二, 三の $RR'Si(OH)_2$ 型シランジオールの合成†

(昭和 38 年 2 月 2 日 受理)

滝口 利夫・阿部 稔*

メチル *n*-ブチルジクロルシラン, メチルフェニルジクロルシラン, ビニルフェニルジクロルシラン, ビニル *n*-ブチルジクロルシランをグリニャール法により合成, これらをアニリンを脱塩酸剤としてエーテル中で加水分解して, 対応するジオール, メチル *n*-ブチルシランジオール, メチルフェニルシランジオール, ビニルフェニルシランジオール, ビニル *n*-ブチルシランジオールを得た。生成物は, いずれもきわめて縮合しやすい結晶性物質であり, その単離精製には二, 三の特殊な注意を必要とする。これらジオールの諸性質を明らかにするとともに, その赤外吸収スペクトル, X線粉末回折図を記録した。

1 緒 言

著者らはさきに特殊な方法¹⁾で, ジメチルジクロルシラン, ジエチルジクロルシラン, フェニルトリクロルシランを加水分解し, 対応するシラノールを高収率で簡単に得たが, 同様の方法を混成有機基をもつ 4 種のジオルガノジクロルシラン, すなわちメチル *n*-ブチルジクロルシラン, メチルフェニルジクロルシラン, ビニルフェニルジクロルシラン, ビニル *n*-ブチルジクロルシランに適用して対応するシラノールを合成, その性状を明らかにし, その同定上の資料を提供するとともに, この種の不安定なシラノールの合成, 単離取り扱いについて二, 三の興味ある知見を得たので以下に報告する。

2 実験ならびに結果

2.1 ジクロルシランの合成

ジクロルシランはすべて *n*-ブチルクロリド, モノブromベンゼンとメチルトリクロルシラン, ビニルトリクロルシランの組合わせより, グリニャール法によって合成した。*n*-ブチルクロリド, モノブromベンゼンは市販品を通常の方法で精製, 使用直前に蒸留, それぞれ bp 77.0~78.5°C, 156~157°C の留分を用いた。メチルトリクロルシラン, ビニルトリクロルシランは, いずれも信越化学工業株式会社製造のものを常圧で蒸留, それぞれ bp 66~67°C, 90.0~91.5°C の留分を使用した。ここに用いたジクロルシランはすべてほぼ同様の操作, 収率で得られたので *n*-ブチルビニルジクロルシランを例にとりて, 詳記し, 他は主要な定数のみを記す。

2.1.1 *n*-ブチルビニルジクロルシランの合成

(a) *n*-ブチルマグネシウムクロリドの調製: 1 l 三つ口フラスコにマグネシウムリボン (A & W Co. Ltd., U. K. 製造) の細断片 24 g (1 mol) をとり, 十分真空中で乾燥した後, 乾燥エーテル 400 ml をとり, かきまぜながら 102 g (1.1 mol) の *n*-ブチルクロリドを加える。*n*-ブチルクロリドは最初約 1/5 容を加える。約 30 分のかきまぜで反応が開始し, マグネシウム表面より発泡するから, 以後還流をゆるやかに調節しつつ滴下する。マグネシウムの大部分が消失し, 全体が淡灰色溶液となった後, な

お 1 時間かきまぜ, 常温に冷却した後窒素気流中で乾燥ガラスウールを用いて口過し, 次の反応に使用した。

(b) ビニルトリクロルシランとの反応: 1 l 三つ口フラスコに乾燥エーテル 300 ml, ビニルトリクロルシラン 160 g (1 mol) をとり, かきまぜながら全体を 30°C に加熱, これに上記のグリニャール試薬を滴下すると, 直ちに白濁し, 徐々に発熱して塩化マグネシウムを沈殿する。還流を調節しつつ全量を加えた後, なお 1 時間還流下にかきまぜをつづけて沈殿を粗粒化させた後, 全体を氷水で冷却, 口過する。口液は常圧でエーテルの大部分を除いた後, 減圧※1 下に全留出物をいったん捕集し, 更にこれを分留した。

(c) *n*-ブチルビニルジクロルシランの精製: 上記の操作で得た留出物の沸点は 115~170°C の範囲にあり, これを常圧で分留して目的とするジクロルシランを bp 162~164°C の主留分として得た。収量 95 g (収率 52%), 中和法による Cl% は 38.5 (計算値 38.80) であった。

