および図8の場合と同じような効果が、換言すれば上述の溶解平衡の効果がそのまま現われたものとみることができよう。

微結晶溶解法によって濃度 $1 \sim 2 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ 以下の溶液を調製すると、染料がほとんど分子状に溶解した、しかも安定な溶液を得ることについてはすでに言及した。これに対し図9は、同じ微結晶溶解法でも仕込量を $1 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ 以上にすると、結晶微粒子状の染料が共存するような系になることを示している。したがってこのことから、1,4,5,8-テトラアミノアントラキノンの水に対する真の溶解度は、 10^{-6} から 10^{-5} mol/l の間にあるものと一応は判断される。ところが、図7および図8の混合溶液は全濃度

$1 \sim 1.5 \text{ mol/l}^{-6}$ 程度のものである。それが結局典型的な過飽和溶液のスペクトルを示すようになることをみると、この場合には溶解度は 10^{-6} mol/l よりももっと低いところにあるものと思われる。この違いは、分散染料の溶解度が、最初に水に接する染料粒子の大きさや結晶形などによって異なることに基づくもので、上述の溶解平衡の考えを暗に支持するものとして注目すべきである。

(昭和43年6月、第10回染色化学討論会講演)

試料を提供して頂いた三菱化成工業株式会社に感謝の意を表す。

トリメチルシロキシアリミニウムイソプロポキシドより得られる加水分解生成物

(昭和44年3月17日受理)

中井戸 靖明・河野 進・綿貫 進重郎^{*1}

アルミニウムトリイソプロポキシドとトリメチルアセトキシシランとの反応により二つの種類のトリメチルシロキシアリミニウムイソプロポキシド $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_n\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_{3-n}$ ($n=1$ (AD), $n=2$ (AM)) が調製されてきた。

シクロヘキサンにおける分子量測定からそれらの二つのものは極限濃度において二会合体として存在しており、その考えられる構造は(II)および(III)で示されることがわかった。

すなわち、

アセトンとシクロヘキサンの 1:1 混合溶液における AD, AM と種々の量の水との加水分解が行われた。加水分解は加水分解縮合物の生成をともなったイソプロポキシ基のアルミニウムからの集中的な脱離により起こり、その物は原料二会合体に存在する $\text{Me}_3\text{-SiO-}$ 基の大部分をなもっている。

(II) および (III) より得られる加水分解生成物の考えられる構造はそれぞれ (II') および (III') で示される。ここで $p=2$ または 3 である。

1 緒 言

主鎖に金属-酸素-金属結合を持つ重縮合物を得るためには、前報¹⁾で述べたように金属アルコキシドと多官能性のアセトキシシランとのエステル交換反応が用いられる。しかしこの反応においては、重縮合度の調整が困難であり、有機溶媒にはほとんど不溶な物質が生成した。一方、ケイ素高分子を得る方法の一つとして加水分解による方法があり、加える水の量により適当な重合度の物質を得ることが可能である。この加水分解法を金属アルコキシドに応用し、重縮合物を得たという報告もある。しかし、原料に金属アルコキシドを用いた場合には、いずれのアルコキシ基も水に

に対する反応性は等価であり、重縮合物の方向性を付与することを期待することはできない。

そこで、すでに報告した²⁾ アルミニウムトリイソプロポキシド (ATP) のイソプロポキシ基 (以下 iPrO- 基) をトリメチルシロキシ基 (以下 $\text{Me}_3\text{SiO-}$ 基) で部分的に置換した物質 {一般式、 $(\text{Me}_3\text{SiO})_n\text{Al}(\text{OiPr})_{3-n}$ $n=1$ および 2} を原料とし、これを加水分解することにより重縮合度の調整と縮合方向の制御を試み、それぞれの原料 ($n=1$ の場合を AD, $n=2$ の場合を AM と略記) から特徴ある縮合物を得ることができたことを報告する。

2 実 験

2.1 部分置換体の調製²⁾

AD および AM はいずれもシクロヘキサン溶液における ATP

^{*1} Yasuaki NAKAIDO, Susumu KONO, Shinjuro WATANUKI 群馬大学工学部合成化学科：桐生市天神町1丁目。

1) 大谷杉郎, 中井戸靖明, 小島 昭, 新井 近, 工化, 67, 239 (1964)。

2) 中井戸靖明, 工化, 67, 236 (1964)。

とトリメチルアセトキシシランとのエステル交換反応により得た。

得られた置換体の物性値は AD において、融点 123°C, Si% : 12.96 (11.97), Al% : 12.97 (11.54), AM において融点 82°C, Si% : 22.27 (21.21), Al% : 10.67 (10.23) である [() 内は計算値を示す]。

