

正珪酸エステルの研究*

Studies on Ortho-Silicic Acid Esters

高 谷 通**
To'oru Takatani

内 容 梗 概

正珪酸エステルに不飽和基を導入した6種の新規化合物を合成し構造式を確かめた。既知エステル9種の粘度、流動活性化エネルギー、分子屈折などを測定した。

正珪酸エステルは加水分解に際して一部のアルコキシ基が水酸基となるが、隣接分子の水酸基同志縮合して多量体となる。これらの多量体を分留によつてわけ、特にエチルエステル環状4量体を結晶状にえて文献の誤りを正した。さらに一般正珪酸エステルの加水分解によつて生成する多量体の構造にはアルキル基の大きさにしたがつて規則性が存在することを見出した。

1. 緒 言

有機化合物は一般に一分子中に多数の原子を含んでいる。これらの化合物の化学的性質を系統的に調べていくと、元素の数や種類に結びつけて考えるより、ある一群の原子からなる原子団(基)の存在を考え、ある性質はある基の存在によつて現われると考えると非常に便利なのがわかつた。このようにして今までにいくつかの基が知られているが、その一つにアルコキシ基(RO・で表わす)がある。アルコキシ基の通性としてはたとえば加水分解されると水酸基(・OH)とアルコール(ROH)になるとか、沃化水素酸と加熱すると水酸基と沃化アルキルを生じるという反応がある。

4個のアルコキシ基が一つの炭素原子に結合した化合物(RO)₄Cは正炭酸エステルといわれている。正炭酸エステルの炭素の代りに珪素が結合している化合物を正珪酸エステルと呼び、(RO)₄Siで表わす。Rがメチル基(CH₃・)のものをメチルエステル、エチル基(C₂H₅・)のものをエチルエステルなどと呼ぶ。そのほかにもチタン、ゲルマニウム、ジルコニウム、アルミニウムなども同様な化合物をつくる。このような金属アルコキシ化合物についての化学は特に最近世界的に注目をひき沢山の研究が報告されている。ここでは上記の正珪酸エステルについて研究した結果を述べる。

正珪酸エステルは広い意味での珪素樹脂の範囲に入る。しかし本来の珪素樹脂はアルキル基(R)が珪素と直接結合してR-Siで表わされる結合をもっているのに対し、正珪酸エステルはRO-Siで示されるように珪素原子とアルキル基の間に酸素原子が入っている。この構造上の差異は性質にもはつきりと現われている。すなわち正珪酸エステルは電気絶縁性、化学的安定性、耐水性などでは本来の珪素樹脂に劣るが、一

方、合成がはるかに容易であり、加水分解をうけやすく、純無水珪酸の製造⁽¹⁾、精密鑄造の成型剤⁽¹⁾、多孔質物体の処理⁽¹⁾、ピンホール止め⁽¹⁾、耐火材料粘結剤⁽¹⁾、はつ水剤⁽¹⁾、防しよく剤⁽¹⁾、熱媒⁽²⁾、可そ剤⁽³⁾、電気絶縁材料⁽⁴⁾などに用いることができる。

2. 正珪酸エステルの合成と性質

2.1 不飽和エステルの合成⁽⁵⁾

正珪酸エステルは前述のように加水分解をうけやすく加水分解によつて珪素樹脂のように安定な樹脂を与えることはできない。それでなんらかの方法で樹脂を生じるような分子構造をもつ化合物を合成することが必要である。それには重合性不飽和基(たとえばビニル基、アリル基など)を分子中に導入すれば、塩化ビニル、アリルフタレートなどのように重合して樹脂となると思われる。

このような重合性不飽和基をもつ正珪酸エステルを文献によつて調べると二、三存在しているがあまり多くは合成されていない。それゆえ著者は第1表に示した6種の化合物を合成した。第1表の化合物の多くはRO-Si結合と、R-Si結合との両方を持つており、珪素樹脂と正珪酸エステルとの中間的な化合物であるが、正珪酸エステルの誘導体と見なすことができる。

