

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	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

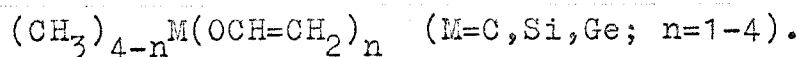
内容目次

I 緒言

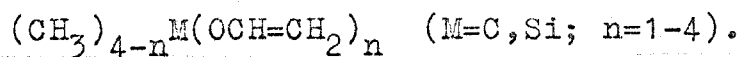
II A Preliminary Note on Heat of Combustion of Solid Poly(vinyl alcohol) and Heat of The (Hypothetical) Polymerization of Acetaldehyde into Poly(vinyl alcohol).

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チレン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

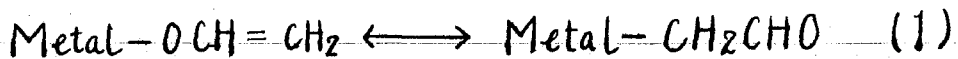
緒言

ビニ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。ビニ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ニルアルコール ($\text{CH}_2=\text{CHOH}$) の金属アルコールである。この化合物は次のようにいくつかの観点から学問上、特に実用上興味がある。

1. ビニロキシ金属化合物をビニル単量体として用い、得られる重合体の金属-酸素結合を切断するとよりポリビニ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ニロキシ金属化合物が合成できるならば、アセトアルデヒドからポリビニルアルコールへの道となる。

2. ビニ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じた効果と立体的な効果から、ビニルエーテル、ビニ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る反応性を期待できる。

3. 有機金属化合物としてみる場合、ビニロキシ金属化合物には次式に示すビニ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。新しいビニ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。



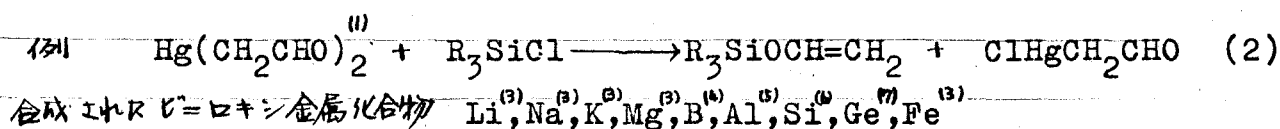
ビニロキシ金属化合物の炭素同族体 (特にビニルエーテル) についてはおくから多くの研究者により研究されている⁽¹⁾。ビニロキシ金属化合物はその合成法が Nesmeyanov の方法⁽²⁾ により大いに進歩したが、その構造や反応性など詳細については疑問の点が多く、二重結合の性質、金属と酸素の結合の問題については研究は少ない。

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。

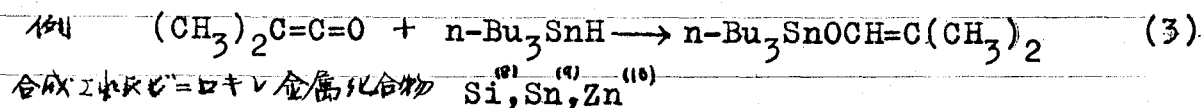
方法 1.

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。



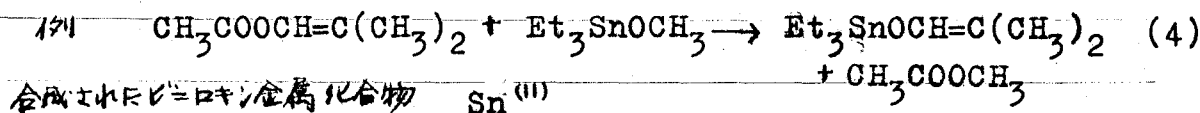
方法 2.

ケテンに対する金属水素化物の付加反応。



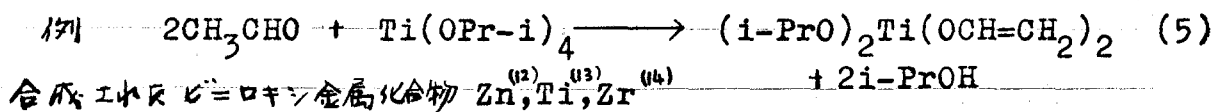
方法 3.

脂肪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。



方法 4.

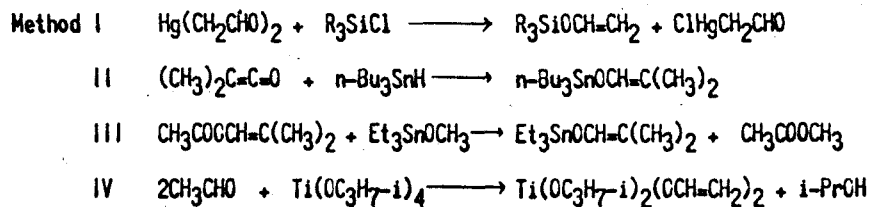
アルデヒド, ケテンのエーテルと金属アルコラートとのアルコール交換反応, または金属ハライドとの脱ハロゲン化水素反応。



合成されるビニロキシ金属化合物を周期律の順序を示すと 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 に付いては反応中間体として存在すると思われるもの, 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へるものなどがある。

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	Method			IVb	Method		
		Zn?	II & IV			Ti?	IV		
		Hg				Zr?	IV		

ビニロキシ金属化合物の安定性

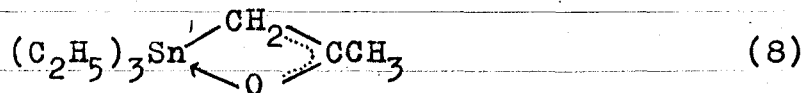
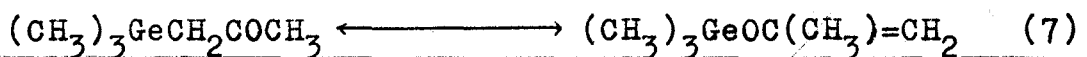
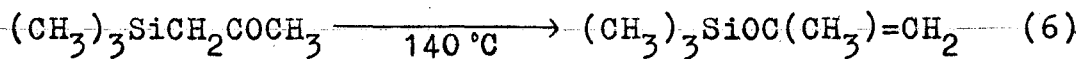
ビニロキシ金属化合物には (1) 式に示したようなケト型の構造異性体がある。ビニロキシ金属化合物合成の場合、実際には合成方法によりいくつかの化合物が得られることが多い。このケト、エーテルの平衡関係の存在と生成物としての両者の安定性を考へることが重要である。本来ケト、エーテルのどちらが安定型なのであるか、あるいは金属により異なるのであるか、安定性を考へる方法としてはケト型、エーテル型化合物の生成熱で比較することが最も適切である。しかし現在実際の生成熱の測定はもろろの比、個々の結合についての熱化学的データがなく、周期律表の同一族を通じて比較することができない。そこで次のような方法で安定性の考察を試みる。すなわち 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

金属の電子がπ電子状態からσ電子状態へ遷移することからσ電子金属化合物の安定性を考察した。

σ電子金属化合物のπ電子状態は Streitwieser⁽¹⁵⁾が提出したパラメータを用いて HMO法で計算すると、そのπ電子密度は次のとおり

π電子密度 $\left[\begin{array}{ccc} \text{C} & \text{---} & \text{C} & \text{---} & \text{O} \\ & 1.04 & & 1.03 & & 1.93 \end{array} \right]^\ominus$

酸素が最も大きく、次いでβ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。すなわちイオン化するとき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σ電子金属化合物のπ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σ電子金属化合物の安定性は $\text{C} > \text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn}$ の順序となるであろう。実際、ケイ素の場合⁽¹⁶⁾式(6)で示す熱的安定性化反応がエーテルの方が安定である。ゲルマニウム⁽¹⁸⁾の場合は⁽¹⁷⁾式(7)の平衡が存在し、スズではエーテル型ではなく⁽¹⁹⁾式(8)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d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。



σ電子金属化合物の重合

σ電子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σ電子金属が1個のビニルエーテルのカルボン重合⁽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

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ので、ラジカル共重合の功その反応性が検討されている。例として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を示している。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みが研究され、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ない、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、溶媒としてニトロエタンのような誘電率の大きいものを用いるとシンジオタクトポリマーが生成する。これに対して $EtAlCl_2$ を触媒として用い、溶媒としてトルエンのような誘電率の小さいものを用いるとイソタクトポリマーが得られる。そしてこのポリマーを加水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。モノビニロキシケイ素は炭素同族体と同じような単独重合性をほとんど示さないので、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違わ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に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の重合性は高い。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、ビニロキシ基を二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は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

Masaoki 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 $-\Delta H = 14.9$ 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 $(d\pi-p\pi)$ character to Si-O bonding decreased with increasing number of vinyloxy groups.

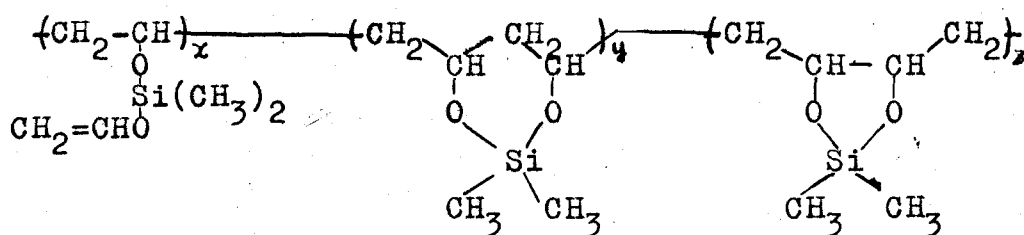
3. Spectral evidence indicated that $(d\pi-p\pi)$ bonding took place in silicon-oxygen bond but did not in german-oxygen bond in this series of compounds.