2.2 加水分解溶媒

加水分解溶媒は水の含有量を多くするためにシクロヘキサンとアセトン (容量比 1 : 1) の混合溶媒を用いた。溶媒効果を検討するためにアセトン, ジオキサン単独溶媒についても検討を行なった。

2.3 実験法

水と試料との混合モル比: h (H_2O /試料) は 0.3~1.8 をとり反応に必要な水はあらかじめ混合溶媒中に含ませておいた。水分の定量にはカルフィッシャー法を用いた。試料は約 0.2 mol とり, これを適量の水を含む溶媒 1000 ml 中に手ばやく溶解し反応溶液とした。反応時間は溶媒に試料を加え終わった時を起点とした。この反応溶液を 10~12 本のガラス管に約 100 ml ずつ注入封管し, 25°C に保った恒温槽中に静置し反応させた。

所定の反応時間ごとに一本の封管を取り出し, 一定量の反応溶液をマイクロシリンジで採取し, 生成したイソプロピルアルコールをガスクロマトグラフにより分離定量した。ガスクロマトグラフの測定条件は以下のとおりである。

固定相液体: セパシン酸ジオクチル

固定相担体: ダイアソリッド M (40~60 メッシュ)

含浸率: 10% (重量)

カラム長×径: 2000×6 (mm)

キャリアガス: ヘリウム

ガス流量: 60 (ml/min)

カラム温度: 50°C

残りの反応溶液は室温で減圧し, 揮発性成分を除去し, 残留した白色粉末物質について, 元素分析, 分子量, および赤外吸収スペクトルの測定を行なった。また, 元素分析値より Me_3SiO -基の脱離率を求めた。元素分析値の一部を表 1 に示した。

3 結 果

3.1 イソプロピルアルコール, トリメチルシラノールの脱離率と混合モル比 [h (水/試料)] との関係

図 1 は AD を原料とした場合の $iPrO$ -基, Me_3SiO -基脱離率と反応時間との関係を種々の混合モル比について示したものである。

また 2 図に AM における同様な関係を示した。

いずれの原料の場合にも, またいずれの混合モル比の場合においても $iPrO$ -基脱離率は比較的早期に, いったん極大点に達し, ついで徐々に減少し, さらに時間を経過するにしたがって, 再び増加しはじめる傾向がみられる。ほぼ平衡点に達した時の $iPrO$ -基脱離率は混合モル比の大なる場合ほど多く, (混合モル比: 脱離率) は (a) (1.5 : 90%), (b) (1.0 : 80%), (c) (0.8 : 76%), (d) (0.5 : 60%) である。

AM においても図 2 に示されているように, 混合モル比と $iPrO$ -基脱離率と反応時間との関係は AD の場合と類似しており, (a) (1.5 : 83%), (b) (0.9 : 77%), (c) (0.5 : 74%), (d)

表 1 加水分解生成物の化学組成および分子量

AD の加水分解生成物				
混合モル比 (水/試料)	反応時間 (hr)	Si%	Al%	Si/Al 比 (分子量)
0.77	1	15.2	15.4	0.95 (780)
	25	16.0	16.3	0.95 (670)
	150	16.5	16.9	0.94 (1170)
1.0	1	15.7	16.0	0.95 (790)
	10	16.1	16.1	0.96 (770)
	100	17.1	17.3	0.95 (910)
1.8	3	16.0	18.1	0.85 (960)
	10	16.4	18.2	0.85 (1100)
	120	16.0	18.1	0.85 (920)
AD	—	12.0	11.5	1.0 (420)

