

## 芳香族イミドのシリル化

## Silylation of Aromatic Imide

後藤 信行\*・中島 利誠\*・李 章 鎬\*

Nobuyuki GOTOH, Toshinari NAKAJIMA and Jan ho LI

最近高分子材料に対する耐熱性の要求が増大すると共に、この問題に関する研究が盛んに行なわれている<sup>1)</sup>。

耐熱性を有する高分子の一つとしてケイ素樹脂があるがそれらの構造はほとんどが  $-\text{Si}-\text{O}-$  の骨格を有し耐水性を向上させるためにメチル、フェニル基などを置換基として導入している。

近年有機ケイ素化学の進歩に伴い、 $\text{Si}-\text{Si}$ 、 $\text{Si}-\text{N}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$ 、などを骨格とする有機ケイ素化合物が得られるようになった。

この中で  $\text{Si}-\text{N}$  結合は主に有機ケイ素化合物とアミンの反応で得られ、オルガノシリザンとして知られている<sup>2)</sup>が、 $\text{Si}-\text{N}$  結合を骨格とする高分子の合成法やその性質の研究は、まだ不十分な点が多い。

$\text{Si}-\text{N}$  結合を持つ化合物の合成にはハロゲンシリランとアンモニア、アミンの反応<sup>3)</sup>、シリランとアンモニア、アミンのアルカリ金属塩との反応<sup>3)</sup>、有機シリル金属化合物とアンモニア、アミンの反応<sup>4)</sup>、シラノール<sup>5)</sup>、シリラン塩<sup>6)</sup>、シリコンジスルフィド<sup>7)</sup>とアンモニア、アミンとの反応などがあるが、いずれも芳香族イミドとの反応は見あたらない。

著者らは主鎖に  $\text{O}-\text{Si}-\text{N}$  結合と芳香核を持つ耐熱弾性高分子の開発を試み、モデル反応として芳香族イミドのシリル化を行なった。 $\text{Si}-\text{O}$  結合の結合エネルギーは 106 kcal/mol、 $\text{C}-\text{C}$  結合の 81.9 kcal/mol とくらべ、結合エネルギーがはるかに大きいために、これらの重合物は熱的にきわめて安定であると予想される。またケイ素は炭素にくらべ大きい共有結合半径を有し、電気的にも陽性であるので、極性試薬、特に水分などに対しては通常の有機化合物より反応しやすく、その取り扱いには十分注意することが必要である。

著者らはアルミナ、五酸化リンを使い十分精製乾燥したトリエチルアミンを溶媒として用い、ドライボックス、塩化カルシウム管を使用して器外の湿気をしゅ断しつつイミドのシリル化を行ない、好結果を得た。

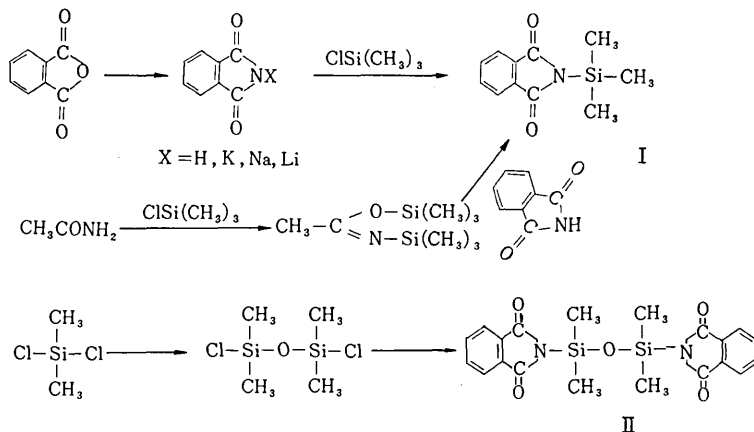


図 1

まずフタルイミドとトリメチルクロルシリランの反応では昇華法により、無色透明な針状結晶で  $69\sim 70^\circ$  の融点を有する、純粋な  $\text{N}$ -(トリメチルシリル) フタルイミドを 20% の収率で得た。この場合フタルイミドとトリエチルアミンの塩酸塩も同様に昇華するので、昇華温度、圧力を十分考慮することが必要である。

