

博士論文

長鎖アルキル鎖を有する 環状シラノールの合成と応用

群馬大学大学院工学研究科

村上 信仁

目次

第一章 序論

1. 緒言	1
1.1 ケイ素の特徴	1
1.2 有機ケイ素化合物とシリコーン	2
2. オルガノポリシロキサン	3
2.1 オルガノポリシロキサンの種類	3
2.2 クロロシランの加水分解によるシロキサンの合成	4
2.3 シルセスキオキサン	5
3. シラノール	7
3.1 シラノールの特徴	7
3.2 オルガノシラノールの合成	8
3.3 シルセスキオキサンの前駆体としてのシラノール	9
引用文献	12

第二章 長鎖アルキル基を有する環状シラノールの合成

1. 緒言	13
2. シクロトリシロキサントリシラノールの合成	17
2.1. 合成方法	17
2.2. 反応条件と操作の検討	18
2.3. 反応時間.....	18
2.4. 溶媒への溶解性の差を利用した異性体の分離	19
2.5. 環状シラノールの結晶構造	20
3. Si-OH キャッピング法による反応系組成物の確認	23
3.1 シラザンによる in-situ 合成	23
3.2 キャッピング反応混合物からの各成分の分離	25
3.2.1. 減圧単蒸留	25
3.2.2. HPLC 分取	25
3.3 キャッピング生成物の構造	26
4. 加水分解縮合の反応のプロファイル	27
4.1. キャッピング化物のを利用した反応混合物組成の確認方法	27
4.2. 加水分解縮合の反応収率の変化	29
実験	32
引用文献	44

第三章 アルキル基を持った環状シラノールの応用展開

1. 緒言	45
2. アルキル鎖の異なる環状シロキサンの	46
2.1. シラノールの合成	46
2.1.1. デシルトリクロロシランの加水分解縮合	46
2.1.2. ドデシルトリクロロシランの加水分解縮合	47
2.2. 溶媒への溶解性による異性体分離の可能性	48
3. Si-OH 基のキャッピング	51
3.1. 反応と収率	51
3.2. 8員環シラノールの生成	52
4. 環状シラノールの耐熱材料として可能性	54
5. ヒドロシリル化による環状シラノール誘導体へのオレフィンの付加	55
5.1. アリルグリシジルエーテルの付加	55
5.2. 長鎖アルケンの付加	57
5.3. ビニルトリアルコキシシランの付加	58
6. 1,3,5-trioctyl-1,3,5-tris(trimethylsiloxy)cyclotrisiloxane の開環重合	58
実験	62
引用文献	90

第四章 本研究のまとめと将来性

1. 緒言	91
2. 本研究で得られた化合物	91
3. 加水分解縮合とシラノール	91
3.1. 反応過程	91
3.2. アルキル基の効果	93
3.3. 高分子副生成物	95
4. in-situ キャッピングによる誘導体の合成	96
5. ジメチルシリル化環状シロキサンの応用	96
6. トリメチルシリル化環状シロキサンの応用	96
7. 材料としてのアルキル環状シラノールとその誘導体の可能性	97
謝辞	98

第一章 序論

1. 緒言

1.1. ケイ素の特徴

ケイ素は地球上の表面付近に存在する元素を重量%順に並べたクラーク数で表すと 25.8 であり、酸素の 49.5 に次ぐ第 2 位の元素である。ケイ素の多くは岩石、鉱物、そして土壌などに含まれており、その多くは酸素と結合した状態で存在している。すなわち、地球上で最も多い酸素と 2 番目のケイ素を主骨格に持つ化合物が、後述するオルガノポリシロキサン（シリコーン）ということになる。ケイ素は有機ケイ素化学が注目されるまで、ガラス、陶磁器、セメントなどの無機材料の一つとして利用されてきたが、20 世紀前半から有機材料としての利用が広がっている。一方で有機化合物の中心元素となる炭素はクラーク数 14 番目で、わずか 0.08% にすぎない (Figure 1.1)。