AM の加水分解生成物				
混合モル比 (水/試料)	反応時間 (hr)	Si%	Al%	Si/Al 比 (分子量)
0.3	1	22.7	11.1	1.97 (800)
	25	21.2	10.4	1.97 (910)
	100	21.5	10.6	1.95 (1000)
0.5	1	23.4	11.5	1.96 (790)
	10	23.8	12.6	1.82 (1040)
	100	22.1	12.3	1.74 (1050)
0.9	1	23.0	12.7	1.75 (1050)
	10	22.2	12.0	1.86 (870)
	200	23.1	12.6	1.77 (1050)
1.5	1	25.1	13.9	1.74 (1190)
	10	25.3	13.7	1.78 (1080)
	100	25.0	13.6	1.77 (1130)
AM	—	21.2	10.2	2.0 (510)

図 1 $iPrO$ -, Me_3SiO -基の脱離率と反応時間との関係 (AD 試料)

h —○— a: 1.5, —□— b: 1.0, —●— c: 0.8, —■— d: 0.5

図 2 $iPrO$ -, Me_3SiO -基の脱離率と反応時間との関係 (AM 試料)

h —○— a: 1.5, —□— b: 0.9, —●— c: 0.5, —■— d: 0.3

(0.3 : 68%) の値を示している。

これに対して, Me_3SiO -基の脱離率は図 1, 図 2 の下部に示し

たように、いずれの原料の場合にも、*i*PrO-基脱離率に比較して、著しく低い値を示している。

AD を原料とした場合の Me_3SiO -基脱離率は反応時間 140 時間で (混合モル比：脱離率) はそれぞれ (a) (1.8:18%), (b) (1.0:5%), (c) (0.8:5%) であり、混合モル比 1.8 と 1.0 の間に著しい差がある。AM の場合には (a) (1.5:10%), (b) (0.9:11%), (c) (0.5:13%), (d) (0.3:2%) であり、混合モル比 0.5 と 0.3 との間で脱離率が急激に減少する。

これらの結果から、いずれの原料を用いた場合にも *i*PrO-基脱離率よりも Me_3SiO -基脱離率の小さいことが認められる。

3・2 加水分解生成物の重合度と混合モル比との関係

原料 AD および AM の分子量をシクロヘキサン溶液における氷点降下法により、濃度範囲 2~5% (wt/wt) で測定したところ、AD においては 420 (計算値：234)、AM においては 510 (計算値：264) であり、いずれも二会合体に近い値を持っている。

また表 1 に示した生成物の分子量と元素分析結果から求められる重合度と反応時間との関係を AD については図 3 に、AM については図 4 に示した。

図 3 加水分解生成物の重合度と反応時間との関係 (AD 試料)

h —○— a: 1.8, —□— b: 1.0, —●— c: 0.77

図 4 加水分解生成物の重合度と反応時間との関係 (AM 試料)

h —○— a: 1.5, —□— b: 0.9, —●— c: 0.5, —■— d: 0.3

これらの重合度の時間変化の関係は *i*PrO-基脱離率の時間変化の関係と多少のずれはあるが、よく一致しており、反応時間 100 時間以上になると、AD では重合度 3 の付近に、AM では若干幅を持ち 2~3 の付近で変化を示さず、一定の値となる。

3・3 原料および生成物の赤外吸収スペクトルの比較

3・3・1 反応時間による変化 AD を原料とし、混合モル比を

1.0 とした時の種々の反応時間における生成物の赤外吸収スペクトルの変化を図 5 に示した。また原料を AM とし、混合モル比を 0.9 とした時の各反応時間における吸収スペクトルの変化を図 6 に示した。これらの図にみられるように、原料に存在する二種類の基の中の *i*PrO-基は反応時間の経過とともに急激に減少していることが 1390, 1370, 1170 および 1025 cm^{-1} の吸収帯の強度の減少していることから認められる。これに対して Me_3SiO -基の減少は脱離率、元素分析 (生成物) の結果からもみられるとおりあまり顕著ではなく、赤外吸収スペクトルにおいても 1255, 860 cm^{-1} に Si-Me₃ に基づく吸収が強く残っていることが認められる。また AD, AM いずれの化合物の場合にも加水分解反応の進行にともなって、生成物のスペクトル中に 980 cm^{-1} の吸収が新

図 5 加水分解生成物の示す赤外吸収スペクトルの時間変化 (AD 試料), 混合モル比 ($\text{H}_2\text{O}/\text{AD}$): 1.0

図 6 加水分解生成物の示す赤外吸収スペクトルの時間変化 (AM 試料), 混合モル比 ($\text{H}_2\text{O}/\text{AM}$): 0.9

