チオールとポリ塩化ビニルの置換反応に対する第一級ジアミンの促進効果^{*1,*2}

(昭和44年4月7日受理)

森 邦 夫・中 村 儀 郎^{*3}

著者らはチオールとポリ塩化ビニルの側鎖塩素の置換反応が液体アンモニアによって促進されることをすでに報告したが、本報において同様の促進効果が第一または第二級ジアミンによっても発揮されることを報告する。このさい第一、二、三級モノアミンまたは第三級ジアミンは促進効果を示さない。本促進効果はチオールと第一、二級ジアミンとの間に水素結合力のような特殊な結合力による溶媒とコンプレックスが生成し、これが本反応で強力な求核試薬として作用するためと考えられる。同様の促進効果が ROCS^- , HS^- などとポリ塩化ビニル、ネオプレン、塩素化ポリエチレンまたは塩化アルキルとの置換反応に関しても見出された。

$$\begin{array}{c} \text{S} \\ | \\ \sim\text{CH}_2\text{CH}\sim \end{array}$$

1 緒 言

著者らはチオコールのようなジチオールと混練したポリ塩化ビニル (PVC) の膜を室温で液体アンモニアに短時間浸漬することによって次式 I に示すような橋かけ PVC を製造し、このものが極めて強靱な性質を有することを報告した¹⁾。

$$\text{R} : -(\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{S}_2)_n - \text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_4 -$$

この場合、液体アンモニアはチオールと PVC の側鎖塩素の置換反応に対する促進剤および酸受容体として作用する¹⁾ のであるが、その取扱いは加圧下で行なわなければならない一般的なでない。

著者らは液体アンモニアと同様の促進効果を有し、一層簡便に使用できる促進剤を検索した結果、第一または二級ジアミンがすぐれた促進効果を示すことを見出すことができた。

一般にアミン類は代表的な求核試薬であり、PVC との反応性についても広く研究されている²⁾ が、本促進効果はこれらのジアミンが PVC とほとんど反応しない温度範囲でも十分発揮される特徴がある。

本報において、促進剤としてこれらジアミンが選択決定された経過とその促進機構ならびにその応用例について述べる。

2 実 験

2.1 原料と試薬

PVC はゼオン 101 EP ($\bar{P}=1450$)、ネオプレンはタイプ W (昭和ネオプレン(株))、塩素化ポリエチレンはエラスレン 401 A (昭和電工(株)) をそのまま使用した。

チオコール LP-3 およびその他のチオールは市販品またはチュ

ロニウム塩を経て得られた合成品をヨード法によって SH 基含量を確認後使用した。

アミン類は市販品を常圧または減圧で蒸留して一定留分のものを、その他の試薬は市販 1 級品をそのまま使用した。なお、硫化水素ナトリウムは 2 水塩の市販品 (四国化成(株)) である。

2.2 混練試料の作製

1 g のチオコール LP-3 またはその他のチオールをベンゼン 5 ml に溶解し、これを PVC 粉末と均一に混合し一時間風乾した。これを 150°C のロールで約 5 分混練し厚さ約 0.25 mm の試料を作った。

ネオプレンの混練は常温のロールで、塩素化ポリエチレンはそのベンゼン溶液から表 6 No. 4, 5 の組成の膜を作った。

PVC と相溶性のないイオウ化合物は表 6 の組成のように、これをジメチルホルムアミドまたはジエチレングリコールジメチルエーテル 3 ml に溶解し、この溶液を PVC 粉末 10 g と均一に混合し 120~150°C のロールで約 5 分混練し上記同様の試料を作った。

2.3 イオウ化合物と含塩素化合物との反応

2.3.1 混練試料のアミン浸漬 上記混練試料を 70×20 mm に切断し、これを精秤後表 1 記載のアミン 20 ml 中に浸漬し表 1 の条件に保った。浸漬後試料を 30% エタノール水溶液に 1 分浸して表面を洗浄後その表面を口紙でふき取り、これを精秤して浸漬前の重量との差を試料中に含浸されたアミン量とみなした。