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(divinyloxy--dimethylmethane). 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.

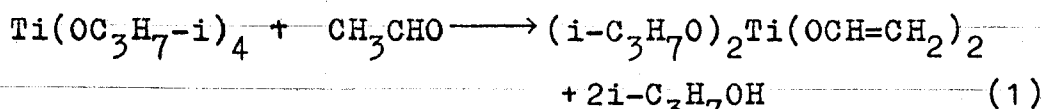
第II報 ビニロキシチタンおよびビニロキシルスズ化合物について

I ビニロキシチタン化合物

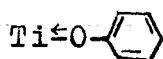
1. 緒言

" $\text{CH}_2=\text{CHO}-\text{Metal}$ " 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。

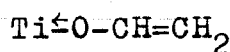
1955年 Haslam⁽¹⁾の特許でチタンテトライソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{i})_4$) とアセトアルデヒドからビニロキシチタンの合成できることを報告した。(1)式



このビニロキシチタン生成の相拠は $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{i})_4$ 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とである。イソプロピルは $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{i})_4$ とアセトアルデヒドのエステル化によって生じた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へた。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⁽¹⁾ は (2) 式に示すような配位錯体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へた。そして $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{i})_4$ とアセトアルデヒドの反応物もオレンジ又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奇号のある構造が正しいと考へた。この結果を結論した。



(2)



(3)

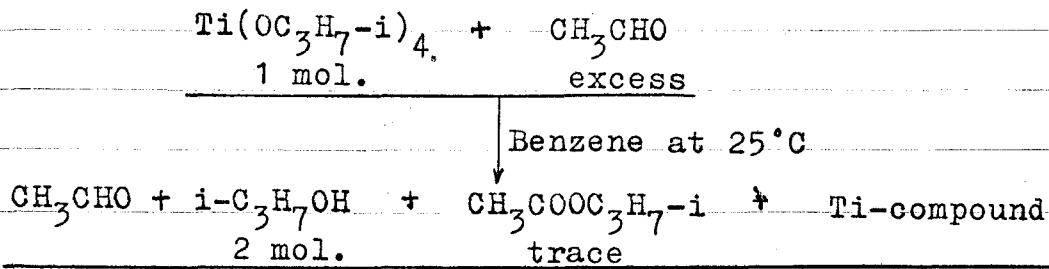
このようにアセトアルデヒドのエステルからの合成はビニロキシ金属化合物の合成法として最も興味ある方法である。他の金属についてもいくつかの例が特許文献に記載されているが、確認していない状況である。⁽²⁾ われわれの追試によれば実際にはビニロキシチタンは合成できず、Haslamの結論は誤りであることが判明した。そこで生成物の構造を明らかにするために逆縁の反応として $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{i})_4$ と酢酸ビニルの反応⁽³⁾ を行い、生成したポリビニルチタネートの構造と比較検討した。

2. 実験と結果

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

$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{i})_4$, 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 倍モル生成した。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 $(\text{CH}_2=\text{CHO})_2\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_2$ 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} を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 を吸収は認められず, イソプロポキシ "-OCH(CH₃)₂" のメチン吸収が存在する 4.7 ppm の吸収とアセトアルデヒドのメチル, メチン吸収の 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った。

UV スペクトルの吸収は生成物の色がオレンジで 400 m μ 付近は吸光度 $\text{Log } \epsilon = 2.7$ を示すが, 全体として 230 m μ . から 500 m μ まで極大を示すような吸収は存在しなかった。(Fig. 3)

2.2. ジエチルイソプロポキシレタン ($\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O}$)₂Ti(OC₆H₅)₂ の合成

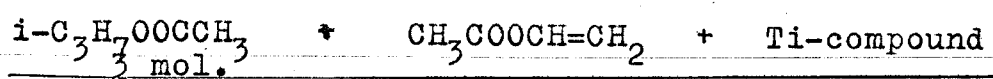
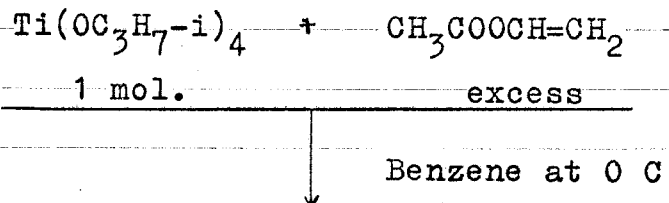
$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_4$ を 2 倍モルのフェニルエーテルを溶媒として約 90°C で 6 時間反応させた。反応するフェニルエーテルはほとんどオレンジ色に着色した。反応後から真空蒸留で溶媒を除去し, 蒸留可能な生成物を留去した。蒸留部分はガスクロマトグラフ (DLP 2.25 m, 65°C) で分析し, イソプロパノールと同定法により確認した。蒸留残分の IR スペクトル (Fig. 4) でフェニルの ν_{OH} を示す 3280 cm^{-1} の吸収は存在せず, フェニルはすべて反応し $(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 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) はシロキサン溶液で 265, 271, 278 m μ を極大 (吸光度

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

2.3 4タンテトライソプロポキド ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) と酢酸ビニルとの反応

$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ とアセチルアクリレートとの反応で $\text{C}=\text{O}$ キル4タ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。この点を確かめようとしてポリビニル4タンを合成しその構造と比較した。

$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (2.0g) 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よく攪拌し、約20分後ゲル化した。反応後真空蒸留でベンゼン、未反応の酢酸ビニルを蒸留可能な生成物と留めた。ガスクロマトグラフ (DLP $\lambda 25 \text{ m}$, 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。



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クリレートイソプロピルに溶解して溶解する。この蒸留残分のIRスペクトル (Fig 5) は $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ を示す。 $900 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ の $\text{Ti}-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ 結合を示す吸収はアセチルアクリレートと $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 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 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ とアセチルアクリレートとの反応で Haslam の指摘するよう化学量論的4タンに対して2倍モルのイソプロピルが生成した。

$\text{CH}_2=\text{CHO}-\text{Ti}$ の生成した場合を考えると、電結合の特徴を示す NMR, IR スペクトルのデータは得られなかった。 $\text{C}=\text{O}$ 基がアセチルアクリレートより π 型炭素構造で配位した場合は IR スペクトルで 1500 cm^{-1} 付近までシフトする相違は生ずるが、この付近も吸収は認められ

分析。UV スペクトルでは $(6H_5O)_2Ti(O_2CH_7-2)_2$ は 375nm 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 $Ti(O_2CH_7-2)_4$ とアセチルアクリ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レベルで全く別の理由があると考えられる。

Haslam の指摘するよう、確かに赤色のチタン化合物は存在するが、その色の原因は $C=O$ をチタンに結合したときと考えられる。その反応系中には $C=O$ をチタンに結合した化合物の存在を示す特徴は認められる。一方は必ずしも一時的な $CH_2=CH-O-Ti$ の生成を否定するものでなく、一旦生成した $C=O$ をチタンに結合した化合物は、チタンに結合したチタンネットワーク構造と存在するのかもしれない。

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 倍モルのアセチルアクリル酸のチタン化合物を捕捉していることである。一方は 1212 はアクリル酸の約 3 倍モルのアセチルアクリル酸の 3 量体が先に生成し、 $Ti(O_2CH_7-2)_4$ と交換反応を起したとすれば、この解釈は成立すると思われる。

以上のよう $C=O$ をチタンに結合した生成物も存在し、中間的生成物として存在し、最終的にチタンに結合したチタンネットワーク型化合物の可能性は残る。したがってこの可能性はアセチルアクリル酸の生成物がチタンネットワークと反応した場合である。

$C=O$ をチタンに結合した化合物は $Ti(O_2CH_7-2)_4$ と酢酸 $C=O$ の交換反応も起こる可能性がある。まず反応は飛越下で進行し、3 モルの酢酸イソプロパノールエステルを生成する。そのとき $C=O$ をチタンに結合した生成物中には $CH_2=CH-O-Ti$ 結合が存在は認められる。反応物の溶解性、反応から得られるイソプロパノール基の数はアセチルアクリル酸とチタンとの反応物と比較すると一致する。この IR スペクトルのチタン-酸素結合、酸素-酸素結合、伸縮振動、吸収は類似していることが判明した。