たに現われる。

3・3・2 混合モル比(h)による変化 反応時間 100 時間における生成物の示す赤外吸収スペクトルと混合モル比との関係を図 7 (試料は AD) と図 8 (試料は AM) に示した。基本的には前項において示した変化と変わりないが、混合モル比の大なる条件における生成物ほど 980 cm^{-1} の吸収強度が強くなっていることが認められる。

図 7 AD 試料の混合モル比による赤外吸収スペクトルの変化 (加水分解時間 100 時間)

図 8 AM 試料の混合モル比による赤外吸収スペクトルの変化 (加水分解時間 100 時間)

3・4 アセトン、ジオキサン単独溶媒における加水分解

混合溶媒におけると同様な操作で、より会合性の小さな状態における試料の加水分解による縮合を検討した。反応は反応時間 25 時間において平衡に達し、平衡時間における AD, AM 両試料から得られた生成物の混合モル比 ($\text{H}_2\text{O}/\text{試料}$) と重合度との関係を図 9 および図 10 に示した。またそれぞれの混合モル比で得られた生成物の分子量、重合度を表 2 に示した。

これらのことから極性溶媒における反応の特徴は反応時間が短く、平衡到達時の重合度は混合モル比の大なる点で著しく大となる二点があげられる。しかしながら混合モル比が 1.0 以内である場合にはほとんど混合溶媒を用いた場合と同様であり、極性溶媒中での加水分解生成物も後述する混合溶媒におけると同様の構造と考えられる。

図 9 各種溶媒における混合モル比と重合度との関係 (試料 AD, 反応時間 25 時間)

—●—: シクロヘキサン-アセトン, —○—: アセトン, —□—: ジオキサン

図 10 各種溶媒における混合モル比と重合度との関係 (試料 AM, 反応時間 25 時間)

—●—: シクロヘキサン-アセトン, —○—: アセトン, —□—: ジオキサン

表 2 極性溶媒における加水分解生成物

溶 媒	原 料	混合モル比 (水/原料)	反応時間 (hr)	分子 量	重 合 度
アセトン	AD	0.6	25	1040	2.7
		1.0		1010	2.9
		1.5		1430	4.3
アセトン	AM	0.6	25	710	1.5
		1.0		1210	3.0
		1.5		1440	3.9
ジオキサン	AD	0.6	25	960	2.5
		1.0		1100	3.2
		1.5		1790	5.0
ジオキサン	AM	0.6	25	990	2.4
		1.0		1010	2.5
		1.5		1040	2.8

4 考 察

表 1 に示した原料 AD ($\text{Me}_3\text{SiOAl}(\text{OiPr})_2$) および AM ($\text{Me}_3\text{SiO}_2\text{Al-OiPrO}$) にみられるように極限濃度におけるそれぞれの分子量実測値は AD : 420 (計算値 234), AM : 510 (計算値 264) である。

この事実から原料化合物は溶液中で二会合以上の会合体を形成しているものと考えられる。

原料化合物に類似しているトリメチルシロキシアリミニウムジプロミド ($\text{Me}_3\text{SiOAlBr}_2$) について行なわれた Ercolani ら³⁾ による X 線回折ならびに分子量測定結果は、この化合物が (I) に示す二会合体構造をとっていることを示している。

3) C. Ercolani, A. Camilli, G. Sartori, *J. Chem. Soc., Sect. A.*, 604 (1966).

この会合体は Al を中心とする二つの四面体が稜を共有し、結合が同一平面内にある会合構造と考えられている。

本実験の結果から AD を原料とした場合には、それぞれの混合モル比において、 $iPrO$ -基の脱離率は 60% (最小)、 Me_3SiO -基の脱離率は 18% (最大) である。

このことから原料 AD は末端基として脱離し易い活性な二つの $iPrO$ -基を保有しており、(I) の構造に対比して、(II) の構造を持ち、シロキサン酸素が配位にあずかっていると類推した。このよ

うな四配位アルミニウムを含む構造をとることによりシロキサン酸素の電子密度はイソプロポキシ酸素のそれよりも低下することが考えられ、水のような求核試薬がアルミニウムを攻撃する際にイソプロポキシ酸素にプロトン付加が起こり易く、 $Al-O-Si$ 結合は比較的安定に保たれる。