ジ、ポリチオールまたは無機イオウ化合物との混練試料については含浸されたアミン量を測定後試料を表 6 記載の溶剤に浸漬し室温で 24 時間放置後、これを取り出して膨潤重量を測定後 110°C, 180 分乾燥し、その重量のアミン浸漬前の試料重量に対する比から溶剤に対する不溶率を求め、橋かけの進行した程度すなわち置換反応の進行程度を知る基準とした。

モノチオールとの混練試料についてはジアミン浸漬後 2.5 の方法で精製してイオウ分析を行ない、置換反応の進行程度を判定した。

2.3.2 オクチルチオールと塩化ブチルとの反応 n -オクチルチオール 0.1 mol を窒素気流下表 4 記載のアミン 50 ml と混合し、この溶液を 30°C 以下に保ちながら n -塩化ブチル 0.15 mol を約 60 分を要して滴下する。さらに 30°C で 3 時間かきまぜた後反応液を冷希硫酸中に注ぎ、ベンゼン抽出しこれを水洗、無水ボウ硝乾燥後窒素気流下ベンゼンを留去し、さらに減圧蒸留してスルフィドを得た。

*1 この報文を「ポリ塩化ビニルの改質に関する研究 (第 12 報)」とする。

*2 前報 (第 11 報)、森 邦夫、田村浩作、中村儀郎、高分子化学, 25, 775 (1968)。

*3 Kunio MORI, Yoshiro NAKAMURA 岩手大学工学部応用化学科: 盛岡市上田。

1) 中村儀郎, 森 邦夫, *J. Polymer Sci.*, A-1, 6, 3269 (1968)。

2) Z. Wolkóber, I. Varga, *J. Polymer Sci.*, C-No. 16, 3059 (1967)。

2・3・3 ビス-(ジメルカプトエチル)-グリコールと 1,2-ジクロロエタンとのポリ縮合 1,2-ジクロロエタン 0.033 mol をエチレンジアミン 30 ml に溶解し、この溶液に ビス-(ジメルカプトエチル)-グリコール 0.033 mol を 10℃ で 30 分を要して滴下し、さらに 25℃ で 2 時間かきまぜる。反応液を冷水中に注ぎ、アミンおよびその塩酸塩を溶解除去し、油状物を希硫酸性とし塩化メチレンで抽出する。これを水洗、無水ボウ硝乾燥後塩化メチレンを留去して淡灰色ロウ状物 5.3 g を得た。 $\eta_{sp}/c=0.1$ (30℃, $c=0.5$ g/100 ml -CHCl₃)。

分析值 (%) S 23.1, Cl 7.9, N 0.37

$$\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{S})_2\text{H}$$
 としての

計算値 (%) S 22.8, Cl 8.3, N 0

2.4 チオールとジアミンとのコンプレックス

1,3-プロピレンジアミン 30 g に 2,2'-ジチオジエチル エーテル 13.8 g を加え外気を断つ。この溶液は発熱するが放冷すると結晶が析出する。結晶をろ過しエーテル洗浄後 30℃ で 5 分間減圧乾燥した。mp 60~70℃ (分解)。

分析值 (%) S 21.8, N 18.7

$$\text{HSC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{SH} \cdot 2 \text{NH}_2(\text{CH}_3)_9\text{NH}_2 \text{ としての}$$

計算値 (%) S 22.4, N 19.7

この結晶 5.7 g をプロパンジアミン 10 ml に溶解し、この溶液に *n*-塩化ブチル 15 g を加えて 30℃, 5 時間かきまぜる。反応液を 2・3・2 同様に処理してスルフィド 4.5 g を得た。収量 89%。

分析値 (%) S 25.2, $C_4H_9SC_2H_4OC_2H_4SC_4H_9$ としての計算値 (%) S 25.6

2.5 分析および測定

モノチオールと反応したテトラヒドロフランに可溶性の試料はその溶液を水またはエタノールを入れたミキサー中に投入して再沈殿を3回行ない、アミン、その塩酸塩および未反応のチオールを除去して分析に用いた。

