

フェニルシランを用いるシロキサン及びシリコーンの新しい合成法

(崇城大工) 池永 和敏[†]・○北村 卓也・藤田 友紀

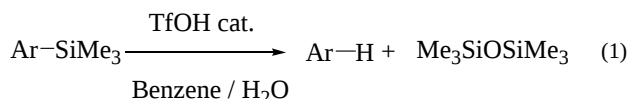
[†]連絡先：〒860 - 0082 熊本市池田 4 - 22 - 1 崇城大学 2 応用化学科

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

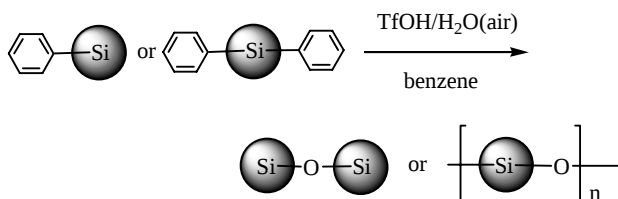
1. 緒言

戦後まもなく工業化に成功したシリコーンはその多様な性質・用途(グリス、ワックス、樹脂、ゴム、耐熱性潤滑油、耐寒性潤滑油、防水加工、消泡剤)のために、瞬く間に全世界に広がり日常生活を支える工業製品の1つとなった。¹⁾

1884 年に最初の有機酸化シランが四塩化ケイ素(テトラクロロシラン)とエタノールから合成された。²⁾このときの縮合反応の形式は、現在の工業的シリコーンの製造においても使用されている。しかし、クロロシランを出発原料とするため、空気中の水による目的とは異なる縮合反応(副反応、不純物の混入)を避けることは出来なかった。



Scheme 1.



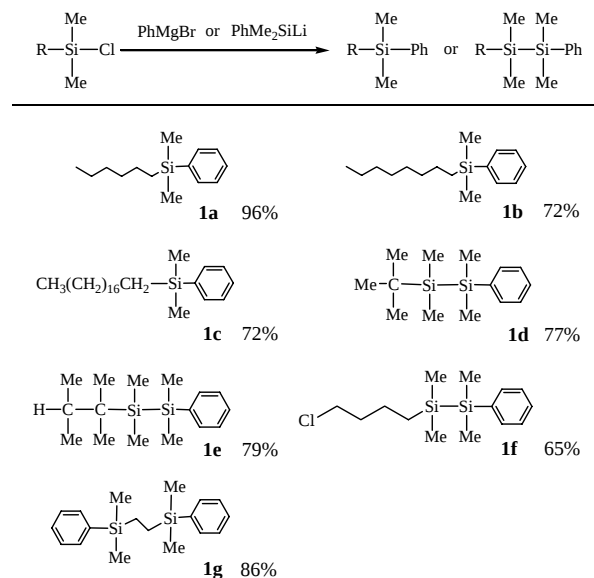
最近、我々は芳香族シラン類のケイ素-炭素(sp²)結合の触媒的切断反応³⁾及びその反応機構と反応加速効果⁴⁾を見出した(式1)。この反応では芳香族化合物とヘキサメチルジシロキサンが回収された。さらにケイ素原子上に種々の置換基をもつ芳香族シランを用いた場合、多様な対称ジシロ

キサン及びシリコーンが生成すると予想した。そこで本発表においては、種々のフェニルシランを用いたシロキサン及びシリコーンの新しい合成法について検討した結果について報告する(スキーム1)。

2. フェニルシランの合成

生成物として得られるジシロキサンの沸点を考慮してクロロシランよりフェニルマグネシウムブロミド及びフェニルジメチルシリルリチウムを用いて原料のフェニルシラン類を合成した(スキーム2)。

Scheme 2.



3. フェニルシラン類を用いるシロキサンの合成

本反応は昨年の本交流会にて報告したトリフルオロメタンスルホン酸(TfOH)を用いるケイ素

Table 1. Preparations of Disiloxane by the Reaction of 1c with TfOH^a

1a (mmol)	TfOH (mol%)	Proton source	pKa	mol%	Reaction Time (h)	Yield ^b (%)
1.0	50	air	15.7		4.0	85 ^c
1.0	50	H ₂ O	15.7	150	4.0	87
1.0	50	CH ₃ COOH	4.7	150	4.0	100
1.0	50	CH ₂ ClCOOH	2.8	150	5.0	91
1.0	50	CF ₃ COOH	0.3	150	3.0	78

^aThe reactions were carried out in absolute benzene (2 ml) at room temperature under N₂. ^bIsolated yield based on 1c. ^cThis reaction was carried out in open system.

-炭素(sp²)結合の切断反応⁴⁾の応用であるが、ケイ素上の置換基がメチル基より嵩高くなるので、最初の検討としてヘキシルジメチルフェニルシラン(1a)を用いて反応条件の最適化を行った(表 1)。いずれの反応条件も良好に進行することが分かった。種々のフェニルシラン類の反応については最も単純なTfOH-air(開放系)の条件を用いて検討したところ、高い収率でシロキサン化合物が得られた(表 2)。なお、1,2-ビス(ジメチルフェニルシリル)エタン(1g)の反応では、環状シロキサンと鎖状オリゴシロキサンの混合物が得られた(式 2)。

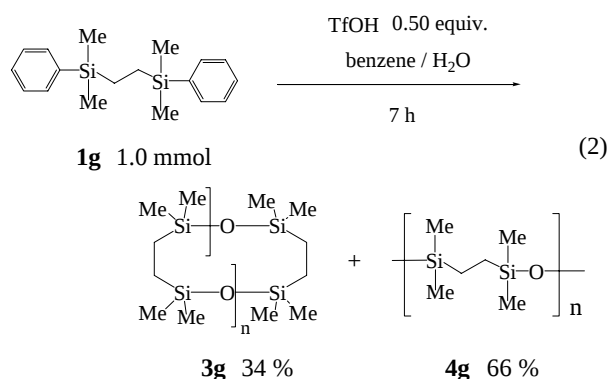
Table 2. Preparations of Various Siloxanes

1	2	Yield (%)
1a	2a	89%
1b	2b	90%
1c	2c	100%
1d	2d	94%
1e	2e	58%
1f	2f	77%

4. まとめ

開放系の条件を用いた場合、フェニルシラン類はトリフルオロメタンスルホン酸と良好に反応して、シロキサン及びシリコーンを高い収率で生成することが分かった。

この方法は直接的にクロロシランを使用しないシロキサン及びシリコーンの新しい合成法として今後、応用が期待される。



5. 参考文献

- (1) Auner, N.; Weis, J. Eds; *Organosilicon Chemistry IV*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, Stark, F. O; Falender, J. R; Wright, A.P; *Silicones, in Comprehensive Organometallic Chemistry Vol. 2*, Pergamon Press, 1982.
- (2) Billmeyer, F. W.; *Textbook of Polymer Science*, 3rd Ed, John Wiley & Sons, Inc., Singapore, 1984, Rochow, E. G; *Silicon and Silicones*, Springer-Verlag, Berlin, 1987.
- (3) 池永 和敏, 北村卓也, 吉原真二郎, 泰永 茂伸, 第 50 回有機金属化学討論会, PA205, 2003, 大阪.
- (4) 池永 和敏, 北村 卓也, 泰永 茂伸, 第 18 回熊本県産学官技術交流会講演論文集, p 268 - 269, 2004, 熊本; 池永 和敏, 北村卓也, 日本化学会 第 84 春季年会, 2 B4-27, 2004, 兵庫.