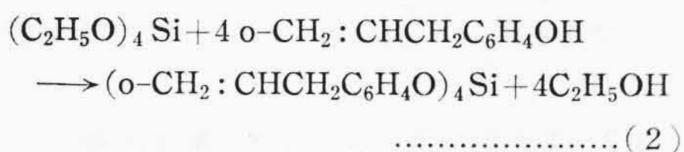
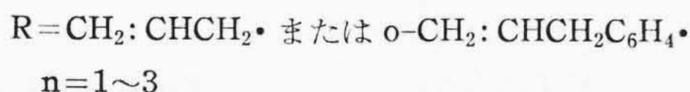
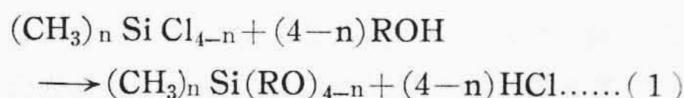
合成は式(1)または(2)に示す反応により、比較的容易である。

第1表 合成不飽和化合物

構 造 式	沸 点 (°C/mmHg)	珪素含量 (%)	
		実測値	計算値
CH ₃ Si(OCH ₂ CH:CH ₂) ₃	195~205	13.5	13.1
(CH ₃) ₂ Si(OCH ₂ CH:CH ₂) ₂	152~165	—	—
(CH ₃) ₃ SiOCH ₂ CH:CH ₂	100.0~100.2	—	—
(o-CH ₂ :CHCH ₂ C ₆ H ₄ O) ₄ Si	265~270/0.8	5.10	5.00
CH ₃ Si(o-CH ₂ :CHCH ₂ C ₆ H ₄ O) ₃	200~210/1	6.42	6.35
(CH ₃) ₂ Si(o-CH ₂ :CHCH ₂ C ₆ H ₄ O) ₂	174~184/1	8.40	8.40

* 学位論文抄録

** 日立製作所中央研究所 理博



えられた化合物の構造確認は珪素含量, 臭素価, 分子屈折, 分子量の測定によつて行つた。また赤外線吸収スペクトルを測定して各結合の存在を確かめた。

2.2 正珪酸アルキルエステルの物性⁽⁶⁾

2.2.1 分子屈折

分子屈折 (MR_D) は同温度における比重 (d) および屈折率 (n) 測定値から式 (3) によつて求められる (Mは分子量)。

$$MR_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} \dots (3)$$

分子屈折は加成性をもち分子内の各結合に固有な結合屈折の和と一致することは多数の有機化合物について示されており液体有機化合物の構造確認の一方法となつている。メチル, エチル, iso-プロピル, n-ブチル, iso-アミル, オクチルエステル, エチルエステル 2量体, 3量体および環状 4量体についての測定値は既知の結合屈折値の和として得た計算値と実験誤差範囲内で一致し, これらの化合物に与えた構造式が正しく, 純度が十分高いことを示している (第2表)。

2.2.2 粘度および流動活性化エネルギー⁽⁶⁾

次に 20, 30, 40, 50°C におけるこれらの化合物の粘度 (η) を測定し, 式 (4) の関係から流動活性化エネルギー E_{vis} を求めた。

$$\phi = \frac{1}{\eta} = A e^{-\frac{E_{vis}}{RT}} \dots (4)$$

流動活性化エネルギーは1モルの分子が粘性流動するときこえなければならぬエネルギーの山を表わしている。測定結果は第2表に記したが, これらの結果の考察によつて次の結論がえられた。

(1) エチル, プロピル, ブチル, アミル, オクチルエステルの流動活性化エネルギーは分子量に比例するが, メチルエステルでは少しずれる。メチルエステルでは融点などの物理的性質に異常が認められるのでこの結果も同様な現象として説明することができる。

(2) エチルエステルおよびその多量体の流動活性化エネルギーは大體分子量に比例し, 同じ分子量の珪素樹脂 (メチルシロキサン) の値とはほぼ等しい。

(3) 正珪酸エステルのメチレン基 (-CH₂-) 1個当りの流動活性化エネルギーは炭化水素におけるその約1/2である。このことは正珪酸エステル類が非常に流動しやすいことを示している。

