

学 位 論 文 の 要 旨

論 文 名 長鎖アルキル鎖を有する環状シラノールの合成と応用
(Synthesis and Application of Cyclic Silanols Bearing Long Alkyl Chains)

氏名 村 上 信 仁 印

環状シロキサン類とシラノール類はラダーやかご型のシルセスキオキサンのような高度に構造規制されたシロキサンの出発物質として利用されている。また、これらは LED や有機 EL ダイオードなどの封止材のようないくつかのアプリケーションのための重要な材料でもある。その中でも、環状シラノールは新規な材料のための最も有用な化合物である。異なるリングサイズを持つ様々な環状シラノールが知られており、シクロテトラシロキサンが高い安定性を持つゆえにその大部分はシクロテトラシロキサンテトラオール類の報告である。しかしながら、これらの合成方法ではいくつかの反応ステップが必要である。我々は工業的生産に有利な、長鎖 n -アルキルクロシラン類を原料とした加水分解縮合による、環状シラノールの合成を計画した。

これまでに環状シラノールの置換基として知られているものは、当研究室で研究されているものを除けば、メチル基からブチル基までのアルキル基、フェニル基に限られ、長鎖アルキル基を有する報告例はない。一般に長鎖アルキル基を含む分子は、分子内または分子間でアルキル基が整列することで、液晶を形成するなど短いアルキル基を有する化合物と異なった性質を示す。今回このような置換基の整列効果によって、得られてくる環状シラノールの骨格 (シクロトリシロキサン、シクロテトラシロキサン)、立体構造 (*cis* または *trans*) を制御し、望む構造の化合物をより収率よく合成できるのではないかと考えて、研究を行った。

本学位論文は、著者が環状シラノールの工業的応用を指向して長鎖アルキル鎖を持った環状シラノールとその誘導体の簡便な合成方法をまとめたものである。さらに、その生成物の詳細な反応過程と構造についても記述した。

【第 1 章】序論としてケイ素化学の概説と本研究分野であるオルガノポリシロキサンとシラノールの研究経過をまとめ、本研究の課題と目的を明確にした。

【第 2 章】長鎖アルキルトリクロロシランを出発原料としたシクロトリシロキサントリオールの合成とその構造について考察した。オクチルトリクロロシランの加水分解反応で得られる環状シラノール($\text{OctSi}(\text{O})\text{OH}$)₃ が収率 14%で単離され、X 線結晶構造解析で *cis,trans* 体であることが確認されたが、生成する他の化合物の単離が困難であり、種々方法を試みた。その結果、反応液をシラザン処理 (キャッピング) することによってガスクロマトグラフで反応系の組成を確認することが可能になった。また、分取機能を備えた GPC や逆相カラムを用いて($\text{OctSi}(\text{O})\text{OSiMe}_3$) と ($\text{OctSi}(\text{O})\text{OSiMe}_4$) を単離することができた。さらに、ガスクロマトグラフを用いて反応系の生成物組成をプロファイリングした結果、加水分解後 30 分で($\text{OctSi}(\text{O})\text{OH}$)₃ と ($\text{OctSi}(\text{O})\text{OH}$)₄ がそれぞれ 49%と 20%で生成し、その後、時間経過と共に減少して行くことが分かった。これら二つの環状シラノールはそれぞれ 2 種類と 4 種類の立体異性体混合物であることが ²⁹Si NMR スペクトルとガスクロマトグラフによって明らかとなった。

【第 3 章】長鎖アルキル鎖としてヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル基を持った環状シラノールの合成を行い、生成系の組成の違いを検証した。アルキル基が長くなるほど環状シラノールの反応収率が向上することが明らかとなった。また、環状トリオールについては *all-cis* 体と *cis-trans* 体を溶媒への溶解性の差で分離することが可能になった。ドデシルトリクロロシランを THF 中で加水分解し、後処理後ヘキサンで洗浄・濾別することによって *all-cis* 体と *cis-trans* 体の混合物として($\text{RSi}(\text{O})\text{OH}$)₃ が得られる。一方、ヘキサンには一部 *all-cis* 体が溶解しており、-20℃に冷却することによって、固体として析出する。

【第 4 章】環状シラノールをジシラザンでキャッピングし、原料として可能性を確認した。環状シラノールに 1,1,3,3-テトラメチルジシラザンとジメチルクロロシランを加え、Si-OH をキャッピングし Si-O-SiMe₂H に誘導し、さらに 1-ヘキセンやアリルグリシジルエーテルとのヒドロシリル化を試みた。反応は定量的に進み、新規材料への展開が検証された。さらに、Si-OH を Si-O-SiMe₃ に誘導した環状シロキサンの開環重合を n-BuLi で検討した。室温、1 時間の反応で開環が起こらないことが ²⁹Si NMR スペクトル GPC の測定結果により明らかとなり、環状体間の結合が示唆された。

学位論文の要旨 (Abstract)

氏名 村上 信仁

Shinji Murakami

Title: Synthesis and Application of Cyclic Silanols Bearing Long Alkyl Chains

Cyclosiloxanes and silanols have been utilized as the starting material to synthesize well-defined siloxanes such as ladder or cage silsesquioxanes. They are also important materials for some applications, such as sealing materials for LED and organic EL diode devices. In particular, cyclic silanols are novel materials, which are the most promising compounds. Various cyclic silanols having different ring sizes are well known. By the reason of the highest thermodynamic stability of the compound bearing cyclotetrasiloxane framework, various cyclic silanols have been reported. However, many of them are associated with 8-membered silanols, and a few ones are for 6-membered ones.