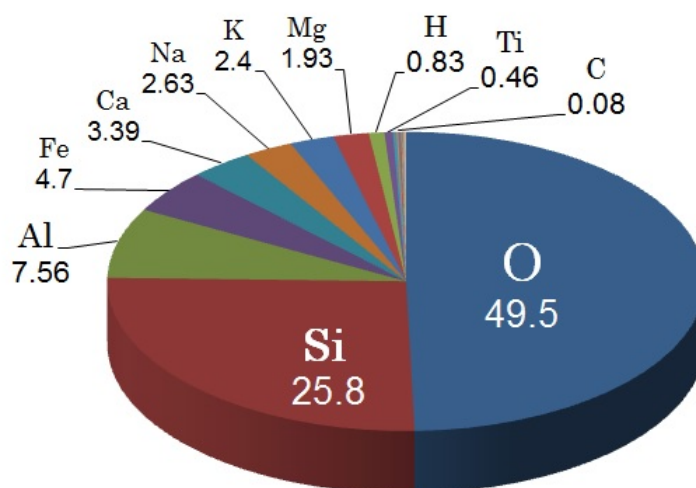


Figure 1.1. Clarke number; Oxygen and silicon account for 75% of earth's crust

ケイ素は炭素と同じ 14 族典型元素である。周期表の基本的な原則によれば、縦に並んだ炭素とケイ素は類似した性質を持っていると考えられる。しかし、これら二つの元素を中心とした化合物はかなり異なっている (Table 1.1) ¹⁾。第一イオン化エネルギー (First ionization energy) は炭素の 1086.5 kJ/mol と比較して、ケイ素が 786.5 kJ/mol と低い。また、電子親和力 (Electron affinity) は炭素の 122 kJ/mol に比べケイ素は 134 kJ/mol と高い値を示している。このことから、ケイ素が炭素より低い電気陰性度であることが理解できる。原子半径の違いを含め、ケイ素は炭素に比べかなり異なる性質を示しており、この性質がケイ素材料の合成に至るまでの反応性と材料特性に大きく影響していると考えられている。

Table 1.1. Difference Between Silicon and Carbon

	C	Si
Electron configuration	(1s) ² (2s) ² (2p) ²	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ² (3p) ²
First ionization energy, kJ/mol	1086.5	786.5
Electron affinity, kJ/mol	122	134
Electronegativity (Pauling)	2.55	1.90
Electronegativity (Allred Rochow)	2.50	1.74
Covalent radius, Å	0.75	1.16
van der Waals radius, Å	1.54	1.88

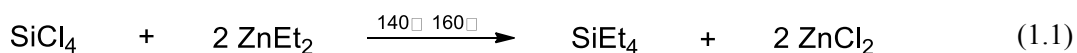
Table 1.2. Bond length and bond energy

Bond	Length, Å	Energy, kJ/mol
C - C	1.54	355
C - O	1.42	338
C - Si	1.88	314
Si - Si	2.34	213
Si - O	1.76	444
Si - Cl	2.05	378

有機ケイ素化合物においてケイ素と結合する元素は、主にケイ素、炭素、酸素、水素、窒素、そしてフッ素、塩素、臭素およびヨウ素のハロゲンなどがある。Table 1.2 に有機ケイ素化合物の骨格となる代表的な結合の距離とエネルギーを示す。オルガノポリシロキサンの骨格となる Si-O 結合の結合エネルギーは 444 kJ/mol であり、有機化合物の C-C 結合 (355 kJ/mol) や C-O 結合 (338 kJ/mol) よりも大きく、比較的安定な結合である。しかしながら、Si-Si 結合のエネルギー (213 kJ/mol) は C-C 結合 (355 kJ/mol) ばかりではなく他の結合と比較しても小さく、より不安定であることが解る。また、Si-Cl 結合と Si-O 結合は高い結合エネルギーを示すが、電気陰性度の低いケイ素との結合が $\text{Si}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$ 、 $\text{Si}^{\delta+}-\text{Cl}^{\delta-}$ で示されるように分極しており、イオン結合性が高い。これはオルガノポリシロキサンやクロロシランが熱的には安定であるが、酸や塩基および水やアミンなどのイオニックな攻撃に対して弱いことを意味している。