ポリチオールまたは無機イオウ化合物と反応した溶媒不溶性の試料は膨潤した試料をミキサーで水中で粉碎し、アミン、その塩酸塩を除去、エタノール、エーテルで洗浄後ソックスレー抽出器で塩化メチレンを用いて未反応のチオールを除去して分析に用いた。

窒素、塩素、イオウはケルダール法、水酸化ナトリウム-硝酸ナトリウム溶融法または酸素フラスコ燃焼法によった。

吸収スペクトルは日立 EPU-2 型, 島津 IR 型を用いて測定した。

3 結果と考察

3・1 チオコールと PVC の置換反応（橋かけ）に対する促進剤の選択

2・2 で作ったチオコールのようなジチオールと PVC の混練試料を 2・3・1 に記したように種々のアミンに浸漬した結果を表 1 に示した。

表記のアミンはいずれも試料内部に浸透することは浸漬後の試料の重量増加率から明らかであるが、チオコールによる橋かけ反応を促進してテトラヒドロフランに不溶性の無色透明⁴⁴⁾の試料を

*4 試料はやや白濁するが、30% エタノール水溶液に一夜浸漬してジアミンを除去後、100°C 以下で減圧乾燥すれば透明となる。

表 1 チオコール LP-3 による PVC の橋かけに対する
アミンの促進効果

ア ミ シ		浸 漬 条 件		浸 漬 試 料		
種 類	pK _a	℃	hr	重 量 増 (%)	不 溶 率 ^{a)} (%)	膨 潤 率 ^{b)} (%)
液体アンモニア	9.2	30	1	—	99.7	297
第一級アミン類						
エチルアミン	10.63	50	2	9.6	0	∞
n-プロピルアミン	10.53	70	2	11.3	0	∞
n-ブチルアミン	10.62	50	3	20.3	0	∞
i-ブチルアミン	10.43	50	3	16.0	0	∞
t-ブチルアミン	10.45	50	3	19.5	0	∞
アミルアミン	10.63	70	2	23.1	0	∞
ヘキシルアミン	10.64	70	2	39.8	0	∞
第二、三級アミン類						
ジエチルアミン	10.93	50	3	11.0	0	∞
トリエチルアミン	10.67	70	2	8.3	0	∞
ジプロピルアミン	11.00	50	2	12.1	0	∞
ジブチルアミン	11.25	50	2	16.7	0	∞
トリブチルアミン	10.89	50	2	19.4	0	∞
ジアリルアミン	9.29	50	2	10.2	0	∞
H ₂ N-(CH ₂) _n -NH ₂						
n=2	6.97 9.97	30	1	16.3(15.9)	97.5 (0)	322 (∞)
n=2	6.97 9.97	50	15min	28.0(24.8)	95.6 (0)	287 (∞)
n=3 (1, 2-)	—	40(50)	2 (1)	26.0(37.4)	94.7 (0)	290 (∞)
n=3 (1, 3-)	8.58 10.65	30	2	25.1(29.5)	95.3 (0)	278 (∞)
n=6	—	50	2	32.0(67.3)	95.9 (0)	314 (∞)
R ₁ \ N-(CH ₂) ₃ -N / R ₂						
R ₁ R ₂ R ₃ R ₄						
Me H H H	—	40(50)	2 (3)	31.4 (240)	92.0 (0)	391 (∞)
Me Me H H	—	50	3	48.8	0	∞
Et Et H H	—	50	3	20.5	0	∞
n-Bu n-Bu H H	—	50	3	4.6	0	∞
RN(CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂) ₂						
R=H	—	50	1 (3)	36.5 (191)	94.0 (0)	347 (∞)
R=CH ₃	—	50	2 (3)	61.7 (253)	86.3 (0)	585 (∞)
H ₂ N-(CH ₂ CH ₂ NH) _n -H						
n=2	—	50	1	23.0(38.3)	97.7 (0)	279 (∞)
n=3	—	50	3	21.7(26.7)	76.0 (0)	326 (∞)
n=4	—	70	1	15.2(21.5)	53.9 (5.2)	384 (∞)
n=5	—	70	2	27.5(13.8)	60.7 (1.4)	397 (∞)
そ の 他						
シクロヘキシルアミン, ビベリジン, モルホリン, N-エチルモルホリン, ベンジルアミン, N-メチルベンジルアミン, N-ジメチルベンジルアミン, アニリン, N-メチルアニリン, N-ジメチルアニリン, エタノールアミン, ジエタノールアミン		50	3	—	0	∞

() : 純 PVC 試料に対する結果, a) テトラヒドロフラン.

