロパノールエステルを生成する。それにもかかわらず生成物中には $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{Ti}$ 結合の存在は認められる。反応物の溶解性、反応に用いられたイソプロポキシ基の数はアセチルアセチル酸と 4 ケーとの反応物と比較すると一致している。もし IR スペクトルの 4 ケー-酯基結合、酯基-酯基結合の伸縮振動、吸収は数 μm 以内のものが判明した。

II ビ=ロキシスズ化合物

1. 緒言

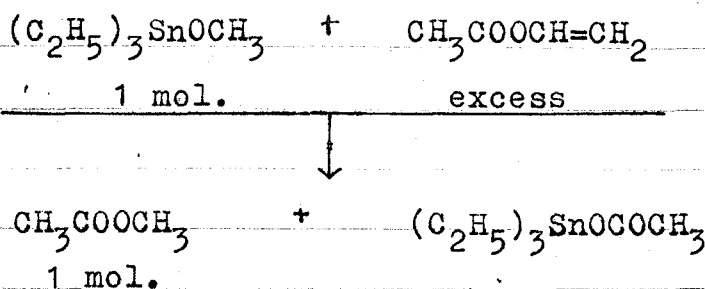
ビ=ロキシ金属化合物のうち IVa 族元素では ケイ素⁽⁶⁾, ゲルマニウム⁽⁷⁾が合成されているが ビ=ロキシスズ⁽⁴⁾については報告がない。Lutsenko⁽⁴⁾ はスズアルコキシドとイソプロパールアセテートから $\text{Sn} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ なるケト型に近しい化合物を合成している。我々は同じ方法を用いて ビ=ロキシスズの合成を試みる。

2. 実験と結果

トリエチルスズメトキシド⁽⁴⁾ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOCH}_3$ と酢酸ビールの反応
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOCH}_3$ は Lutsenko の方法⁽⁴⁾より Et_3SnBr とナトリウムメトキシドから合成した。

トリエチルスズメトキシドと酢酸ビールをシクロヘキサン-トリエチルアミン (1:1) を溶媒として 0°C で 10 時間反応させた。開始後 1 時間で反応液は赤色になり、結晶が析出した。反応液をガスクロマトグラフ (DLP 2.25m, カラム温度 65°C) で追跡した。(Fig. 6) エステル交換反応によって酢酸メチルが少しずつ増加し、約 3 時間で $\text{Et}_3\text{SnOCH}_3$ に対して等モル生成し、もはや増加しなくなった。それに対して酢酸ビールは反応開始から約 6 時間でスズ化合物に対して約 2 倍モル消費された。

反応終了後、結晶の生成を認めながら反応系を冷却し、クロホルムで再結晶で精製した。(融点⁽⁵⁾ 134.5°C, 収率 80% ($\text{Et}_3\text{SnOOCCH}_3$ として))。この結晶は別途に合成したトリエチルスズアセテートの融点⁽⁴⁾, IR スペクトルが同一であることからトリエチルアセテートと結論した。(Lit 融点⁽⁴⁾ 131~135°C)



3 考察

$\text{Et}_3\text{SnOCH}_3$ と酢酸ビニルとの反応で酢酸メチルが生成する。この事は第1段階が目的エステル交換であるとは明らかである。しかし生成したスズ化合物は不安定でさらに酢酸ビニルと反応してスズアセトキまで変化すると推定される。しかしこの場合のビニル基の部分がどのように変化しているか現在判っていない。

LITERATURE

- 1) J.H. Haslam, U.S. Patent, 2,708,205 (1955).
- 2) Rhone-Poulenc, France Patent 1,436,568 (1966)
- 3) U.K. Atomic Energy, Brit. Patent, No. 907,775
- 4) A.N. Nesmeyanov, I.F. Lutsenko and S.V. Pomarev, Dokl. Akad. Nauk SSSR., 124, 1073 (1959).
- 5) D. Seyferth, J. Am. Chem. Soc., 79, 2133 (1957).
- 6) A.N. Nesmeyanov and I.F. Lutsenko, Dokl. Akad. Nauk SSSR., 128, 551 (1959).
- 7) J.I. Baukov and I.F. Lutsenko, Zhur. Obshch. Khim., 32, 3838 (1962); S. Kida, S. Nozakura and S. Murahashi, to be published.

第Ⅲ報 ビニロキシ金属化合物のスペクトル的研究

1. 緒言

一般式 $(CH_3)_{4-n}M(OC(=CH_2))_n$ (M は金属原子)で表わされるビニロキシ金属化合物を、それぞれがビニル単量体の 1つとして注目し、その合成および反応性を検討している。 M が炭素およびケイ素の場合分子内のビニロキシ基の数の増加につれてラジカル単独重合性が著しく増大することを見出した⁽⁴⁾。これに対する可能原因の1つとして、ビニロキシ基の増加による電子的な影響がビニル基に及ぼしていることが考えられる。この点を明らかにする目的で本研究では炭素、ケイ素およびゲルマニウムとビニロキシ基との結合を IR および NMR スペクトルにより検討した。この場合二重結合に対する置換基の極性効果および酸素と二重結合の共役の状態が問題となる。

ビニルエーテルで代表される炭素化合物に対して、 d 軌道を持つケイ素、およびゲルマニウムは炭素と比較して大きな電子供与性の効果と d 軌道と酸素の非共有電子対との $(p-d)\pi$ 結合の奇々、すなわち酸素-ケイ素への部分二重結合性が考えられる。

ケイ素と酸素の結合は R_3SiOH の酸性度、 R_3SiOR の酸素の電子供与性 (塩基性度) の炭素同族体との比較から研究されている⁽²⁾。またケイ素に結合する酸素の数を変化させることによる $(p-d)\pi$ 性の变化については双極子能率の変化およびスペクトルの変化から考察され、 $(d-p)\pi$ の飽和現象が認められている⁽³⁾。

ビニルエーテルについては HCN の付加反応により酸素に対して二重結合の β 位置が δ^- 性を持ち、酸素と二重結合の共役が存する⁽⁵⁾。この二重結合と酸素の共役に対してケイ素の影響についてもそれが σ 結合性と π 結合性のうち、いずれが大きな影響を与えているかを考察した。

2 実験

2.1 測定

IR スペクトル

日立 EPI-2 赤外分光光度計により測定した。固体試料は KBr 錠剤および nujol 法により測定した。

NMR スペクトル

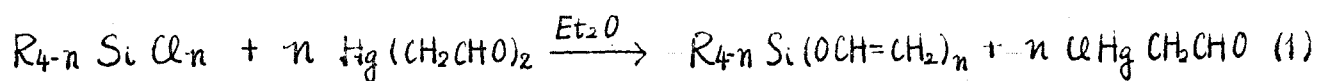
化学シフトおよびプロトン-プロトン結合定数は Varian-A60 スペクトロメーターで室温, テトラメチルシランを内部規準とし, 5% CCl_4 溶液で測定した。

炭素 13 とプロトンの結合定数は 日本電子 (株) 製 JNM-4H-100 NMR 装置で試料 100% のものについて室温で測定した。 CH_3 基は内部規準としてベンゼン- d_6 の化学シフトとして用い, ビニル基は各化合物のメチル基またはテトラメチルシランを規準として測定し, サイトバントと区別する程度のスピン-スピン結合の強度を覚えて数回測定した。(精度 $\pm 1 \text{ cps}$)

2.2 試料

試料の合成法の詳細については第 IV 報で報告する。

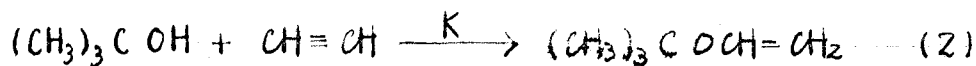
ビニルロキシ炭素化合物は Nesmeyanov の方法により エーテルを溶媒として用いて合成した。式 (1)



化合物, 沸点 (文献値), 収率;

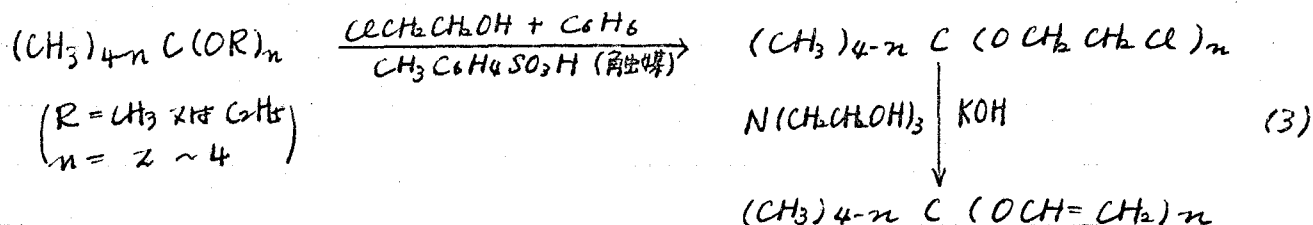
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OCH}=\text{CH}_2)$, $74\sim 5^\circ$ ($74\sim 5^\circ$), 72% ; $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$, $60.0\sim 60.2/138\text{-mm}$ ($108\sim 9^\circ$), 68 ; $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_3$, $50\sim 51/50\text{-mm}$ ($50\sim 1^\circ/30\text{-mm}$), 63 ; $\text{Si}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_4$, $52\sim 3^\circ/13\text{-mm}$ ($52\sim 3^\circ/13\text{-mm}$), 64 :

ビニルロキシ炭素化合物のうち α -ブチルビニルエーテルは α -ブチルアルコールのビニル化によって合成した。式 (2) 精製は KOH と生成物を浸漬して一昼夜放置, テカンレーンで KOH と分けて蒸留し 70~78°C の留分を取り, LiAlH_4 を加えて還元した。真空蒸留で LiAlH_4 と分離した留分を蒸留 (bp 76°C) で α -ブチルビニルエーテルを得た。



$(\text{CH}_3)_3\text{COCH}=\text{CH}_2$, 76° (75°), 60 :

他のビニロキシ炭素は式(3)で示される方法により合成⁽¹⁷⁾した。この方法のうち脱塩化水素反応で溶媒としてトリエタールアミンを用いて改良した方法を用いた。⁽⁴⁾



化合物, 融点又は融点, 収率; (*: 新物質)

$(\text{CH}_3)_2 \text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$, bp $75^\circ\text{C}/2\text{mm}$ ($75^\circ/2\text{mm}$)⁽¹⁸⁾, 40%;

$(\text{CH}_3)_2 \text{C}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$, bp $57\sim 8^\circ\text{C}/82\text{mm}$ ($101\sim 4^\circ/680\text{mm}$), 13%;

$\text{CH}_3 \text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3^*$, bp $111^\circ\text{C}/2\text{mm}$, 79.7%;

$\text{CH}_3 \text{C}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_3^*$, bp $57.5\sim 60.5^\circ\text{C}/35\text{mm}$, 22.9%;

$\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_4^*$, mp $56\sim 7^\circ\text{C}$, 56%.

