チタニウムクロリドアリロキシドとアミドとの付加物生成反応*

(昭和 46 年 3 月 4 日 受理)

好野 則夫・銅屋 公一・好野 雄*

チタニウムクロリドアリロキシド, $\text{TiCl}_n(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_n$ (I), $\text{TiCl}_n(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl})_{4-n}$ (II), $\text{TiCl}_n(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2)_{4-n}$ (III) ($n=0, 1, 2, 3$) とホルムアミド, ジメチルホルムアミドおよびベンズアミドとの反応で (I), (II) からは対応する 1:1 付加物を得た。(III) からは $n=0$ の場合は 1:1 付加物であったが, $n=1, 2, 3$ の場合は 1:2 付加物を得た。チタニウムクロリドアリロキシドとアミドとの反応ではチタニウムテトラアルコキシドの場合はアミドを付加せず, チタニウムモノクロリドトリアルコキシドの場合は不均化反応を起こしチタニウムジクロリドジアルコキシドに 2 あるいは 3 mol のアミドを付加したが, 本研究では単なる付加反応が起こった。赤外吸収スペクトルでは得られた化合物はすべてカルボニル基の吸収が原料アミドよりも低波数側へシフトしていることが観察された。得られた付加物は, 湿気と鋭敏に反応して加水分解を起こした。また, 有機溶媒には溶けなかった。

1 緒 言

四塩化チタンおよびチタニウムクロリドアリロキシドとアンモニアまたはアミンとの反応に関する研究は多数報告されており, また, 四塩化チタンとアミドとの反応に関する報告も二, 三ある^{1,2)}。著者はすでにクロロイソプロピルチタネートとアミドとの反応³⁾ に関して報告したが, 今回はアルキル基をアリール基に変えた各種チタニウムクロリドアリロキシド $[\text{TiCl}_n(\text{OR})_{4-n}, n=0, 1, 2, 3, \text{R}=\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2]$ を合成し, それらとアミドとの反応を試み, チタニウムクロリドアリロキシドとアミドとの反応とは異なった実験結果を得たのでここに報告する。

2 実験および結果

2.1 原料の調製および装置

四塩化チタンは Gilchrist⁴⁾ の方法で精製し, チタニウムテトラ- n -ブトキシドは四塩化チタンと n -ブチルアルコールとからアンモニアガスを縮合剤として合成し, チタニウムクロリド- n -ブトキシドは Bradley^{5,6)} の方法で合成した。フェノール類は蒸留および再結晶により精製した。チタニウムテトラアリロキシドは前報⁷⁾ に従って合成した。フェノール類のエステルはすべて酢酸エステルを用いた。Chattaway⁸⁾ の方法により氷冷下フェノール

類のナトリウム塩水溶液に無水酢酸を加えて合成し, 精留または再結晶して使用した。フェニルアセテート: 無色液体, bp 193°C。 p -クロルフェニルアセテート: 淡黄色液体, bp 93°C/8 mmHg。 p -ニトロフェニルアセテート: 淡黄色柱状結晶, mp 82~83°C。 N,N -ジメチルホルムアミド, ホルムアミドは市販特級品を無水芒硝で脱水後精留し, ベンズアミドは塩化ベンズイルとアンモニアガスとから合成し, 再結晶により精製して使用した。溶剤として用いたトルエン, ベンゼンおよび n -ヘキサンは市販品を無水リン酸で脱水蒸留し, さらに金属ナトリウムを用いて完全脱水し精留した。

装置はすべてよく乾燥したすり合せのガラス器具を用い, また, 実験を行なうにあたり化合物が直接空気と接触する場所には必ず塩化カルシウム管を付し, 空気中の水分によって化合物が侵されることがないように注意した。

2.2 チタニウムクロリドアリロキシドの合成

チタニウムモノクロリドトリアリロキシドおよびチタニウムジクロリドジアリロキシドは相当するチタニウムクロリド- n -ブトキシドと相当するアリールアセテートとのエステル交換により, また, チタニウムトリクロリドモノアリロキシドは Lutschinsky⁹⁾ の方法で合成した。分析値, mp, 性状を表 1 に示す。

