四フッ化ケイ素とアルキレンオキシドの反応

(昭和39年12月24日受理)

林 孝 雄

フッ素化剤としての四フッ化ケイ素の反応性を検討する目的で、四フッ化ケイ素とエチレンオキシド、プロピレンオキシドとの反応を行なった。四フッ化ケイ素はこれらアルキレンオキシドと反応してその重合を引き起こし、 $\text{F}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CHR})_x(\text{OCH}_2\text{CHR})_y\text{F}_2$ および $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CHR})_n\text{OH}$ ($\text{R}=\text{H}$ または CH_3) なる2種のオリゴマーを与えることを見出した。この場合 $x+y$ は常に10、 n は常に5の近傍である。エチレンオキシドは仕込みモル比に関係なく反応温度が $-85\sim-52^\circ\text{C}$ の場合、プロピレンオキシドでは反応温度の影響は小さく、仕込みモル比 PO/SiF_4 が1~10の場合には前者のオリゴマーのみが優先的に生成する。後者のオリゴマーは前者の触媒作用により生成すると考えられる。これらの重合の機構について推論を試みた。

1 緒 言

従来から四フッ化ケイ素はフッ化物としては比較的容易に得られるが、また取り扱いにくい気体として知られている。その化学的性質に関しては未知の点が多く、特に有機化合物に対する反応性についてはほとんど報告されていない。

アルキレンオキシドは酸または塩基により容易に重合することが一般に知られており、近年高重合物を得るための重合触媒の探索が盛んに行なわれている。Price¹⁾、Colclough²⁾によると、塩化鉄(III)によるプロピレンオキシドの重合は二つの段階を経て進行する。第1段階はプロピレンオキシドの高重合に有効な触媒がカチオン重合により生成する反応で、それは次式のような構造式で示されるものである。

($x+y \approx 5$, Me は CH_3 基)

プロピレンオキシドはこのものを触媒として配位アニオン重合により高分子量ポリエーテルを与える。

一方、Patnode³⁾は四塩化ケイ素はエチレンオキシドと反応して次式のように通常のハロゲン化合物と同様の生成物を与えるとしている。

著者らもこの反応をエチレンオキシドとプロピレンオキシドについて行ない、同一の結果を得た。

Voronkov⁴⁾は上記反応を四フッ化ケイ素について試みたが、期待される生成物は得られなかったと報告している。また Schmeisser⁵⁾はジオキサン中でエチレンオキシドと反応させ、 $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ なる化合物を得たと述べている。

著者らはフッ素と塩素の電気陰性度の点からより強力なルイス酸と考えられる四フッ化ケイ素は四塩化ケイ素の場合とは異なる

反応を起こすという予測の下に、アルキレンオキシドとの反応を検討した。

2 実験方法

2.1 試料

2.1.1 四フッ化ケイ素 ポンベ入り市販品 (Matheson Co.) をそのまま使用した。

2.1.2 エチレンオキシド 市販のポンベ入り試薬をそのまま使用した。

2.1.3 プロピレンオキシド 市販品に CaH_2 を加えて一夜放置した後蒸留し、bp $34\sim35^\circ\text{C}$ の留分のものを使用した。

2.2 反応方法

内容積約150 ml のバイレックス製電磁かきまぜ式オートクレーブに一定量のアルキレンオキシドを仕込み、四フッ化ケイ素をポンベから直接できるだけ速かに(10秒以内)導入した。アルキレンオキシドの量は体積により、四フッ化ケイ素の量は圧力と体積の関係により求めた。仕込み終了後回転数500 rpm でかきまぜた。かきまぜを始めると圧力は最初急激に減少するが、数分後にはゆるやかな減少となる。30分間反応を行なわせた後、減圧下に未反応の四フッ化ケイ素とアルキレンオキシドを除去した。

2.3 平均重合度測定法

生成物の平均重合度は末端基法と平均分子量から求める方法を併用して求めた。

2.3.1 末端基定量法 ケイ素、全フッ素および加水分解性フッ素含量の分析値から重合度を算出した。ケイ素と全フッ素は試料をパールポンベ中で水酸化ナトリウム—水酸化カリウム等量混合物を用いて分解し、ケイ素はモリブデン酸アンモニウムによる比色法で、全フッ素は硝酸トリウムによる容量法で求めた。加水分解性フッ素は試料を0.1 N 水酸化ナトリウムで加水分解し、過剰のアルカリを硫酸で逆滴定して求めた。

2.3.2 平均分子量測定法 試料10 mg を200 mg のカンフルに封管中で溶解し、凝固点降下度を測定する、いわゆる Rast 法により求めた。

3 実験結果および考察

予備実験によるとエチレンオキシドとプロピレンオキシドは SiF_4 と反応してケイ素とフッ素を含む液状の低重合物を生成す

* Takao HAYASHI, 旭硝子株式会社 研究所：横浜市神奈川区羽沢町

1) C. C. Price et al., *J. Am. Chem. Soc.* 78, 4787 (1956).