1.2. 有機ケイ素化学とシリコーン

有機ケイ素化学の研究は、1863 年 Friedel と Crafts によるテトラエチルシランの合成からはじまった。彼らは、1849 年に Frankland が合成したジエチル亜鉛を用い、四塩化ケイ素との反応によりテトラエチルシランを得ている (Eq. 1.1)。



1871年 Ladenburg はシラノールを含む最初の化合物として Et_3SiOH を合成した²⁾。彼はアルコールを意味する“carbinole”に似ていることから“silicole”と名付けたが、今日では“silanol”と呼ばれている。そして翌年、ジエチル亜鉛を用いたテトラエトキシシランのエチル化反応からエチルエトキシシラン混合物 $\text{Et}_n\text{Si}(\text{OEt})_{4-n}$ ($n = 1 \sim 4$) を合成した。これ以降、Schlenk, Stock, Krause, Kipping によって有機ケイ素化学の研究が大きく進歩した。特に Kipping は 1899 年から 1944 年までの間に 57 編の論文を発表する程の多彩な研究を行っている。彼は同じ時期に F. A. V. Grignard が開発した Grignard 試薬を用いて様々なケイ素化合物を選択的に合成する手法を確立した。この合成方法は現在も実験室だけではなく工業的にも広く利用されている。

有機ケイ素化合物の一つであるオルガノシラン類は無機物と有機物の化学的結合や無機材料表面の特性を付与するための処理剤として重要な材料となっている。例えば、有機官能基とアルコキシシリル基を同じ分子中に持つ“シランカップリング剤”は FRP などプラスチック材料の強度を高めるために利用される。また、パーフルオロアルキル基や長鎖アルキル基を持ったシラン化合物は物質表面に撥水性など低表面エネルギーを与えるために使用されている。

“シリコーン”はオルガノポリシロキサンをベースポリマーとした材料の総称である。1940年 E. G. Rochow が「直接法」と呼ばれる金属ケイ素と塩化メチルからメチルクロロシランを合成するプロセスを開発して以来、シリコーン材料は目覚ましく発展してきた。現在では化粧品、整髪料、食品、医薬品、医療機器、衣料品、電気電子機器、家電製品、自動車、建築材料、土木材料、塗料、そして一般生活用品など、我々の生活の様々なシーンで触れることのできる必要不可欠な機能性材料の一つとなっている。

2. オルガノポリシロキサン

2.1. オルガノポリシロキサンの種類

オルガノポリシロキサン $(\text{RR}'\text{SiO})_n$ を構成するシロキサンの骨格はその重合度やケイ素原子と結合する有機基の種類を変えることにより、様々な特徴のシリコーン素材を得ることが出来る。そして、その骨格は一つのケイ素原子を中心とした有機基と Si-O 結合の構成単位として M、D、T、Q の記号で示されることが多い (Table 1.3)。

M 単位はオルガノポリシロキサンの末端基となる。例えば、D 単位との組み合わせで鎖状のジメチルポリシロキサンとなり、M 単位の比率をコントロールすることで、オイル状からガム状の様々なポリマーを得ることが出来る。T 単位と Q 単位を含むものは架橋構造を形成しレジン状になるが、D 単位を加えることで性状を変えることが出来る⁴⁾。このように、四つの単位の組み合わせを利用してシロキサン構造を形成することで、所望の物性や機能を備えた材料が開発されている。また、これらの材料を生産するためのクロロシランの加水分解やシラノールの縮合、シロキサンの酸・塩基による平衡化などは、1940年代から現在に至るまで工業的に利用されている技術である。

Table 1.3. Symbol and functionality of siloxane structural units

Symbol	Structural unit	Functionality
M	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{R} \end{array}$	monofunctional
D	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{R} \end{array}$	difunctional
T	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \\ \end{array}$	trifunctional
Q	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \\ \end{array}$	tetrafunctional