また、フタルイミドの金属塩との反応を乾燥ベンゼン、DMF 中で行なったが、反応は進行しなかった。

ジクロルジメチランの部分加水分解により、合成した両端にクロルを有するジクロルテトラメチルジシロキサン<sup>8)</sup>との反応では、 $n$ -ヘキササン抽出により、両端にフタルイミド基を持つ無色透明結晶のシリル化合物を 17% の収率で得た。

これらの構造は赤外、NMR、Mass スペクトルによる方法で確認した。すなわち  $\text{N}$ -(トリメチルシリル) フタルイミドと  $\alpha, \omega$ -ジ(フタルイミド)テトラメチルジシロキサンの赤外吸収スペクトルは、図に示したようにフタルイミドに類似しているが、 $1,260\text{ cm}^{-1}$ 、 $840\text{ cm}^{-1}$ 、 $760\sim 780\text{ cm}^{-1}$  付近に新しい吸収が見られる。 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  の吸収が  $1,250\text{ cm}^{-1}$ 、 $840\text{ cm}^{-1}$ 、 $756\sim 4\text{ cm}^{-1}$  に現われると報告<sup>9)</sup>されているように、この新しい吸収は  $\text{Si}-\text{CH}_3$  の存在に起因する。

NMR スペクトルは前者の場合 2.32 $\tau$  の芳香環プロトンと 9.50 $\tau$  にシリルメチルのシングレットのピークを示し、その面積強度も 4:9 とちょうど一致する一方後者の場合も同様に 2.27 $\tau$  と 9.37 $\tau$  にプロトン比 2:3 の

\* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

ピークを示す。ジクロルテトラメチルジシロキサンのも  
チルプロトンが 9.51 $\tau$  に出るのに比べ Si-N 結合が形成  
すると電子の効果によりシルメチルプロトンが若干低  
磁場へシフトし、芳香環プロトンは若干高磁場へシフト  
するので、この種の同定には有用であることを認めた。

Mass スペクトルはそれぞれの分子イオンピーク  $M^+$   
219 と  $M^+$  424 を示す。

また N-(トリメチルシリル) フタルイミドはビス (ト

リメチルシリル) アセトアミド (BSA)<sup>10)</sup> によるフタル  
イミドのシリル化により別途合成したものと混融しても  
融点降下を示さず、スペクトルも完全に一致し同一物で  
あることを認めた。