$\text{C}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_4^*$, mp 39.5°C , bp $50\sim 4^\circ\text{C}/15\text{mm}$, 5.5%.

3 結果

3.1 IR スペクトル

Table 1 にビニロキシケイ素および炭素の代表的な吸収の位置を示した。ビニロキシ炭素の炭素-酸素の伸縮振動はビニロキシ基の数が増加すると酸素同志の相互作用⁽¹⁰⁾で数本の吸収として $1000\sim 1200\text{cm}^{-1}$ に存在した。それに対してビニロキシ炭素はケイ素-酸素の結合距離が $1.63\text{\AA}$ ⁽¹¹⁾ と炭素-酸素間の $1.42\text{\AA}$ より長く、酸素同志の相互作用が小さいためケイ素-酸素の伸縮振動および炭素-酸素の伸縮振動が観測された。この場合ビニロキシ基の数が増えると酸素-ケイ素伸縮振動は 1018cm^{-1} より 1045cm^{-1} まで増加し、酸素-炭素伸縮振動は 1180cm^{-1} より 1160cm^{-1} に減少した。二重結合の伸縮振動はビニロキシケイ素の場合ビニロキシ基の増加に対してトリビニロキシケイ素のみ 1640cm^{-1} の波数側に存在するが、他は 1635cm^{-1} と若干ずれた。ビニロキシ炭素の二重結合の伸縮振動はビニロキシ基が増えると

1631 cm⁻¹ から段階的に 1651 cm⁻¹ まで波数を傾けて測定する。

Table 1

IR Spectra of $(\text{CH}_3)_4-n\text{Si}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_n$ and $(\text{CH}_3)_4-n\text{C}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_n$

$(\text{CH}_3)_4-n\text{Si}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_n$				
n	1	2	3	4
$\delta\text{Si}-\text{CH}_3$	1253	1263	1269	
$\nu\text{C}=\text{C}$	1635	1635	1640	1635
$\nu\text{C}-\text{O}$	1180	1170	1160	1160
$\nu\text{Si}-\text{O}$	1018	1023	1030	1045

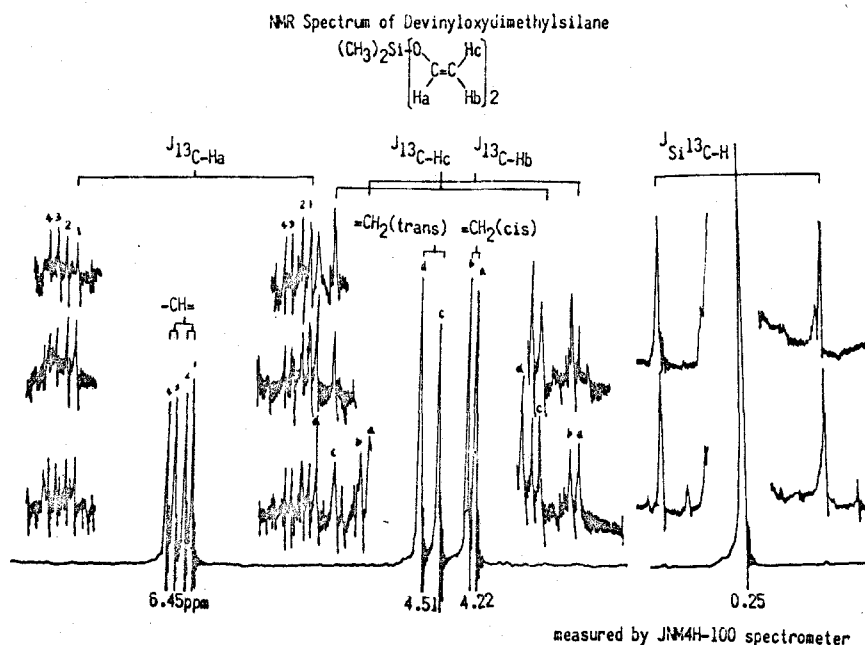
$(\text{CH}_3)_4-n\text{C}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_n$				
n	1	2	3	4
$\nu\text{C}=\text{C}$	1631	1639	1643	1651

cm⁻¹

3.2 NMR スペクトル

Fig. 1 クシチルジビニロキシ素 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$ のスペクトルの例を示す。図で $J_{13\text{C}-\text{H}}$ について試料管の回転数を変えて測定したスペクトルを 2~3 種示す。

Fig. 1



3.2.1 化学シフト, プロトン-プロトン 結合定数

Table 2 に示すように化学シフトは β -ロキニケイ素の場合, ケイ素に対して β 位の炭素に結合したプロトン (H_A) 以外, ケイ素に結合した β -ロキシ基の数が増すと低磁場へシフトする。たとえば酸素に結合した β -ロキシ基の増加により H_b は β -ロキシ数の増加に対して 4.05 から 4.32 ppm へ移動する。

H_A の値は β -ロキシ数の増加が 2 の場合 6.45 ppm で最も低磁場へあり, β -ロキシ数が 3 になると 6.41 ppm と高磁場側へシフトしている。これは酸素に最も近い α 位置の炭素に結合しているため, 酸素の非共有電子対により立体的な効果により α 位置の炭素の磁気的異方性効果のため, β -ロキシ数の増加と比例関係が成り立ちながらも、詳細は不明である。

β -ロキシ炭素の化学シフトは β -ロキシ数の増加ですべて低磁場へ移動する。たとえば酸素に対してトランス位置の H_b の値は 3.89 より 4.34 ppm へ移動する。

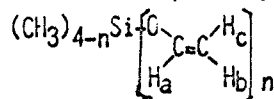
プロトン-プロトンの結合定数は β -ロキシ数の増加により、炭素およびケイ素の β -ロキシ化合物とせず、トランスの J_{AC} 、シスの J_{AB} の値はあまり変わらない。しかしシスの J_{BC} については β -ロキシ数の増加により、炭素の場合 0.2 から 1.6 cps, ケイ素の場合 0.75 から 1.7 cps へ大きく変化する。

炭素とケイ素について、 β -ロキシ数の等しい場合のプロトン-プロトンの結合定数および化学シフトと比較すると、 β -ロキシ数が 1 と 2 のとき、プロトン-プロトンの結合定数 J_{BC} はケイ素の方が大きく、また化学シフトもオレフィンプロトンすべてが低磁場側へ位置している。ところが β -ロキシ数が 3, 4 になるとこの傾向が逆転する。 J_{BC} は β -ロキシ数 4 の時炭素の方が大きくまた化学シフトはオレフィンプロトンについてすべて β -ロキシ数が 3, 4 で炭素の方が低磁場へ移動する。すなわち β -ロキシ数が 2 から 3 へ変ると炭素、ケイ素 β -ロキシ化合物の結合定数と化学シフトの大小関係が逆転する。

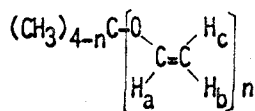
Table 2

NMR Spectra of $(\text{CH}_3)_4-n\text{Si}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_n$ and $(\text{CH}_3)_4-n\text{C}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_n$

1. Proton chemical shifts and proton-proton spin coupling constants



n	1	2	3	4
Jbc	0.75	1.0	1.5	1.7
Jab	5.8	6.0	5.8	5.8
Jac	13.5	13.5	13.3	13.5cps
δ_a	6.28	6.45	6.41	6.41
δ_b	4.05	4.22	4.25	4.32
δ_c	4.32	4.51	4.55	4.64
δ_{CH_3}	0.19	0.25	0.31ppm.	



n	1	2	3	4
Jbc	0.2	0.6	1.1	1.6
Jab	6.4	6.5	6.4	6.4
Jac	13.5	14.3	14.0	14.1cps
δ_a	6.33	6.41	6.43	6.48
δ_b	3.89	4.11	4.23	4.34
δ_c	4.26	4.43	4.57	4.67
δ_{CH_3}	1.25	1.43	1.57ppm	

Data were determined from spectra obtained on a Varian Model A-60 spectrometer. δ -Values were obtained from carbon tetrachloride solutions (5%) using $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ as an internal standard.

3.2.2 炭素-13-プロトンの結合定数

天然に 1.1% 存在する炭素-13 と水素 との 結合定数を測定することにより、その結合の S 性を知ることが可能である。また、 $X-C-H$ 結合において J_{HC-H} と X の電気陰性度との間にも上記の関係の存在することが知られている。⁽¹²⁾ Table 3 K ケイ素, ゲルマニウム,⁽¹³⁾ 炭素 の $M-CH_3$ および CH プロトンと炭素-13 との 結合定数を示した。C=ロキ数⁽¹⁴⁾ の増加に対して J_{BC-Hb} , J_{BC-Hc} は C=ロキケイ素 および 炭素 共にほとんど変化しない。またその値も ケイ素の J_{C-Hb} が 161 cps に対して 炭素 は 161±1 cps で、ケイ素の J_{C-Hc} が 156~157 cps に対して 炭素 は 154~155 cps で C=ロキ数が同じ場合 炭素とケイ素でそれほど差は認められず、 $M-CH_3$ の J_{BC-H} および 炭素 に対して α 位の炭素とそれと結合した水素との 結合定数 J_{BC-Ha} は C=ロキ数の増加と共に 炭素, ケイ素 C=ロキ化合物をとわす 大きくなる。K と之は 炭素 では $M-CH_3$ の J_{CH} は 27 から 29 cps, J_{C-Ha} は 172 から 188 cps, それに対して ケイ素 では $M-CH_3$ の J_{CH} は 20 から 22.5 cps, J_{C-Ha} は 176 から 186 cps と変化する。

C=ロキ基数が同一の場合 K に対して 炭素, ケイ素, ゲルマニウム を比較すると $M-CH_3$ の J_{BC-H} は $Si < C \approx Ge$ となり, J_{BC-Ha} は $C \approx Ge < Si$ と ケイ素と炭素, ゲルマニウム との 順序は逆転する。

C=ロキ炭素, ケイ素 で C=ロキ数が 1 から 4 まで変化する J_{BC-Ha} は C=ロキ数が 2 まででは ケイ素 が大きい, 3, 4 では 逆転して 炭素 の方が大きくなる。

K と之は C=ロキでは 炭素 が 172 cps に対して ケイ素 は 176 cps, C=ロキが テトラ C=ロキでは 炭素 は 188 cps まで変化する K ケイ素 は 186 cps と小さい。

Table 3 2. Spin-spin coupling constants of proton with carbon-13

$$(CH_3)_{4-n}M-O \left[\begin{array}{c} Hc \\ | \\ C=C \\ | \quad | \\ Ha \quad Hb \end{array} \right]_n$$