II ビニロキシスズ化合物

1. 緒言

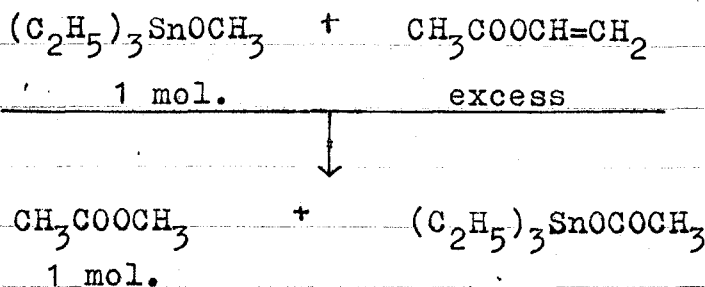
ビニロキシ金属化合物のうち IVa 族元素では ケイ素⁽⁶⁾, ゲルマニウム⁽⁷⁾が合成されているが ビニロキシスズ⁽⁴⁾については報告がない。Lutsenko⁽⁴⁾ はスズアルコキシドとイソプロパールアセテートから $\text{Sn} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ 型のケト型に近い化合物を合成している。我々は同じ方法を用いて ビニロキシスズの合成を試みる。

2. 実験と結果

トリエチルスズメトキシド⁽⁴⁾ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOCH}_3$ と酢酸ビニルの反応 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOCH}_3$ 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ニ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る。それに対して酢酸ビニ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⁽⁴⁾融点 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。しかし生成したエステル化合物は不安定でより酢酸ビニルと反応して酢酸メチルに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 $(CH_3)_{4-n}M(OCH=CH_2)_n$ (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 軌道に有するケイ素、およびゲルマニウムは炭素と比較して大さな電子供給性の効果と d 軌道と酸素の非共有電子対との $(p-d)\pi$ 結合の奇数、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 の酸素の電子供給性(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 $(p-d)\pi$ 性の変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 の付加反応による酸素に対して二重結合の β 位置が $\delta(-)$ 性を持っており、酸素と二重結合の共役が存在する⁽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

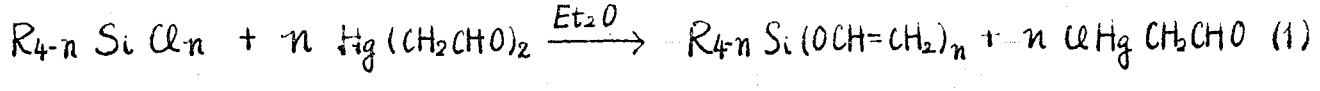
化学シフトおよびプロトン-プロトン結合定数は Varian-A60 スペクトロメーターで室温，テトラメチルシランを内部規準とし，5% CCl₄ 溶液で測定した。

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% のもくついて室温で測定した。CH₃ 基は内部規準としてベンゼン¹³C 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，サイドバンドと区別するためスピンニングの速度を変えて数回測定した。(精度 ±1 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。

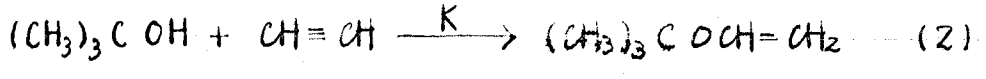
ビニルロキシケイ素化合物は Nesmeyanov の方法により エーテルを溶媒として用いて合成した。式 (1)



化合物，沸點 (文献値)，収率；

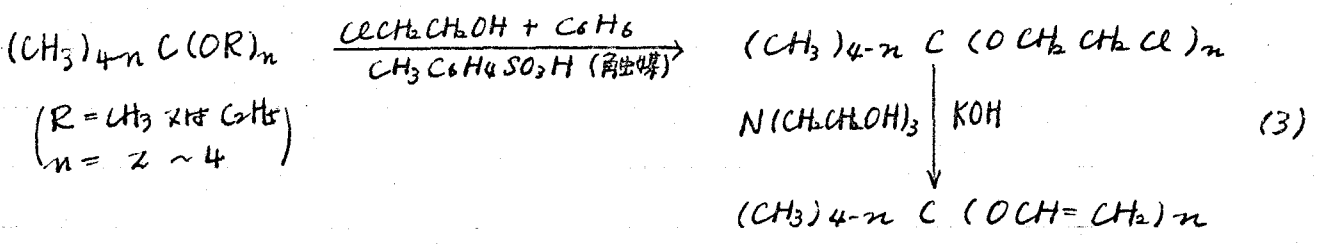
(CH₃)₃Si(OCH=CH₂)⁽⁶⁾，74~5°C (74~5°C)，72%；(CH₃)₂Si(OCH=CH₂)₂，60.0~60.2/138 mm (108~9)⁽⁶⁾，68；CH₃Si(OCH=CH₂)₃，50~51/50 mm (50~1/30 mm)，63；Si(OCH=CH₂)₄，52~3/13 mm (52~3/13 mm)，64；

ビニルロキシ炭素化合物のうち n-ブチルビニルエーテルは n-ブチルアルコールとアセトキシ酢酸を反応させて合成した。式 (2) 精製は KOH と生成物を浸漬して一昼夜放置，テコラーロンで KOH と分けて単蒸留して 70~78°C の留分を取り，2% LiAlH₄ を加えて還元した。真空蒸留して LiAlH₄ と分離し蒸留液を蒸留 (bp 76°C) して n-ブチルビニルエーテルを得た。



(CH₃)₃COCH=CH₂⁽⁷⁾，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⁽⁹⁾される。この方法のうち脱塩化水素反応に溶媒としてトリエタールアミンを用いて改良された方法を用いる。⁽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 $75^\circ\text{C}/2\text{mm}$ ($75^\circ/2\text{mm}$)⁽⁸⁾, 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 にビニロキシ炭素および炭素の代表的な吸収の位置を示す。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⁾の数本の吸収として $1000\sim 1200\text{cm}^{-1}$ に存在する。それに対してビニロキシ炭素は炭素-酸素の結合距離が 1.63\AA ⁽¹¹⁾ と炭素-酸素間の 1.42\AA より長く、酸素同志の相互作用が小さいため炭素-酸素の伸縮振動および炭素-酸素の伸縮振動が観測される。この場合ビニロキシ基の数が増すと酸素-炭素伸縮振動は 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} に減少する。二重結合の伸縮振動はビニロキシ炭素の場合ビニロキシ基の増加に対してトリビニロキシ炭素のみ 1640cm^{-1} の高波数側に存在するが、他は 1635cm^{-1} と若干ずれる。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すと

1631 cm⁻¹ から段階的に 1651 cm⁻¹ まで高波数側にシフトする。

Table 1

IR Spectra of (CH₃)_{4-n}Si(OCH=CH₂)_n and (CH₃)_{4-n}C(OCH=CH₂)_n

(CH ₃) _{4-n} Si(OCH=CH ₂) _n				
n	1	2	3	4
νSi-CH ₃	1253	1263	1269	
νC=C	1635	1635	1640	1635
νC-O	1180	1170	1160	1160
νSi-O	1018	1023	1030	1045

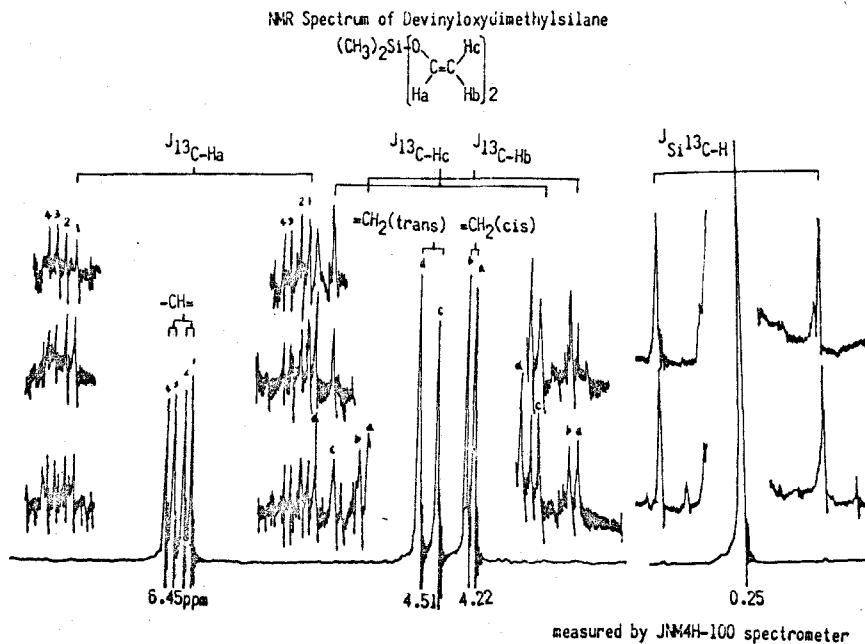
(CH ₃) _{4-n} C(OCH=CH ₂) _n				
n	1	2	3	4
νC=C	1631	1639	1643	1651

cm⁻¹

3.2 NMR スペクトル

Fig. 1 にジメチルジビニロキシメチルシリ素 (CH₃)₂Si(OCH=CH₂)₂ のスペクトルの例を示す。図で J_{13C-H} について試料管の回転数を逐次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 示すように化学シフトは ν -ロキシケイ素の場合, ケイ素 K に対して β 位の炭素 K 結合したプロトン (H_A) 以外, ケイ素 K 結合した ν -ロキシ基の数が増すと低磁場 K シフトする. K と之は酸素 K の立体的反発効果とシケル. H_b は ν -ロキシ基の増加 K に対して 4.05 から 4.32 ppm. K 移動する. H_A の値は ν -ロキシ基の数が 2 の場合 6.45 ppm. で最も低磁場 K あり, ν -ロキシ数が 3 になると 6.41 ppm と高磁場側 K シフトしてゐる. これは酸素 K 最も近い α 位置の炭素 K 結合してゐるため, 酸素の非共有電子対 K の立体反発 K の反発効果とシケル. 酸素の磁気的異方性効果のため, ν -ロキシ数増加と比例関係が成り立たないかも知れないが, 詳細は不明である.