#### 実 験

##### (1) 無水フタル酸よりフタルイミド<sup>11)</sup>の合成

空冷管を付けた 100 ml の丸底フラスコに無水フタル  
酸 50 g (0.34 mol), 28% アンモニア水 40 g (44 ml,

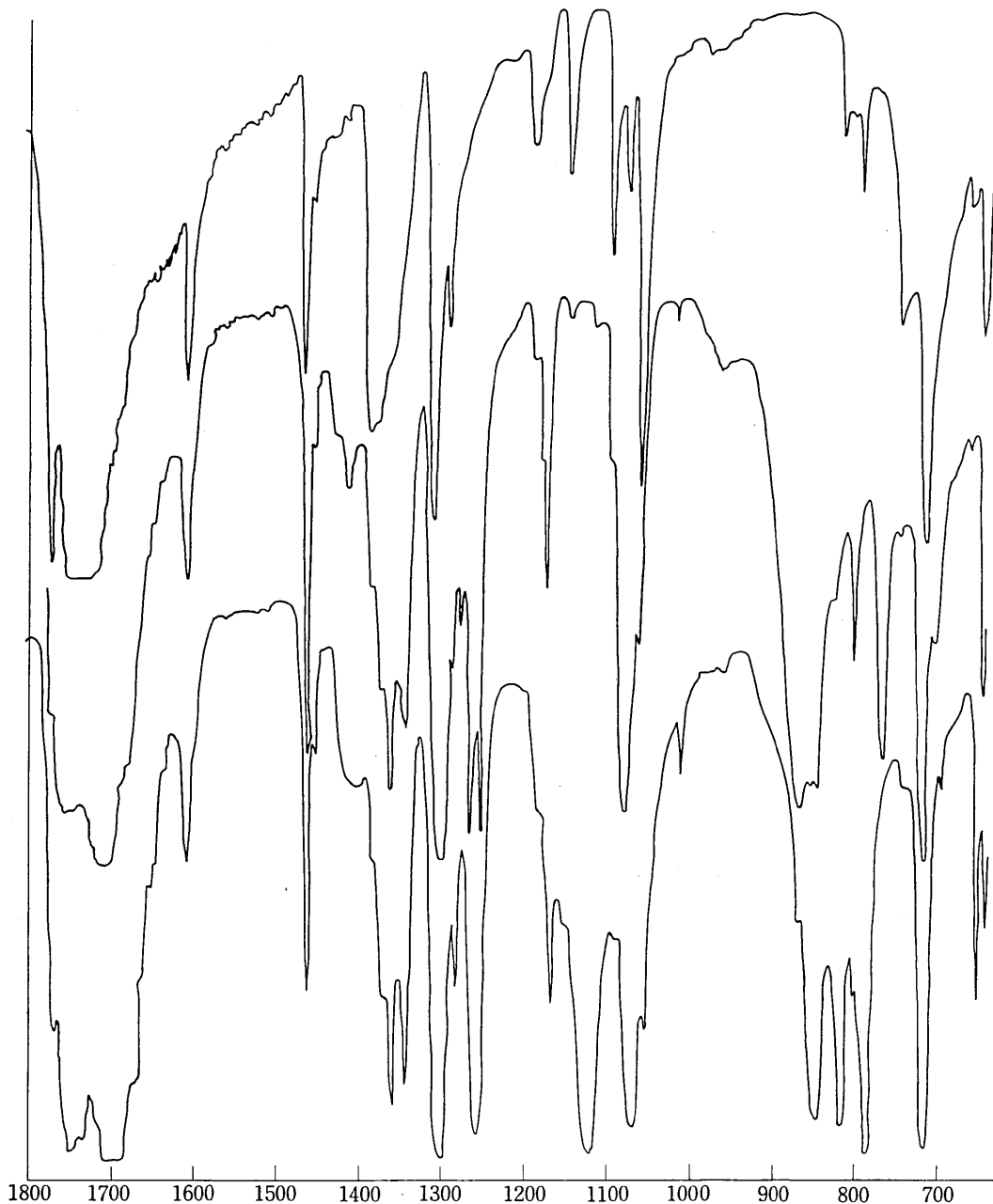


図 2 上よりフタルイミド, N-(トリメチルシリル) フタルイミド (I) および  $\alpha, \omega$ -ジフ  
タルイミドテトラメチルジシロキサン (II) の赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤)

## 研究速報

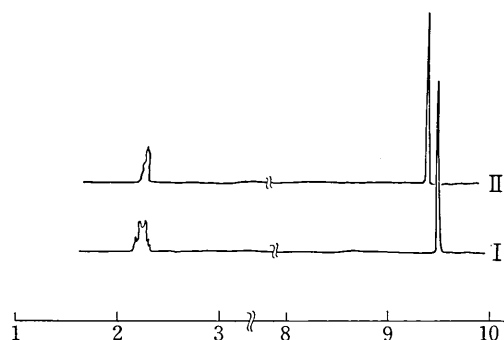


図3 IおよびIIのNMRスペクトル

0.66 mol) を入れ徐々に加熱しながら3時間で約300°Cで溶融し得た粗生成物を20倍量のエタノールより再結晶し、228~230°Cの融点を有するフタルイミド42.9g (86.3%)を得た。(文献値232~235°)

#### (2) フタルイミドとトリメチルククロルシランよりN-(トリメチルシリル)フタルイミドの合成

塩化カルシウム管を付けた300mlの丸底フラスコにフタルイミド7.35g (0.05 mol), 十分脱水精製したトリエチルアミン100mlを入れ加熱しながら溶解し、ドライボックス中で秤量したトリメチルククロルシラン10g (0.1 mol) をす早く加え、油浴中で6時間還流する。反応混合物を減圧蒸留し溶媒を留去した後減圧70°/18 mmHgで昇華し69~70°Cの融点を有する無色透明な針状結晶2.2g (収率20%)を得た。また残査をベンゼンより再結晶し、フタルイミド3.87gを回収した。

