塩化ホスホニトリル三量体のベンジルアルコキシド置換体の加熱と加熱処理物の性質^{*1}

(昭和45年12月23日受理)

梶原 鳴雪・斎藤 肇^{*2}

1 緒 言

前報¹⁾では、塩化ホスホニトリル三量体の塩素をベンジルアルコールで置換できる条件および生成置換体の構造について報告した。本報では、前報¹⁾でえられた置換体の加熱転位あるいは加熱処理物の性質についてしらべた。

2 実験方法

2.1 置換基の転位反応

前報¹⁾の方法で合成した置換体を用いて、置換基の転位反応を Shaw ら²⁾の方法を参照して検討した。

2.2 置換体の加熱と分析

置換体の加熱および加熱生成物の性質は既報³⁾と同様にして調べた。また置換体の電気抵抗は林ら⁴⁾の方法で測定した。分析は既報^{5,6)}と同じ、またガスクロ分析の充填剤、Apiezone grease L 10% を用い、Diasolids 2m カラムを使用した。

3 実験結果および考察

3.1 熱分析と置換基の転位反応

$P_3N_3(OH_2C \cdot C_6H_5)_6$ (I), $P_3N_3Cl_3(OH_2C \cdot C_6H_5)_3$ (II) の熱分析結果を図1に示した。

図1 $P_3N_3(OH_2C \cdot C_6H_5)_6$ (I), $P_3N_3Cl_3(OH_2C \cdot C_6H_5)_3$ (II) 置換体の DTA と TGA (5°C/min)

図2 $P_3N_3(OH_2C \cdot C_6H_5)_6$ (I) と $P_3N_3Cl_3(OH_2C \cdot C_6H_5)_3$ (II) の加熱生成物 (I-a), (I-b₁) と (II-a) の IR

表1 (I) と (II) の加熱によるガスクロマト分析および加熱生成物の化学分析

試料	(%)			Mw	ガスクロマト分析による生成ガス種
	P	N	Cl		
I	11.65	5.40	—	780	ジオキサン*
I-a	15.16	7.05	—	760	ジベンジルエーテル
I-b	11.62	5.43	—		
II	16.07	7.50	12.68		ジオキサン*
II-a	18.14	8.41	12.02		塩化ベンゾイル
II-b	16.04	7.48	12.71		安息香酸

* 反応に用いた溶媒

図1から、(I) は 150°C と 220°C に、また (II) はにそれぞれ発熱ピークがあることがわかった。そこで (I) と (II) をこれらの温度で加熱し、ガスクロマトグラフィーで生成物をしらべ、また 200°C の温度で3時間加熱した試料をジオキサン不溶部と (a) 可溶部 (b) に分離し、これらの化学分析結果をそれぞれ表1に示した。さらに (I-b) を石油エーテルで精製した結果、融点 86°C の針状結晶 (I-b₁) をえた。つぎにこれらの生成物を赤外線吸収スペクトルでしらべた結果を図2に示した。

表1から、(I) と (I-b₁) の分析値および分子量はほぼ同じであること、また図2の (I-b₁) に P-N の doublet 吸収が認められたことから、(I-b₁) は Shaw ら²⁾によって報告されている転位生成物であることがわかった。また (I-a), (II-a) および (II-b) は表1の分析結果と図2の P-O-P の吸収の存在などから部分的に (1) と (2) の反応がおきて生成したものであると考えられた。すなわち、

*1 本報を「塩化ホスホニトリルに関する研究 (第14報)」とする。

*2 Meisetsu KAJIWARA, Hajime SAITO 名古屋大学工学部 応用化学教室：名古屋市中種区不老町。

1) 梶原鳴雪, 斎藤 肇, 工化, 74, 619 (1971)。

2) B. W. Fitzsimons, C. Hewlett, R. A. Shaw, J. Chem. Soc., 1964 4459。

3) 梶原鳴雪, 斎藤 肇, 工化, 66, 621 (1963)。

4) 林 卓, 斎藤 肇, 工化, 74, 22 (1971)。

5) 梶原鳴雪, 斎藤 肇, 工化, 70, 1101 (1967)。

6) 梶原鳴雪, 斎藤 肇, 工化, 72, 2566 (1969)。

表 2 (II) の電気抵抗と加熱生成物の極限粘度

加熱温度 (°C)	電気抵抗 $\Omega \cdot \text{cm} \times 10^7$	加熱時間 (hr)	生成率(%)		極限粘度 DMF [η] 25°C
			(a)	(b)	
55	0.758	0	0	100	0.01
110	0.490	1.5	48.4	51.5	0.05
152	0.458	2.0	67.3	42.5	0.21
177	0.066	3.0	72.5	27.3	0.40