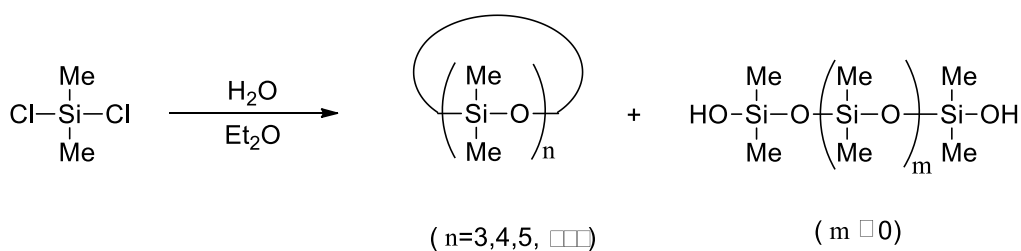
2.2. クロロシランの加水分解によるシロキサンの合成

現在、工業的に利用されている直接法ではメチルクロロシラン (Me_2SiCl_2 , MeSiCl_3 , Me_3SiCl , MeHSiCl_2 , Me_2HSiCl) がメチルポリシロキサン (シリコーン) の出発原料として生産されている。メチルクロロシランは精留により分留されるが、これらの他にジシラン類を含む高沸点成分が残渣として得られる。

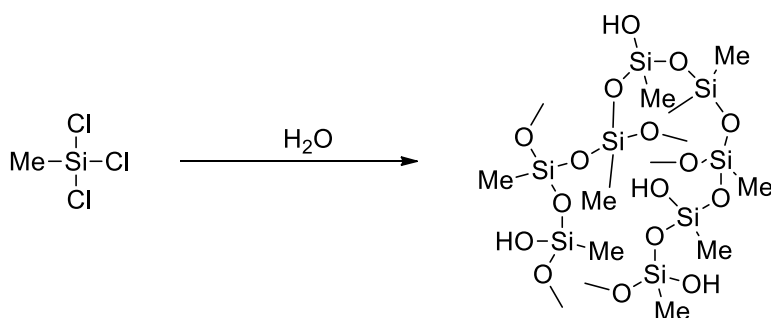
メチルクロロシランの Si-Cl 結合は、前述した通り水に対して極めて反応性に富んでおり、シラノール ($\text{Me}_n\text{Si}(\text{OH})_{4-n}$) の生成に伴い HCl が副生する。しかしながら、副生する HCl の影響により直ちに脱水縮合して高分子のシロキサンになる。

Me_2SiCl_2 はシリコーン工業にとって最も利用価値が高く、通常はその収率を高める条件で製造されている。1946 年 Patnode らは Me_2SiCl_2 を大量の水で加水分解し、52%の収率で蒸留可能な環状のジメチルシロキサンを得ている。また、エーテル共存下で加水分解することでその収率が 98%になることを報告している (Scheme 1.1)。環状の 1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルシクロトリシロキサン (D_3) はアリキルリチウムを触媒としたリビング重合により分散度の低いポリマーの合成に利用され、1,1,3,3,5,5,7,7-オクタメチルシクロテトラシロキサン (D_4) は主に酸性や塩基性触媒による重合によって、末端にビニル基や Si-H、Si-OH 基など反応性を持つ鎖状のポリマーとしてシリコーン接着剤などの中間原料として用いられている⁵⁾。

MeSiCl_3 の加水分解では不溶性のポリマーが得られることが、Patnode らによって報告されているが、この反応をコントロールするためには水溶性の溶媒が必要であると指摘されている (Scheme 1.2)。



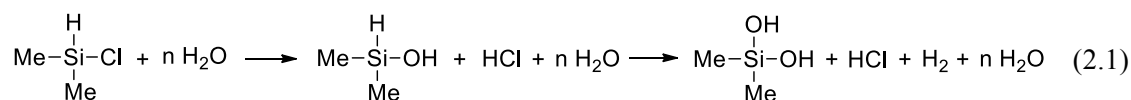
Scheme 1.1. hydrolysis of dichlorodimethylsilane



Scheme 1.2. hydrolysis of trichloromethylsilane

Me_3SiCl の加水分解でも Me_2SiCl_2 や MeSiCl_3 と同様にまず Me_3SiOH が生成し、反応系内で直ちに縮合してヘキサメチルジシロキサンとなる⁶⁾。