2) R. O. Colclough et al., *J. Polymer Sci.* 34, 171 (1959).

3) W. I. Patnode et al., *U. S. P.* 2, 381, 137 (1945).

4) M. G. Voronkov et al., *Izvest. Akad. Nauk USSR* (Eng. Ed.) 1153 (1957).

5) M. Schmeisser et al., *Z. Naturforsch.* 7b, 583 (1952).

ることが明らかになったので、反応条件による重合度、収率、および組成の変化を検討した。

3.1 SiF₄ とエチレンオキシドの反応

3.1.1 反応温度の影響 SiF₄ とエチレンオキシドのモル比を一定にし (EO/SiF₄=30), 反応温度を変えた場合の結果を図1に示した。ここで見かけの重合度とは末端基法により求めた値である。

図1からわかるように重合度、収率ともに反応温度が低くなると減少するが、重合度は -52°C 以下では一定値 10 をとる。

図1 反応温度の影響
(EO/SiF₄ 30, 反応時間 30 分)
○: 見かけの重合度, ●: 収率

3.1.2 モル比の影響 一定反応温度における仕込みモル比の影響を図2に示した。

見かけの重合度はモル比の影響をほとんど受けない。すなわち反応温度 0°C では 30~40, -70°C では 10 である。一方、収率はモル比の大きい場合には、かなりの低下を示している。

3.1.3 生成物の組成 表1に示したように、平均分子量から算出した重合度は、末端基法で求めた見かけの重合度より非常に小さい。ただし反応温度 -52°C 以下で生成した重合物は、二つ

図2 仕込みモル比と見かけの重合度、収率との関係
(反応時間 30 分)
○, △: 見かけの重合度, ●, ▲: 収率

表1 EO と SiF₄ の反応生成物の組成

反応温度 (°C)	仕込みモル比 EO/SiF ₄	Si%	全F%	加水分解性 F%	全 F/Si (mol比)	全 F/加水分解性 F (mol比)	分子量から求めた重合度	末端基法による重合度	TS の重合度
25	30	0.91	2.4	1.2	3.8	2.0	5.7	68.2	5.0
0	2	2.1	5.5	2.6	3.9	2.1	6.3	36.8	4.9
0	30	1.5	4.2	2.2	4.1	1.9	6.1	40.1	5.2
0	100	2.0	5.6	2.7	4.1	2.1	6.3	35.3	5.0
-30	30	3.7	10.1	5.0	4.0	2.1	7.9	16.2	5.1
-52	30	4.9	13.3	6.6	4.0	2.0	10.0	10.0	—
-70	30	5.2	14.1	6.9	4.0	2.0	9.9	10.5	—
-85	30	4.9	13.1	6.3	3.9	2.1	9.9	10.0	—

の方法で求めた重合度が一致している。

以上のことから次のことが考えられる。SiF₄ と EO の反応においては、初期生成物として平均重合度 10 のケイ素とフッ素を含む低重合物 (PF とする) が生成し、この PF が触媒となり、ケイ素を含まない低重合物 (TS とする) を生成する。PF を生成する反応の活性化エネルギーは小さく、TS 生成反応の活性化エネルギーは大きいと考えられ、高温区分 (-52~25°C) では PF と TS の混合物が生成するが、低温 (-85~-52°C) になると活性化エネルギーの大きい反応 (TS 生成反応) は起こりにくくなり、ほとんど PF のみが生成すると考えられる。なお TS の重合度は分子量から求めた重合度とケイ素含有率から算出したが、ほぼ一定値 5 を示している。

また PF の構造としては次式が考えられる (表1参照)。

3.2 SiF₄ とプロピレンオキシドの反応

3.2.1 反応温度の影響 得られた結果を図3に示した。仕込みモル比 PO/SiF₄=8 の場合には、見かけの重合度、収率共にほぼ一定であるが、仕込みモル比 100 では、低温になると重合度、収率共にやや増大することがわかる。

3.2.2 モル比の影響 反応温度 (25°C) と反応時間 (30 分) を一定にし、仕込みモル比 (PO/SiF₄) を 1~100 の範囲で変えた場合の結果を図4に示した。

仕込みモル比を大きくしていくと PO/SiF₄ 10 の付近から見かけの重合度は増大し、収率は減少する。PO の場合も反応条件に

図3 反応温度の影響
(反応時間 30 分)