つぎに 1, 2, 4 および 5 置換体を 200°C の温度で 3 時間加熱し、茶褐色樹脂状の (a) と茶褐色で粘性の高い液体 (b) に分離し、(b) を石油エーテルで精製したが結晶状の生成物はえられなかった。そこで (a) と (b) を赤外線吸収スペクトルで、転位生成物の特徴である 1250 cm^{-1} の $\text{P}=\text{O}$, 700 cm^{-1} の P-N doublet の吸収をしらべたが、この双方の吸収は認められなかった。したがって、これらの置換体は加熱によって転位していない。またガスクロマトグラフィーで分析した結果、塩化ベンゾイルと安息香酸が生成していることがわかった。したがってこのときにも (2) の反応がおきているものと考えられた。

3.2 $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_3(\text{OH}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3$ (II) 置換体の電気抵抗および加熱生成物の極限粘度

H. R. Allcock⁷⁾ と D. D. Eley⁸⁾ は $(\text{PNCl}_2)_3$ の重合開始温度付近で、電気抵抗の変化がおきることを報告している。そこで (II) 置換体の加熱による電気抵抗の変化をしらべ、また 200°C の温度で加熱時間を変化し反応させたのち、(a) と (b) に分離し、(a) と (b) の生成率と (b) の極限粘度をしらべ、その結果をそれぞれ表 2 に示した。

表 2 の結果、177°C 付近の温度で電気抵抗の変化が認められた。また 200°C 付近の温度から室温まで温度を下げたが、可逆的な電気抵抗を示さなかった。一方 (b) の極限粘度は加熱時間を長くすると、それは大きくなりまた (b) の生成量は減少することがわかった。これらのことから重合もおきているものと考えられた。しかしながら (a) は DMF や DMSO などの極性溶媒にも不溶であるので、その極限粘度は測定できなかった。

3.3 $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OH}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_6$ (I) 置換体の触媒添加による加熱とジオキサン不溶部 (a) の生成率

$(\text{PNCl}_2)_3$ の重合に用いられている安息香酸⁹⁻¹¹⁾、硫黄¹²⁾ および過酸化ベンゾイル⁹⁾ を触媒として (I) に添加し、160°C の温度で 72 時間加熱したのち、(a) を分離した結果、安息香酸と過酸化ベンゾイルを用いたときには、(a) はほとんどえられなかった。硫黄を用いたときにえられた (a) の 1200 cm^{-1} 付近の $\text{P}=\text{N}$ 伸縮振動の吸収および 750~500 cm^{-1} の $\text{P}=\text{S}$ 結合の吸収を赤外線吸収スペクトルでしらべたが、 $\text{P}=\text{S}$ 結合のそれは認められなかった。しかし $\text{P}=\text{N}$ 結合の吸収は 1400~1350 cm^{-1} 付

表 3 (a) の生成率と反応時間

反応時間 (hr)	生成率 (%)
24	—
48	28.8
72	36.8
360	49.2

近に認められた。つぎに反応時間と (a) の生成率との関係をしらべ、その結果を表 3 に示した。

表 3 の結果、反応時間を長くすると (a) は増加することがわかった。また (a) 熱可塑性の黄褐色の樹脂状生成物で 360 時間加熱してえられた (a) の硫黄量をしらべた結果、2~3% 含まれていることがわかった。つぎにこの反応を ESR でしらべたが、ラジカルの生成は認められなかった。

3.4 加熱生成物の化学分析とその性質

3.1 の実験でえられた 1~5 置換体の (a) を化学分析した結果を表 4 に示した。

表 4 から、(a) のリン、窒素の分析値は加熱前のそれより大きく、また塩素は逆に小さくなっている。これは塩化ベンゾイルの生成によるものである。つぎに (a) の加水分解率をしらべた結果 分解率は 4~0.3% また耐薬品性をしらべた結果、薄い酸あるいはアルカリ溶液に侵されないことがわかった。さらに 1, 3 および 5 置換体の (a) の一定温度下での加熱減量をしらべ、その結果を図 3 に示した。