<u>M = C</u>				
n	1	2	3	4
J_{C-Ha}	172	179	183.5	188
J_{C-Hb}	161	160	160	162
J_{C-Hc}	153.5	154	155	155
J_{CH_3}	127	128	129	
<u>M = Si</u>				
J_{C-Ha}	176(171)	180(176)	182	186
J_{C-Hb}	160(157.5)	161(159)	161	161
J_{C-Hc}	156(154)	157(155)	156	157
J_{CH_3}	120(127)	122(131)	122.5cps	

() = Ge

4 考察

4.1 ケイ素-酸素の (p-d) π 結合

一般に $X-L-H$ 結合において J_{BLH} の値は X の電気陰性度の大きさに比例する。たとえば CH_3X において J_{BLH} と $C-X$ の結合距離 $r(C-X)$ および電気陰性度 (Huggins scale) E_X との間には次の関係が成立する。⁽⁴⁾ 式 (4)

$$J_{BLH} = 22.6 E_X + 40.1 r(C-X) + 5.5 \quad (4)$$

炭素, ケイ素, テルマウム の Huggins scale での電気陰性度⁽¹⁵⁾ 2.60, 1.90, 1.90 で, 炭素-炭素, 炭素-ケイ素, 炭素-テルマウム の結合距離を共有二重結合半径⁽¹⁶⁾ から求めると 1.54, 1.94, 1.99 Å とする。これらの値を (4) 式に代入すると J_{BLH} の値は 炭素, 炭素, テルマウム の順に 126, 126, 128 cps と算出される。実際にテトラメチル誘導体の測定値は⁽¹⁷⁾ 炭素, テルマウム, ケイ素の順に 124 ± 1 , 124 ± 1 , 119 ± 1 cps と変化する。 $(CH_3)_4-nM(OCH=CH)_n$ ($n=1, 2$, $M=C, Si, Ge$) においても $M-CH_3$ の J_{BLH} はテトラメチル誘導体の傾向と一致し 炭素 127, テルマウム 127, ケイ素 120 cps とする。

このように π -ドナル金属化合物の $M-CH_3$ における J_{BLH} の値はテトラメチル誘導体の値とありふれていふことは π -ドナル基が中心原子の炭素, テルマウム, ケイ素の sp^3 混成軌道に大きな影響を与えていないことを示している。しかし炭素, テルマウム, ケイ素それぞれが π -ドナル基の酸素との結合を形成する軌道は sp^3 軌道と考えられる。しかし $(中心原子(M)-O-CH=)$ 結合において酸素に対して α 位の炭素と水素の結合定数 J_{BLH_a} も $M-CH_3$ の J_{BLH} の傾向と一致するはずである。ところがケイ素は全く逆の傾向を示し中心原子がケイ素の場合 J_{BLH_a} が 176 cps で 炭素 172 cps, テルマウム 171 cps より大きくなる。この理由はケイ素と酸素の結合で, 酸素の非共有電子対がケイ素の空の d 軌道に流れ込み, そのために酸素の二重結合に対する効果がより電子吸引的に働くためと考えられる。さらに酸素の非共有電子対がケイ素に流れ込めばケイ素が $M-CH_3$ に対してより電子供給的に働くことも考えられる。したがって $M-CH_3$ の J_{BLH} の値とテトラメチル誘導体の J_{BLH} の比較すると酸素の影響で M が炭素のとき 3 cps, テルマウムのとき 3 cps 結合定数が大きくなるのに対してケイ素の場合 1 cps しか変化しない。しかしこの程度の差がケイ素-酸素の (d-p) π 結合によるかどうか不明である。

ゲルマニウム-酸素結合 については 中心原子の酸化数に対して J_{BCl} と J_{C-H} の関係が ほとんど“変らず”, ゲルマニウムの空の d 軌道と酸素の非共有電子対との $(d-p)\pi$ 結合は あり存在しない。

Table 4 の $(CH_3)_2M(OCH=CH_2)_2$ ($M=C, Si, Ge$) の δ プロトンの化学シフトが ケイ素の電気陰性度から考えて ゲルマニウム, 炭素よりも高磁場側に存在するべきである。⁽¹⁸⁾ しかし酸素に対して トランス位置するプロトンの δ_b は ケイ素が 4.20 ppm と 炭素が 1.1 ppm, ゲルマニウム 3.98 ppm であり 1H 磁場側に存在し $(d-p)\pi$ の効果が 現われている。

Table 4. Proton Chemical Shifts of $(CH_3)_2M(OCH=CH_2)_2$ ($M=C, Si$ and Ge)

$$(CH_3)_2M \begin{bmatrix} O & H_c \\ | & | \\ C=C & \\ | & | \\ H_a & H_b \end{bmatrix}_2$$

	C	Si	Ge
J_{bc}	0.6	1.0	1.0
J_{ab}	6.5	6.0	6.0
J_{ac}	14.3	13.5	13.5 cps.
δ_a	6.41	6.45	6.41
δ_b	4.11	4.22	3.98
δ_c	4.43	4.51	4.28
δ_{CH_3}	1.43	0.25	0.70 ppm.

4.2 分子内の π -ロキシング数の増加による $(p-d)\pi$ 性の変化

ケイ素と酸素の $(p-d)\pi$ 結合は 1つのケイ素-酸素結合 について, 酸素の 2つの p 軌道のうち 1つが π 結合を作ると考えられており⁽²⁾, $(CH_3)_{4-n}Si(OCH=CH_2)_n$ において n の増加が $(p-d)\pi$ 性にとりどのような影響を及ぼすかを調べる。

この点に関しては $Me_{4-n}Si(OR)_n$ の $Si-OR$ の π 結合結合定数が $n=2$ から 3 になると大きく変化し, 酸素の電子吸引性の効果にけが強く

現われ (d-p) π 性の合和現象が認められる。⁽³⁾

Table 2, 3 の化学シフトと結合定数を炭素とケイ素について比較すると、 ν =ロキシ基数が 1 と 2 のとき、(d-p) π 結合性のための J_{bc} はケイ素が大きくまた化学シフトは低磁場にある。しかし 3, 4 に変化するとケイ素、炭素の電気陰性度の順序に J_{bc} は炭素が大きくまた化学シフトも炭素の方が低磁場側にあり、(d-p) π 結合のケイ素-酸素結合に対する寄与が小さくなる。すなわち中心原子に結合する酸素の数が増加すると、酸素による二重結合に対する電子吸引性が入ってくる。ところが各ケイ素-酸素結合に対する (d-p) π 性のための部分二重結合に利用されるケイ素の d 軌道には限度があり、その寄与が減少 (合和現象) したと考える。

4.3 ν =ロキシ数の増加による二重結合への影響

中心原子に対して結合する酸素の数が増えるにつれて Table 2, 3 に示すように化学シフトは低磁場に移動し、結合定数も大きくなる。これは二重結合に対する酸素の電子吸引性の増加を示している。この場合二重結合に対する影響が酸素と二重結合の共役を阻害する形で働いているのか、むしろ d 軌道を通じた極性効果として働いているのか問題となる。

ν =ロキシ炭素の場合は 1 つの ν =ロキシ基に対して他の酸素は中心原子に対して π 結合性を持っていないから、その共役に対して影響を与えないと見做す、極性効果としてのみである。

しかし ν =ロキシケイ素の場合 ケイ素と酸素の π 結合性があっても酸素と二重結合に対する共役の影響を与えるかもしれない。すなわち酸素に対する ρ の炭素の δ の性が影響をうけ J_{CH_3} と J_{CH_2} に変化があらわれるはずである。

実際は J_{CH_3} , J_{CH_2} に対して ケイ素は 161, 154~5 cps に対して炭素は 161, 154~5 cps であり異なるが、 ν =ロキシ数の増加にもあまり変化しない。従って ν =ロキシケイ素においても ν =ロキシ数の増加は酸素と二重結合の共役の影響を与えない。

これはケイ素と酸素の結合で (d-p) π 結合に利用される酸素

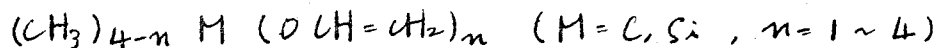
のpπ軌道は1つだけ利用され、他の1つは=重結合との共役により利用されているためである。その結果C=Oキル数の増加は酸素原子=重結合に対して共役を阻害する方向に影響を与えているのでなく、酸素原子を通じ極性効果といえられ、 C-Ha の变化を示している。

LITERATURE

- 1) Electronegativity C(2.50);Si(1.74);Ge(2.02): F.A. Cotton, and G. Wilkinson. "Advanced Inorganic Chemistry" Interscience Pub. N.Y. (1962) p.92.
- 2) C. Eaborn "Organosilicon Compounds" Butterworths (1960) p.94. : R. West.J. Am. Chem. Soc., 83, 765 (1961).
- 3) V. Chvalovsky. Pure Appl. Chem., 13, 231 (1966): H.A. Brune Tetrahedron 24, 79 (1966).
- 4) M. Furue, S. Nozakura and S. Murahashi. to be published.
- 5) C.E. Schildknecht, A.O. Zoss and C. McKinley. C & EN. 39, 180 (1947).
- 6) A.N. Nesmeyanov, I.F. Lutsenko and V.A. Brattsev. Dokl. Akad. Nauk SSSR. 128, 551 (1959).
- 7) C.E. Schildknecht, A.O. Zoss and C. McKinley. C. & EN., 39, 182 (1947).
- 8) S.G. Matsuyan.Polymer Sci., USSR., 3, 924 (1962).
- 9) N.B. Lorette and W.L. Howard. J. Org. Chem., 25, 521 (1960).
- 10) K. Nukada. Nippon Kagakukaishi, 81, 1028 (1960).
- 11) C.W.N. Cumper, A. Melnikoff and A.I. Vogel. J. Chem. Soc., (A); 1966, 323.
- 12) J.W. Emsley, J. Feeney and L. H. Sutcliffe. "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" Pergamon Press. (1966) Vol. 2, 1011.
- 13) S. Kida, S. Nozakura and S. Murahashi. to be published.

- 14) N. Muller. J. Chem. Phys., 36, 359 (1962).
- 15) M.L. Huggins, J. Am. Chem. Soc., 75, 4123 (1953).
- 16) F.A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry" Interscience Pub., N.Y. (1962) p.93.
- 17) R.S. Drago and N.A. Matwiyoff, J. Organometal. Chem., 3, 62 (1965).
- 18) B.P. Dailey and J.N. Schoolery, J. Am. Chem. Soc., 77, 3977 (1955).