2.1.2 他のジクロルシランの合成 他の 3 種のジクロルシランは同様の方法で得られたので, それぞれの主留分の留出条件, 収率のみを記する。メチル *n*-ブチルジクロルシラン, bp 145~147°C, 収率 54%; メチルフェニルジクロルシラン, bp 197.0~198.5°C (文献値 198~200°C)²⁾, 収率 40%; ビニルフェニルジクロルシラン, bp 110~112°C/25 mmHg (文献値 103°C/17 mmHg)³⁾, 収率 44%。フェニルマグネシウムブロミドとトリクロルシランとの反応は, *n*-ブチルマグネシウムクロリドの場合に比してマグネシウムハライドの沈殿が定常的に生成せず, エーテル留去中にこれが再び生成して操作を困難にすることが多く, 収率は一般に低い。またモノブromベンゼンと, マグネシウムとの反応も, *n*-ブチルクロリドに比しておそく, しばしばマグネシウムをあらかじめ少量のモノクロルベンゼンとヨウ素の薄片と加熱して, 活性化することが必要であった。

2.2 シランジオールの合成

メチル *n*-ブチルシランジオールの場合について詳記する。加水分解は既報の方法¹⁾を二, 三の点で改良し, 次のように行なった。すなわち, 新たに蒸留したアニリン 18.6 g (0.2 mol) をエーテル 300 ml に溶解, これに蒸留水 3.6 g (0.2 mol) を加え, 更に最少量のアセトンで全体を均一な溶液とする。これを 500 ml

† 本研究を「有機ケイ素化合物に関する研究 (第 25 報)」とする。第 24 報, *J. Org. Chem.* 26, 4144 (1961)。

* 群馬大学工学部合成化学科: 桐生市天神町。

1) T. Takiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 2359 (1959) および工化 62, 484 (1959)。

※1 常圧で行なうときは, 蒸留中に塩化マグネシウムが折出し, 甚しく突沸して操作も著しく困難にする。

2) 福川, 工化 59, 1206 (1956)。

3) 桃井, 鈴木, 日化 78, 581 (1957)。

のフラスコ※2 にとり、ドライアイス-アセトン浴中でふりまぜつ
つメチル *n*-ブチルジクロルシラン 17 g (0.1 mol) のエーテル溶
液 (1:3) を滴下する。全量を加えた後、100 ml の *n*-ヘキサン
を加えて口過し、口液は減圧下に常温以下でエーテルを留去する。
1/3~1/4 容に濃縮した後、倍量の *n*-ヘキサンを加えドライアイ
ス-アセトン浴中で冷却、放置すると多量の光輝ある葉状結晶が
析出する。口過、冷却をくりかえして結晶を捕集、これを数回冷
n-ヘキサンで洗浄した後、真空中で乾燥して 9.6 g (収率 72%)
の葉状微結晶を得た。これは後述するように高純度のメチル *n*-
ブチルシランジオールであり、加熱下の再結晶は大部分を油状の
縮合物とするが、ジオールを少量のエーテルに溶解、これに過量
の *n*-ヘキサンを加えて真空中で溶剤を除くか、あるいは液溶を
強く冷却することにより、ジオールのほとんど全量を回収するこ
とができた。他の3種のジオールはほぼ同様の方法、収率で得ら
れたが、塩酸アニリン別後の溶液にはしばしば次のような別法
を試みて有効であった。すなわち口液の全部を真空系にとり、溶
剤の大部分をドライアイス-アセトントラップ中に回収、結晶の
析出しはじめたときに、*n*-ヘキサンの過量を加えると、ジオール
は副生する油状縮合物から分離して葉状或は針状に析出する。

2.3 ジオールの性状

2.3.1 融点、分析値、その他 得られた4種のジオールは析
出の条件により結晶の外形は一定せず、葉状、針状、リン片状に
析出する。いったん純粋な結晶として単離、十分乾燥したジオール
は、比較的安定であり、乾燥空气中、褐色ビン中で長期の保存
が可能である。酸、アルカリに対しては極めて不安定であり、新し
い軟質ガラス中に保存するときは、真空中においても器壁より逐
次油状物となる。特にその溶液はこん跡のイオン性試薬により、
直ちに油状縮合物となり、ジオールを回収し得ない。水にはいず
れも可溶であり、水溶液は特有の苦味を有する。特にフェニル基
を有しないジオールは冷水にきわめてよく溶ける。いずれもアル
コール、アセトン、エーテル、酢酸エステルに易溶、ジオキサン
、ベンゼンに可溶、四塩化炭素、シクロヘキサンに難溶、リグ
ロイン、*n*-ヘキサンには極めて難溶であった。融点、湿式酸化法
(HClO_4) による Si%, カールフィッシャー法による OH/mol,
水点法 (1,4-ジオキサン) による分子量の測定値を表1に示す。