表 4 加熱生成物 (a) の化学分析

試料 $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_3(\text{OH}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_n$	加熱前の試料 (%)			(a) (%)		
	P	N	Cl	P	N	Cl
1	21.48	10.02	42.93	22.05	11.71	40.80
2	18.84	8.52	29.38	20.15	9.43	22.08
3	16.07	7.50	17.47	18.14	8.41	12.02
4	14.65	6.84	11.74	16.51	7.63	8.42
5	12.69	5.92	5.07	13.78	6.83	4.58

図 3 加熱処理物 (a) の加熱減量

[A]: n=1	[B]: n=3	[C]: n=5
(1) 350°C, (3) 600°C	(1) 500°C, (3) 600°C	(1) 500°C, (3) 700°C
(2) 500°C	(2) 550°C	(2) 650°C

- 9) J. R. MacCllum and A. Wernick, *J. Polymer Sci.*, **A-5**, 3061 (1967).
- 10) J. O. Konecny and C. M. Douglas, *J. Polymer Sci.*, **34**, 195 (1959).
- 11) J. R. MacCllum and T. Taner, *J. Polymer Sci.*, **B-7**, 743 (1969).

7) H. R. Allcock and R. J. Best, *Can. J. Chem.*, **42**, 447 (1964).

8) D. O. Eley, M. R. Willis, *J. Chem. Soc.*, 1963, 1534.

図3の結果、1置換体の(a)は350°C付近の温度で減量が始まるが、3および5置換体の(a)は著しい減量を示さなかった。しかしこの温度以上で加熱すると、徐々に減量を示すことが

わかった。

(昭和45年4月日本化学会第23年会講演)

正 誤 表

訂 正 箇 所	誤	正
工化 74, 606 (1971) 著者名	諏訪兼伍	諏訪兼伍
工化 74, 852 (1971) 表 3 CPP	3.99	3.33
工化 74, 853 (1971) 左段本文下から1行目	密度が非常に大きい	密度が大きい
工化 74, 979 (1971) 図8cの説明	空気気流中	窒素気流中
工化 74, No.6 表紙 1103 ページの項	平尾 穂・大門信利	平尾 穂
1247 ページの項	高橋亮三	高塚亮三
工化 74, No.7 表紙 1436 ページの項	1436	1439
工化 74, 1470 (1971) 概要下式右辺
工化 74, 1473 (1971) 表 4	(P·(α-CN·VAc))	(P·(α-CN·VAc))
No.40 反応時間の項
工化 74, 1474 (1971) 左段上式	ほとんど吸収が	ほとんど吸収が
工化 74, 1475 (1971) 左段上から1行目	α-アセトキシアクリル酸アミド	α-アセトキシアクリル酸アミド
左段下から4行目	高温吸着装置	高温吸着装置
工化 74, 1532 (1971) 図1の説明	下から 20, 40, 60, 80	下から 2.0, 4.0, 6.0, 8.0
工化 74, 1578 (1971) 図2の縦軸数値	(g/100 l 活性炭)	(g/l 活性炭)
工化 74, 1583 (1971) 左段本文下から1行目	SO ₂ g/100 l 活性炭	SO ₂ g/l 活性炭
右段図2の説明上から2行目		

昭和46年12月5日発行

〔定価 450 円〕(送料 70 円)

発行兼編集人 101 東京都千代田区神田駿河台 1-5 神 森 大 彦
 印刷人 162 東京都新宿区市ケ谷本村町 27 岩 永 吉 光
 印刷所 162 東京都新宿区市ケ谷本村町 27 新日本印刷株式会社
 発行所 101 東京都千代田区神田駿河台 1 丁目 5 番地

社 団 日 本 化 学 会

© 1971 The Chemical Society of Japan

電話 東京 (292) 6 1 6 1 (代表)

振替貯金口座 東京 6 0 5 8 番

落丁、乱丁がありましたときはお早目にお申し出ください。お取りかいたします。