#### (3) アセトアミドとトリメチルククロルシランよりビス(トリメチルシリル)アセトアミド(BSA)の合成

攪拌機、還流管、滴下ろうと、塩化カルシウム管を付けた100ml-四ツロヘルツ型フラスコに、乾燥窒素を流しつつアセトアミド4.04g (0.068 mol) と十分に脱水精製したトリエチルアミン37mlを入れ、かきまぜながら滴下ろうとよりトリメチルククロルシラン20gを約30分で加え、14時間還流する。反応は最初トリエチルアミンの塩酸塩の生成で白濁状になるが、時間がたつにつれて暗かつ色になる。その後反応混合物を乾燥窒素中で口過し、沈殿物をトリエチルアミン約8mlで洗浄した後、この暗かつ色の液体をただちに減圧下で蒸留し、b. p 54~56°/20 mmHgのBSA 4g (40%)を得た。

BSAはわずかの水分に対しても容易に分解されてモノシリルアセトアミドやアセトアミドとなるので、取り扱い操作は常に乾燥気流中で行なわねばならない。

#### (4) BSAによるフタルイミドのシリル化

調製したばかりのBSA 4g, フタルイミド2.5g, 脱水精製したアセトニトリル10mlを乾燥窒素中でフラスコに入れシールした後、室温(20°)で3日間保置すると

無色より徐々にピンク色に変る。その後減圧蒸留で溶媒、未反応BSAを除き、残査を乾燥n-ヘキサンより再結晶し、67~69°の融点を有するN-(トリメチルシリル)フタルイミド2.34g (63%)を得た(文献値 m. p 68~69°)。

#### (5) ジクロルジメチルシランより $\alpha, \omega$ -ジクロルテトラメチルシランの合成

攪拌機、還流管、滴下ろうと(手細管の先端を液面に浸す)を付けた四ツロフラスコにジメチルジクロルシラン210g (200 ml), エーテル150mlを入れ、これにジオキサン15mlと水15mlの混合溶液を滴下ろうとから3時間でかきまぜながら加える。滴下と同時に発熱が起こり34~35°になるが、その後その温度で5時間かきまぜる。反応混合物をウィドマー精留管でエーテルを蒸留した後、未反応ジクロルジメチルシラン25g(回収率12%), ジクロルテトラメチルシロキサン b. p 138°/760 mmHg, 37g (収率16.5%)を得た。その後減圧蒸留を用い種々の $\alpha, \omega$ -ジクロルメチルシロキサンを得た。

- Cl-(Si(Me)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Si(Me)<sub>2</sub>Cl 83~7°/25 mmHg 35.5g
- Cl-(Si(Me)<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Si(Me)<sub>2</sub>Cl 118~122°/25 mmHg 33g
- Cl-(Si(Me)<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>-Si(Me)<sub>2</sub>Cl 146~148°/25 mmHg 6g

#### (6) $\alpha, \omega$ -ジクロルテトラメチルジシロキサンとフタルイミドより $\alpha, \omega$ -ジフタルイミドテトラメチルジシロキサンの合成

塩化カルシウム管を付けた300ml丸底フラスコに、フタルイミド6.1g (0.042 mol), 十分乾燥したトリエチルアミン70mlに加熱したから溶解し、 $\alpha, \omega$ -ジクロルテトラメチルジシロキサン17g (0.084 mol) を入れ、8時間還流後反応混合物を減圧蒸留し、溶媒を除去した後ソックスレー抽出管を用いn-ヘキサンで抽出し、抽出物をn-ヘキサンで再結晶し、165°Cの融点を有する目的物1.5g (収率17%)を得た。(1970年12月25日受理)

#### 文献

- 1) R. Fesseeden, et al. Chemical Reviews **61**, 361 (1961)
- 2) Emelens, H. J., Miller, N.: J. Chem. Soc., **1938**, 819.
- 3) Gilman, H. et al.: J. Am. Chem. Soc., **72**, 5767 (1950)
- 4) Wittenberg, D., Gilman, H.: Quart. Revs. (London) **13**, 116 (1959)
- 5) Gilman, H. et al.: J. Am. Chem. Soc., **72**, 5767 (1950)
- 6) Sommer, L. et al. ibid **70**, 445 (1948)
- 7) Malateste, L.: Gazz. Chim. ital., **78**, 753 (1948)
- 8) W. Patnode. D.F. Wilcock: J. Am. Chem. Soc., **68**, 358 (1946)
- 9) L. J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules 334.
- 10) J. F. Klebe, H. Finkbeimer J. Am. Chem. Soc., **88**, 3390 (1966)
- 11) Organic Synthesis Col. Vol. **1**, 457.