表1 ジオールの諸定数 () 内は計算値を示す

	$\text{CH}_3 \cdot n\text{C}_4 \cdot \text{H}_9\text{Si}(\text{OH})_2$	$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Si}(\text{OH})_2$	$\text{CH}_2=\text{CH} \cdot n\text{C}_4 \cdot \text{H}_9\text{Si}(\text{OH})_2$	$\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Si}(\text{OH})_2$
融点(°C)	56~57	81~82 75~76 72~73	44~45	64~65 58~59
Si%	19.7 (20.92)	17.9 (18.21)	19.0 (19.20)	16.2 (16.89)
試料 1 mol 中の OH 量	1.88 (2.00)	1.93 (2.00)	1.90 (2.00)	1.91 (2.00)
分子 量	126~130 (134)	138~149 (154)	140~153 (146)	157~164 (166)

2.3.2 赤外吸収スペクトル KBr 錠剤法による塩化ナトリウ
ム領域の赤外吸収スペクトルを図1~4に示す。既報¹⁾ によっ
て得たジメチルシランジオール、ジフェニルシランジオールのもの
を比較対照のため図5~6に示した。

Si-(OH) における O-H 伸縮振動による吸収は固相による著者
らの試料においてはすべて 3200 cm^{-1} を中心とする幅広い吸収帯

としてみとめられ、これらはいずれも溶液法による際は、鋭い吸
収として短波長側へシフトする。Kriegesmann ら⁴⁾ により、シ
ラノール中の Si-O 伸縮振動に帰属すると考えられた $890\sim 912$

図1 $\text{CH}_3 \cdot n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OH})_2$

図2 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_2$

図3 $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_2$

図4 $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OH})_2$

図5 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$

※2 ガラス器具類はすべて強酸で十分洗浄後水洗、乾燥するこ
とが必要であり、未処理軟質ガラスによる場合はジオール
の収率を著しく低下する。

4) H. Kriegesmann, K. H. Schowtka, Z. Physik. Chem.
209, 261 (1958).

図6 $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$

cm^{-1} の吸収は、 C_6H_5- をもつジオールにおいては $895\sim 915\ cm^{-1}$ (図 2, 3, 6), 他においては $885\sim 900\ cm^{-1}$ にみとめられた。また $840\sim 890\ cm^{-1}$ に共通に存在する吸収帯の帰属は未だ明らかでないが、 $Si-(OH)$ の特性吸収帯の一つであることは明瞭である^{※3}。 $(R)-Si$ の特性吸収帯としては、 CH_3- については対称変角、横ゆれ振動の吸収が図 1, 2, 5 を通じてそれぞれ $1260\sim 1265$, $780\sim 793\ cm^{-1}$ に現われる。また $C-H$ 伸縮振動によるものが $2960\ cm^{-1}$ 付近にあらわれることはもちろんである。 C_6H_5- については図 2, 3, 6 に見られるように Young ら⁵⁾ による特性吸収, 1430 , $1120\ cm^{-1}$ が極めて鋭くあらわれる。また 700 , 1590 , $730\sim 740\ cm^{-1}$ に見られる吸収が、 C_6H_5-Si に帰属することも明らかである。 $CH_2=CH-$ の内部振動に属する吸収は、従来の知見のように 962 , 1010 , $1405\sim 1408$, $1590\sim 1595\ cm^{-1}$ に明瞭にみとめられ (図 3, 4), そのうち $1590\sim 1595\ cm^{-1}$ のものは $C=C$ 伸縮振動によるもので C_6H_5- をもつものにもみとめられる。 $n-C_4H_9-$ を有するジオール (図 1, 4) においては、 $C-H$ 伸縮振動に属する $2860\sim 2960\ cm^{-1}$, $n-C_4H_9$ 中の CH_3 非対称変角による $1460\ cm^{-1}$ (この両者は $n-C_4H_9Cl$ にも同じ位置に現われる) の他, 1195 , $1075\ cm^{-1}$ がみとめられ、ともに $(n-C_4H_9)-Si$ の特性吸収と考えられるものである。特に $1195\ cm^{-1}$ は $Si-CH_2-R$ 型の特性吸収で、 R が大きくなるにつれ、長波長側にシフトする $(CH_3)-Si$ の $1260\ cm^{-1}$, $(C_2H_5)-Si$ の $1240\ cm^{-1}$ に相当するものと思われる。

2・3・3 X線粉末回折図 再結晶した4種のジオーンを乾燥後十分粉碎し、X線粉末回折図を作製した。結果は面間隔値、 $d(\text{\AA})$ と相対強度、 I/I_1 について整理、一括して表2に示した。

