

TfOH を用いるフェニルシランとシリカの反応 ：シリカの簡便修飾法の開発

(崇城大工) 池永 和敏

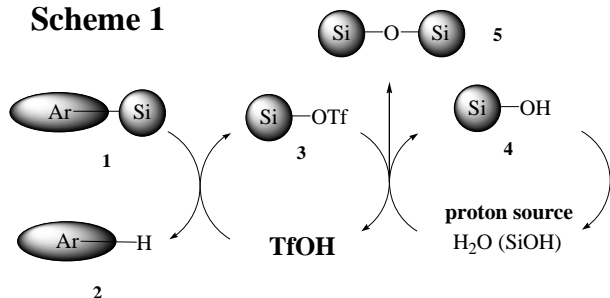
連絡先：〒860 - 0082 熊本市池田 4 - 22 - 1 崇城大学・工学部・応用化学科

電話：096 - 326 - 3111、E-mail: ikenaga@chem.sojo-u.ac.jp

1. 緒言

最近、我々は芳香族シラン化合物及び芳香族ケイ素高分子化合物のケイ素-炭素(sp²)結合の触媒的分解反応を見出した(スキーム 1)。¹⁾ 一方、この分解反応におけるシロキサン化合物の生成に着目するとシロキサン及びシリコーンの新しい合成法へ展開できた。さらなる応用として、フェニルシランとシリカの反応を検討したところ、フェニルシランのシリル基がシリカ上で新たなシロキサン結合を形成することがわかった。すなわちシリカの新しい化学修飾法を見出すことができた。

Scheme 1



2. Ph-Si結合のシロキサン結合への変換反応²⁾

種々のフェニルシランは最も単純な室温開放系(TfOH-air)の条件で容易にシロキサン結合を形成して目的のシロキサン化合物、シリコーン及びネットワークシリコーンへ変化することがわかった。ほとんどの場合、目的化合物は高い収率で得られた。しかし、嵩高いテキシル基を持つ場合には収率が低下する傾向が見られた(表 1、5e:58%)。

Table 1. Preparations of Various Siloxanes^a

$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{Me} \end{array} \quad \text{or} \quad \begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \\ \text{R}-\text{Si}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array} \xrightarrow[\text{benzene}]{\text{TfOH/H}_2\text{O}(\text{air})}$ <p style="text-align: center;">1</p>		$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{R} \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array} \quad \text{or} \quad \begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \quad \quad \\ \text{R}-\text{Si}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{Si}-\text{R} \\ \quad \quad \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$ <p style="text-align: center;">5</p>	
$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$ <p style="text-align: center;">5a 50mol% 89%</p>		$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$ <p style="text-align: center;">5b 60mol% 90%</p>	
$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$ <p style="text-align: center;">5c 50mol% 100%^b</p>		$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \quad \quad \\ \text{Me}-\text{C}-\text{Si}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{Si}-\text{C}-\text{Me} \\ \quad \quad \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$ <p style="text-align: center;">5d 25mol% 94%^b</p>	
$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{Si}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{Si}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$ <p style="text-align: center;">5e 50mol% 58%^b</p>		$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \quad \quad \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \quad \quad \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$ <p style="text-align: center;">5f 50mol% 77%^b</p>	

^aThe reactions were carried out in benzene (2ml) in open system at room temperature. ^bThe reactions were carried out non-solvent in open system at rt. Siloxanes were isolated from the reactions mixture.

3. フェニルシリコーンを用いたネットワークシリコーンの合成

耐熱性・絶縁性潤滑油としてフェニル基を持つシリコーンオイルはフェニルシラン類と同様の形式の反応性を持ち架橋反応が進行してネットワークシリコーン(ワックス)を生成することが分かった。まず、信越シリコーン製のKF-54(6aフェニル基の含有率 27.2%)³⁾を用いて架橋反応(固化反応)の条件を検討した。室温開放系を用いて行ったところ、KF-54 に対して 20mol%以上のTfOHを用いた場合には、短時間で完全に固体化することが分かった(表 2)。次にチッソ株式会社の

Table 2. A Caking Reactions of Phenyl Silicone (FK-54: 6a) by the treatment of TfOH-Air^a

$\left[\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Si} - \text{O} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Si} - \text{O} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right]_m \xrightarrow{\text{TfOH}/\text{H}_2\text{O}(\text{air})} \left[\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Si} - \text{O} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right]_{n'} \left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Si} - \text{O} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right]_{m'}$				
6a	TfOH		Caking Time	7a
(mmol)	(mmol)	mol%	(h)	(%)
4.0	0.5	12.5	---	L ^b
4.0	0.8	20.0	2.0	65
4.0	1.0	25.0	1.5	69
4.0	1.5	37.5	1.5	65
4.0	2.0	50.0	1.5	89

^aThe reactions were carried out in open system at room temperature.