表 1

	Ti% (計算値)	Cl% (計算値)	mp ^{a)} (°C)	性 状
$\text{TiCl}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$	13.06 (13.20)	9.80 (9.77)	80	橙 色 塊 状
$\text{TiCl}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl})_3$	10.52 (10.28)	7.42 (7.61) ^{b)}	98	暗 赤 色 //
$\text{TiCl}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2)_3$	9.48 (9.63)	6.84 (7.12)	(192)	橙 赤 色 //
$\text{TiCl}_2(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_2$	15.62 (15.70)	22.87 (23.25)	127	赤 褐 色 //
$\text{TiCl}_2(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl})_2$	12.98 (12.81)	18.53 (18.96) ^{b)}	115	暗 赤 色 //
$\text{TiCl}_2(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2)_2$	12.45 (12.13)	18.15 (17.95)	133	茶 褐 色 粉 末
$\text{TiCl}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)$	19.34 (19.36)	43.28 (43.00)	106	暗 赤 色 //
$\text{TiCl}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl})$	17.07 (17.00)	38.86 (37.74) ^{b)}	111	暗 赤 色 //
$\text{TiCl}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2)$	16.23 (16.38)	35.44 (36.38)	(165)	橙 赤 色 //

a) () 内は熱分解点を示す。

b) Ti に結合している Cl (イオン性塩素) % を示す。

8) F. D. Chattaway, *J. Chem. Soc.*, 1931, 2495.9) Lutschinsky, Altmann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 225, 321 (1935).

*1 この報文を「金属有機化合物の合成および反応性に関する研究 (第 6 報)」とする。

*2 Norio YOSHINO, Koichi DOHYA, Takeshi YOSHINO 東京理科大学工学部工業化学科: 東京都新宿区神楽坂。

1) J. Archambault, R. Rivest, *Can. J. Chem.*, 36, 1461 (1958).2) J. Archambault, R. Rivest, *Can. J. Chem.*, 38, 1331 (1960).

3) 好野則夫, 好野 雄, 工化, 71, 1025 (1968).

4) N. S. Clabaugh, R. T. Leslie, R. Gilchrist, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 55, 261 (1955).5) D. C. Bradley, D. C. Hancock, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1952, 2773.6) D. B. Bradley, F. M. El-Halim, R. C. Mehrotra, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1952, 4609.

7) 好野 雄, 木島一郎, 越智美代子, 三瓶堯男, 崔 承喜, 工化, 60, 1124 (1957).

2・3 チタニウムテトラアリロキシドとアミドとの反応

2・3・1 チタニウムテトラフェノキシドとホルムアミドとの反応 100 ml 三角フラスコにチタニウムテトラフェノキシド 11.2 g (0.026 mol) をとり、ベンゼン約 50 ml を加えマグネティックスターラー上で室温で完全に溶解したのち、ホルムアミド 1.0 g (0.02 mol) を加え、20 時間室温でかきまぜると黄色沈殿を生ずる。沈殿をガラスフィルター上で、ベンゼンで十分洗浄し、室温で減圧乾燥する。収率 95%。結果を表 2 に示す。その他のアミドとの反応も上記と同様に行ない表 2 の結果を得た。

また、チタニウムテトラ-*p*-クロロフェノキシドとアミドとの反応も同様に行ない表 3 の結果を得た。表 2、表 3 の元素分析値は 1:1 付加物として、計算値とよく一致した。

2・3・2 チタニウムテトラ-*p*-ニトロフェノキシドとアミドとの反応 かきまぜ機、還流冷却器、温度計を装備した 200 ml 四つ口フラスコにチタニウムテトラ-*p*-ニトロフェノキシドを 0.01 ~ 0.02 mol とり、ベンゼンを分散剤として加える。これに 2.5 ~ 3.5 倍モルのアミドを加えベンゼンの沸点で 30 時間かきまぜる。ホルムアミドとベンズアミドの場合は黄色粘稠物が生成するので熱ベンゼンを加えてかきまぜ傾斜法により上澄液を捨てる操作をくり返し行ない未反応物を除去し、室温で減圧乾燥する。ジメチルホルムアミドの場合は沈殿物として得られるので 2・3・1 と同様に処理する。結果を表 4 に示す。