与えるアミンは必ずしも pK_a の近似したものではなく、液体アンモニアを除けばその共通構造として第一または二級アミノ基を一分子中に2個またはそれ以上有するアミンに限られることがわかる。

もちろん、これらの有効なジアミンは本実験に用いたような温和な条件では純 PVC 膜中に浸透するが、PVC と反応して橋かけにあずかり PVC をテトラヒドロフランに不溶性とする能力はない。また、有効なジアミンの誘電率 ($\text{NH}_3: 21$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2: 16$) に近似の値を有するテトラメチル尿素 (23)、ジメチルホルムアミド (36.7)、アセトン (21) あるいはその他の極性溶剤*5などもチオコールによる PVC の橋かけ反応を促進する能力はない。

3・2 第一級ジアミンの促進機構

3・2・1 予備的考察

ヘキサメチレンジアミンのような第一級

*5 ジメチルアセトアミド, アセトアミド, ホルムアミド, ジメチルスルホキシド, ヘキサメチルホスホルアミド.

ジアミンが PVC と 150~180°C のような高温で反応して橋かけにあずかることが知られている³⁾。これと同様にたとえばエチレンジアミンに浸漬した PVC 試料は表 2 No. 3, 4 に示したようなやや過激な条件で著しく変色し、エチレンジアミンによって II のように橋かけされることは PVC のテトラヒドロフランに対する不溶化および窒素分析結果から確認される。

しかし、チオコールと混練した PVC 試料 $\sim\text{CH}_2\text{CH}\sim$ の橋かけ条件はこれらの場合に比較してはるかに温和であり、表 2 No. 1 に示したような条件では純 PVC はもちろん、No. 2 のようにジアミンの浸透を促進するために相溶性のあるジエチレングリコールジメチルエーテルと混練しても PVC とジアミンの反応は認められない。

これと同様にチオコールとの混練試料 (No. 5, 6) についても元素分析結果から PVC とジアミンとの反応はほとんど進行しておらず、試料のテトラヒドロフランに対する不溶化は前記 I のようなジチオールによる橋かけ鎖の形成によることが元素分析、赤外吸収スペクトルの結果から推察される。

表 2 PVC またはその混練試料のアミン浸漬結果

No.	試料	浸漬条件			浸漬試料				
		アミン	℃	hr	重量増 (%)	色相	不溶率 (%)	N (%)	S (%)
1	PVC	EDA ^{c)}	30	1.5	19.3	無色	0	0	—
2	PVC-DEDMA ^{a)}	EDA	50	0.5	35.2	無色	0	0	—
3	PVC	EDA	50	2	31.1	黄カッ色	22.5	0.57	—
4	PVC	EDA	50	4	53.1	赤カッ色	94.6	0.63	—
5	PVC-チオコール LP-3 ^{b)}	EDA	30	1	16.3	無色	97.5	(0.09)	1.32
6	PVC-チオコール LP-3 ^{b)}	DETA ^{d)}	50	1	23.0	無色	97.7	(0.06)	1.29

a) ジエチレングリコールジメチルエーテル 10 phr 添加。

b) 10 phr 添加。

c) エチレンジアミン。

d) ジエチレントリアミン。

次にジアミンによって PVC の自己脱塩酸が促進され、この際生成する >C=C< へのジチオール付加または活性なアリル型塩素とジチオールの反応による PVC の橋かけが考えられる。

しかしアミン類による >C=C< の生成は図 2 に示すように橋かけ促進能の有無に無関係にすべてのアミンについて認めることができる。さらにあらかじめ脱塩酸を行なって >C=C< を生成させた PVC とチオコールとの混練試料に対する橋かけ促進効果も表 3 に示したように PVC の場合と同様に第一級ジアミンによって