^bThe mixture didn't cake and was liquid.

ポリフェニルメチルシリコン(6b)⁴⁾を用いて検討したところ、シリコンのフェニル基に対して16mol%以上のTfOHを用いた場合は3時間以内に固化反応が完結した(表3)。得られた7bの耐熱試験(TGA測定)を行ったところ、二段階の重量減少が観測された。この結果は加熱による7bからのジメチルエーテル、メチルフェニルエーテル及びジフェニルエーテルの脱離がある程度規則正しく生じていることを示唆している。

Table 3. Effect of Reaction Time for Caking of Phenylmethylsilicone (6b) by the Treatment of TfOH-Air^a

$\left[\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Si} - \text{O} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right]_n \xrightarrow{\text{TfOH}/\text{H}_2\text{O}(\text{air})} \left[\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Si} - \text{O} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right]_1 \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Si} - \text{O} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right]_{1/2}$					
6b				7b	
(mmol)	(mmol)	mol%	Reaction Time (h)	Solid Yield (%)	Ph group ^b (%)
5.0	1.0	20	2.0	57	55.2
5.0	1.0	20	3.0	43	50.7
5.0	1.0	20	4.0	40	44.0
5.0	1.0	20	5.0	67	38.8
5.0	1.0	20	10	99	38.3
5.0	1.0	20	20	100	36.9

^aThe reactions were carried out in open system at room temperature.

^bThe remaining amount of phenyl group of 7b was estimated by IR measurement.

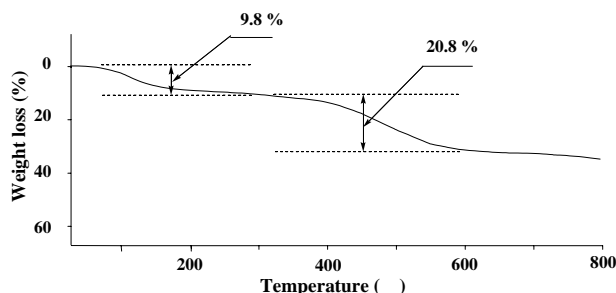


Fig.1. TGA Profile of Network Silicone from Phenylmethylsilicone (6b) added 16 mol% of TfOH

5. シリカの新規化学修飾への応用

シリカ(関東化学製)1.00g、オクタデシルジメチルフェニルシラン(1c)1.00mmolを窒素雰囲気下で混合しTfOH 0.500mmolを添加して20時間反応した。ヘキサノークロロホルムを用いて附着物を除去して乾燥後、1.37gのオクタデシルジメチルシリル基をシロキサン結合で化学修飾されたシリカを得ることに成功した。なお、この化学修飾法がシリカ上の活性水酸基の測定法としての有用性について現在検討中である。

6. まとめ

TfOH-H₂O触媒を用いるとケイ素上のフェニル基をシロキサン結合へ容易に変換できることが分かった。

7. 参考文献

- (1) Ikenaga, K. et al., S.; *50th Symposium on Organometallic Chemistry, Japan*, PA205, p 52, **2003**, Osaka.
- (2) Ikenaga, K. et al., *51th Symposium on Organometallic Chemistry, Japan*, PA234, p 196, **2004**, Tokyo; Ikenaga, K. et al., *14th International Symposium on Organosilicon Chemistry, Germany*, 2005, .
- (3) Phenylmethylsilicone (6a: KF-54 of Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd) includes 27.2 % of phenyl group toward methyl group in the result of ¹H-NMR measurement. It was estimated that the ratio of phenylmethylsiloxy unit and dimethylsiloxy unit is 1.2 : 1.0.
- (4) Phenylmethylsilicone (6b) made by Gelest, Inc.