1, 1, 3-トリメチル-1-シラシクロペンチルアミンの光学分割と そのメタクリロイル誘導体の重合と共重合

荒木 綱男*¹・照沼 大陽*¹・野平 博之*¹・磯村 広光*¹・中村 隆夫*¹・岡安 公一*¹

(受付 1975 年 5 月 21 日・審査終了 1975 年 7 月 11 日)

要 旨 1,1,3-トリメチル-1-シラシクロペンテン-3 をハイドロボレーション後、ヒドロキシルアミン-*o*-スルホン酸を用いてアミノ化して、1,1,3-トリメチル-4-アミノ-1-シラシクロペンタン (I) を得た。I に酒石酸を作用させて塩とし、分別結晶して光学活性のアミン I を得た。光学活性アミンのメタクリル誘導体を重合させたとところ光学活性なポリマーが得られた。I のラセミ体のメタクリル誘導体 (M₁) とアクリル酸メチル (M₂) の共重合を行い 反応性比を求めたところ $r_1=1.38$, $r_2=0.28$ を得た。この値から Alfrey—Price の Q , e 値を求めると $Q=0.83$, $e=-0.38$ であった。

1 緒 言

著者らは前報において1,1,3-トリメチル-4-アミノ-1-シラシクロペンタン (MScPA) およびそのメタクリル誘導体の合成について報告した¹⁾。その後この MScPA の NMR スペクトルを検討の結果、Brown らの1-メチルシクロヘキセンのアミノ化²⁾の場合と同様に、3位のメチル基と4位のアミノ基が相互にトランスの位置にあることが判明した。それゆえこのものには当然1組の対掌体が存在するはずである。本報ではこの MScPA の光学分割を試みた結果、および MScPA のメタクリル誘導体の重合性、共重合性を調べた結果を報告する。

2 実 験

2.1 1,1,3-トリメチル-4-アミノ-1-シラシクロペンタン (MScPA) の合成

MScPA の合成は既報のとおり¹⁾、1,1,3-トリメチル-1-シラシクロペンテン-3 をモノグライム中でハイドロボレーションして、2 置換体を作り次にヒドロキシルアミン-*o*-スルホン酸を用いてアミノ化する²⁾。

*¹ 埼玉大学理工学部 (〒338 浦和市中大久保)

この反応は特に湿気を嫌い、十分乾燥した純粋のヒドロキシルアミン-*o*-スルホン酸を用いることが必要である。既報ではこの合成収率は 17% 程度であったがその後十分注意した条件で反応を行い、約 30% 程度までその収率を向上させることができた。

2.2 MScPA の光学分割

MScPA (10.3 g) をメタノール (30 ml) に溶かし *d*-酒石酸 (10.8 g) のメタノール (90 ml) 溶液中に液温を 40 °C 以下に保ちながら加えた。溶液を 1 昼夜室温に放置し、析出した結晶をろ別し、少量の冷メタノールで洗った後乾燥した。得られた結晶 (1) (収量 6.4 g, 収率 30.2 %, mp 169 °C, $[\alpha]_D^{25}=-19.1$, C=20 in DMF) をさらにメタノール (59 ml) に溶かし再び分別結晶をして結晶 (2) (収量 3.0 g, 収率 14.7 %, mp 172 °C, $[\alpha]_D^{25}=-26.5$, C=20 in DMF), N 分析 (計算値); 4.83 %, (4.78 %) を得た。

こうして得られた結晶 (2) の 1 部をさらに分別結晶してその融点を測定したところ 172 °C で変化しなかった。結晶 (2) を水 (15 ml) に溶かし、氷冷しながら、液が強アルカリ性になるまで 3*N* カ性ソーダを加えた。

遊離したアミンをエーテルで抽出し、乾燥後蒸留して光学活性 (–)-MScPA (収量 1.05 g, 収率 11.2 %, $[\alpha]_D^{25}=-26.5$, C=20 in Et₂O) を得た。

一方、母液は一度メタノールを除去した後、同様な処理をして初めの母液 (1) からは (+)-MScPA (収量 4.1 g, 収率 41.8 %, $[\alpha]_D^{25}+12.9$, C=20 in Et₂O) を、また母液 (2) からは (–)-MScPA (収量 1.2 g, 収率 11.6 %, $[\alpha]_D^{25}-16.5$, C=20 in Et₂O) を得た。