3 考 察

(a) 合成について 従来の研究者⁷⁾により指摘されたように、小さな有機基をもつジオールの能率的な単離、特にクロルシランよりの合成には特殊な注意が必要であり、その要点は(i)副生する塩酸をなんらかの形で不活性とし、加水分解を極力中性に近

表2 ジオールのX線回折データ

$CH_3\cdot nC_4H_9Si(OH)_2$		$CH_3\cdot C_6H_5Si(OH)_2$	
d, KX	I/I_1	d, KX	I/I_1
13.00	0.08	12.11	1.00
11.95	1.00	11.95	0.45
10.40	0.06	6.15	0.09
9.41	0.07	5.87	0.06
5.91	0.06	5.61	0.04
4.21	0.02	5.51	0.07
		5.10	0.80
		4.98	0.15
$C_6H_5\cdot CH_2=CHSi(OH)_2$		4.48	0.09
d, KX	I/I_1	4.37	0.18
12.99	0.85	4.21	0.16
7.14	0.44	3.99	0.08
6.92	0.41	3.83	0.09
6.51	0.69	3.80	0.11
5.91	0.78	3.49	0.06
5.51	0.31	$n-C_4H_9\cdot CH_2CH_2=CHSi(OH)_2$	
4.85	0.58	d, KX	I/I_1
4.15	0.80	5.79	0.21
3.82	1.00	5.31	0.35
3.68	0.27	4.70	0.30
3.28	0.66	4.44	0.34
		4.10	1.00
		3.83	0.41
		3.23	0.65

い状態で行なうこと、(ii)温度の上昇、イオン性試薬との接触をできるだけ省くこと、(iii)溶液状態で長時間を経過することは縮合物生成の最大の原因ならびに機会となるから、これを極力省くこと、また同じ意味において、合成上のできるだけ早い過程において、不溶性溶剤を加え、ジオーンを結晶として単離することにつくる。

(b) 融点その他について ある種のシランジオールが融点の特異性⁸⁾を示すことは周知であり、ジフェニルシランジオール^{1,9)}は、その代表例であるが、著者らが今回扱ったジオール中では、メチルフェニルシランジオール、ビニルフェニルシランジオールにそれがみとめられた。すなわち、前者においては、 $mp\ 81\sim 82^\circ C$ のものが大部分であるが、 75 , $72^\circ C$ 更に $67^\circ C$ 近辺のものもしばしばみとめられた。また後者においては、 $64\sim 65^\circ C$ のもので最も多いが、ときに $58\sim 59^\circ C$ のものがみとめられ、この現象は融点測定の際の昇温速度、結晶の外形との間にはなんら有意の関係をみとめ難く、フェニル基をもつジオールの一過性のようと思われる。また著者らが従来扱って来たジオール、トリオールは大部分融点において分解の徴候を示し、いったん熔融後、固化したものは、大部分非晶質となり、その赤外吸収スペクトルは例外なく $1000\sim 1100\ cm^{-1}$ に強い吸収を示し、シロキサン結合の生成を示したが、本報における n -ブチルビニルシランジオールは例外であり、熔融の前後また両者の混融において融点の降下をみとめず、その赤外吸収スペクトルもまったく同一であった。

4種のジオールを通じてみとめられることは、その融点がいずれも単一有機基をもつジオールより低いことであり (例えばメチルフェニルシランジオールは、ジメチルシランジオール、ジフェニルシランジ奥ールのいずれよりも、またメチル n -ブチルシランジ奥ールのいずれよりも低い)、この現象は、従来報告されている混成アルキルジオールに一般にみとめられるところであり、 $RR'Si(OH)_2$ 型ジ奥ールの通性の一つであるように思われる。

実験試料を提供された信越化学工業株式会社に深謝する。

8) C. Eaborn, N. H. Hartshorne, *J. Chem. Soc.* 1955, 549.

9) 福川, 科学と工業 30, 71 (1956).

※3 保存中縮合の進んだジオールは共通に $840\sim 890\ cm^{-1}$, $3200\ cm^{-1}$ の吸収が弱まり $1050\sim 1100\ cm^{-1}$ の強さを増して、ポリシロキサンジ奥ールの生成を示す。

5) C. W. Young et al, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 3758 (1948).

6) L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", p. 337, 2nd Ed., Methuen & Co. Ltd., London (1958).

7) J. F. Hyde, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 2166 (1953); S. W. Kantor, *ibid.* 75, 2712 (1953); P. D. George, et al, *ibid.* 75, 1535 (1953); 福川, 湖浜, 科学と工業 28, 261 (1954).