第IV報 ビニロキシ金属化合物のラジカル反応性



1. 緒言

一般に非共役の多官能モノは重合に際して架橋ポリマーを与えられ、実際に工業的に架橋剤として有用なものが多い。学術的には官能モノが分子内分子間重合として詳細に検討されているが、三官能および四官能モノについてはほとんど知られていない。

ビニルエーテル自身はラジカル単独重合性がほとんどないが、シビルアセタール⁽¹⁾に付して単独重合が可能である。

モノビニロキシケイ素はビニルエーテルと同様にラジカル単独重合性はほとんどなく、共重合反応性もビニルエーテルとあまり変わらないことが知られている。⁽²⁾ ジビニロキシケイ素についてはV報で示すように著者にラジカル単独重合で環化重合体を与えることが知られている。⁽³⁾

ビニロキシ金属化合物 $(CH_2=CH-O-Metal)$ の反応性を検討する過程でIVa族元素のケイ素化合物についてビニロキシ基の多く結合した化合物 $(CH_3)_{4-n}Si(OCH=CH_2)_n$ ($n=1\sim 4$) と合成した。その重合性を炭素同族体 $(CH_3)_{4-n}C(OCH=CH_2)_n$ ($n=1\sim 4$) と比較した。

本研究では炭素、ケイ素モノについて、ビニロキシ基の数の増加がラジカル反応性に対してどのような影響を与えるかを検討した。

2. 実験

2.1 モノの合成

本報で合成したモノの沸點(融點)、全収率をTable 1に示す。

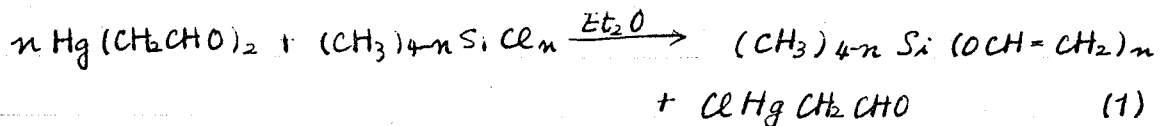
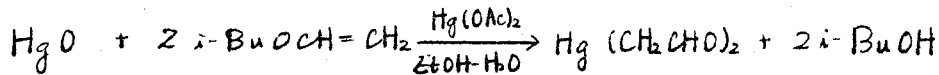
(※は新物質である。)

Table 1

Compounds	Bp [Mp]	Yield	Compounds	Bp [Mp]	Yield
$(CH_3)_3SiOCH=CH_2$	74-5°C	72%	$(CH_3)_3COCH=CH_2$	75°C	60%
$(CH_3)_2Si(OCH=CH_2)_2$	60/138mm	68	$(CH_3)_2C(OCH=CH_2)_2$	57-8/82mm	13
$CH_3Si(OCH=CH_2)_3$	50-1/30mm	63	$CH_3C(OCH=CH_2)_3^*$	60-1/35mm	18
$Si(OCH=CH_2)_4$	52-3/13mm	64	$C(OCH=CH_2)_4^*$	[39.5]	6
$(CH_3O)_3SiOCH=CH_2$	65/79mm	59	$CH_2(OEt)(OCH=CH_2)$	70-3	
$(CH_3)_2Si(OEt)(OCH=CH_2)$	108-10	55			

2.1.1. ビニロキシケイ素化合物の合成

Nesmeyanovの方法により、次の反応式(1)で示されるよう、水銀ジアルテリトとメチルクロルシラン $(CH_3)_{4-n}SiCl_n$ ($n=1-4$) を反応させて合成した。



$(CH_3O)_3SiCl$ は亜硝酸メチルと四塩化ケイ素から合成した。⁽⁵⁾ (収率 50%)

$(CH_3)_2Si(OC_2H_5)Cl$ は $(CH_3)_2SiCl_2$ とエタノール、脱塩化水素剤としてピリジンをを用いて合成した。⁽⁶⁾ (沸点 $95^\circ C$ ⁽⁶⁾; 収率 80%)

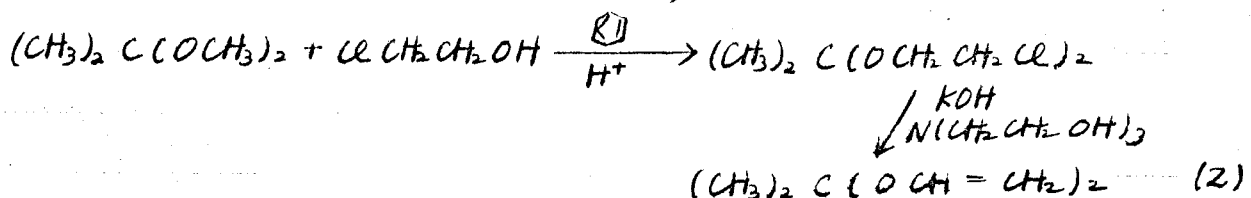
2.1.2. ビニロキシ炭素化合物の合成

α-ブチルビニルエーテルは、カリウムを触媒としてアセチレンより α-ブチルアルコールのビニレーションにより合成した。精製は、反応系からエーテル抽出部をワイター-カラムでエーテルと $70 \sim 80^\circ C$ 沸騰留分をとり、 $70 \sim 80^\circ C$ 沸騰留分を $LiAlH_4$ で処理した。 $LiAlH_4$ の真空蒸留で $70 \sim 80^\circ C$ 留分をとることににより分離し、精製蒸留で単離した。(沸点 $76^\circ C$ (文献値 75°)⁽⁷⁾ 収率 60%)

$(CH_3)_2C(OCH=CH_2)_2$ の合成

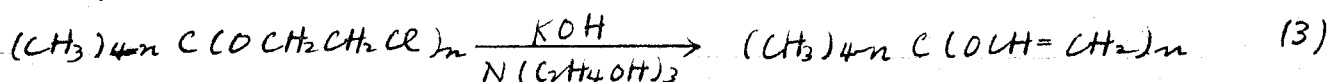
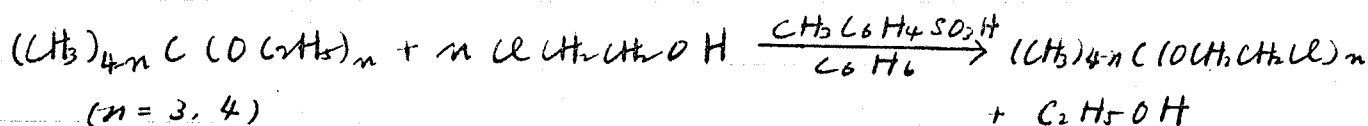
アセトン、オルソキノンメチルおよびメタノールより合成した α, α -ジメチルプロピオン⁽⁸⁾ (収率 50%, bp $79 \sim 81^\circ C$) とエチレンクロルトリンとのエステル交換反応によりジ(β-クロルエチル)プロパレ⁽⁹⁾ (収率 80%, bp $75^\circ C/2\text{-mm}$) を合成した。

これを水酸化カリウム、溶媒としてトリエタノールアミンを用いて反応 $130 \sim 160^\circ C$ で脱塩化水素によりジビニロキシジメチルタンを導いた。(bp $57 \sim 8^\circ C/82\text{mm}$, 文献値⁽¹⁰⁾ $101 \sim 4^\circ C/680\text{mm}$, 収率 13%)。(式(2))



$(CH_3)_2C(OCCH=CH_2)_3$, $C(OCCH=CH_2)_4$ の合成

(13) 式で示すよう $CH_3C(OC_2H_5)_3$, $C(OC_2H_5)_4$ とベンゼンを溶媒とし, トルエン・スルホン酸を触媒として イチレンクロリド⁽¹⁰⁾ とのアシル交換で β -ブチラキル化合物を合成した。この場合反応温度を $85^\circ C$ 以下に保ち生成するエタールを蒸留塔を用いてベンゼンとの共沸で除き, エタールを留出し残るものを蒸留した。エタールを除いたものを酸に対して当量の EtONa を反応させるに直接加えて中和し, 蒸留によって $CH_3C(OCCH_2CH_2Cl)_3$, $C(OCCH_2CH_2Cl)_4$ を得た。更にこれを $N(CH_3CH_2OH)_3$ - KOH を用いて $30 \sim 140^\circ C$ で脱塩基素を行い, 反応容器を直接 $130 \sim 220^\circ C$ で加熱することにより, $(CH_3)_2C(OCCH=CH_2)_3$, $C(OCCH=CH_2)_4$ を得た。



化合物, 沸点又は融点 (文献値), 収率 (*: 新物質)

$(CH_3)_2C(OCCH_3)_2$, bp $79 \sim 81^\circ C$ (83°)⁽⁹⁾, 50%

$(CH_3)_2C(OCCH_2CH_2Cl)_2$, bp $75^\circ C/2mm$ ($75^\circ/2mm$)⁽¹⁰⁾, 80%

$(CH_3)_2C(OCCH=CH_2)_2$, bp $57 \sim 8^\circ/82mm$ ($101 \sim 4^\circ/680mm$)⁽¹¹⁾, 13%

$CH_3C(OC_2H_5)_3$, bp $18^\circ/50mm$ (146°)⁽¹²⁾, 45%.

$CH_3C(OCCH_2CH_2Cl)_3$ *, bp. $111^\circ C/2mm$, 80%. 分析値

実測値 C, 36.52; H, 5.72; Cl, 39.58 $C_8H_{15}O_3Cl_3$ として

計算値 C, 36.18; H, 5.69; Cl, 40.05

$CH_3C(OCCH=CH_2)_3$ *, bp $59.5 \sim 60.5^\circ C/35mm$, 23%. 分析値

実測値 C, 61.03; H, 7.77 $C_8H_{12}O_3$ として

計算値 C, 61.52; H, 7.74

$C(OC_2H_5)_4$, bp $77^\circ C/45mm$ ($158 \sim 161^\circ C$)⁽¹³⁾, 60%

$C(OCCH_2CH_2Cl)_4$ *, mp. $56 \sim 7^\circ C$, 56%.