図 1 橋かけ PVC の IR スペクトル

a: チオコール LP-3, b: PVC, c: チオコール LP-3 で橋かけした PVC (テトラヒドロフラン不溶部, KBr 法)

図 2 アミン浸漬した PVC の吸収スペクトル

a: 未浸漬 PVC, b: エチレンジアミン浸漬 30°C, 2 hr, c: 1,3-プロパンジアミン浸漬 30°C, 2 hr, d: n-ヘキシルアミン浸漬 70°C, 2 hr, e: N,N-ジメチルプロパンジアミン浸漬 40°C, 2 hr, 測定濃度: 15 mg PVC/10 ml テトラヒドロフラン

のみ促進される。したがって PVC に生ずる >C=C< はジチオールによる PVC の橋かけに無関係な副反応と考えられる。

また、塩基性の大きい第二級アミンが橋かけ促進作用を示さない理由として、この種のアミンがより速く PVC と反応するためチオコールとの反応が阻害される可能性も考えられる。しかしあらかじめジエチルアミンに表 1 の条件で浸漬した PVC を用いてチオコールとの混練試料を作りこの橋かけを検討したが、明らかに第一級ジアミンの促進効果を認めることができ、上記可能性も否定された。

3・2・2 低分子モデル反応 PVC の側鎖塩素とチオコールのようなジチオールの

置換反応の低分子モデル反応としてオクチルチオールと塩化ブチルの縮合反応に対するアミンの促進効果を検討した。

表記のように第一級ジアミンはとくにこのモデル反応を促進してスルフィドを高収率で与えるが、その他のアミンはこの縮合反応をほとんどまたはまったく促進せず原料の回収に終わった。し

表 3 チオコール LP-3 による脱塩酸 PVC の橋かけに対するアミンの促進効果

アミン	浸漬条件		浸漬試料		
	℃	hr	重量増 (%)	不溶率 (%)	膨潤率 (%)
N,N-ジメチルプロパンジアミン (1,3)	50	3	32.5(48.8)	0 (0)	∞ (∞)
1,3-プロパンジアミン	30	2	24.6(25.1)	91.8(95.3)	303 (278)

(): PVCチオコール LP 混練試料に対する結果, チオコール LP-3 の混練量: 10 phr, 脱塩酸 PVC: 窒素中 160°C, 2 hr 加熱処理した PVC

表 4 オクチルチオールと塩化ブチルからスルフィドの生成に対するアミンの促進効果

アミン	(pK _a)	C ₈ H ₁₇ S・C ₄ H ₉ Cl 収率 (%)	回収された原料 (%)	
			C ₈ H ₁₇ SH	C ₄ H ₉ Cl ^{a)}
トリエチルアミン	(10.67)	0	84~90	90~100
ジエチルアミン	(10.63)	0	83~87	90~100
ブチルアミン	(10.61)	4	75~88	82
N,N-ジメチルプロパンジアミン	(10.67)	1>	82~90	90~100
N-メチルプロパンジアミン	—	19~26	56~68	—
1,3-プロパンジアミン	(10.63)	86~88	1.4~1.8	—
エチレンジアミン	(9.97)	85~89	1.2~1.6	—

a) 反応液からの分離が困難なので C₄H₉Cl 0.15 mol をアミン 30 ml に溶解して 30°C, 5 hr かきまぜた後分離した結果。

たがってチオールによる PVC の橋かけ反応は 3・2・4 に述べるような第一級ジアミンの促進効果によって I に記したようなスルフィド構造を含む橋かけ鎖の形成を主な内容としていることが推察される。

3・2・3 チオールの吸収スペクトル 表記のように *n*-ヘキサン中のチオールの吸収スペクトルに認められる 252~257 mμ の極大吸収はチオールと水素結合を形成しやすいエタノール、テトラヒドロフラン中では短波長側に移動する。一方この吸収はチオールと塩化物の置換反応を促進するジアミン中でとくに長波長側に移動し、吸収強度も増大する。