This academic dissertation describes the synthetic methods for 6-membered silanols bearing long alkyl groups and their structures as well as the synthesis of their derivatives.

Section 1: As an introduction, the outline of silicon chemistry and the history of organo-polysiloxanes and silanols in this research field were summarized, and the issues and objectives of this study are clarified.

Section 2: Synthesis of cyclic silanols $[\text{OctSi}(\text{OH})\text{O}]_3$ was performed by using octyltrichlorosilane as the starting material, it was verified how the additive amount of water and the reaction time are effective in hydrolytic condensation in solvent.

Cyclic silanols $[\text{OctSi}(\text{OH})\text{O}]_3$ were obtained in 30% yield by adding an equivalent amount of water to chlorine atoms of chlorosilane in the system. The best reaction time was about 1 hour, and the gel-like material was obtained by occurring the condensation of silanols for longer reaction time. Also, the chemical shift at ^{29}Si NMR spectrum was observed at the adjacent area of $\text{RSiO}_{1.5}$ in tricyclic ladder siloxane. It was confirmed by X-ray crystallography that $[\text{OctSi}(\text{OH})\text{O}]_3$ obtained through recrystallization is *cis-trans* form, and that the structure of siloxane ring is almost not affected by the bulk length of the alkyl group in comparison with cyclic silanols substituted with alkyl groups. It was demonstrated that the compositions of the other compounds generated in the reaction system are detectable by treating the solution with silazane (capping) and using gas chromatography. The resulting crude reaction mixture was distilled by using a Kugel-Rohr distillation apparatus under reduced pressure at 248 °C in the vacuum of 20Pa, and it was revealed that the mixture has the thermodynamic stability without decomposition of the siloxane. Also, it was indicated that $[\text{OctSi}(\text{OSiMe}_3)\text{O}]_3$ and $[\text{OctSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})\text{O}]_4$ are successfully isolated by using GPC or HPLC including a reversed-phase column with fractionation function. Furthermore, the profiling

analysis for the transition in the reaction yield of the product contained in the reaction mixture was conducted by a gas chromatography, and the reaction process for hydrolysis and condensation was revealed. It was demonstrated that $[\text{OctSi}(\text{OH})\text{O}]_3$ and $[\text{OctSi}(\text{OH})\text{O}]_4$ are dominantly generated, then decreased their amounts over time by condensation of the silanols, and the reaction rate is accelerated by temperature. The two types of cyclic silanols generated by hydrolytic condensation were determined as the mixtures of 2 stereoisomers and 4 stereoisomers by ^{29}Si NMR spectrum and a gas chromatography for their derivatives obtained by capping treatment.

Section3: Each cyclic silanol bearing long alkyl chains like hexyl, octyl, decyl, or dodecyl group was synthesized, and the differences between compositions in the reaction system were verified.

It was demonstrated that the longer alkyl group improves the reaction yield of cyclic silanol. The yield was 15 %, 30 %, 40 %, and 49 % respectively. It was also shown that cyclic triols can be separated by difference of the solubility between *all-cis* form and *cis-trans* form. Decyltrichlorosilane and dodecyltrichlorosilane were hydrolyzed in THF, and *cis-trans*- $[\text{RSi}(\text{OH})\text{O}]_3$ was obtained through washing and filtering in hexane after post-processing. On the other hand, it was confirmed that some *all-cis* form was dissolved in hexane, and *all-cis*- $(\text{RSi}(\text{OH})\text{O})_3$ was generated in the filtrate of capping reaction. When the resulting cyclic silanol was evaluated in the thermodynamic stability by TG analysis, it was determined that TD₅ value is 329 °C for *cis-trans*- $(\text{OctSi}(\text{OH})\text{O})_3$, which is much better than those of the other organic compounds. Using in-situ reaction, three types of alkyl cyclic siloxanes capped with dimethylsilyl groups were synthesized, and their yields were 15% for hexyl, 38% for octyl, and 43% for dodecyl. In addition, when allylglycidyl ether, 1-hexene, vinyltriethoxysilane, or triethoxysilane was added to these compounds by a hydroxy silyl reaction, the addition material of each was obtained as expected. It is expected that the cyclic siloxanes having epoxy groups can be utilized for epoxy resins, and the others having methoxy or ethoxy groups can be utilized for treatment agents with various reaction points to inorganic resins. The anionic living polymerization of *cis-trans*- $(\text{OctSi}(\text{OMe})\text{O})_3$ capped with trimethylsilyl group was conducted. The ring-opening of the cyclic siloxane was not confirmed, and the results suggested that the binding and cleavage of Si-O-SiMe₃ occurred at the side chain.

Section 4: the accomplishments and results from this study were summarized.

Especially, the reaction mechanism for cyclic silanols described in Section 2 was considered additionally from the standpoint of the composition obtained at the earlier stage of the hydrolytic condensation of octyltrichlorosilane.