$C(OCH=CH_2)_4^*$, bp $50\sim 4^\circ/15\text{-mm}$, mp 39.5° , 5.5%, 昇華性
 分析値 実測値 C, 58.61; H, 6.46 $C_9H_{12}O_4$ としての
 計算値 C, 58.69; H, 6.57

2.2. 重合

開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル, 溶媒ヘンセンを用いる。重合はすべてディラトメーターで行った。重合後重量法でもとめられ重合率もディラトメーターの読みを換算した。すなわちディラトメーターのポリマー溶液をとり出し, ディラトメーターをヘンセンで数回洗浄し, 真空蒸留でヘンセン, 未反応モノを除きポリマーの重量から重合率をおもった。

ケイ素モノマーのうち 2 官能以上のものは不溶性の架橋したポリマーを与える。MeONa-MeOH による可溶媒分解するとポリビニルアルコールとなり 1,2-グリコール結合を約 20% 含む。

炭素モノマーのうち 2 官能のものは可溶性⁽¹⁴⁾で, HF 水溶液で反応してポリビニルアルコールからポリマーを与える。3 官能のものはモノマー濃度を低くすると可溶性のポリマーを与えるが, 室温で不溶化し IR スペクトルでカルボニルの吸収を示すものに変化する。4 官能のものは IR スペクトルで未反応のビニル基があるがベンゼンに可溶である。
 ($[I] = 0.01$, 溶媒ヘンセン, 測定温度 25°C)。

2.3 メチル親和力の測定

ジアセチルパーオキシド溶液の調製

文献に従って無水酢酸と過酸化ナトリウムに溶媒としてエーテルを用いて H_2O と反応させて, エーテルで生成物を抽出した。この抽出液を -78°C で一夜放置し, 低温 (-78°C) 減圧下徐々にエーテルを留去し, 生成物を得た。このジアセチルパーオキシドの結晶を秤量せず, 反応にイソオクタンを減圧下で蒸留せしめられジアセチルパーオキシド溶液を調製した。⁽¹⁵⁾ 溶液を過酸化化物濃度は Wagner 法で測定した。⁽¹⁶⁾

メチル親和力⁽¹⁷⁾

Szwarcの測定法はメタンと CO_2 の測定を他方凝縮法による測定法で行っている。ここではSzwarcの方法をやや改良し、発生ガスの定量にガスクロマトグラフを用いた。モノマー濃度はビニロキシ濃度で約1 Mole % とし、ジアセチルパーオキシの濃度 0.01 mole/l, 溶媒 イソオクタン, 反応温度 65°C , 反応時間 2 時間で実験した。

ただしテトラビニロキシランは一部ホリマーが生成するので重合率を5%以下にするため反応時間を一時間短縮した。他はどれも重合率は5%以下であった。

生成したメタンと CO_2 の反応容器からの分離 Fig. 1 に示す装置を用いて行った。予め装置を 10^{-2} mmHg 以下に保ち、反応容器 S を -78°C として、マグネティック スターで攪拌しておく。A をエチルブロミドの凝固点 -114°C に保ち、S のブルーブルジョイントを密閉し、同時にテフロンポンプ B を働かせて、徐々にイソオクタンを S から A に移す。この過程でテフロンポンプにたまっている気体を C に移してかくる。この操作を C の圧力が一定となるまで行い、さらに S の温度を 0°C に上げて同じ操作をくり返し C の圧力が一定となるまで、C 中の気体をガズンブロー D に送る。

生成したメタンと CO_2 の比はガスクロマトグラフで求めた。検量線はビニル高圧の比から求めたものを使用した。測定条件は担体シリカゲルを用い、カラムの長さ 2.25 m, キャリヤガスとして He , 流量 20 ml/min, カラム温度 35°C とした。毎回の測定に先立ってメタンと CO_2 の標準試料を測定し、検量線とよく一致を示すことを確かめて行った。(保持時間メタン 2 分、エタン 7 分、 CO_2 11 分)。

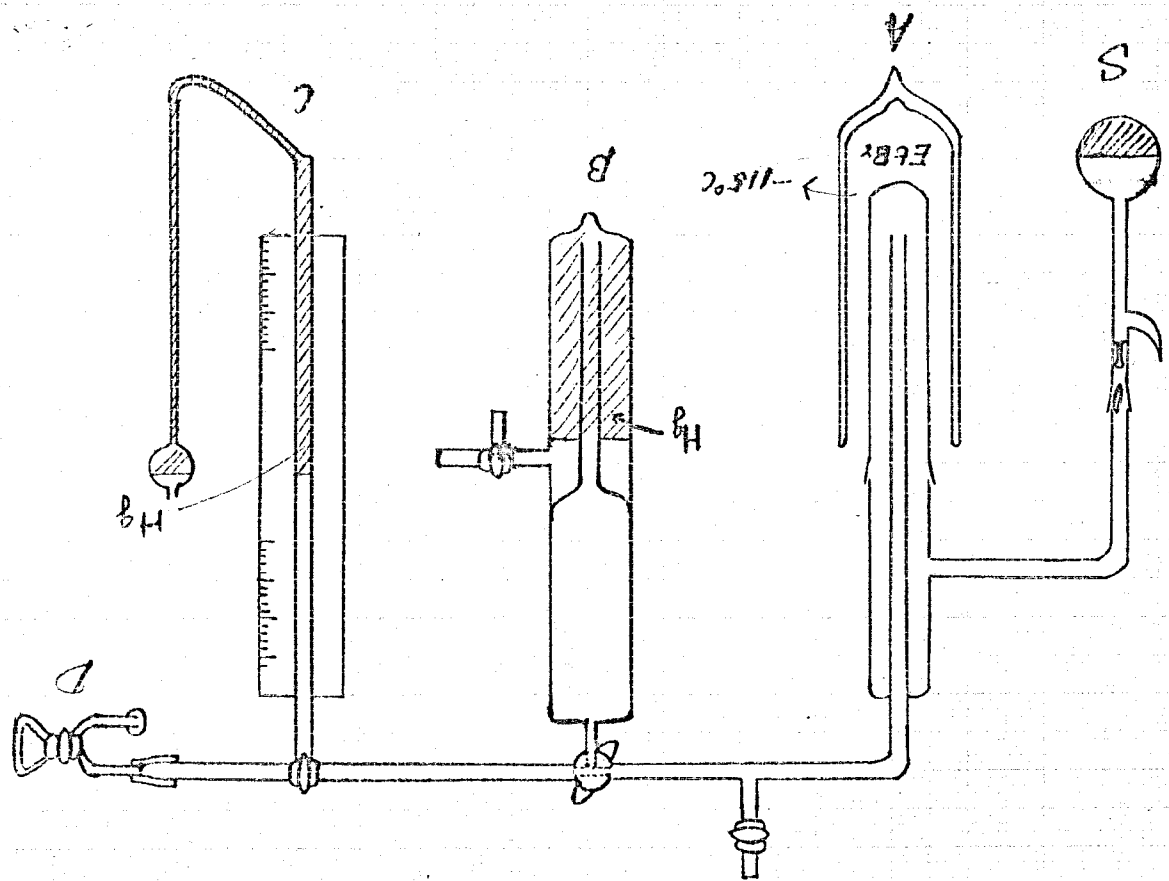
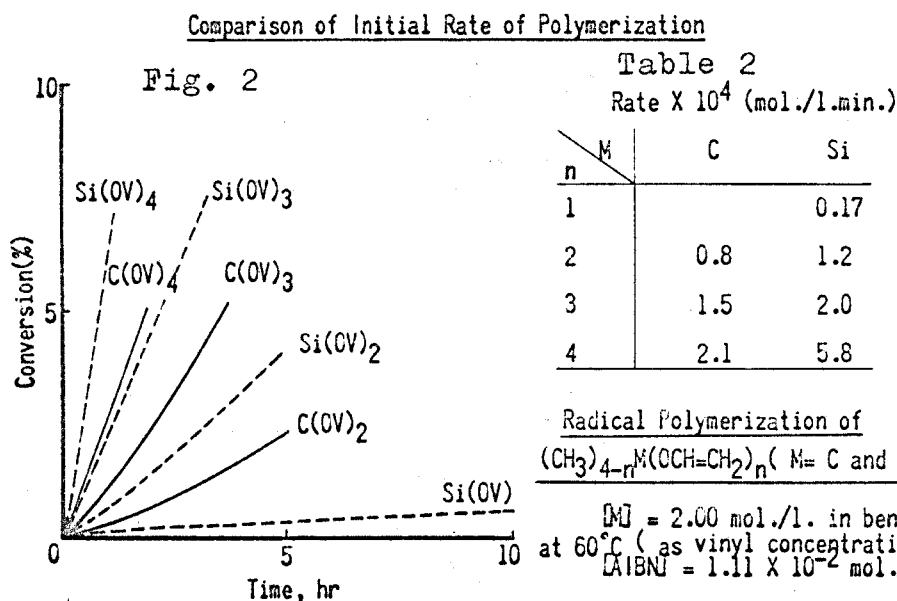


Fig. 1

3. 結果と考察

3.1 重合速度

通常ビニルエーテルはラジカル単独重合をほとんどしないが、ジビニルアセタールに付くと単独重合が可能になる⁽¹⁾。したがって二重結合の状態で、それはいかに変化しつたならば三官能、四官能モノマーであってもラジカル単独重合が可能と考えられる。そこでビニロキシ基の増加が単独重合性にとどのような影響を与えらるかを検討するためビニル濃度を一定にして初期重合速度を測定した。



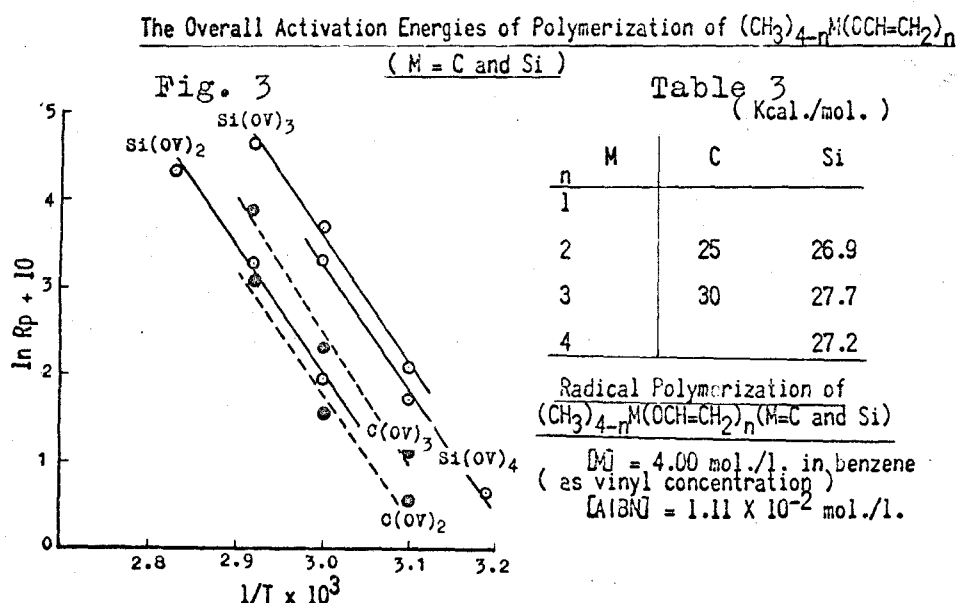
その結果 ビニロキシ基の数が增加するに従い、重合速度は増し、酸素モノマーに比べてケイ素モノマーの方がビニロキシ数が同一ならば速いことが判明した。この速度はモノマー消費速度として示されている。実際のポリマーについてその構造を検討すると還元反応が(分子内反応)で二重結合が多く消費されている。すなわちケイ素ポリマーに対してビニロキシアルシ法⁽³⁾で残存ビニロキシ量を測定するとジビニロキシケイ素では17%、トリビニロキシケイ素では28%、テトラビニロキシケイ素では35%存在する。トリビニロキシケイ素では重合に際して3官能のうち2つの官能基が、テトラビニロキシケイ素では4官能のうち2つ以上の官能が反応している。ジビニロキシ酸素ではIRスペクトルでポリマー中の二重結合は存在せずすべて環化している。トリビニロキシ、テトラビニロキシ酸素では所溶性のポリマーを与えること