△: PO/SiF₄ 8, 見かけの重合度, ▲: PO/SiF₄ 8, 収率,
○: PO/SiF₄ 100, 見かけの重合度, ●: PO/SiF₄ 100, 収率

表2 PO と SiF₄ の反応生成物の組成

反応温度 (°C)	仕込モル比 (PO/SiF ₄)	Si%	全F%	加水 分解性 F%	全 F/Si (mol比)	加水分解性 F/Si (mol比)	分子量か ら求めた 重合度	末端基法 による重 合度	TS' の 重合度
25	1	4.1	12.3	6.1	4.2	2.0	10.3	10.1	—
25	4	3.9	10.5	5.7	4.0	2.2	10.2	10.3	—
25	10	4.0	11.2	5.9	4.1	2.2	10.2	10.2	—
25	20	2.7	6.9	3.4	3.9	2.0	8.5	16.5	5.7
25	50	2.2	5.9	2.8	3.9	2.1	8.8	30.7	5.3
25	100	1.9	5.2	2.6	4.0	2.0	7.9	40.0	5.5

表3 平均分子量の反応時間による変化

(反応温度 25°C, PO/SiF ₄ 1000)		
反応時間 (hr)	平均 分子 量	収率%
0.5	353	7.5
2	347	17.1
30	329	25.6

触媒による PO の重合では、ポリマーの

重合度は反応時間と共に増大する¹⁾。

著者らもこの点を検討してみたが、表3に見られるように、重合度の時間的な増加は見られず、ほぼ一定であった。この場合は Price らのいう配位アニオン重合とは異なる機構で重合が進行すると考えられる。

3.3 重合機構に関する考察

上述の結果から SiF₄ によるアルキレンオキシドの重合は次のようにして起こると推察される。一般にケイ素原子は6配位まで可能なことが知られているが、この場合もエポキシ環の酸素の lone pair electron が SiF₄ の Si に配位することにより、エポキシ環の炭素原子の電子密度が小となる。このことが重合に大きな役割をはたしていると思われる。

(1) PF, PF' 生成反応 (R=H or CH₃)

(2) TS, TS' 生成反応

(1)で生成した PF, PF' にさらにモノマーが配位して TS, TS' が生成する。この場合は水が共触媒として作用すると考えられる。

さて Si-F, Si-Cl, Si-O のイオン結合エネルギーを比較すると次のようである²⁾ (単位 kcal/mol)。

Si-F : 237.4, Si-Cl : 190.3, Si-O : 242.4

一般に重合度は連鎖成長速度と連鎖停止速度の比として与えられる。SiCl₄ の場合は Cl⁻ がはなれやすく停止速度が大きい。従って重合しない (すなわち n=1) と考えられ、SiF₄ では Si-F の結合エネルギーが大きく停止速度が小さいために重合が起こり、平均重合度 n=10 (一つの連鎖については n=5) のものが生成する (PF 生成反応)。また PF と TS の重合度がほぼ等しい (n=5) ということも Si-F と Si-O のイオン結合エネルギーがほぼ等しいという点に起因すると考えられる。

6) C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* 1950, 3077,

図4 仕込モル比と見かけの重合度、収率との関係

(反応温度 25°C, 反応時間 30 分)

○: 見かけの重合度, ●: 収率

より2種の低重合物が生成すると考えられる。図4の生成物について平均分子量を測定して重合度を求めた結果を表2に示す。EOの場合と同様にケイ素とフッ素を含む低重合物を PF' とし、ケイ素を含まない低重合物を TS' とする。TS' の重合度は約5であり、PF' は次の構造を持つと考えられる。

図3と図4の実験結果から次のことが考えられる。SiF₄ と PO の反応の見かけの活性化エネルギーは非常に小さく、反応温度の影響はほとんど受けない (図3)。むしろ SiF₄ の濃度の影響が大きく、理論値よりも過剰の SiF₄ が存在する場合 (PO/SiF₄ ≤ 10) には、初期生成物と考えられる PF' [(PO)₁₀·SiF₄] のみが生成し、TS' は生成しないと考えられる。一方 PO 過剰の場合 (PO/SiF₄ > 10) には、初期生成物である PF' が触媒となり、過剰の PO が重合して TS' を生成すると考えられる。

3.2.3 水の影響 SiF₄ と PO の反応の収率におよぼす水の影響を図5に示した。仕込みモル比 8, すなわち PF' 生成反応の場合は水の影響は小さいが、仕込みモル比 100, すなわち TS' を主に生成する場合は水の影響は大きく、PO 中の水の量が増すと収率も増大する。

3.2.4 反応時間の影響 Price らによると塩化鉄(III)-PO 重

図5 PO 中の水分と収率の関係

(反応温度 25°C, 反応時間 30 分)

●: PO/SiF₄ 8, ○: PO/SiF₄ 100