表 5 チオールの紫外線吸収スペクトル

チ オ ー ル	溶 媒	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$
<i>n</i> -オクチルチオール	<i>n</i> -ヘ キ サ ン	252	42
"	エ タ ノ ール	208	417
"	ジエチルアミン	— ^{a)}	—
"	トリエチルアミン	— ^{a)}	—
"	<i>n</i> -ブチルアミン	255	250
"	1,3-プロパンジアミン	260	480
"	<i>N</i> -メチルプロパンジアミン	271	90
"	<i>N,N</i> -ジメチルプロパンジアミン	— ^{a)}	—
"	エチレンジアミン	281	450
2,2'-ジチオジエチルエーテル	<i>n</i> -ヘ キ サ ン	257	27
"	テトラヒドロフラン	236	65
"	<i>n</i> -アミルアミン	— ^{a)}	—
"	1,3-プロパンジアミン	263	750
"	エチレンジアミン	283	490

a) 3.75×10^{-3} mol/l の濃度で観測されない。

さらにこの吸収強度は図 3 に示すようにジクロロエタンの添加によって急激に減少し、塩化物との反応によるチオールの消失を示すが、促進作用のないモノアミン中ではまったく変化しない。

これらの結果はチオールがたとえば第一級ジアミンとプロトン共鳴のような特殊な結合力によるコンプレックスを形成し、これが強力な求核試薬として塩化物との置換反応にあずかる可能性の大きいことを示している。

3・2・4 促進機構 以上の諸結果から第一級ジアミンの 2 個のアミノ基が 1 個のチオール基に作用して、たとえⅢのような

ロトン共鳴型コンプレックスを形成し、これが式(1)のように塩化物の α 炭素に対して強力な求核性を示すと同時に分極した塩素に対しても強い引抜作用を示し、四点中心的に置換反応が進行するものと考えられる。

したがってアミノ基の水素が、たとえばメチル基で置換された *N*-メチルプロパンジアミンにおいてはプロトンの移動(共鳴)がアミノ基に固定されてⅢのような共鳴構造を形成しにくくなるためスルフィドの収率が低下するものと考えられる。

3・3 応 用 例

以上述べたようなハロゲン化合物とチオールの縮合反応に対するエチレンジアミンのような第一級ジアミンの促進効果は表 6 に示すように広く応用することができる。

表記条件は必ずしも最適反応条件ではないが、エチレンジアミンの存在で PVC および若干の塩素化ポリマーがチオールおよびその他のポリチオールによって橋かけされて溶剤不溶性となり、またモノチオールと反応して側鎖を有する PVC となることがわかる (No. 1~5)。さらにエチレンジアミンはチオールのほか $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCSS}^-$, SH^- , S_2^{2-} , CS_3^{-1} の各アニオンと PVC の側鎖塩素の置換に対しても促進作用を有することが生成物の分析結果から明らかとなるが、多くの場合 PVC はスルフィド構造を含む橋かけ鎖によって溶剤に不溶性となる⁴⁾ (No. 6~9)。

なお、以上の応用例における生成物の窒素分析結果からエチレンジアミンと塩素化ポリマーとの反応は副反応的であり、またポリマーと相溶性のないイオウ化合物は表記溶剤に溶解して混練す

図 3 ジクロロエタン添加による吸収強度変化

a : 283mμ ($\text{HSC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{SH}-\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$)
 b : 263mμ ($\text{HSC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{SH}-\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$)
 c : 255 mμ ($\text{C}_6\text{H}_{17}\text{SH}-\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$)
 ジクロロエタン添加量 : 3 vol%