ν -ロキシ炭素の化学シフトは ν -ロキシ基数の増加ですべて低磁場 K 移動する. K と之は酸素 K に対してトランス K 位置の H_b の値は 3.89 より 4.34 ppm K 移動する.

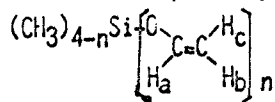
プロトン-プロトンの結合定数は ν -ロキシ基数の増加 K より, 炭素およびケイ素 ν -ロキシ化合物とと成す, トランス J_{ac} , J_{ab} の値はあまり変りない. J_{bc} の値については ν -ロキシ数が増す K づつ, 炭素の場合 0.2 から 1.6 cps, ケイ素の場合 0.75 から 1.7 cps K 大きくなる.

炭素とケイ素 K づつ, ν -ロキシ基数の等しい場合 K プロトン-プロトンの結合定数および化学シフトを比較すると, ν -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, 其の化学シフトはオレフィンプロトンすべてが低磁場側 K 位置してゐる. J_{bc} は ν -ロキシ数が 3, 4 になるとこの傾向が逆転する. J_{bc} は ν -ロキシ数 4 の時炭素が大きい K 化学シフトはオレフィンプロトン K づつすべて ν -ロキシ数が 3, 4 で炭素の方が低磁場 K 移る. 又ケイ素 ν -ロキシ数が 3 から 3 K 増すと炭素, ケイ素 ν -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.

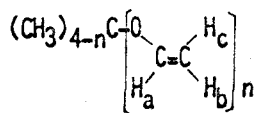
Table 2

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

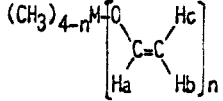
天然に 1.1% 存在する炭素-13 と水素との結合定数を測定することにより、その結合の S 性を知ることが可能である。また、X-C-H 結合において J_{C-H} と X の電気陰性度との間にも比例関係の存在することが知られている。⁽¹²⁾

Table 3 K ケイ素, ゲルマニウム,⁽¹³⁾ 炭素の M-CH₃ および C=C-H プロトンと炭素 13 との結合定数を示した。C=C 結合数の増加に対して J_{C-Ha} , J_{C-Hb} は C=C ケイ素 および炭素 共々ほとんど変化しない。またその値も ケイ素の J_{C-Ha} 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=C 結合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-CH₃ の J_{C-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_{C-Ha} は C=C 結合数の増加と共に炭素, ケイ素 C=C 化合物をとわす 大きくなる。K と之は炭素では M-CH₃ の J_{C-H} は 127 から 129 cps, J_{C-Ha} は 172 から 188 cps, それに対してケイ素では M-CH₃ の J_{C-H} は 120 から 122.5 cps, J_{C-Ha} は 176 から 186 cps と変化す。

C=C 結合数が同一の場合に対して炭素, ケイ素, ゲルマニウムを比較すると M-CH₃ の J_{C-H} は Si < C ≈ Ge となり, J_{C-Ha} は C ≈ 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=C 炭素, ケイ素で C=C 結合数が 1 から 4 まで変化すると J_{C-Ha} は C=C 結合数が 2 まで増えるケイ素が大きいが, 3, 4 では逆転して炭素の方が大きくなる。K と之は C=C 結合では炭素が 172 cps に対してケイ素は 176 cps, C=C が 4 つ C=C 結合では炭素は 188 cps まで変化するのでケイ素は 186 cps と小さい。

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



M = C				
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	
M = Si				
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。これとは CH_3X において J_{BLH} と (C-X) の結合距離 $r(C-X)$ の電気陰性度 (Huggins scale) E_x との間 n 次の関係が成立する。(14) 式

$$J_{BLH} = 22.6 E_x + 40.1 r(C-X) + 5.5 \quad (14)$$

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 であり, 炭素-炭素, 炭素-ケイ素, 炭素-テルマウム の結合距離を共有半径結合半径 ⁽¹⁶⁾ からも求めると 1.54, 1.94, 1.99 Å とする。これらの値を (14) 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 と求むことができる。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 $124 \pm 1, 124 \pm 1, 119 \pm 1$ cps と変化する。 $(CH_3)_{4-n}M(OCH_3)_n$ ($n=1, 2, M=C, Si, Ge$) 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 C=O 型金属化合物の $M-CH_3$ における J_{BLH} の値が テトラメチル誘導体の値と一致していることは C=O 基が中心原子の炭素, テルマウム, ケイ素の sp^3 混成軌道に比べて大きな影響を与えていることを示している。したがって炭素, テルマウム, ケイ素それぞれが C=O 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。したがって (中心原子(M)-O-CH₃) 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 $J_{BLH\alpha}$ 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 $J_{BLH\alpha}$ 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むためケイ素が $M-CH_3$ 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 が炭素の時 3 cps, テルマウムの時 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 結合の有無かどうかが不明である。

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_{BC} と J_{C-H_a} の関係が ほとんど“変らな”, ゲルマニウムの s の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 はプロトンの化学シフトが 酸素の電気陰性度から 考へて ゲルマニウム, 炭素 よりも 高磁場側に 存在する (18) こと 酸素 に対して トランス位置の プロトンの δ_b は 酸素が 4.2 ppm と 炭素が 1.1 ppm, ゲルマニウム 3.98 ppm より 1 ppm 高磁場に 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)

$$(CH_3)_2M \left[\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ C=C \\ \diagdown \quad \diagup \\ H_a \quad H_b \end{array} \right]_2$$

	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 σ -結合数の増加による $(p-d)\pi$ 性の変化

酸素と酸素の $(p-d)\pi$ 結合は 1 つの酸素-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 考へられて (2), $(CH_3)_{4-n}Si(OCH=CH_2)_n$ において n の増加が $(p-d)\pi$ 性 へと なる影響と 与える 興味がある。

この点 については $Me_{4-n}Si(OR)_n$ の $Si-OR$ の 平均結合 定数が $n=2$ から 3 へと 大きく 変化し, 酸素の 電子吸引性 の 効果 へと なる

現われ (d-p) π 性の配位現象が認められる。(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} はケイ素が大きくなり化学シフトは低磁場側にあり、 J_{bc} はケイ素、炭素の電気陰性度の順序に J_{bc} は炭素が大きくなり化学シフトは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大きくなる。ところが各ケイ素-酸素結合に対する (d-p) π 性の増加の部分=二重結合に利用されるケイ素の d 軌道の程度があり、その寄与が減少 (配位現象) してゆくと考えられる。

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側に移動し、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原子は中心原子に対して π 結合性を持っていないが、その共役に対して影響を与えたとはいえず、極性効果としての働きが大きい。

しかし ν =ロキシケイ素の場合 ケイ素と酸素の π 結合性があつた酸素と二重結合に対する共役の影響を与えたとはいえない。すなわち酸素に対する ρ の炭素の δ の性が影響を及ぼす J_{CH_3} は J_{CH_2} に変化があらわれやすい。

実際は J_{CH_3} , J_{CH_2} について ケイ素は 161, 154~5 cps に対して炭素は 161, 154~5 cps であり異なり、 ν =ロキシ数の増加による変化はない。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

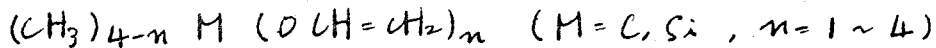
のpπ軌道は1つだけ利用され、他の1つは=重結合との共役を利用されてお
 めてある。その結果C=Oキル数の増加は酸素と=重結合に対し共役を阻害
 する方向に影響を与え、この結合を通じ極性効果と認められ、
 IR-Haの变化を示している。

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マーは重合の際に架橋ポリマーを与え、
 2つて成り、實際上工業的に架橋剤として有用なものが多い。学術的に
 は官能モノマー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マー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
 アセーテル⁽¹⁾の形で単独重合が可能である。

七) 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がほとんどなく
 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⁾ ビニロキシ
 ケイ素についてはV報で示すように著者らがラジカル単独重合で環状重合
 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 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{Metal}$) 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 $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_n$ ($n=1\sim 4$) と合成した。その重合性を炭
 素同族体 $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{C}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_n$ ($n=1\sim 4$) と比較した。

本研究では炭素、ケイ素モノマーについて、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 モノマーの合成

本報で合成したモノマーは游基(両出基)、全収率をTable 1に示した。

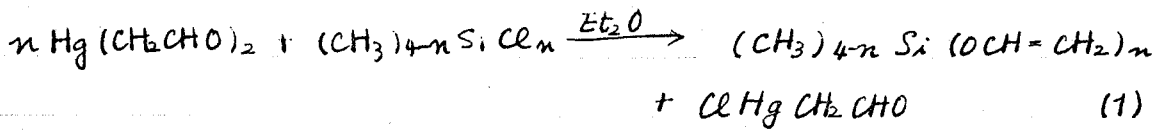
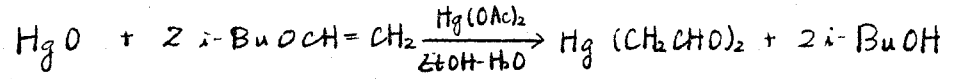
(* は新物質である。)