から二重結合が多く消費されていると推定されるが、IRスペクトルで二重結合の残存率を示し定量化は求められなかった。この様に分子間重合以外に分子内重合で二重結合が消費されていることから二重結合の消費を考えるとこの速度はより大きいものとなる。

そこでこの速度の増加の原因として 1. ビニル基の反応性の向上
2. その他原因 が考えられる。その他原因としては環化反応等
モノビニルモノマーの重合における反応が合致するところあり、この反応が速度
の増加に大きく寄与していると考えられる。

全活性化エネルギー

ラジカル反応の目安として全活性化エネルギーをビニル濃度 4 mole/l
(但し $\text{Si}(\text{OCH}=\text{CH})_4$ は 2 mole/l) で $40 \sim 80^\circ\text{C}$ の温度範囲で、AIBN
を開始剤、溶媒ベンゼンを用いて行い全活性化エネルギーを求めた。
(Fig. 3, Table 3)



その結果全活性化エネルギーについてケイ素モノマーではほとんど変わらない。炭素モノマーについては全活性化エネルギーは大小の逆の傾向を示し、全活性化エネルギーの説明を求めるときに役立つ。

モノ-濃度依存性

モノ-濃度 0.5~3 mole/l, 温度 60°C, 溶媒ベンゼン, AIBNを開始剤として濃度依存性を求めた。その結果を Fig. 4, Table 4 に示す。

Effects of Monomer Concentration on the Rate of Polymerization

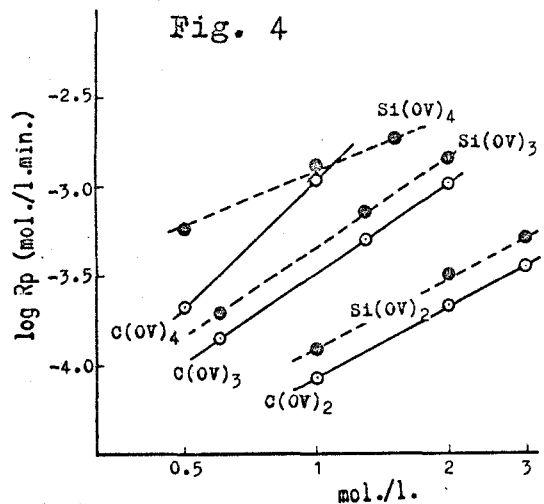


Table 4

n	M	C	Si
1			
2		1.8	1.1
3		1.6	1.7
4		2.4	1.2

Radical Polymerization of
 $(\text{CH}_3)_4\text{-n}(\text{CCH}=\text{CH}_2)_\text{n}$ (M=C and Si)
 $[\text{AIBN}] = 1.11 \times 10^{-2} \text{ mol./l.}$
 in benzene at 60°C

濃度依存性はモノ-に 1.1 次から 2.4 次と異なり, 通常 2 官能モノ-においてみとめられる 1 次的大体依存性を示す。この事は重合反応の機構が環化反応を含み, モノ-によって環化率も異なるために複雑に示てあらわされるものと考えられる。全活性化エネルギーおよびモノ-濃度依存性の二点にけからいられるように重合連鎖式の方角から整理解釈は困難とされる。

3.2 極性効果の検討

重合性の变化の原因と考えられる要素を分離して検討した。まずスペクトルの研究から明らかになるようにヒドロキシ数の増加が, ケイ素および酸素に結合する酸素の増加とて二重結合に対する電子吸引性を増大する。これが反応性の増加を支配する可能性があら。

テトラヒドロキシラン $\text{Si}(\text{O}(\text{H}=\text{CH}_2))_4$ と極性効果のほとんど等しいと考えられる トリヒドロキシラン $(\text{H}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{O}(\text{H}=\text{CH}_2))$ およびジヒドロキシメチルランと立体効果も, 極性的効果も同等と考えられるエトキシヒドロキシメチルラン $((\text{H}_5\text{O})(\text{H}=\text{CH}_2)\text{Si}(\text{H}_3))_2$ を, 炭素では

エチルビニルエーテル (CH₃CH=CH₂) (CH₂=CH₂) CH₂ の単独重合性を求めた。
 しかし Table 5 に示すように、ビニル化合物とありあらず、相対性の
 結果による反応性の向上はあっても結果は極めて小さいことが明らかとなる。

Table 5

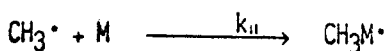
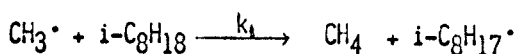
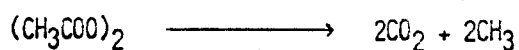
	Initial Rate of Polymerization
(CH ₃) ₃ Si(CH=CH ₂)	0.2 X 10 ⁻⁴ mol./l./min.
(CH ₃) ₂ Si(OC ₂ H ₅)(OCH=CH ₂)	0.5
(CH ₃ O) ₃ Si(OCH=CH ₂)	0.2
H ₂ C(OC ₂ H ₅)(OCH=CH ₂)	0.1

3.4 メチル親和力

上に考えた相対性の結果以外にも、ビニル基が増加したために、ビニル基の
 反応性が増加するといふ考えられる。例えは Butler の考えのように分子内
 で、ビニル基-ビニル基間の相互作用等である。そこで、ビニル基自身ラジカルに
 対する反応性を知らないと、これを明らかにすることが出来る。通常
 ビニル化合物に対しては他のビニルモノマーとの共重合性、その反応性などを求め
 ことが可能である。ビニル化合物でも共重合であっても、増大化反応する場合
 には、ビニル化合物のビニルラジカルに対する反応性を示す増大化
 ラジカルの反応性を知らないと出来ない。本研究ではモノマーの場合、共重合反
 応では五員環、六員環、またはビニル基の共重合性を含み、その割合
 はモノマーにより異なる。したがって通常の共重合の手法から反応性を求める
 ことは不可能である。

(17)

そこで Szwarc の方法である、メチルラジカルに対する反応性を求める。
 この方法では、メチルラジカルに対するモノマーの二重結合の最初の付加に付
 か、問題となり、ポリマーラジカルの前後の变化は無関係である。
 したがって各モノマーに対して、ビニル基のメチルラジカルに対する反応性の
 を比較することが出来る。その結果を Table 6 に示す。



$$\text{Methyl affinity} = k_2 / k_1$$

Condition:

$$[(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 10^{-2} \text{ m mol./ml.}$$

$$[\text{M}] = 1 \text{ mol.}$$

Decomposition Temp. 65°C

Conversion 5%

Table 6
Methyl affinities per
one vinyl group

M n.	C	Si
1	24 ± 4	17 ± 1
2	24 ± 2	22 ± 2
3		21 ± 2
4		18 ± 2

メチル基見知力の結果から、 α -ロキニ数が増加しても、 α -ロキニ当りのラジカルに対する反応性はほとんど変わらない。しかも酸素とケイ素の間でもほとんど差が認められない。この事は $\text{CH}_2=\text{CHOSiMe}_3$ がラジカル共重合に対して $\text{CH}_2=\text{CHOBu}$ とほとんど区別できず、⁽²⁾ 結局、 α -ロキニ数の増加により重合速度の増加はモノマーがラジカル攻撃を受けて1分子のラジカルを生成して以後の問題となる。この場合生成したラジカルは反応性はモノロキニ化合物がほとんど単独重合しないことから明らかである反応性は低い。したがってこのポリマーは環化反応を多く含むことから考えて、環化反応で生成したラジカルは反応性の大きい分子であり、速度が増加し、 α -ロキニ基の増加が環形成の頻度を増加させることがいわれていると考えられる。

LITERATURE

- 1) S.G. Matsuyan, J. Polymer Sci., 52, 189 (1961).
- 2) R. Ohno, S. Nozakura and S. Murahashi, Chemistry of High Polymers Japan (Kobunshikagaku), 25, 188 (1968).
- 3) M. Furue, S. Nozakura and S. Murahashi, Chemistry of High Polymers Japan (Kobunshikagaku), 24, 522 (1967).
- 4) A.N. Nesmeyanov, I.F. Lutsenko and V.A. Brattsev, Dokl. Akad. Nauk SSSR., 128, 551 (1959).
- 5) O.J. Klejnot, Inorg. Chem. 2, 825 (1963).
- 6) H.A. Brune, Chem. Ber., 97, 2845 (1964).
- 7) C.E. Schildknecht, A.O. Zoss and C. McKinley, C & EN., 39, 180 (1947).
- 8) C. A. McKenzie and J.H. Stocker, J. Org. Chem., 20, 1695 (1955).
- 9) N.B. Lorette, W.L. Howard and J.H. Brown, J. Org. Chem., 24, 1731 (1959).

- 10) N.B. Lorette, and W.L. Howard, J. Org. Chem., 25, 521 (1960).
- 11) S.G. Matsoyan, Polymer Sci. USSR., 3, 924 (1962).
- 12) McElvain and Nelson, J. Am. Chem. Soc., 64, 1825 (1942).
- 13) Org. Synthesis, Coll. Vol., 4, 459.
- 14) M. Furue, S. Nozakura and S. Murahashi, to be published.
- 15) J.R. Slagle and H.J. Shine, J. Org. Chem. 24, 107 (1959).
- 16) C.D. Wagner, Anal. Chem., 19, 976 (1947).
- 17) M. Szwarc, J. Polymer Sci., 16, 367 (1955).