2.2.3 蒸発熱と流動活性化エネルギーの比⁽⁶⁾

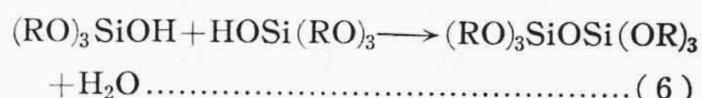
蒸発熱 (Evap) は蒸気圧と温度の関係を表わすクラウジウス-クラペイロンの式から求めることができる。蒸発熱と流動活性化エネルギーとの比 $\frac{Evap}{E_{vis}}$ は分子の形状に関係のある量で, H. Eyring 氏ら⁽⁷⁾ によれば線状分子では 4.0, 球状分子では 3.0 という値になる。正珪酸エステル類についてこの値を測定したところ, 3.9~4.6 になつたが, 分子の形状がやや球に近いと考えられるエチルエステル環状 4量体では 3.5 となり, 推定した分子の形状が大體妥当であることがわかる (第2表)。

3. 正珪酸エステルの加水分解生成物

既述のようにアルコキシ基は加水分解をうけて水酸基となる。もし水が十分多量に存在するならば正珪酸エステルの4個のアルコキシ基は全部水酸基となり, 正珪酸になる。しかし水の量が少ないと一部の水酸基しか加水分解されない。まず式 (5) の反応が起こり,



ついで不安定化合物 (RO)₃SiOH が縮合して2量体となる。

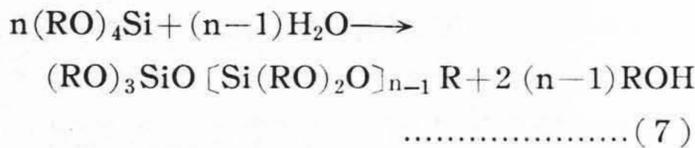


さらに2量体の1個のアルコキシ基が加水分解をう

第2表 正珪酸エステルの物性

エステル名	分子屈折		粘度 (η ^{20, c. p})	Evis (cal)	Evap (cal)	Evap/ Evis
	実測値	計算値				
メチル	33.25	33.32	0.640	2,270	8,850	3.90
エチル	—	—	0.753	2,320	9,360	4.03
プロピル	71.03	70.36	1.49	2,840	11,700	4.11
ブチル	88.68	88.88	2.06	2,900	13,400	4.62
アミル	107.2	107.4	3.31	3,590	14,800	4.12
オクチル	162.3	163.0	10.0	5,110	—	—
2量体	81.59	81.26	1.70	2,580	10,600	4.11
3量体	110.9	110.7	3.19	2,800	12,200	4.36
環状4量体	118.9	117.7	6.34	3,680	12,800	3.48

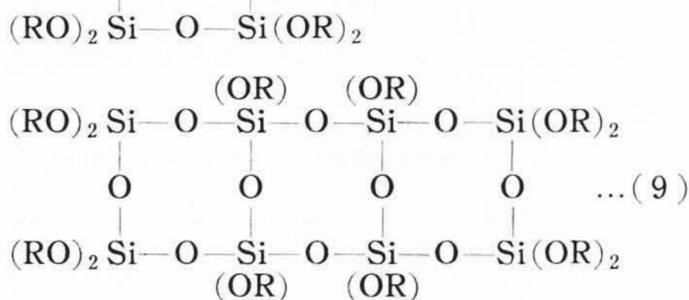
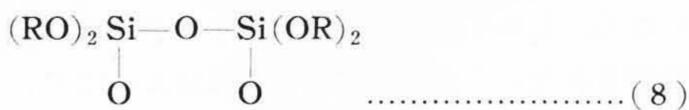
けて3量体となる。これらの反応を一般式で表わすと



