

化合物の特徴とその応用

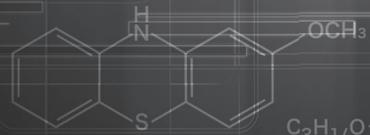
第2回 金属アルコキシド化合物の構造とその性質～水と反応しやすい化合物～

マツモトファインケミカル(株)

大豆生田 勉 Omameuda tsutomu

研究グループ 主任研究員

〒272-0023 千葉県市川市南八幡 5-13-2 TEL 047-393-6321



はじめに

第1回では、有機金属化合物とはどのようなものか、紹介した。本稿では有機金属化合物のうち、金属アルコキシドについて紹介する。

金属アルコキシドの構造

金属アルコキシドは、一般式 $M(OR)_n$ で表される。Li、Na、Mgといった典型金属のアルコキシドや、Ti、Zr、Wといった遷移金属のアルコキシドが知られている。本稿では、これらの中でも遷移金属であるチタンアルコキシド(以下Tiアルコキシド)、ジルコニウムアルコキシド(以下Zrアルコキシド)について述べる。

Ti、Zrアルコキシドは図1に示すように、それぞれ4価6配位構造、4価8配位構造であり、配位座が空いているのが特徴である。

Ti、Zrアルコキシドは一般には塩化物とアルコールとの反応によって得られる。その他には、アルコキシ基と他のアルコールとの交換反応による方法もあり、様々な反応性を持つアルコキシ

ドの合成が可能である(表1)。

Ti、Zrアルコキシドの反応性

一般的に、金属アルコキシドは水と反応しやすい化合物である。TiやZrも同様であり、水を添加すると即座に加水分解による沈殿が生じる。水は、Tiアルコキシドに配位した後、Ti-OHを形成し、さらに他分子のTiアルコキシドとの反応によりTi-O-Ti結合を形成する。この反応が連続的に生じて最終的にポリチタノキサン構造を形成するためである(図2)。

一見すると、Tiアルコキシドは扱いづらい化合物に見えるかもしれないが、下記法則がわかっているならば、扱い方に応じて用いるTiアルコキシドの選択が可能になる。

- 1)アルキル鎖が短いほど、反応性は高い
- 2)直鎖よりも、分岐したアルキル鎖を持つほうが反応性は高い

加水分解速度で比較した実験結果を図3に示す。

表1 Ti、Zrアルコキシドの代表製品

金属種類	製品名	化学名
チタン (Ti)	オルガチックス TA-8	チタン <i>i</i> -プロポキシド
	オルガチックス TA-21	チタン <i>n</i> -ブトキシド
	オルガチックス TA-30	チタン2-エチルヘキソキシド
	オルガチックス TA-80	チタン <i>tert</i> -ブトキシド
	オルガチックス TA-90	チタンステアリルアルコキシド
ジルコニウム (Zr)	オルガチックス ZA-45	ジルコニウム <i>n</i> -プロポキシド
	オルガチックス ZA-65	ジルコニウム <i>n</i> -ブトキシド

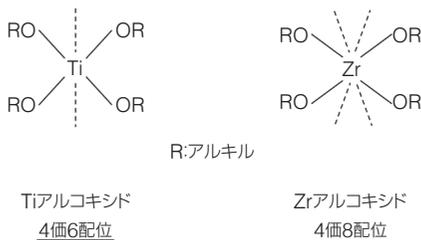


図1 Ti、Zrアルコキシドの構造

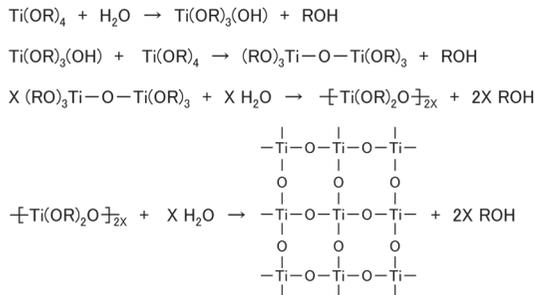


図2 Tiアルコキシドの加水分解反応

チタン*i*-プロポキシドとチタン*n*-ブトキシドではアルキル鎖の短いチタン*i*-プロポキシドのほうが速く白濁している。一方、チタン*n*-ブトキシドとチタン*tert*-ブトキシドでは、分岐のあるチタン*tert*-ブトキシドのほうが速く白濁しており、前述の法則が成り立っていることがわかる。この傾向は、Zrでも同様である。