2・4 チタニウムクロリドアリロキシドとアミドとの反応

チタニウムクロリドフェノキシドおよびチタニウムクロリド-*p*-クロロフェノキシドとアミドとの反応は 2・3・1 と同様にして、また、チタニウムクロリド-*p*-ニトロフェノキシドとアミドとの

表 2 付加生成物分析値、融点および性状

TiCl _n (O- -NO ₂) _{4-n} ・ml ^{a)}			生成物分析値			融(℃)点	性 状
<i>n</i> =	<i>m</i> =	<i>l</i> =	Ti (%)	Cl (%)	N (%)		
0	1	A	10.24	—	3.10	138~140	黄色粉末
0	1	B	9.70	—	2.75	151~152	〃
0	1	C	8.80	—	2.42	128~129	〃
1	1	A	11.68	8.78	3.85	115~117	黄褐色粉末
1	1	B	10.72	8.14	3.20	124~126	橙 色 〃
1	1	C	9.92	7.39	3.41	142~144	黄褐色 〃
2	1	A	13.62	20.31	4.02	79~81	橙褐色 〃
2	1	B	12.51	18.48	3.52	78~79	橙 色 〃
2	1	C	11.25	16.61	3.26	83~85	橙褐色 〃
3	1	A	16.23	36.96	4.68	95~96	橙褐色 〃
3	1	B	14.80	33.12	3.82	106~108	褐 色 〃
3	1	C	13.20	27.43	3.54	75~76	暗赤色 〃

a) *l* はアミドを示す (以下同)。

表中 A はホルムアミド, B はジメチルホルムアミド, C はベンズアミドを示す (以下同)。

表 3

TiCl _n (O- -Cl) _{4-n} ・ml			生成物分析値			融(℃)点	性 状
<i>n</i> =	<i>m</i> =	<i>l</i> =	Ti (%)	Cl ^{a)} (%)	N (%)		
0	1	A	7.92	—	2.34	138~140	黄色粉末
0	1	B	7.58	—	2.19	167~169	〃
0	1	C	7.14	—	2.01	149~151	〃
1	1	A	9.93	7.33	2.71	100~102	橙 色 粉末
1	1	B	8.79	6.62	2.55	52~54	橙赤色 〃
1	1	C	8.47	6.30	2.32	54~56	暗赤色 〃
2	1	A	11.62	17.91	3.08	126~128	黄褐色 〃
2	1	B	10.75	16.00	2.86	92~93	黄 色 〃
2	1	C	9.83	15.05	2.85	73~74	暗赤色 〃
3	1	A	14.57	32.47	4.18	135~137	黄褐色 〃
3	1	B	14.05	30.69	3.92	80~81	暗赤色 〃
3	1	C	11.87	24.10	3.49	81~84	暗赤色 〃

a) Ti に結合している Cl (イオン性塩素) % を示す。

表 4

TiCl _n (O- -NO ₂) _{4-n} ・ml			生成物分析値			融(℃)点	性 状
<i>n</i> =	<i>m</i> =	<i>l</i> =	Ti (%)	Cl (%)	N (%)		
0	1	A	7.56	—	10.85	95~97	黄褐色塊状
0	1	B	7.04	—	10.34	183~185	黄褐色粉末
0	1	C	6.45	—	9.68	82~83	黄 色 〃
1	2	A	8.24	6.10	11.99	69~71	黄褐色 〃
1	2	B	7.43	5.46	10.85	156~158	濃黄色 〃
1	2	C	6.62	4.55	9.42	53~54	赤褐色 〃
2	2	A	9.95	14.51	8.85	117~118	褐色塊状
2	2	B	8.81	13.68	7.80	61~63	〃
2	2	C	7.68	11.08	6.11	118~120	橙 色 粉末
3	2	A	12.42	27.11	10.57	82~84	褐色塊状
3	2	B	10.89	23.46	9.32	57~58	〃
3	2	C	8.89	20.56	7.74	78~79	褐色粉末