実際には式(7)にしたがつて特定のn量体のみが生成するのではなく、何種かのn量体の混合物がえられ、その分留によつてn量体を分離する。

Rが色々の基となつた場合、どのような構造の多量体がえられるか、文献の記載を調べた。メチルエステルについてはE. Konrad氏ら⁽⁸⁾によつて式(7)のn=2~10の場合、すなわち線状2~10量体(7量体を除く)が単離されている。エチルエステルについては多くの人々によつて研究され、2,3量体は明らかにされているが、それ以上は不明の点が多いが、メチルエステルの場合と同様線状多量体が生成するとされている。すなわちL. Malatesta氏⁽⁹⁾は10量体までN. Hellström氏⁽¹⁰⁾は6,8,10量体をえたと述べている。iso-プロピルおよびn-ブチルエステルについてR. Schwarz氏ら⁽¹¹⁾は2,3量体のほか、式(8)および(9)に示したような環状4量体および8量体をえている。

このように正珪酸エステルの加水分解生成物の構造は、線状であるものと、環状であるものとが報告されており、どちらが正しいか不明である。また両方が正しいとすれば、どのエステルは線状化合物を与え、どのエステルが環状化合物を与えるのかという問題を生じる。また上記文献の結果は同一条件で加水分解して比較しておらず、それぞれ独立した研究であり、生成物の分離や確認も十分とはいえないものもあるように思われる。



それで著者はメチル、エチル、n-ブチルおよびiso-アミルエステルをなるべく同一の条件で加水分解して生成物を調べた。すなわち、エステル1モルに対して0.5モルの水を約10倍量のエタノールに溶解した液を加えて弱塩酸酸性で加水分解して、一夜放置後分留を行つた。

3.1 メチルエステルの加水分解生成物⁽¹²⁾

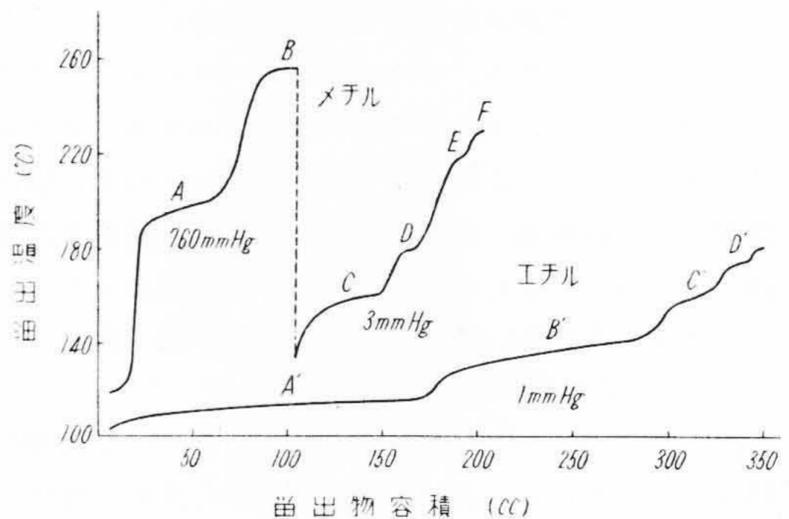
メチルエステルをこのようにして加水分解し、分留する時にえられる沸点-留出物容積関係(分留曲線)を第1図に示す。第1図に見られるとおりにA~Fの6個の沸点がほぼ一定である留分がえられ、これらの化合物の性

質を調べたところ、線状2~7量体であることがわかつた(第3表)。これ以外には生成している化合物がほとんどないことは分留曲線からわかる。

この結果はさきに紹介したE. Konrad氏らの結果と同じであるが、7量体をえて確定したことが新しい点である。

3.2 エチルエステルの加水分解生成物⁽¹³⁾

第1図にエチルエステルの加水分解反応の結果えられる反応混合物の分留曲線も示したが、A', B', C', D'の大体単一な物質からなると思われる留分がえられる。A', B'が2,3量体であることはそれらの性質(第4表)からただちにわかるが、C', D'は式(7)に示す線状多量体であるとしてはとうてい説明することのできない性質を示している。データは省略するが数多くの実験においても同様な事実が観測される。C'はその性質を調べた結果式(8)の環状4量体であり、D'はたとえば式(9)に示したような多環状のものと思われる。しかしD'ははつきりした化合物として構造式を確定す