VI 報 ジビ=ロキシジメチルメタンのラジカル重合

1. 緒言

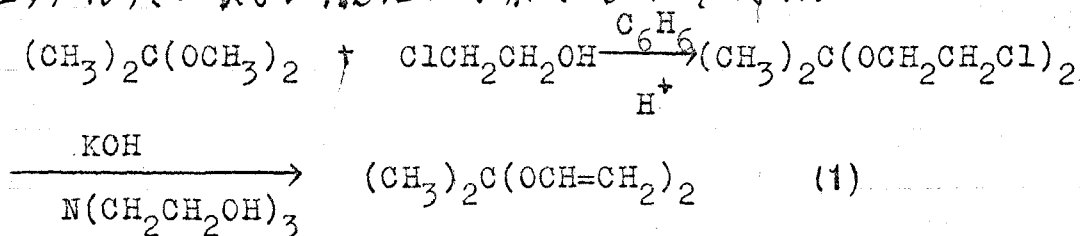
著者らは前報においてジビ=ロキシジメチルケイ素 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}=\text{CH})_2$ のラジカル重合を行い、それが五員環、六員環、未反応ジ=ロキシ基からなる環化重合体を与えらるゝを見い出した。ポリマーの加溶媒分解から 1,2-グリコール結合を多く含むポリビニルアルコールを合成し、その構造の重合条件による変化について検討した⁽¹⁾。

炭素同族体であるジビ=ロキシジメチルメタン $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}=\text{CH})_2$ の重合については Matsuyan⁽²⁾ が環化重合によりベンゼンに可溶のポリマーを与えらるゝことを報告しているが、その反応の詳細については明らかでない。本報ではケイ素モノマーとの比較の意味でその重合体の化学構造を分析し、重合条件による変化の詳細を検討した。

2. 実験

2.1 ジビ=ロキシジメチルメタンの合成

モノマーは式(1)に示すようにアセトン、オルソギ酸メチルおよびメタノールより合成した 2,2-ジメトキシプロパン⁽³⁾ より出発する文献に記載の方法に従った。これをエチレンクロリドリンとのアルコール交換反応でジ(β-クロリエチル)ジメチルメタンを合成した⁽⁴⁾。これを水酸化カリウム-トリエタールアミンより脱塩化水素でモノマーを得た。



化合物, 沸点(文献値), 収率

$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$, 79~81°C⁽⁵⁾, 50%

$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$, 72°C⁽²⁾/_{2mm}, 80%

$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$, 57~8°C⁽²⁾/_{82mm} (101~4°C/_{680mm}), 13%

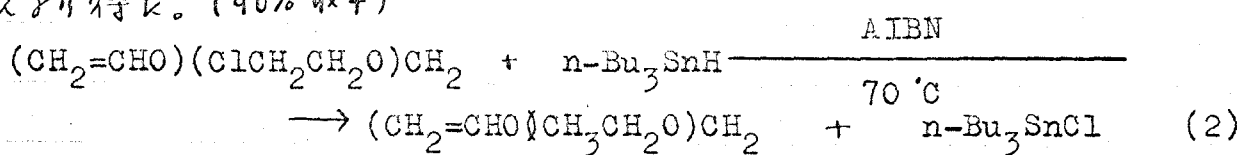
分析値 実験値 C, 65.14; H, 4.45 C₇H₁₂O₂ としての

計算値 C, 65.60; H, 4.44

IR スペクトル $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1639 \text{ cm}^{-1}$

NMR スペクトル $\delta_{CH_3} = 1.43 \text{ ppm}$, $\delta_{CH_2} = 4.11, 4.43$ $\delta_{CH} = 6.41$
 $J_{gem} = 0.6 \text{ cps}$ $J_{trans} = 14.3$ $J_{cis} = 6.5$
 (TMS 内部規準, 四塩化炭素 5% 溶液として Varian 社製 A60
 スペクトロメーターで測定した。)

エトキシビニロキシメタン (C_4H_8O) ($CH_2=CH(O)CH_2$) はパラオールアルテ
 ートとエチレンカルクトリンより文献⁽⁵⁾に記載の方法により合成した。β-ホルエチン
 ビニロキシメタンを (2) 式に従い当モルの $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ と 70°C で反応させること
 により得た。(40% 収率)



化合物, 沸点(文献値), 42%

$(CH_2(OCH_2CH_3)(OCH=CH_2))$ 73.5°C ($68\sim 70^\circ$)⁽⁶⁾, $n_D^{25} = 1.3910$ (1.3966)⁽⁶⁾

収率 40%

分析値 実測値 C, 58.86; H, 9.94 $C_5H_{10}O_2$

といて計算値 C, 58.80; H, 9.87

IR スペクトル $\nu_{C=C} = 1641 \text{ cm}^{-1}$

NMR スペクトル $\delta_{CH_2} = 5.09 \text{ ppm}$, $\delta_{CH_2} = 4.17, 4.49$

$\delta_{CH} = 6.39$ $J_{gem} = 1.5 \text{ cps}$ $J_{trans} = 14.1$ $J_{cis} = 6.8$ 。

2.2 重合

開始剤のアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) はエタールで再結晶
 したものを使用した。溶媒のベンゼンは濃硫酸中で数回洗浄し
 たら NaHCO_3 水溶液 (10%) ; 蒸留水で洗浄し, CaH_2 , Na
 で乾燥, 蒸留したものを使用した。重合は真空条件下アンフル
 中で行った。ポリマーは実験範囲ではすべてベンゼンに可溶で,
 真空蒸留でモノマーとベンゼンを除いてポリマーを得た。

2.3 ポリジビニロキシメタンのポリビニルアルコールへの誘導

ポリジビニロキシメタンを 47% HF 水溶液に浸漬すると
 ポリマーは次第に分解し溶解する。溶液をセロハン膜を用いて

逐析法により HF を除いた後、凍結中乾燥にてポリビニルアルコールを得た。

ポリマーの分析値	実測値	C, 54.32	H, 9.20
C ₂ H ₄ O としての計算値		C, 54.52	H, 9.15

2.4 ポリマーの分析 (1, 2-グリコールの定量)

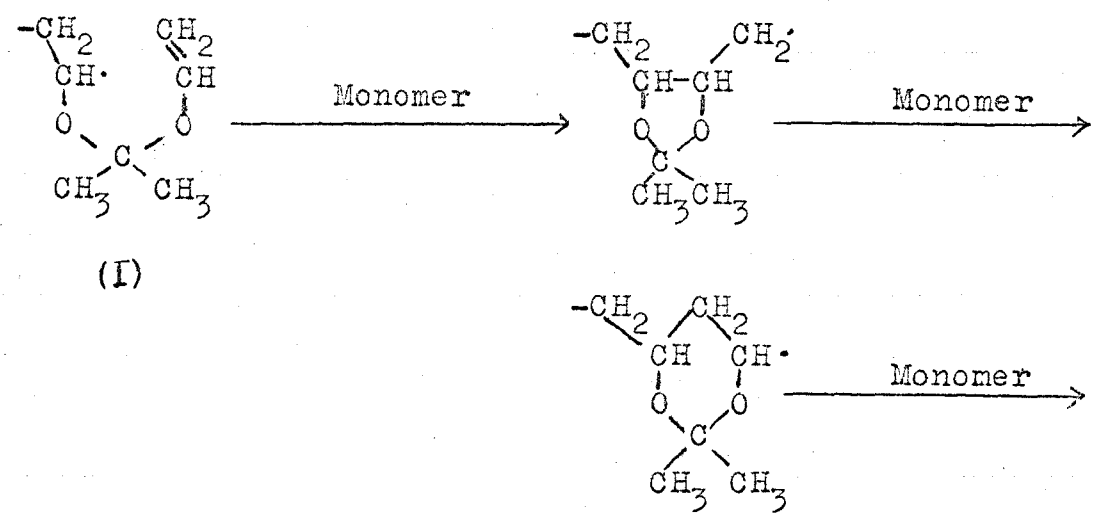
ポリビニロキシジメチルタタンの IR スペクトルには ν_{12} は存在せずベンゼンに可溶であり、架橋もなくすべてが環化反応したものと考えられる。環の安定性から五員環、六員環の存在が考えられ、五員環の量を誘導してポリビニルアルコールの 1, 2-グリコールの測定から求めた。1, 2-グリコール量の測定は過ヨウ素酸イオンの消費をヨウ素と亜硝酸で滴定することにより行なう。⁽⁷⁾

3 結果

3.1 環化反応に対するモノマー濃度の影響

一般に環化重合ではペンタントビニル基が生成する場合、その生成量は生長ラジカル (I) とモノマーと分子間反応であり、モノマー濃度に依存するが分子内反応であり環化反応はそれ程影響を受けないと考えられる。

ジビニロキシジメチルタタンは (3) 式に示すように分子内分子間重合を行なう。



(3)

環化反応のモノマー濃度依存性を知らぬため 0.70 ~ 6.84 mole/l なる濃度範囲, 開始剤として AIBN を用い, 溶媒ベンゼン, 重合温度 60°C の条件で行った。結果を Table 1 に示す。表から明らかに 5 員環と 6 員環の生成比はモノマー濃度の影響をそれほど受けていない。

Table 1 Radical Polymerization of Divinyloxydimethylmethane

[AIBN] = 0.0122 mol/l in benzene

Effect of Monomer Concentration

[M] mol/l	Temp °C	Time hr	Yield %	5-Membered ring mol%	6-Membered ring mol%	$[\eta]$	Derived PVA 1,2-glycol
0.70	60	111	20	66	34	0.04	66
1.40	60	88	25	60	40	0.07	60
2.80	60	39	26	58	42	0.12	58
6.84	60	13	28	59	41	0.33 ^②	59

② PVA とした DP = 733

3.2 環化反応に対する重合温度の影響

5 員環と 6 員環の生成比は下記のような環の安定性から予想されよう。重合温度によつて多少なりとも予想される。そこで 40 ~ 80°C の温度範囲で重合を行い生成ポリマーの構造を分析した。

(Table 2)

Table 2

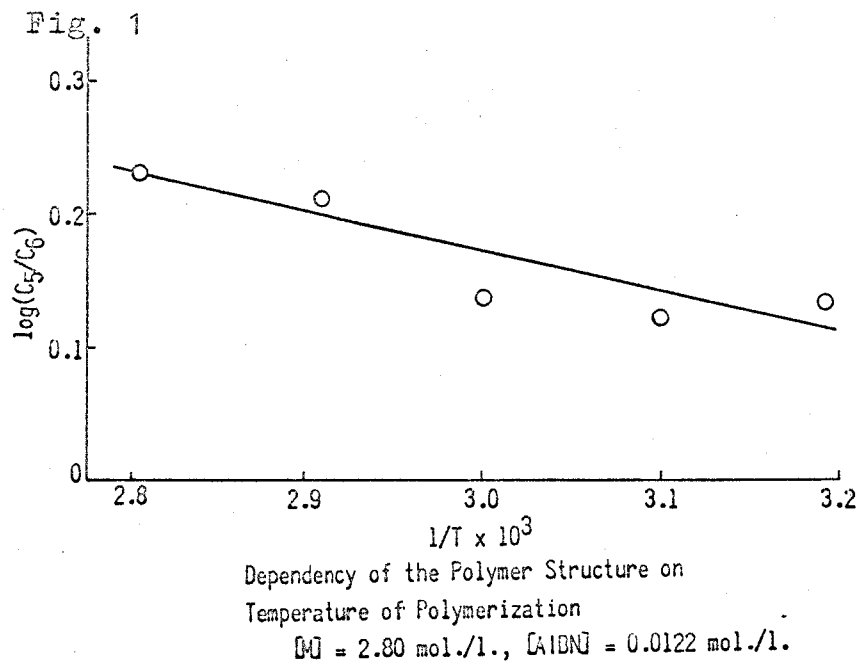
Effect of Polymerization Temperature

2.80	80	4	20	63	37	0.10	63
2.80	70	10	26	62	38	0.11	62
2.80	60	39	26	58	42	0.12	58
2.80	50*	68	20	57	43	0.13	57
2.80	40*	121	28	58	42	0.16	58

