

学 位 論 文 の 要 旨

Facile syntheses of silanols, and syntheses, structures,
and properties of various siloxanes
シラノールの簡便な合成と、種々のシロキサンの合成、構造と物性

氏 名

印

Our laboratory reported synthesis, structure determination of up to nonacyclic laddersiloxane. And I also reported thermal stability of these compounds increases with the numbers of rings. If relationship with well-defined siloxane structure and several properties are elucidated, it is very useful to design siloxane monomers and polymers. I attempted to elucidate relationship with well-defined siloxane structure and several properties (refractive index and thermal stability). I described a facile synthesis of various silanols. Then, I described synthesis of several siloxanes with various structures and elucidated relationship of structure and properties.

In part 1, I summarized properties of silicon element, reactions of silicon and organic silicon compounds, and syntheses and properties of various silanols and siloxanes.

In part 2, I described a facile synthesis of disiloxanetetraols, cyclotrisiloxanetriols, and cyclotetrasiloxanetetraols by hydrolytic condensation of trichlorosilanes. I also described a facile synthesis of four isomers of cyclotetrasiloxanetetraols by stereoisomerization reaction of all-*cis*-cyclotetrasiloxanetetraols. Suitable reaction conditions could be found by carrying out the reactions under various conditions. A plausible mechanism of the stereoisomerization is also described.

In part 3, I described synthesis of several siloxanes with various structures and elucidated relationship of structure and properties (refractive index and thermal stability). Thermal analysis of the phenyl-substituted siloxane compounds showed their high thermal stability. The results show that a higher Td₅ (5% weight loss) temperature was observed with a higher inorganic component ratio (Si and O weight % ratio). And phenyl substituted siloxane compound is more stable than alkyl substituted siloxane. I elucidated that RI (refractive index) values of these siloxane compounds slightly increase as ring number increases. However, the RI values is almost unchanged by changing siloxane structure.

These results will make a valuable contribution in the material design like LED encapsulate.

シリコン材料は我々の身の回りで幅広く用いられており、その構造によって物性が大きく変化することが知られている。しかし厳密に構造規制された化合物を作るのは容易ではなく、そのためシロキサン化合物の構造と物性の関係は未だ明らかになっていないことが多い。シロキサン化合物について構造と物性の関係が明らかになれば、今後の材料開発における分子設計を行う指標となりうる。

本研究では、高度に構造が規制されたシロキサン化合物の前駆体として有用な環状シラノールや直線状シラノールを簡便に合成する新規合成法を開発した。さらにラダーシロキサンや、かご状シロキサン化合物を合成し、構造と物性（屈折率、耐熱性）の関係を明らかにすることを試みた。

第1部では、一般的な有機ケイ素化合物の種類、合成法や物性などについてまとめた。

第2部1章では、中程度のかさ高さを持つ置換基(Pr , C_6H_{13} , $i\text{Pr}$, $i\text{Bu}$, Ph , $\sigma\text{-C}_6\text{H}_{11}$, $\sigma\text{-C}_5\text{H}_9$)を有するトリクロロシランの加水分解を行い、短時間で反応を停止する事でジシロキサンテトラオールを合成することに成功した。プロピル基を有するジシロキサンテトラオールは、これまで報告されているジシロキサンテトラオールの中で、最も小さな置換基を有する。

さらにエチル基とシクロペンチル基を有するトリクロロシランの加水分解を行った際には、偶然にも *cis-trans* 構造を有するシクロトリシロキサントリオールが単離できた。第2部2章では、これらのシクロトリシロキサントリオールの合成並びに構造決定等についてまとめた。エチル基を有するシクロトリシロキサントリオールは、これまで報告されているシクロトリシロキサントリオールの中で、最も小さな置換基を有する。

ところで、シクロテトラシロキサンテトラオールには4つの異性体が存在し、更なるシロキサン化合物の合成前駆体としての応用が期待できる。*all-cis* 体の簡便な合成法は確立されているが、その他の異性体の合成法は、①多段階反応を含む、②置換基が制限される、などの問題点があった。最近、フェニル基を有する *all-cis* 体の環状シラノールが酸により異性化することが確認されたが、この異性化反応がその他の置換基で応用できるかについては明らかではなく、反応の最適条件、また、反応メカニズムについても解明されていない。そこで第2部3章では、フェニル基以外の環状シラノールとしてイソブチル基を有する環状シラノールで、異性化反応が同様に進行するかについて確認し、異性化反応の一般性を確認し、反応条件の最適化及びそのメカニズムの解明を試みた。まず原料であるイソブチル基を有する環状シラノールを、文献収率を大幅に上回る収率で合成した。また完全な構造決定の為に、*syn* 型のラダーシロキサンへと誘導し X 線結晶構造解析を行うことで、原料が *all-cis* 体であることを確認した。次にフェニル基の環状シラノールの異性化反応と同条件で実験を行い、異性化反応が進行している事を明らかにした。異性体混合物はカラムクロマトグラフィーによりそれぞれ単離され、各種 NMR と *cis-trans-cis* 体の X 線結晶構造解析の結果から構造決定された。さらに、*all-cis* 体がクロロホルムで回収できる性質を利用し、反応を繰り返すことで変換率を 45% から 85% にまで高め、その後 *anti* 型のラ

ダーシロキサンを選択的に合成することにも成功した。異性化反応の最適条件を因るため、反応時間、反応試薬の濃度や種類、反応溶媒について検討を行った。その結果、アセトンのような水と混和性の高い溶媒中、塩酸のような強酸水溶液を等量以上用い、室温中 10 分で反応を行った時が最も収率が高かった。反応のメカニズムの解明のため、いくつか実験を行い、反応には水が必要である事、分子内に OH 基が必要であるという事、環開裂が起こっている可能性がきわめて低いということを明らかにした。この結果から、異性化反応のメカニズムは、酸によって触媒された OH 基へのプロトン化と H₂O の求核攻撃による 5 配位ケイ素中間体を経由した立体反転によるものだと考えられる。さらにイソプロピル基を有する all-*cis* 体の環状シラノールでも異性化反応が進行することを確認した。

第 3 部 1 章ではシロキサン化合物の構造と屈折率について調べた。シロキサン化合物の構造と屈折率の関係を調べるため、直線状、環状、はしご状化合物を合成し、屈折率を測定した。結果として屈折率の上昇率は構造の変化よりも置換基の変化の方が大きいということが分かった。

第 3 部 2 章ではシロキサン化合物の構造と耐熱性について調べた。直線状、環状、はしご状化合物を合成し、5%重量減少の温度(Td₅)を測定した。無機成分である Si+O の比率が増大するほど Td₅ が高くなっていることが分かった。またシロキサン化合物の熱安定性は置換基にも大きく影響を受けることが分かった。

本研究第 2 部で得られた結果、特に環状シラノールや直線状シラノールの合成により得られた知見は、非対称環状シラノールをはじめとする様々なシラノールやシロキサン化合物の合成に利用できると考えられる。また、本研究第 3 部で得られた結果は、屈折率、耐熱性と構造の関係は高い屈折率と耐熱性を必要とする LED 封止剤への分子設計に応用でき、高輝度 LED の開発に役立てる事ができると考えられる。