さらに原料 AM においては、アルミニウムに結合している Me_3SiO -基に二種あり、一つは架橋結合にあずかり、他の一つは混合モル比が 1.0 付近の Me_3SiO -基脱離率を例にとってみると 13% であり、AD の相当する混合モル比の場合の 5% よりも大きく、求核試薬と比較的容易に反応する性質を持っており $iPrO$ -基とともに末端基として存在し、(III) の構造をとるものと考えた。

二種の末端基の安定性は次のように比較することができる。すなわち、イソプロポキシ酸素はシロキサン酸素よりも電子密度の低いことが期待される。またケイ素に結合している三つのメチル基によるしゃへい効果はイソプロピル基のしゃへい効果よりも大きく、シロキシ基が極性試薬に対してより安定である。したがって、加水分解反応において脱離し易い官能基は二者のうちイソプロポキシ基である。このことはまた実験結果ともよく一致している。

原料化合物が (II) および (III) の構造をとっており、二会合体が反応単位となって縮合が進んでいることは表 1 および表 2 に示した生成物の Al% と分子量から得られるアルミニウムのグラム一原子数すなわち重合度から示すことができる。すなわち、AD は最終的に三量体となり、AM は二量体、三量体、およびその混合物を得ており、いずれも二会合体の 2 倍体、3 倍体である。

さらに反応生成物の赤外吸収スペクトルから、 $iPrO$ -基による吸収は加水分解が平衡に達した生成物においてはほとんど認められないのに対し、 Me_3SiO -基による吸収の減少は顕著には認められない。また反応の進行に伴い生成物のスペクトル中に 980 cm^{-1} の吸収が現われてくる。この吸収は混合モル比 (H_2O /試料) の大

なる場合ほど吸収強度が大きく、Fichter⁴⁾ および Guertin⁵⁾ により $Al-O-Al$ 結合に基づく吸収と帰属された $940\sim 990\text{ cm}^{-1}$ の吸収に類似している。この吸収は AD を原料とした生成物においては AM を原料とした場合よりも幅広く、網状構造の生成を示している。

原料化合物の構造および縮合生成物の組成から、原料化合物の縮合過程および縮合生成物について次のような推定を行なうことが可能である。

AD [$Me_3SiOAl(OiPr)_2$] を原料とした場合、構造(II)を単位としているため、一単位中に四つのイソプロポキシ基を持っている。

AM [$(Me_3SiO)_2AlOiPr$] の場合は構造(III)を形成しており、一単位中に二つのイソプロポキシ基を持ち重縮合の可能なことを示している。

これら架橋に関与しないイソプロポキシ基は水の求核的配位による五配位アルミニウムを含む不安定中間体を経てイソプロピルアルコールとして容易に脱離するものと考えられる。

また原料により活性なイソプロポキシ基数が異なるため、縮合生成物の構造にも相当の相違をもたらすものと考えられる。

AD の場合には、次に示す縮合物を与えているものと考えられる。すなわち

$p=3$	分子量	Si%	Al%	Si/Al
計算値	996	16.92	16.26	1.0
実測値	908	17.1	17.3	1.0

AM の場合には次の式で示される縮合物を与える。

$p=3$	分子量	Si%	Al%	Si/Al
計算値	1383	24.37	11.70	2.0
実測値	1125	25.0	13.6	1.8

縮合物 (II') において、中心に四配位のアルミニウムを持ち、頂点に酸素を持つ四面体をなし、二つの四面体が稜で接した結合連鎖 $\left(\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \right)_p$ を形成し、連鎖方向に屈曲の少ない鎖状構造の生成物を与える。

これに対して、縮合物 (III') は四面体の稜を共有する配位結合の他に $-Al-O-Al-$ のような四面体の頂点で接する結合の二種を含み、縮合物 (II') に比して連鎖方向に屈曲し易い鎖状構造を持つものと考えられる。

二つの縮合物の相違していることは、これらを重合触媒として用いた時の触媒活性の相違からも支持することができる⁶⁾。

4) R. Fichter, *Helv. Phys. Acta*, 19, 21 (1946).

5) D. L. Guertin, Stephen E. Wiberley, *J. Phys. Chem.*, 60, 1018 (1956).

6) 中井戸靖明ら, 工化, 72, 1852 (1969).