2.3 *N*-メタクリロイル-4-アミノ-1,1,3-トリメチル-1-シラシクロペンタン (MScP—MAM) の合成

MScPA に 1.2 倍モルのトリエチルアミンおよび少量のヒドロキノンを加えたものを無水エーテルに溶か

この結果に認められるようにベンゼン溶液中で MScP—MAM は円滑に重合を起こし、80°C、BPO 1 wt% では 20 時間後に 80% 以上の重合率を示す。この場合、生成したポリマーの $[\eta]$ を測定した結果 0.09~0.1 程度で重合度はあまり高くなかった。

次に光学活性の MScPA のメタクリル誘導体の重合物の旋光性がモノマーと比べてどう変るかを調べるため、3.1 と同様の方法によって光学分割された *l*-アミン $[\alpha]_D^{25} - 16.5$ のものおよび *d*-アミン $[\alpha]_D^{25} + 12.9$ のものをそれぞれメタクリロイル化し、さらにそれぞれをベンゼン中 22 時間 (AIBN, 1.0 wt%) 80°C で溶液重合させて得られたポリマーの旋光度を測定した結果次の値を得た。

重合
ベンゼン中 $\rightarrow$ *d*-メタクリルアミドポリマー
重合収率 78.8%, $[\alpha]_D^{25} + 11.9 (\text{Et}_2\text{O})$

重合
ベンゼン中 $\rightarrow$ *l*-メタクリルアミドポリマー
重合収率 46.4%, $[\alpha]_D^{25} - 12.9 (\text{Et}_2\text{O})$

Pino⁴⁾ によれば、側鎖に不整中心をもつビニルモノマーの重合によって得られるポリマーの旋光性は、ポリマーの立体規則性によって影響され側鎖の不整中心が主鎖に近づくほど主鎖の conformational rigidity の影響を受けやすくなるという。本研究の実験で得られた上記のモノマーの旋光度をポリマーのそれと比較することは、前者が低分子モデル化合物でないので厳密な議論はできないが、不整中心が主鎖に比較的近いにもかかわらず旋光度の値が両者あまり変わらないことから考え、このポリマーの旋光度は主鎖の影響を受けておらず、この高分子の立体規則性はあまりよくないものと考えられる。

3.3 MScP—MAM のアクリル酸メチルとの共重合

MScP—MAM (M_1) の重合性をさらに検討するために、このものとアクリル酸メチル (M_2) との共重合を行い、モノマーの反応性比 r_1, r_2 , および Q, e 値の決定を行った。

この共重合 (開始剤 AIBN, 0.5 wt%, 重合温度 70°C, 重合時間 30 分) における共重合組成曲線および Finemann—Ross プロットを示すと Fig. 2 および 3 のとおりである。

Fig. 3 の Finemann—Ross プロットより $r_1 = 1.38$; $r_2 = 0.28$ が得られ、この結果から Alfrey, Price の Q, e 値を計算すると $Q_1 = 0.83$, $e_1 = -0.38$ が得られた。これらの値をメタクリルアミドおよびその誘導体の値と比べるとメタクリルアミドの Q 値 1.46, e 値 +1.24 に

Fig. 2. Composition curve for *N*-methacryloyl-4-amino-1, 1, 3-trimethyl-1-silacyclopentane (MScP—MAM)—methyl acrylate (MA) copolymer.

Fig. 3. Fineman—Ross plot for copolymerization of *N*-methacryloyl-4-amino-1, 1, 3-trimethyl-1-silacyclopentane and methyl acrylate.

Fig. 4. Thermogravimetric-analysis curve for *N*-methacryloyl-4-amino-1, 1, 3-trimethyl-1-silacyclopentane (MScP—MAM)—styrene copolymer.

1, MScP—MAM/St=100/0; 2, MScP—MAM/St=67/33; 3, MScP—MAM/St=44/56; 4, MScP—MAM/St=22/78.