第1図 メチルおよびエチルエステルの加水分解生成物の分留曲線

第3表 メチルエステルの多量体

化合物	沸点 (°C/mmHg)	分子屈折		珪素含量(%)	
		実測値	計算値	実測値	計算値
線状2量体	73/3	53.46	53.48	21.9	21.7
線状3量体	121/2	73.93	73.64	23.4	23.1
線状4量体	144/2	93.23	93.80	23.9	23.8
線状5量体	188/3	113.6	114.0	24.8	24.3
線状6量体	211/3	133.8	134.2	25.2	24.7
線状7量体	222/3	153.6	154.4	25.4	24.9

第4表 エチルエステルの多量体

留分	化合物	沸点 (°C/mmHg)	珪素含量(%)	
			実測値	計算値
A'	2量体	102~109/1	16.7	16.4
B'	3量体	133~144/1	18.0	17.7
C'	環状4量体	149~157/1	20.8	20.9
D'	多環状化合物	182~195/1	21.3	20.9<

るには到らなかつた。

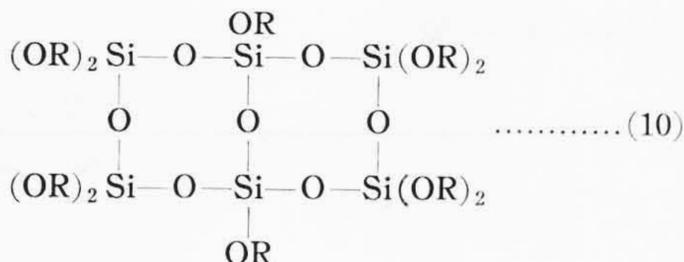
このようにしてえた環状4量体はどうしても不純物が混在していて純粋としにくい。それであらかじめ精製の容易な2量体を分離しておきそれを加水分解すれば2n量体がえられ、隣接多量体との分離も容易になるのではないかと考えた。同様にして3量体からは3n量体がえられるはずである。このような予想のもとに2, 3量体の加水分解を行つたところ、2量体から環状4量体がえられた。しかしそれ以外の多量体は、分子蒸留などをつかつて精製を試みたが、純粋状態でえることはできなかつた。

ここに得た環状4量体は純度が高いもので冷却すると結晶する(融点2.5°C)。この化合物は今までの文献には確定されていないものである。第2図にその結晶の写真を示す。第5表に精製した各多量体の物理的性質および分析値を示す。これらの結果より各多量体の構造が確認される。

エチルエステルの加水分解で2, 3, 環状4量体および多環状化合物をえたというこの結果は、さきに紹介したL. Malatesta氏やN. Hellström氏の線状10量体までをえたという結果とは根本的に違つている。この相違を調べるため、L. Malatesta氏の記述に忠実に従つて彼の実験の追試を行つた。その結果は彼が述べているような沸点の留分をえることができず、彼らの観察は誤りであると思われる。