Table 1

Compounds	Bp [Mp]	Yield	Compounds	Bp [Mp]	Yield
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}=\text{CH}_2$	74-5°C	72%	$(\text{CH}_3)_3\text{COCH}=\text{CH}_2$	75°C	60%
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$	60-138mm	68	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$	57-8/82mm	13
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_3$	50-1/30mm	63	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_3^*$	60-1/35mm	18
$\text{Si}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_4$	52-3/13mm	64	$\text{C}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_4^*$	[39.5]	6
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiOCH}=\text{CH}_2$	65/79mm	59	$\text{CH}_2(\text{OEt})(\text{OCH}=\text{CH}_2)$	70-3	
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OEt})(\text{OCH}=\text{CH}_2)$	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k 水銀ジエチルアセチトキ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 $(CH_3)_2SiCl_2$ とエチルエーテルの脱塩化水素剤としてシリジンをを用いて合成した。(6) (沸点 $95^\circ C$ (6) ; 収率 80%)

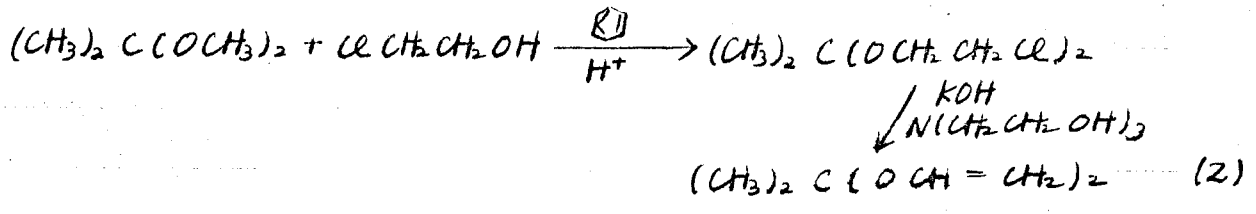
2.1.2. ビニロキシ炭素化合物の合成

n-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およびn-ブチルアルコールのビニレーションから合成した。精製は反応系からエーテル抽出部をウイットマーコラムでエーテルと $70 \sim 80^\circ C$ 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 $70 \sim 80^\circ C$ 留分をとる事により分離し、精製蒸留で単離した。(7) (沸点 $76^\circ C$ (文献値 75°) 収率 60%)

$(CH_3)_2C(OCH=CH_2)_2$ の合成

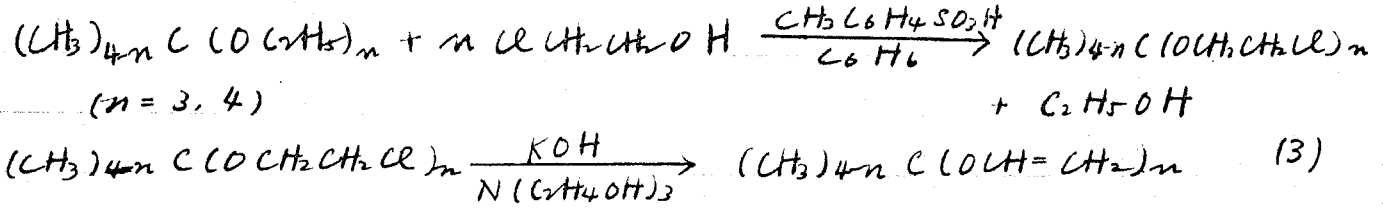
アセトン、オルソキノンメチルおよびメタリルから合成した 2,2-ジメチルプロパン(8) (収率 50%, bp $79-81^\circ C$) と エチレンクロルシランとのエステル交換反応により β -クロルエーテルプロパール(9) (収率 80%, bp $75^\circ C/2mm$) を合成した。

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



(CH₃)₂C(OCH=CH₂)₃, C(OCH=CH₂)₄ の合成'

(13) 式で示すよう CH₃C(OC₂H₅)₃, C(OC₂H₅)₄ とベンゼンを溶媒とし, トルエンズルホン酸を触媒としてイタレンクロルヒドリンとアピルコール交換で β-70ルヒドリン化合物を合成した。⁽¹⁰⁾ この場合反応温度を 85°C 以下に保ち生成するエチルを蒸留塔を用いてベンゼンとの共沸で除き, エチルが除去した残液を蒸留した。エチルを除いたのち酸を対に当量の EtONa と反応容器に直接加えて中和し, 蒸留によって CH₃C(OCH₂CH₂Cl)₃, C(OCH₂CH₂Cl)₄ を得た。守るべきを N(CH₂CH₂OH)₃ - KOH を対し 30~140°C で脱塩基素を行ない, 反応容器を直接 130~220°C で加熱することにより, CH₃C(OCH=CH₂)₃, C(OCH=CH₂)₄ を得た。



化合物, 性状又は融点(文献値), 収率(*: 新物質)

- (CH₃)₂C(OCH₃)₂, bp 79~81°C (83°)⁽⁹⁾, 50%
- (CH₃)₂C(OCH₂CH₂Cl)₂, bp 75°C/2mm (75°/2mm)⁽¹⁰⁾, 80%
- (CH₃)₂C(OCH=CH₂)₂, bp 57~8°/82mm (101~4°/680mm)⁽¹¹⁾, 13%
- CH₃C(OC₂H₅)₃, bp 18°/50mm (146°)⁽¹²⁾, 45%.

CH₃C(OCH₂CH₂Cl)₃, bp. 111°C/2mm, 80%. 分析値
 実測値 C, 36.52; H, 5.72; Cl, 39.58 C₈H₁₅O₃Cl₃ として
 計算値 C, 36.18; H, 5.69; Cl, 40.05

CH₃C(OCH=CH₂)₃^{*}, bp 59.5~60.5°C/35mm, 23% 分析値
 実測値 C, 61.03; H, 7.77 C₈H₁₂O₃ として
 計算値 C, 61.52; H, 7.74

C(OC₂H₅)₄, bp 77°C/45mm (158~161°C)⁽¹³⁾, 60%
 C(OCH₂CH₂Cl)₄^{*}, mp. 56~7°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=トリル, 溶媒ベンゼンを用い
 ぬ。重合はすべてディラトメーターで行なう。重合後重量法でもとの
 重合率のディラトメーターの読みを換算した。5斤の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ベンゼンで数回洗浄し, 真空蒸留
 でベンゼン, 未反応モノを除きポリマーの重量から重合率をおめぬ。

ケイ素モノのうら 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。

炭素モノのうら 2官能のものは可溶性⁽¹⁴⁾で, HF水溶液で
 分解してポリビニルアルコール等のポリマーを与える。3官能のものはモ
 ノ濃度を低くすると可溶性のポリマーを与えるが, 室温で不溶化して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。
 ($[\eta]=0.01$, 溶媒ベンゼン, 測定温度 $25^\circ C$)。

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 $-78^\circ C$
 で一夜放置し, 低温($-78^\circ C$)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, 残りのイソ
 オクタンを減圧下で蒸留してこの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CO₂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る。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。

K₂S₂O₈ビニロキシ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%以下である。

生成したメタンとCO₂の反応容器からの分離 Fig. 1に示す装置を用いて行う。予め装置を10⁻² mmHg以下を保ち、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をエチルプロピルの凝固点-114°Cに保ち、Sのブルカ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を止め、気体をCに移してかわせる。この操作をCの圧力が一定となるまで行う。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中の気体をガスシンプラーDに送る。

生成したメタンとCO₂の比はガスクロマトグラフで求める。検量線はビニル高エの比から求めたものを使用する。測定条件は担体シリカゲルを用い、カラムの長さ2.25m, キャリヤガスとしてHe, 流量20ml/min, カラム温度35°Cとする。毎回の測定に先立ちメタンとCO₂の標準試料を測定し、検量線とよい一致を示すことを確かめて行う。(保持時間メタン2分、エタン7分、CO₂11分)。