Fig. 5. Thermogravimetric-analysis curve for N-methacryloyl-4-amino-1,1,3-trimethyl-1-silacyclopentane (MScP-MAM)-methyl methacrylate (MAM) copolymer.

1, MScP-MAM/MMA=100/0; 2, MScP-MAM/MMA=64/36; 3, MScP-MAM/MMA=46/54; 4, MScP-MAM/MMA=0/100.

対し電子放出性のエチル基が *N* に導入されると *e* 値は大きく負値へ移動し、 -0.88 となり共鳴安定性に関係する *Q* 値は 0.70 となる。*Q*, *e* 値がこれらの値を示すことは、ラジカル重合の反応性からみるとシラシクロペンチル基は電子放出性であると考えられる。

3.4 MScP-MAM 重合体および共重合体の熱安定性

温度 80°C 、開始剤として AIBN を用いて MScP-MAM とスチレンおよび MScP-MAM とメチルメタクリレートとの共重合体を作り、その TGA 曲線求めた。また比較のためそれぞれの単独ポリマーの TGA 曲線も求めた。その結果を Fig. 4 および 5 に示す。

Optical Resolution of 1,1,3-Trimethyl-4-Amino-1-Silacyclopentane, and Polymerization, Copolymerization of Its Methacrylamide Derivative

Tsunao ARAKI,*¹ Daiyo TERUNUMA,*¹ Hiroyuki NOHIRA,*¹ Hiromitsu ISOMURA,*¹ Takao NAKAMURA,*¹ and Koichi OKAYASU*¹

*¹Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Saitama University (Shimo-Okubo, Urawa 338)

Si-containing heterocyclic amine, 1,1,3-trimethyl-4-amino-1-silacyclopentane (**I**) was synthesized from 1,1,3-trimethyl-1-silacyclopentene-3 by hydroboration followed by amination with hydroxylamine-*o*-sulfonic acid. Optical resolution of **I** was then carried out using *d*-tartaric acid as resolving agent, to give optically active **I** in good yield. Polymerization of methacrylated derivative of **I** afforded optically active polymer. Copolymerization of racemic methacrylamide derivative (M_1) of **I** with methylacrylate (M_2) was carried out using BPO as initiator at 70°C . The monomer reactivity ratios were found to be $r_1=1.38$, $r_2=0.28$, and Alfrey-Price's *Q*, *e* values for M_1 were calculated as $Q=0.83$, $e=-0.38$.

KEY WORDS Optical activity / Silacyclopentylamine / Polymerization / Copolymerization / Monomer reactivity ratio /

(Received April 21, 1975; Accepted July 11, 1975)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **32**(9), 557-560 (1975)]

一般にポリ MMA、ポリスチレンなどのビニル重合体の熱分解は比較的低い温度は二重結合末端より連鎖解重合反応が起こり、より高い温度では連鎖の中間の任意な結合における random 連鎖解重合が併起するものと考えられる⁶⁾。またスチレンと MMA の共重合物にあってはその解重合速度はその共重合物に含まれるモノマー組成とほぼ直線関係があるという⁶⁾。本研究の結果は実験例が少なかったためかこのような定量的関係を証明するにたりる結果を得なかったが、おおよそのところ熱安定性はポリスチレン>ポリ MScP-MAM>ポリ MMA の順であり、スチレン-MScP-MAM 共重合体ではスチレンの量が増すほど、MScP-MAM-MMA 共重合体では MScP-MAM の量が増すほど熱安定性がよくなることが認められた。

文 献

- 1) T. Araki, D. Terunuma, F. Kato, H. Kaneda, A. Iino: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 644 (1973).
- 2) M. W. Rathke, N. Inoue, K. R. Varma, H. C. Brown: *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2870 (1966).
- 3) a) A. G. Brook, H. W. Kurea, D. M. MacRae: *Can. J. Chem.*, **48**, 818 (1970).
b) R. Carriu, J. Masse: *Bull. Soc. Chim. France*, **1969**, 3491.
- 4) P. Pino, *Adv. Polym. Sci.*, **4**, 393 (1965).
- 5) 井上良三, 大内重男: *高分子化学*, **12**, 164 (1955).
- 6) 井上良三, 大内重男, 安平 進: 同上, **14**, 61 (1957).