さて、ここまでTi、Zrアルコキシドの加水分解性について述べてきたが、水以外にはどのような化合物と反応するのであろうか。有機金属化合物の反応性の推定においては、HSAB則(Hard and Soft Acid Base則)が参考になる。

HSAB則はルイス酸(金属)とルイス塩基(官能基)との相性に関する規則であり、ルイス酸、ルイス塩基は、それぞれ“硬い”・“軟らかい”・“その中間”に分類される。硬い酸であるTiや、ZrはH₂O、ROH、OH、RCOO⁻、RNH₂といった硬い塩基と相性が良い。つまり、水酸基やカルボキシル基、アミノ基といった官能基を持つ化合物と反応しやすいのである。

Ti、Zrアルコキシドの応用例

1. ゼル-ゲル法による金属酸化物形成

前述の通りTi、Zrアルコキシドは水(-OH)と反応しやすい化合物であるが、この反応性を利用した用途にゼル-ゲル法による金属酸化物形成がある。

Ti、Zrアルコキシドは、空気中の水分との反応および加熱による有機基の分解により、M-O-M結合が形成され、金属酸化物が形成される。この応用として金属酸化物微粒子の形成や金属酸化膜の形成、特にTi酸化物やZr酸化物は屈

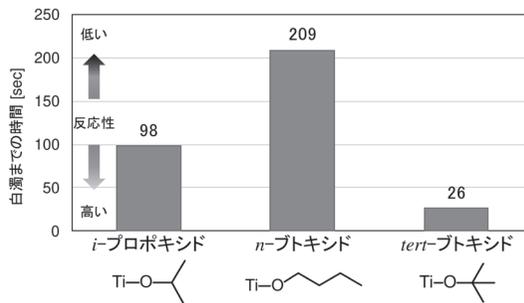


図3 Tiアルコキシドの加水分解速度

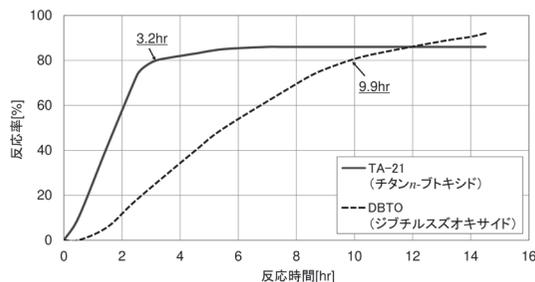


図4 エステル化反応における触媒性能

折率が高いことから、高屈折率膜の形成に使用される。

2. ルイス酸としての応用例

反応触媒は、反応時間の短縮、反応温度の低温化を目的としてさまざまな合成反応で用いられる。Ti、Zrアルコキシドは水酸基やカルボキシル基が配位することで反応が進行し、ルイス酸触媒としてエステル化、ポリオレフィン重合、ウレタン化、シラノール縮合などの反応に利用可能である。

一例として、イソフタル酸と2-エチルヘキサノールのエステル化反応における触媒性能比較実験の結果を図4に示す。

DBTOは緩やかに反応が進行するのに対して、チタン*n*-ブトキシドでは初期活性が高く短時間で反応が進行し、DBTOに比べて約3倍の反応速度を示した。チタン*n*-ブトキシドは、環境負荷が懸念されるDBTOの代替としても注目されている。

今後の展開

次回は金属キレート化合物について金属アルコキシドとの違いを含め、紹介していく。