反応は 2・3・2 と同様にして行ない、それぞれ表 2、3、4 に示す結果が得られた。すべての反応で収率は 90% 前後であった。表 2、3 の元素分析値は 1:1 付加物として、表 4 では 1:2 付加物として計算値とよい一致を示した。

2・5 元素分析法

第 1 報参照³⁾。

2・6 赤外吸収スペクトル

赤外分光光度計は日立 EPI-S₂ 形 (NaCl プリズム) を使用し、KBr 法およびヌジョール法により測定した。結果は考察で論ずる。

3 考 察

原料のチタニウムクロリドアリロキシドとアミドおよびその付加生成物の赤外吸収スペクトルを比較検討したところジメチルホルムアミドの $\nu_{C=O}$ を示す 1681 cm^{-1} と ν_{C-N} を示す 1094 cm^{-1} の吸収が付加生成物ではそれぞれ 1650 cm^{-1} 付近と 1120 cm^{-1} 付近にシフトしている。また、ベンズアミドの $\nu_{C=O}$ を示す 1659 cm^{-1} の吸収が付加物ではすべて 1640 cm^{-1} 付近にシフトしている。ホルムアミドの場合も $\nu_{C=O}$ 、 ν_{C-N} とともに同様のシフトが見られた。これらの結果は、第 1 報³⁾ のチタニウムクロリドイソプロポキシドのアミド付加物の場合、あるいは、R. Rivest¹⁾ の四塩化チタンのジメチルホルムアミド付加物の場合と同様にアミド中のカルボニル基がチタンに配位したために炭素-酸素間が単結合性を示し、逆に炭素-窒素間が二重結合性を示したために生じたものと思われる。また、第 1 報でチタニウムテトライソプロポキシドはアミドと付加化合物を形成せず、チタニウムモノクロリドトリイソプロポキシドとアミドとの反応だけは単なる付加反応ではなく、不均化反応を伴う次式で示される付加反応であった。

ただし、 $n=3$ のとき $\text{Amide}=\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, CH_3CONH_2

$n=2$ のとき $\text{Amide}=\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$, HCONH_2

しかしながら、本研究ではチタニウムテトラアリロキシドはアミドの 1 mol 付加物を形成し、チタニウムモノクロリドトリアリロキシドは不均化反応を起さず、単なる付加反応しか起こさないことがわかった。これはアルキル基に比べてアリアル基の電子吸引性が優れているため中心金属のチタン原子の部分電荷 $\delta+$ を増加させるためと考えられる。また、チタニウムクロリドアリロキシドのうち、チタニウムクロリド-*p*-ニトロフェノキシドがアミド

の 2 mol 付加物を形成したが、これはベンゼン核のパラ位置にニトロ基、水素原子、塩素原子がそれぞれ存在する場合、ニトロ基の電子吸引性が他の二者に比べて優れているためチタン原子の δ^+ を上記の場合よりもさらに増加させるため、二量体を形成することなく単量体のままアミドが上下から配位したものと思われる。なお、本研究における付加生成物に対する適当な溶媒が存在

しなかったので分子量は測定できなかったが、第 1 報の結果から類推して 1 mol 付加物は二量体、2 mol 付加物は単量体であろうと思われる。

最後に実験の一部を担当された谷 能充、鈴木勝美両氏に対し感謝の意を表します。

アルギン酸ナトリウム水溶液の動的粘弾性とからみ合い機構^{*1}

(昭和 46 年 2 月 8 日 受理)

甘 利 武 司・中 村 亦 夫^{*2}

水溶液中での炭水化物系コ（糊）料の動的粘弾性に影響を及ぼすからみ合い機構に関し、一般の無極性ポリマーの動的粘弾性と比較しつつ、林の弱い網目の理論にもとづき検討した結果、次のような知見を得た。

1. 高分子溶液の粘弾性挙動は、林の弱い網目の理論に分子量分布の効果を加味して得られた緩和スペクトルより計算によって求めた粘弾性曲線と低周波域から超音波領域にいたる広い周波数範囲でよい一致をみせた。

2. 特異な粘性挙動を示すアルギン酸ナトリウム水溶液の場合は、林の理論における最長緩和時間とからみ合い密度の関係を規定する $F=3.5$ の指数に対し、それと密接な関係にあるといわれる粘度の分子量依存性の実験値から得られた $F=5.0\sim 5.5$ の値を使用することによってよい結果が得られた。