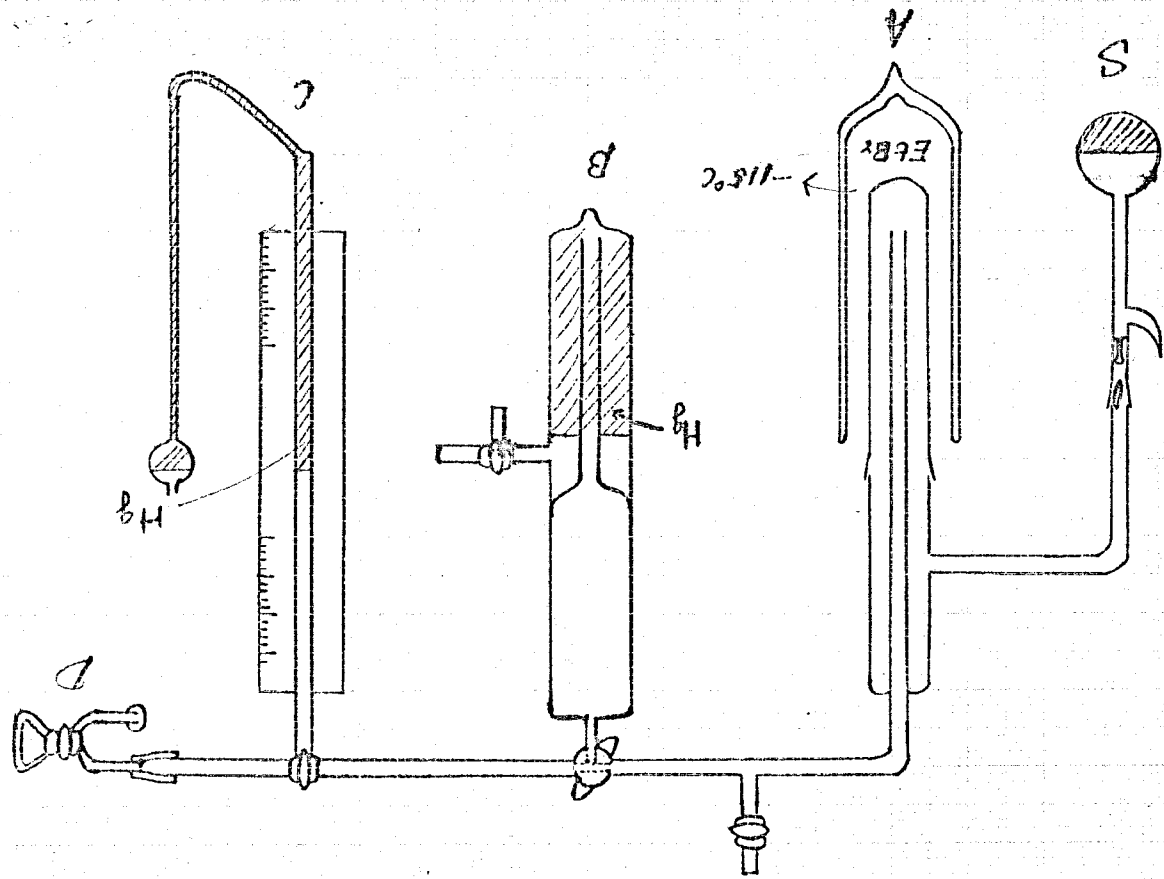


Fig. 1

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ませんが、ジビニルアセタールには単独重合が可能である⁽¹⁾。したがって二重結合の状態がそれほど変化しなかったら官能、四官能にマークし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へのどのような影響を与えるか検討するためにビニル濃度を一定として初期重合速度を測定した。

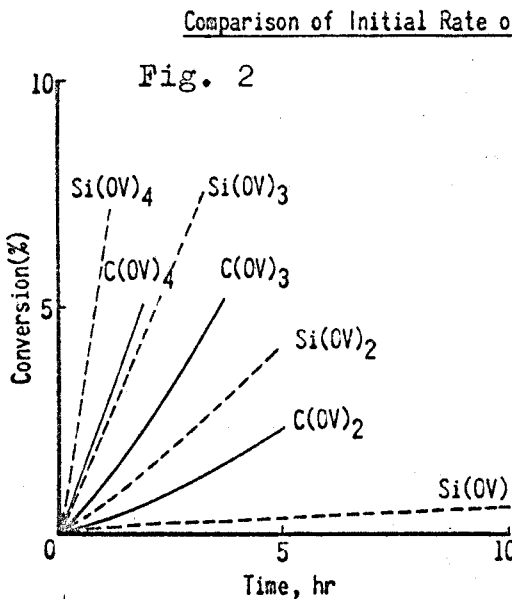


Table 2
Rate X 10⁴ (mol./l.min.)

n	M	C	Si
1			0.17
2		0.8	1.2
3		1.5	2.0
4		2.1	5.8

Radical Polymerization of
(CH₂)_{4-n}M(OCH=CH₂)_n (M= C and Si)

[M] = 2.00 mol./l. in benzene
at 60°C (as vinyl concentration)
[AIBN] = 1.11 X 10⁻² mol./l.

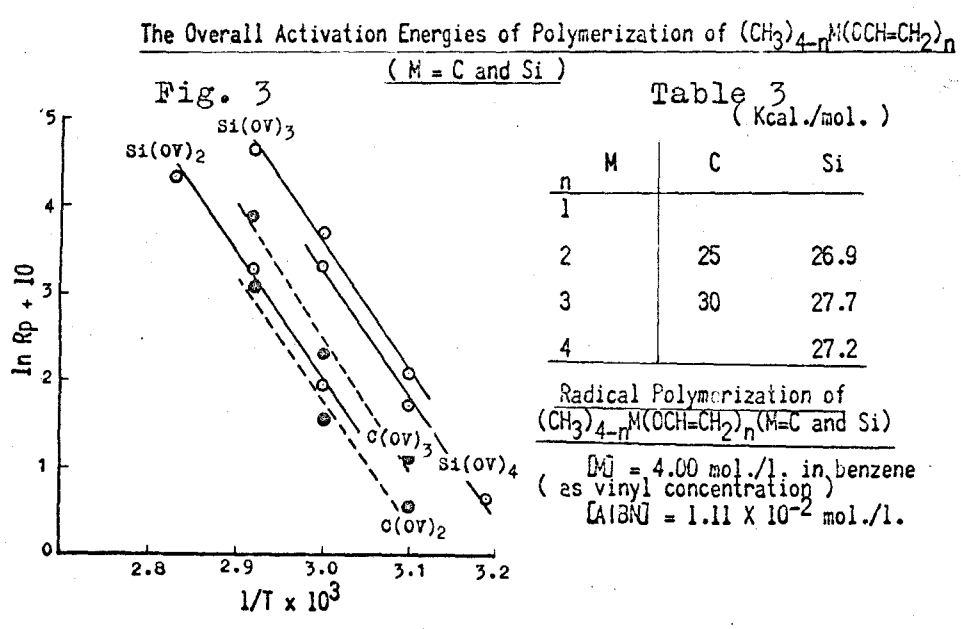
その結果ビニロキシ基の数が增加するに従い、重合速度が増し、酸素
マーク比べてケイ素マークの方がビニロキシ数が同一ならば速いことが利長。
この速度はモノ消費速度として示されている。実際のポリマークについてそ
の構造を検討すると還元反応か(分子内反応)で二重結合が多く消費
されている。すなわちケイ素ポリマークにクロキシルアシド法⁽³⁾で残存
ビニロキシ量を測定するとジビニロキシケイ素では17%、トリビニロキシケイ素
では28%、テトラビニロキシケイ素では35%存在する。トリビニロキシケイ素
では重合の際に3官能のうち2つの官能基が、テトラビニロキシケイ素では
4官能のうち2つ以上の官能が反応している。ジビニロキシケイ素では2
つの官能のうち1つ以上の官能が反応して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、テトラビニロキシケイ素では可溶性のポリマーを得るに

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π-π結合の残存状態を示し定量的にはおめられず。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へられるは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. その他原因が考へられる。その他原因としては環化反応等
 7-ビニルエーの重合における反応が合するところより、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

ラジカル反応の目ざすとして全活性化エネルギーをビニル濃度 4 mole/l (但し Si(OCH=CH₂)₄ は 2 mole/l) で 40~80°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おめく。(Fig. 3, Table 3)



その結果全活性化エネルギーが炭素モノマーではほとんど変わらない。酸素モノマーで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おめるときにできる。

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

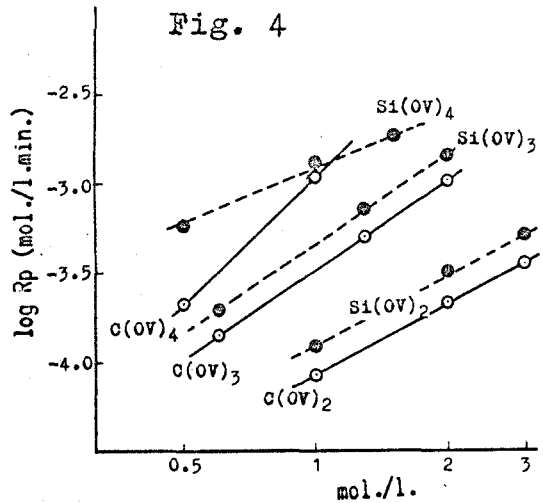


Table 4

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

Radical Polymerization of
 $(CH_3)_{4-n}M(CCH=CH_2)_n$ (M=C and Si)
 $[AIBN] = 1.11 \times 10^{-2}$ mol./l.
 in benzene at 60°C

濃度依存性はモノ-濃度の 1.1 次から 2.4 次と異なり、通常 2 官能モノ-濃度においてみとめられる 1 次則大抵依存性を示す。この事は重合反応の機構が環化反応を含み、モノ-濃度よって環化率も異なるため複雑な形であらわすものと考えられる。全活性化エネルギーおよびモノ-濃度依存性の二点からわかるように重合連鎖式の方法から整理解釈は困難と考えられる。

3.2 極性効果の検討

重合性の変化の原因と考えられる要素を分離して検討した。まず、スベクトルの研究から明らかになるようにシロキサン数の増加が、ケイ素および酸素に結合する酸素の増加と比べ二重結合に対する電子吸引性が增大する。これが反応性の増加を支配する可能性が有る。