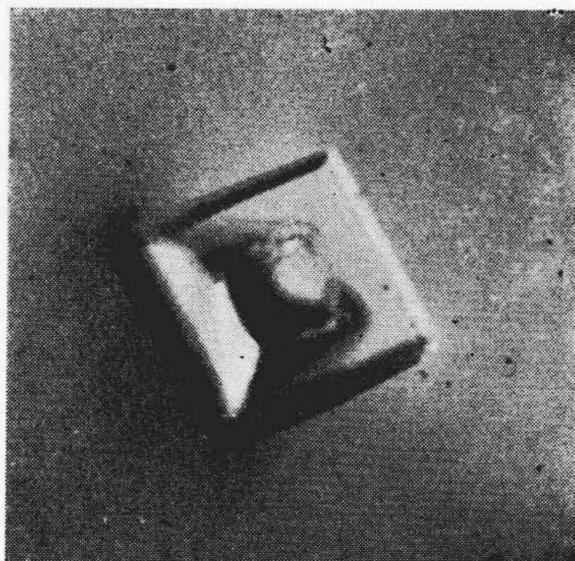
3.3 n-ブチルおよび iso-アミルエステルの加水分解生成物⁽¹⁴⁾

n-ブチルおよび iso-アミルエステルの加水分解は未だ試みられていない。それでこれらのエステルについて同様にして検討したところ、第6表に示したように線状2, 3量体, 環状4量体, 多環状6, 8量体をえることができた。この結果はR. Schwarz氏らが iso-プロピルおよび iso-ブチルエステルについてえたものと骨格は同一であるが、彼らがえなかつた多環状6量体〔式(10)〕をえた点が特に注目される。



3.4 加水分解生成物のまとめ

上に述べた各エステルの加水分解生成物を第7表にまとめて記した。第7表をみるとアルコキシ基のアルキル基(R)の分子量がメチル→エチル→ブチル→アミルと増大していくにつれて、メチルでは線状多量体のみを与えるに対して、アミルでは多環状6, 8量体を与える



第2図 エチルエステル環状4量体の結晶写真 (×150)

第5表 エチルエステル多量体の性質
その1 物理的性質

化合物	沸 点 (°C/mmHg)	比 重 d ₄ ²⁰	屈 折 率 n _D ²⁰
2 量 体	94/0.5	0.9982	1.3914
3 量 体	126/0.5	1.0301	1.3948
環 状 4 量 体	138-140/1.5	1.0946	1.4001

注: 分子屈折, 粘度などは第2表にある。

その2 分 析 値

化合物	炭 素 (%)		水 素 (%)		珪 素 (%)	
	実測値	計算値	実測値	計算値	実測値	計算値
2 量 体	42.3	42.09	9.00	8.78	16.04	16.38
3 量 体	40.1	40.32	8.55	8.40	17.31	17.51
環 状 4 量 体	36.2	35.8	7.5	7.5	21.06	20.91

第6表 ブチルおよびアミルエステルの多量体

化合物	沸 点 (°C/ 2 mmHg)	珪素含量(%)		分子屈折		
		実測値	計算値	実測値	計算値	
ブチル	2 量 体	140~156	11.0	11.0	134.7	136.8
	3 量 体	156~199	12.2	12.0	185.0	184.8
	環 状 4 量 体	200~210	15.0	14.8	193.0	191.8
	多環状6量体	230~250	16.2	16.7	250.7	246.7
アミル	2 量 体	170~210	9.52	9.44	163.4	164.6
	3 量 体	210~230	10.5	10.4	217.9	211.8
	環 状 4 量 体	230~250	13.0	12.9	229.7	228.8
	多環状6量体	270~290	14.8	14.6	294.7	293.0
多環状8量体	270~300	18.0	17.8	289.8	301.6	
	290~300	15.7	15.7	361.0	357.2	

第7表 加水分解生成物一覽表

エステル	線 状 多 量 体 (RO) ₃ SiO[Si(OR) ₂ O] _{n-1} R	環 状 多 量 体 [(RO) ₂ SiO] _n	多環状多量体 式(9), (10)
メチル	n=2~7	—	—
エチル	n=2~3	n=4	生成は認められる
n-ブチル	n=2~3	n=4	n=6, 8
iso-アミル	n=2~3	n=4	n=6, 8

いうように、次第と環化しやすくなる傾向が見られる。この見地に立つと今までの文献の結果も矛盾なく説明することができる。

一方珪素樹脂，すなわちアルキルシロキサン類においてもメチルシロキサンは線状，環状両型の多量体が知られているが，ブチルおよびフェニルシロキサンなどでは3量体以上は環状のもののみしか知られていない。したがって上述の傾向はアルキルシロキサンにおいてもうかがわれ有機珪素化合物の一般的傾向と考えることができる。