3. 動的粘弾性および定常流粘度の濃度変化や添加塩効果などを検討した結果、からみあい密度と濃度との関係、およびそれによらば分子鎖の電解質の性質の影響に関する知見が得られた。

1 緒 言

高分子溶液の粘弾性理論は主として希薄溶液に関し、Rouse¹⁾、Zimm²⁾、および Tschoegl³⁻⁴⁾らの分子論を中心に発展せられてきた。また、しばしばこれらの理論はある程度の濃度を有する溶液系に適用するところもなされてきたが、実験結果は必ずしも理論とよく一致しなかった。それは、無限希釈状態にある完全孤立鎖の仮定を分子鎖間相互作用の考えられる有限濃度に拡張できないためと考えられる。

ところで最近、高分子濃厚溶液の流動特性に関する理論的取扱いが、からみ合いという観点から研究されている。工業的に高分子溶液を問題とする際に Rouse らの理論が適用できる超希薄溶液はまれで、むしろ分子鎖がたがいに接触し、影響をおよぼしあう場合が普通であるように思われる。

さて、著者らの取扱っている炭水化物系コ料はわずか数パーセントで濃厚溶液の観を呈し、特に顕著にこのからみあい、ないし二次結合に影響されることが考えられる。

前報において一連の炭水化物系コ料にみられる可聴周波数域以下での緩和現象は主として水素結合をふくむからみあいなどの分子鎖間相互作用によるものであることを指摘したが、量的関係には一さい言及しなかった。したがって本報では、からみあいの量的評価の方法を検討し、からみあいの濃度による変化、および添

加塩の効果などとの関係を論じたい。

粘弾性データからのからみ合いの量的評価の方法には従来よりいろいろな方法が考えられており、おのおのには一長一短がある。

したがって本報では、測定対象の粘弾性挙動を最もよくあらわしうる林の弱い網目の理論にもとづいてからみ合い密度の量的評価をおこなった。また同理論は田村らの研究⁶⁾によると Marvin の理論⁷⁾と比較し、からみ合い点間分子量の実験的決定により結果を与えることが報告されている。

ところで、従来から粘弾性関数の広い周波数域にわたる情報を得るために時間-温度の換算変数法などが用いられてきたが、その対象はサーモレオロジカルシンプルなものに限られていた。

一方われわれの扱っている炭水化物系コ料は水溶液であるため広汎な温度変化はできず、かつ緩和要素に水素結合などを有するため、その温度特性はきわめて複雑であり、換算変数法の適用を困難ならしめていた。

したがって、このように特殊な溶液系に対し、幅広い周波数特性を得るために、超音波レオメータを試作し、完成させた。その結果、従来の測定機と組合せることにより、約 8 桁にわたる粘弾性の周波数特性を一定温度で測定することが可能になった。

測定はあらかじめ無極性溶媒中の無極性ポリマーに対して行ない理論適応の可否を検討し、つぎに炭水化物系コ料としてアルギン酸ナトリウムをえらび、理論と比較しからみ合いの量的評価を行ない、さらに溶液濃度を変えることにより、分子鎖のからみ合いの状態と動的粘弾性におよぼす影響などについて、ある程度の

*1 前報、甘利武司、中村亦夫、工化、73、781 (1970)。

*2 Takeshi AMARI, Matao NAKAMURA 東京大学生産技術研究所：東京都港区六本木。

1) P. E. Rouse, *J. Chem. phys.*, 21, 1272 (1953)。

2) B. H. Zimm, *ibid.*, 24, 269 (1956)。

3) N. W. Tschoegl, *ibid.*, 39, 149 (1963)。

4) N. W. Tschoegl, *J. Chem. Phys.*, 40, 473 (1963)。

5) S. Hayashi, *J. Poly. Soc. Japan.*, 19, 2306 (1964)。

6) 田村幹雄、倉田道夫、尾崎邦宏、第 17 回高分子年次大会講演要旨集、p. 390。

7) J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", John Wiley Sons, Inc., New York, London (1961)。