*) Irradiated with an UV lamp

各温度における 5 員環, 6 員環の比と温度との Arrhenius プロットから環形成反応の活性化エネルギーの差と頻度因子の比が求まる。⁽¹⁾ (Fig. 1)

Fig 1. の直線の勾配より $E_5 - E_6 = 1.5 \text{ kcal/mol}$, 切点より頻度因子の比 $A_5/A_6 = 14$ とおき, 以下。



4 考察

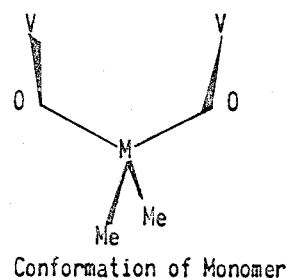
ジビニロキシメチルメタンの重合結果として報告した本結果よりケイ素モノ- $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$ の重合結果を合わせて Table 3 に示す。

Radical Polymerization of $(\text{CH}_3)_2\text{M}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$

-Table 3

	Si	C
Cyclization	56-83%	100%
5-/6-membered ring	0.4-0.7	1.3-1.7
$E_{C_5} - E_{C_6}, \text{Kcal/mol}$	-2.0	1.5
A_{C_5} / A_{C_6}	0.014	14
Vinyl group rotation about M-O bond	O	X

Fig. 2



環化率について、炭素モノ-が100%環化し可溶性のポリマーを与えるのに対して、ケイ素モノ-は低重合率でも一部架橋反応し不溶性のポリマーを与える。この差の原因としてラジカルとモノ-の反応によって生ずる1次ラジカルの生ずやすさに関係すると考えられる。モノ-の二重結合がラジカルに対して反応性が高く、環形成反応と競争する場合環化率は減る。ケイ素モノ-はこの考え方により

ラジカルに対する二重結合の反応性が高いこととなる。しかしメチル親和力の値から炭素、ケイ素モノマーはほとんど等しく、なおかつモノビロキシル化合物とも異なることが知られている⁽¹⁾。モノビロキシル化合物はほとんどラジカル単独重合性を示さず、ことからモノビロキシル化合物の二重結合のラジカルに対する反応性も小さいこととなる。占める反応性の違いが環化率の違いの原因とけらる。

そこでモノマーのコンホメーションが炭素モノマーの方が環化に有利な状態にあるとけらるかと考えらる。A. E. Vogel⁽¹²⁾ は $(CH_3)_2M(OCH_3)_2$ の ($M=C, Si$) の双極子能率の測定から Fig. 2 に示すように CH_3 -酸素の結合軸が $M-O$ 結合軸に対してケイ素は自由回転が可能であることに対して炭素は固定とけらる状態であると報告した。そこで二つのビニルモノマーに対しても二重結合が全く炭素の場合固定とけらる、ケイ素の場合各々のビニル基が独立に存在すると考えらる。すなわち重合の際ケイ素モノマーよりも炭素モノマーの方が環形成によりエントロピーの減少も少く、平衡因子も小さいため環化率が下まると考えらる。

環化の内容については五員環の生成が炭素に多くケイ素に少ない。これはケイ素-酸素の結合距離が $1.6 \text{ \AA}$ に対して炭素-酸素の結合距離が $1.4 \text{ \AA}$ で環形成の場合の歪エネルギーの違いで五員環と六員環の生成割合が異なると考えらる。

LITERATURE

- 1) M. Furue, S. Nozakura and S. Murahashi, *Kobunshikagaku* 24, 522 (1967).
- 2) S. G. Matsoyan, *Polymer Sci. USSR.*, 3, 924 (1962).
- 3) C. A. McKenzie and J. H. Stocker, *J. Org. Chem.*, 20, 1695 (1955).
- 4) N. B. Lorette and W. L. Howard, *J. Org. Chem.*, 25, 521 (1960).
- 5) Y. Minoura and M. Mitoh, *J. Polymer Sci.*, A3, 2149 (1965).

6) U. Beyer, H. Ringsdorf and F.H. Müller, Makromol. Chem.,
101, 74 (1967).

7) H.E. Harris and J.G. Pritchard, J. Polymer Sci., A2,
3673 (1964).

8) M. Furue, S. Nozakura and S. Murahashi, to be published.

論文内容の要旨

本研究の目的は一般式 $(\text{CH}_2=\text{CHO})_n\text{-Metal}$ で示されるビロキシ金属化合物の合成とその反応性を主とし重合反応を通じて明らかにすることにある。さらに金属の種類、分子内のビロキシ数の反応性への影響について分光学的に検討しようとするものである。

この研究の出発点はアセトアルデヒドからビロキシ金属化合物を経てポリビニルアルコールを合成することにある。第1報でアセトアルデヒドとポリビニルアルコールの燃焼熱の比較から熱化学的にアセトアルデヒドからポリビニルアルコールの合成が可能であることを確かめ、この重合熱は $14.9 \text{ kcal./monomer unit}$ で通常のビニル重合熱 $15 \sim 25 \text{ kcal./monomer unit}$ に近接する。

第2報では Haslam が特許で報告したアセトアルデヒドからビロキシ4タンの合成についての内容を改めて検討した。4タン生成物の主としてスペクトルの検討からビロキシ基の特徴は認められず、ビロキシ4タンの生成は否定された。さらにビロキシルス化合物の合成をスズアルコラートと酢酸ビニルとのエステル交換反応によって試みた。この場合、第1般としてエステル交換反応は起る。しかし生成したスズ化合物は非常に不安定で反応はさらに進みスズアセートの生成することを見出した。

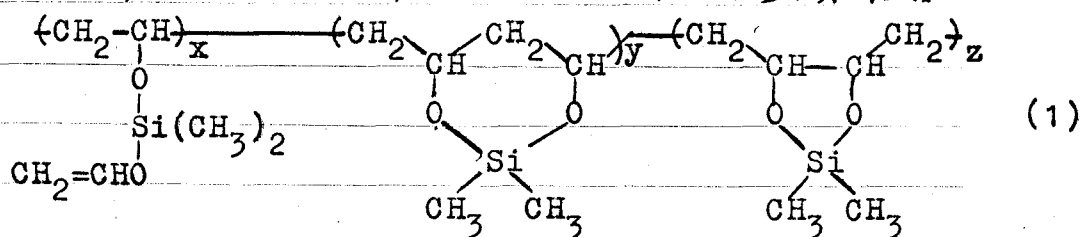
第3報では $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{M}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_n$ ($\text{M}=\text{Sn, Si}; n=1 \sim 4$) について分子内のビロキシ基の数の増加についてラジカル単独重合性が著しく増大することを見出した。これに対する可能な原因の1つとしてビロキシ基の増加による電子的影響がビニル基に及ぼしていることが考えられる。この点を明らかにする目的で炭素、ケイ素、ゲルマニウムとビロキシ基との結合を IR, EPR, NMR スペクトルにより検討した。

1. ビロキシ基の数が増加すると酸素による電子吸引性の増加のため π -電子結合の電子密度が減少する。
2. ケイ素のビロキシ化合物と炭素同族体との比較から、ケイ素に結合する酸素が増加すると各ケイ素-酸素結合に対する $(\text{d}\pi\text{-p}\pi)$ 性は減少(飽和現象)する。
3. 炭素、ケイ素、ゲルマニウムビロキシ化合物で、ケイ素-酸素結合には $(\text{d}\pi\text{-p}\pi)$ 性は認められず、ケイ素と同じような空の d 軌道

をマッテルマニウムと酸素の結合には $(\sigma\pi-\pi)$ 結合は認められず、
 このような効果は次の報告でのべらうに、ラジカル重合性には大抵奇数の奇い
 ことがわかる。

第4報では $(\text{CH}_3)_{4-n} \text{M}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_n$ ($\text{M}=\text{C}, \text{Si}; n=1, 2, 4$) について
 初期重合速度の比較を行い、 Si -ロキシ基の数が増加すると重合速度が
 著しく増加することを認め、この原因を明らかにするためスペクトルの研究から示
 した極性の寄与と反応性により検討し、さらに簡単なラジカルすなわちメチルラジカル
 に対する二重結合の反応性 (S_2Warc のメチル親和力) を求めた。その結果、酸
 素の増加による電子吸引性の増加がラジカル重合性にその程度影響を及ぼして
 いないことが明らかにされた。メチル親和力の値が各モノマーについてほとんど変らな
 いすなわち各二重結合のラジカルに対する反応性がほとんど変わらないことがわか
 る。しかし、この重合性の増加は分子内 Si -ロキシ基の数が増すと分子内反応により
 環の形成が容易になることおよび生成した環ラジカルの反応性の高まりから結論した。

第5報では Si -ロキシ金属化合物の重合反応の内容を明らかにするため
 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$ のラジカル重合を行い、生成オリマーの構造、重合条件の変化



による詳細を検討した。このオリマーは (1) 式に示すように未反応の Si -ロキシ基、
 六員環、五員環からなり、架橋反応により不溶性であることが判明した。重合
 温度により環化率はあきらかに変化した。通常の環化重合にみられるようにモノ
 マー濃度の増加により未反応 Si -ロキシ基の量が増加した。このオリマーの加溶媒
 分解で 1, 2-グリコールを 30 mol % 含むオリビニルアルコールを合成できた。

第6報では前報に関連して炭素同族体である $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$
 のラジカル重合を行い、ケイ素モノマーとの比較の意味でオリマーの化学構造
 を分析し、重合条件による変化の詳細を検討した。その結果このオリマーは常に
 環化率 100% の未反応 Si -ロキシ基を含まないオリマーである、六員環と
 五員環からなり、重合温度、モノマー濃度の変化に対してオリマーの構造は
 あきらかに変化を受けないことが明らかにされた。五員環から生成する 1, 2-グリコール

の量は 60 mol. % で従来得られていたポリビニルアルコールが合成でき。
ケイ素と炭素の環化率の違いはエタノールのコンホメーションが炭素の方向に
するのにより有利な状態にあると結論した。

本研究を進めるにあたり終始御指導御鞭撻を
賜りました村橋信介教授、野櫻俊一助教授に
心から感謝致します。