表 6 エチレンジアミンを促進剤とするハロゲン化合物とイオウ化合物の反応例

No.	含ハロゲン化合物 (g)	イオウ化合物 (g)	反応方法及条件				反 応 生 成 物				
			方 法	EDA (ml)	℃	hr	N (%)	S (%)	不溶率 ^{k)} (%)		
1	PVC	10	R ^{a)} SH	4~6	A ^{e)}	30	30	1~2	0~0.1	0.3~4.0	0
2	PVC	10	R ^{b)} (SH) ₂	0.4~1	A	30	30	1	0~0.1	2~3	>90
3	PVC	10	R ^{c)} (SH) ₃	0.8	B ^{f)}	30	30	1	—	—	98.7
4	塩素化ポリエチレン	10	R ^{d)} (SH) ₂	1	C ^{g)}	30	30	1	0.2	2.8	85.3(0) ^{j)}
5	ネオプレン	10	R ^{d)} (SH) ₂	1	A	30	30	1	0.9	1.8	100(0) ^{j)}
6	PVC	10	C ₂ H ₅ OCSSK	1	D ^{h)}	30	30	1	0	3.1	80.5
7	PVC	10	NaSH	0.4	B	30	30	1	0	4.1	69.5
8	PVC	10	Na ₂ S ₄	1	B	30	30	1	0	7.3	94.7
9	PVC	10	Na ₂ CS ₃	2	B または D	30	30	1	0	2.4	96.3
10	1,2-ジクロロエタン	3	R ^{d)} (SH) ₂	6.1	E ⁱ⁾	30	10~25	2	0.3	23.1	0

a) R : C_6H_{17} , $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$.

b) R : $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{S}_2)_n-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_4$, $n=0\sim 25$; $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n\text{CH}_2$, $n=0\sim 21$; $\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\cdot$.

c) R : C_3N_3 .

d) R : $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_2\text{CH}_2$.

e) A : 混練試料を EDA に浸漬する。

f) B : ジメチルホルムアミド 3 ml を添加した混練試料を EDA に浸漬する。

g) C : ベンゼン溶液から製膜しこれを EDA に浸漬する。

h) D : ジエチレングリコールジメチルエーテル 3 ml を添加した混練試料を EDA に浸漬する。

i) E : 均一溶液反応 (2・3・3 参照)。

j) () : 塩素化ポリエチレン、ネオプレン単独を EDA に浸漬した結果。

k) PVC はテトラヒドロフラン、その他はベンゼン。

ればエチレンジアミンの作用をより効果的に発揮させることができる。

また No. 10 に記したようにジクロリドとジチオールポリ縮合に対してもエチレンジアミンは酸受容体と促進剤をかねた溶剤として作用してポリマーを与える可能性が大きい。

4) 森 邦夫, 中村儀郎, 高分子化学, 26, 491 (1969).

これらの応用例の詳細については今後検討を加えて報告したい。
(昭和 43 年 12 月 7 日, ポリ塩化ビニル討論会および昭和 44 年 3 月 31 日, 日本化学会第 22 年会発表)

終りに試薬類の一部を提供された製鉄化学工業, 広栄化学工業, 日本乳化剤化学工業, 花王石鹼, 日本油脂の各会社へ厚く謝意を表す。

パラジウム(II) 錯体を触媒とするジケテンの水およびアセトン中での加溶媒分解反応

(昭和 44 年 4 月 14 日 受理)

桶 矢 成 智・小 倉 哲 也・川 口 信 一*

ジケテンと水あるいはアセトンから, アセト酢酸あるいは 2,2,4-トリメチル-6-ケト-1,3-ジオキセンを生成する反応がパラジウム(II) 錯体により触媒されることを見いだした。穏やかな条件下では生成物のアセト酢酸のエノール型あるいは 2,2,4-トリメチル-6-ケト-1,3-ジオキセンが π -アリル型でパラジウム(II) に配位した錯体が得られた。これらの錯体は触媒反応過程に含まれる化学種の一つであると結論された。アセト酢酸パラジウム(II) 錯体の $pK_a(1)$ は 1.5 で, アセト酢酸の $pK_a(1)$ 3.59 よりかなり小さいことからみて, 配位子の電子が π -アリル結合を介してパラジウムの方へ強く吸引されていると考えられる。またこのアセト酢酸錯体を熱分解すると, 二酸化炭素, アセトン, クロロアセトン, 塩化水素のほかに γ -クロロアセト酢酸が得られることから, 熱分解の機構としては, まず γ -クロロアセト酢酸が遊離し, それがさらに熱分解する過程が主であると結論された。この際得られた γ -クロロアセト酢酸の 7% $CDCl_3$ 溶液中におけるケト・エノール比はほぼ 3:1 であった。