4. 結 言

重合性のある正珪酸エステルおよびその誘導体を合成する目的でアリル基をもつ6種の化合物を合成し構造を確認した。その重合性についても調べたが特許の関係上当時は発表しなかつたのでここにも省略した。

正珪酸エステル9種の分子屈折（比重および屈折率），粘度，流動活性化エネルギー，蒸発熱などの物理的性質を測定して珪素樹脂または炭化水素と比較検討した。

メチル，エチル，ブチル，アミルエステルの部分的加水分解を行い，生成物を詳しく調べた。メチルエステルからは線状2～7量体，エチルエステルからは線状2，3量体，環状4量体，ブチルおよびアミルエステルからは線状2，3量体，環状4量体，多環状6，8量体をえた。すなわちメチル→エチル→ブチル→アミルとアルキル基が大きくなるにつれて環化しやすい傾向があることがわかる。

岩石や鉱物をつくっている珪酸塩類は無機物であるがここに述べた正珪酸エステル多量体と同じシロキサン結合をもっている。無機珪酸塩類の低分子多量体は一，二

その存在が認められているものもあるが分離されていない。ここにえられた結果から無機珪酸塩類もこのような多環状構造をしていることが類推され興味深い。

この研究の後，G. E. の M. M. Sprung 氏ら⁽¹⁵⁾ は $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ 型の化合物の加水分解生成物の研究を発表した。それによると多数の環状，多環状化合物がえられており，筆者のえた結果と同一の傾向がみられている。

本研究を行うに当り御指導御激励いただいた日立製作所菊田，日月，鶴田，北川の諸博士に厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- (1) H. D. Cogan, C. A. Setterstrom: *Ind. & Eng. Chem.*, **39**, 1364 (1947)
- (2) 保坂: *有機合成協会誌*, **15**, 303 (1956)
- (3) 高谷: 特許第224176号 (1955)
- (4) 日月, 阿部, 高谷: 特許第213067号 (1954)
- (5) 高谷: *日化誌*, **76**, 9 (1955)
- (6) 高谷: *日化誌*, **74**, 947, 948 (1953)
- (7) R. H. Ewell, H. Eyring: *J. Chem. Phys.*, **5**, 726 (1937)
- (8) E. Konrad, O. Baechle, R. Signer: *Ann.* **474**, 276 (1929)
- (9) L. Malatesta: *Gazz. chim. ital.*, **78**, 747 (1948)
- (10) N. Hellström: *Svensk Kem. Tid.*, **60**, 223 (1948), *Chem. Abstr.*, **43**, 2573 i (1949)
- (11) R. Schwarz, A. Kessler: *Z. anorg. allgem. Chem.* **263**, 15 (1950)
- (12) 高谷: *日化誌*, **76**, 7 (1955)
- (13) 高谷: *日化誌*, **73**, 409 (1952), **74**, 890 (1953), **74**, 892 (1953)
- (14) 高谷: *日化誌*, **76**, 697 (1953)
- (15) M. M. Sprung, F. O. Guenther: *J. Am. chem. Soc.*, **77**, 3990, 3996, 4173, 6045 (1955)

日立製作所社員社外寄稿一覧表

(第54頁より続く)

(昭和33年2月受付分)

寄稿先	題 目	執筆者所属	執筆者
産業機械工業会	電子管式アナログ計算機	本社	池 沢 慎 一
日本経済新聞社	重 機 械 の 海 外 宣 伝	本社	長 尾 厚
工業技術社	ブ ロ フ ィ ル 欄	本社	大 木 千 之
日刊工業新聞社	比 重 (密 度)	本社	大 木 千 之
日刊工業新聞社	液 体 成 分 計	本社	大 木 千 之
鉄道電化協会	インド国鉄納日立直流3,000V 3,600HP電気機関車	本社	伊 藤 弘
日本規格協会	パ レ ト 分 析 に つ い て	本社	池 田 孝