テトラシロキサン $Si(OH)(CH_3)_3$ と極性効果の点と同等と等しいと考えられる トリトキシシラン $(CH_3O)_3Si(OH)(CH_3)$ 及びジシロキサンメチルシランと立体効果も、極性的効果も同等と考えられる。エトキシシロキサンメチルシラン $(CH_3O)(CH_2=CH)Si(CH_3)_2$ を、酸素原子

エチルビニルエーテル (CH₂=CH) O(CH₂)_n の単独重合性を求めた。
 Table 5 に示すようにビニル化合物とあり得る、極性の
 効果による反応性の向上はあっても効果は極めて小さいことが明らかとなる。

Table 5

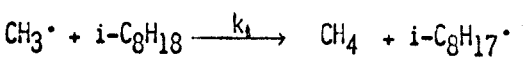
	Initial Rate of Polymerization
(CH ₃) ₃ Si(CCH=CH ₂)	0.2 X 10 ⁻⁴ mol./l./min.
(CH ₃) ₂ Si(OC ₂ H ₅)(OCH=CH ₂)	0.5
(CH ₃ O) ₃ Si(OCH=CH ₂)	0.2
H ₂ C(OC ₂ H ₅)(OCH=CH ₂)	0.1

3.4 メチル親和力

上に考えた極性の効果以外にも 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。例として Butler の考えるように分子内
 のビニル基-ビニル基間の相互作用等である。そこでビニル基自身のラジカル
 に対する反応性を知らないと出来ればその点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、その反応性を求める
 ことが可能である。ビニル化合物は共重合性でなければ増大反応する場合
 には、ビニル化合物のラジカルに対する反応性を求むれば増大
 ラジカルの反応性を知らることが出来る。本研究でモノマーの場合共重合性
 に対して五員環、六員環、未反応ビニル基の共重合性を含まず、その割合
 はモノマーに異なる。したがって通常の共重合の手法から反応性を求める手
 法は不可能である。

(17)

そこで Szwarc の手法であるメチルラジカルに対する反応性を求めた。
 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反応
 が問題となり、モノマーラジカルの生成の速度は無関係である。
 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
 みを比較することが出来る。その結果を Table 6 に示す。



Methyl affinity = k_u / k_1

Condition:
 $[(CH_3COO)_2] = 10^{-2}$ m mol./ml.
 $[M] = 1$ mol.
 Decomposition Temp. 65°C
 Conversion 5%

Table 6

Methyl affinities per one vinyl group

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

メチル親見和力の結果から、 α -ロキニ基が変化しても、 γ -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にもほとんど差が認められず、この事は $\text{CH}_2=\text{CHOSiMe}_3$ がラジカル共重合に対して $\text{CH}_2=\text{CHOBu}_2$ とほとんど区別できず、⁽²⁾ 結局、 α -ロキニ基の増加による重合速度の増加は主としてラジカルの攻撃を受けて1次のラジカルを生成して以後の問題と看做す。この場合生成した1次ラジカルの反応性は主としてロキニ化合物がほとんど単独重合し得ることから明らかである。したがってこのオ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の反応性の大きい分子の速度の増加は、 α -ロキニ基の増加が環形成の速度を増加させる事が主として行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. Matsuyan, 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 ジシロキシジメチルメタンのラジカル重合

1. 緒言

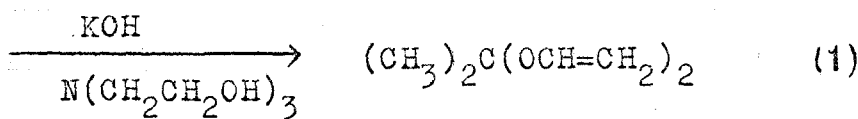
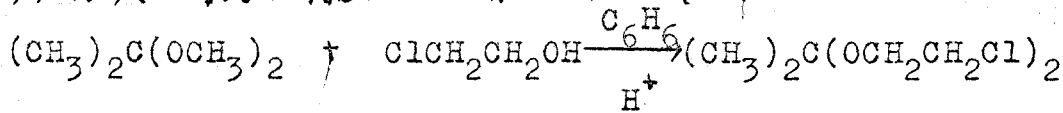
著者らは前報においてジシロキシジメチルケイ素 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$ のラジカル重合を行い、それが五員環、六員環、未反応ジシロキシ基からなる環化重合体と与えることを見い出した。ポリマーの加溶媒分解により 1,2-グリコール結合を多く含むポリシロキサンアルコールを合成し、その構造の重合条件による変化について検討した⁽¹⁾。

炭素同族体であるジシロキシジメチルメタン $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$ の重合については Matsuyan⁽²⁾ が環化重合に対してベンゼン可溶のポリマーと与える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 ジシロキシジメチルメタンの合成

モマーは式(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、2,2-ジメトキシプロパン⁽³⁾より出発する文献記載の方法に従った。これとエチレンクロルヒドリンとのアルコール交換反応でジ(β-クロルエチル)ジメチルメタンを合成した⁽⁴⁾。これを水酸化カリウム-トルイエンアルコールによる脱塩化水素でモマーを得た。



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%

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

$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$, 57~8°/82mm (10/4°/680mm)⁽²⁾, 13%

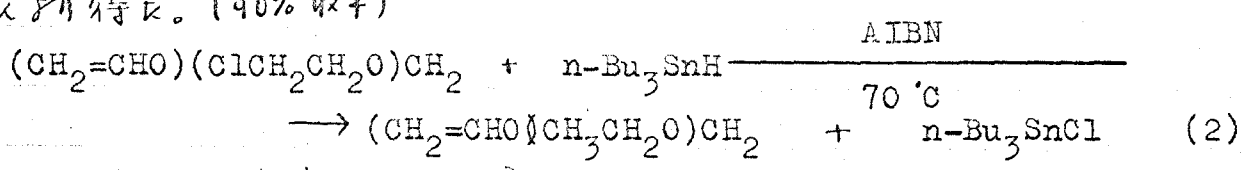
分析値 実験値 C, 65.14 ; H, 4.45 C₇H₁₂O₂ と比較

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。)

エチレングリコールモノアクリレート (C₄H₈O₂) (CH₂=CH₂) CH₂ はパラオキソエチレン
 とエチレングリコールとの縮合反応⁽⁵⁾ により文献⁽⁶⁾ 記載の方法で合成した。β-γ-ブチロラクトン
 とエチレングリコールを (2) 式に従い 当モルの n-Bu₃SnH と 70°C で反応させ
 反応を停止し、抽出し、蒸留して得た。 (40% 収率)



化合物, 沸点 (文献値), 42°C

$\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{OCH}=\text{CH}_2)$ 73.5°C (68~70°)⁽⁶⁾, $n_D^{25} = 1.3910$ (1.3966)⁽⁶⁾
 収率 40%

分析値 実測値 C, 58.86; H, 9.94 C₅H₁₀O₂
 とした計算値 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) はエタノールで再結晶
 したものを使用した。溶媒のベンゼンは濃硫酸で数回洗浄し
 して NaHCO₃ 水溶液 (10%) ; 蒸留水で洗浄し, CaCl₂, Na₂S₂O₅
 で乾燥, 蒸留したものを使用した。重合は真空条件下でアンプル
 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性,
 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 ポリジビニルメチルメタンのポリビニルアルコールへの誘導

ポリジビニルメチルメタンを 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

遠析法により HF を除いた後、凍結乾燥し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 とした計算値		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)

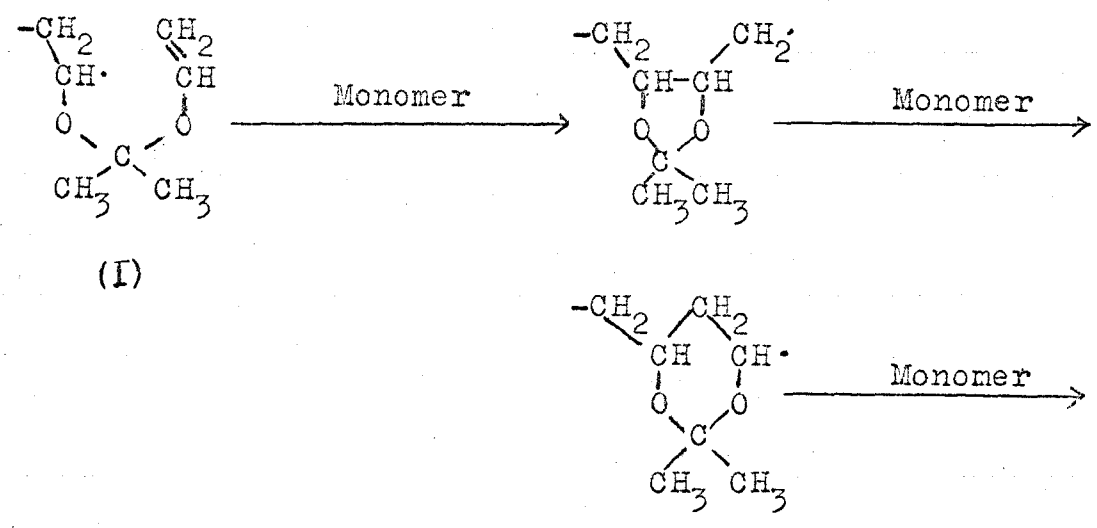
ポリビニロキシジメチルタン の IR スペクトルには $\nu_{C=O}$ は存在せずベンゼンに可溶であり、架橋も無くすべてが環化してあると考えられる。環の安定性から五員環、六員環の存在が考えられ、五員環の量を誘導してポリビニルアルコールの 1, 2-グリコールの測定から求めた。1, 2-グリコール量の測定は過ヨウ素酸過イオンの消費をヨウ素と亜硫酸で滴定することにより行われた。⁽⁷⁾