1 緒 言

ジケテン $CH_2=C(CH_2)C=O$ はラクトン環を含むケテン二量体である。4 員環は一般に不安定であるので, ビニル側あるいはアシル側の C-O 結合が切れ, 多くの誘導体を与える¹⁾。著者らは遷移金属触媒を用いるジケテンの反応について系統的な研究を行っており, これまでにジケテンのエタノール分解が Na_2PdCl_4 により触媒されることを見だし, 生成物のアセト酢酸エチルが π -アリル型でパラジウム(II) に配位した錯体を単離した²⁾。またその構造は X 線解析によって確証された³⁾。この報文ではジケテンと水またはアセトンとの反応を, パラジウム(II) 触媒を使って研究した結果を報告する。ジケテンは酸あるいはアルカリ触媒の存在下で水と反応し, アセト酢酸を経て二酸化炭素とアセトンとを与える⁴⁾ が, 触媒なしではおそいことが知られている⁵⁾。今回この反応が Na_2PdCl_4 によって著しく促進されることを見だし

た。またジケテンは酸触媒の存在下でアセトンと反応して 2,2,4-トリメチル-6-ケト-1,3-ジオキセン (以下 TKD と略す) を与える⁶⁾ が, この反応は $PdCl_2(C_6H_5CN)_2$ あるいは Na_2PdCl_4 により触媒される。これらの反応を穏やかな条件下で行なうと, 生成物のアセト酢酸のエノール型あるいは TKD が, それぞれ π -アリル型でパラジウム(II) に配位した錯体が得られる。

2 実 験

2.1 試 薬

ジケテンはダイセル製のものを使用直前に真空蒸留した。 Na_2PdCl_4 は市販特級の塩化パラジウムと, その二倍モルの塩化ナトリウムをエタノールに溶解し, 次に減圧下で溶媒を留去して合成した。水溶液として反応に用いる場合にはモル比 1:2 の塩化パラジウムと塩化ナトリウムを純水に加熱溶解して, そのまま使用した。 $PdCl_2(C_6H_5CN)_2$ は Kharasch の方法⁷⁾ により合成した。TKD は文献の方法⁶⁾ にしたがって合成した。

2.2 アセト酢酸パラジウム(II) 錯体の合成

Na_2PdCl_4 の 10% 水溶液 30 ml を水で冷却しておき, これにジケテンの 15% ベンゼン溶液 60 ml を静かに加える。数時間後に生成してくる黄色沈殿をろ別し, 風乾した。収率はパラジウムを基準として 50% である。未反応の Na_2PdCl_4 を除くため, これを水と酢酸エチルの 1:1 混合溶媒に溶解し, 酢酸エチル層に石油エーテルを加えて再結晶すると, 回収率 50% で黄色の針状結晶が得られた。減圧乾燥の際の減量から, パラジウム 1 原子あたり 1.5 分子の結晶水があることがわかった。減圧乾燥後行な

6) M. F. Carroll, A. R. Bader, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5400 (1953).

7) M. S. Kharasch, *ibid.*, **60**, 882 (1938).

*1 Seichi OKEYA, Tetsuya OGURA, Shinichi KAWAGUCHI
大阪市立大学理学部: 大阪市住吉区杉本町。

- 1) R. N. Lacey, "The Chemistry of Alkenes", ed. by S. Patai, Interscience Publishers, New York (1964) p. 1190; R. N. Racey, "Advances in Organic Chemistry", Vol. II, ed. by R. A. Raphael et al, Interscience Publishers, New York (1960) p. 240.
- 2) Y. Tezuka, T. Ogura, S. Kawaguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 443 (1969).
- 3) K. Oda, N. Yasuoka, T. Ueki, N. Kasai, M. Kakudo, Y. Tezuka, T. Ogura, S. Kawaguchi, *Chem. Comm.*, **1968**, 989.
- 4) N. T. M. Wilsmore, F. Chick, *J. Chem. Soc.*, 93~94, 946 (1908).
- 5) A. B. Boese, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 16 (1940).