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ダントヒドロキシ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る環化反応はそれ程影響を及ぼさないと考えられる。

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



環化反応のモノ-濃度依存性を知るため 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。表から明らかのように 5員環と6員環の生成比はモノ-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%	[η]	Derived PVA 1,2-glycol
0.70	60	111	20	66	34	0.04	66
1.40	60	89	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 [Ⓢ]	59

Ⓢ 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想像し得るような重合温度による変化が予想される。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)

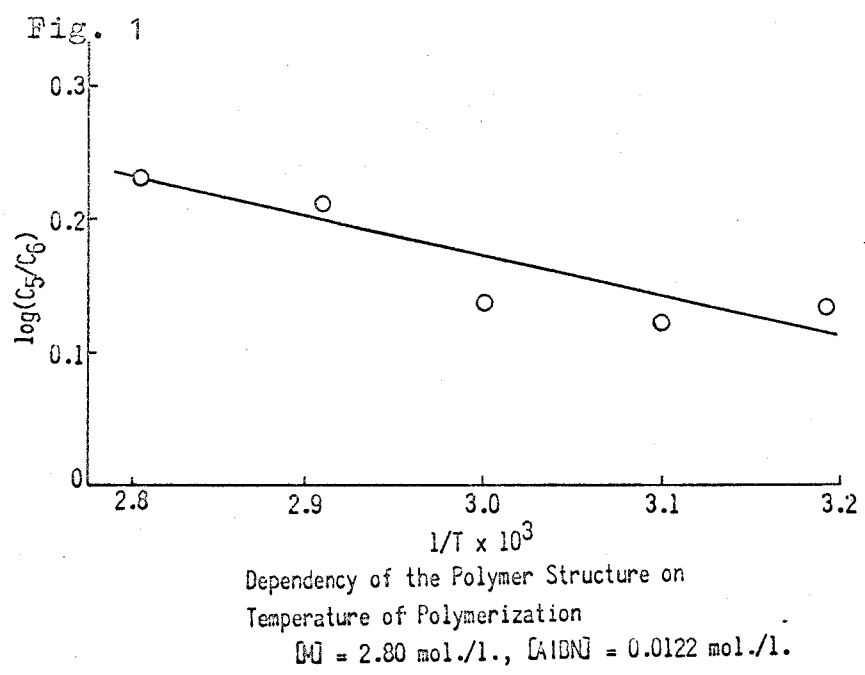
Table 2 Effect of Polymerization Temperature

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. 1 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 $A_5/A_6 = 14$ と求まる。



4 考察

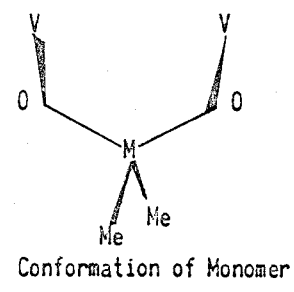
シクロキレシメチルメタンの重合結果とすてり報告した 相当するケイ素モル $(CH_3)_2Si(OCH=CH_2)_2$ の重合結果を合わせて Table 3 に示す。

Radical Polymerization of $(CH_3)_2M(OCH=CH_2)_2$

-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	○	X

Fig. 2



環化率について、炭素モルが 100% 環化し可溶性のポリマーを与えるのに対して、ケイ素モル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ルとの反応による 1次ラジカルの生成やすさの関係があると考へた。モル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。ケイ素モルはこの考へ方によら

ラジカルに対する二重結合の反応性が高いことである。しかし、4位の親和力の値から炭素、ケイ素モノマーはほとんど等しく、前者かつシリル-ロキニ化合物とも異なることが知られている⁽¹⁾。シリル-ロキニ化合物はほとんどラジカル単独重合性を示さず、これはシリル-ロキニ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である。両者の反応性の違いが環化率の違いの原因と見られる。

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かどうかと考へた。A. I. Vogel⁽²⁾ は $(\text{CH}_3)_2\text{M}(\text{OCH}_3)_2$ の $(\text{M}=\text{C}, \text{Si})$ 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 $\text{M}-\text{O}$ 結合軸に対してケイ素は自由回転が可能であるのに対して炭素は固定な状態にあると報告した。そこでシリル-ロキニモノマーから二重結合が全く炭素の場合固定な、ケイ素の場合各々のシリル基が独立に存在すると考へられる。単独重合の際ケイ素モノマーは炭素モノマーの方が環形成による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ると考へられる。

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 \AA に対して酸素-酸素の結合距離が 1.4 \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へられる。

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. Mitch, *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 $(\text{CH}_2=\text{CH})_n\text{-Metal}$ で示される ν -ロキシ金属化合物の合成とその反応性を主として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 ν -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 ν -ロキシ金属化合物を経てポリ ν -ビ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 ν -ビ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 ν -ビルアルコールの合成が可能であることを確かめた。この重合熱は $14.9 \text{ kcal./monomer unit}$ で通常の ν -ビル重合熱 $15 \sim 25 \text{ kcal./monomer unit}$ に匹敵する。

第2報では Haslam が特許で報告したアセトアルデヒドから ν -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 ν -ロキシ基の特徴は認められず、 ν -ロキシ4タンの生成は否定された。さらに ν -ロキシスズ化合物の合成をスズアルコラトと酢酸 ν -ビ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。

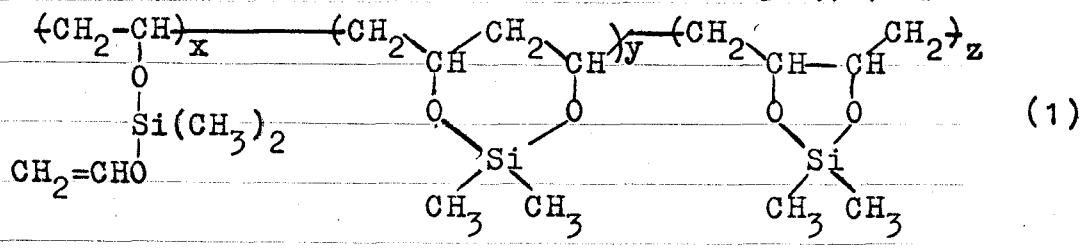
第3報では $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{M}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_n$ ($\text{M}=\text{C}, \text{Si}; n=1, 2, 3, 4$) について分子内の ν -ロキシ基の数の増加についてラジカル単独重合性が著しく増大することを見出した。これに対する可能な原因の一つとして ν -ロキシ基の増加による電子的影響が ν -ビル基に及ぼしていることが考えられる。この点を明らかにする目的で炭素、ケイ素、ケルマニウムと ν -ロキシ基との結合を IR 及び NMR スペクトルに検討した。

1. ν -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 ν -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 $(d\pi-p\pi)$ 性は減少(飽和現象)する。
3. 炭素、ケイ素、ケルマニウム ν -ロキシ化合物で、ケイ素-酸素結合には $(d\pi-p\pi)$ 性は認められず、ケイ素と同じような空の d 軌道

をマフイルマニウムと酸素の結合は $(\sigma\pi-\pi)$ 結合は認められず、 π 。
このように効果は次の報告でのべらうく、ラジカル重合性には大至奇年の事い
ことがわかった。

第4報では $(CH_3)_{4-n}M(OCH=CH_2)_n$ ($M=C, Si; n=1, 2, 4$) について
初期重合速度の比較を行い、 β -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られた。この原因を明らかにするためスペクトルの研究から示
した極性の寄与を反応によって検討し、より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 (Szwarc 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
いる事が明らかになった。メチル親和力の値が各モノマーについてほとんど変わら
ない事から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
れた。したがってこの重合性の増加は分子内 β -ロキシ基の数が増すと分子内反応の形
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 β -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
 $(CH_3)_2Si(OCH=CH_2)_2$ のラジカル重合を行い生成ポリマーの構造、重合条件の変化



の詳しい検討を行った。このポリマーは (1) 式に示すように未反応の β -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された。重合
温度による環化率は良好に変化した。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って未反応 β -ロキシ基の量が増加した。このポリマーの加溶媒
分解で 1, 2-グリコールを 30 mol % 含むポリ β -ヒ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 $(CH_3)_2C(OCH=CH_2)_2$
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ポリマーの化学構造
を分析し、重合条件による変化の詳細を検討した。その結果このポリマーは常に
環化率 100% の未反応 β -ロキシ基を含まないポリマーであり、六員環と
五員環からなる。重合温度、モノマー濃度の変化に対してポリマーの構造は
良好に変化を受けるとことが明らかになった。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が炭素のみを環化
するのに対し、水には炭素とケイ素の両方を環化する。

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