Si-H を含むクロシランの加水分解では自ら発生する HCl が触媒となり、 Si-H までも加水分解し、シラノールを与える⁷⁾ (Eq 2.1)。なお、ここで生成したシラノールは直ちに縮合し、シロキサン結合を形成する。



2.3. シルセスキオキサン

一般式 $(\text{RSiO}_{3/2})_n$ で表されるポリシロキサンは、シロキサン単位構造中に 3/2 (ラテン語で *sesqui*) 個の酸素原子を有するため、*silsesquioxane* (シルセスキオキサン) と呼ばれている。 MeSiCl_3 は加水分解縮合により有機溶媒に不溶なランダム構造のメチルポリシルセスキオキサンを与えるため、工業的材料として利用されることが稀である (Scheme 1.2)。しかしながら、フェニル基を持ったクロシランやジクロロジメチルシランなどとの共加水分解により、利用価値の高いシリコーンレジンとして古くから利

用されてきた⁸⁾。T単位のみ的高度に構造が規制されたシルセスキオキサンとして、かご状(T6, T7, T8, T10, T12)、ラダー状、ダブルデッカー状などが報告されており⁸⁾、その応用が注目されてきた(Figure 1.1)。

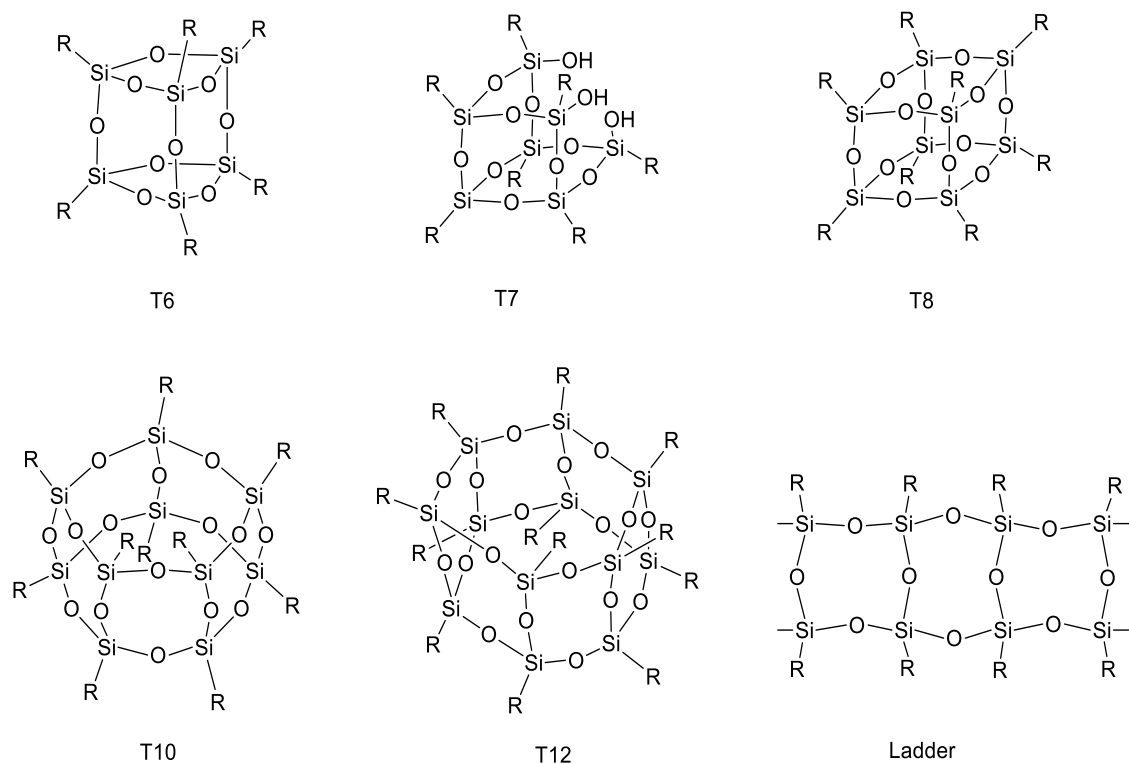
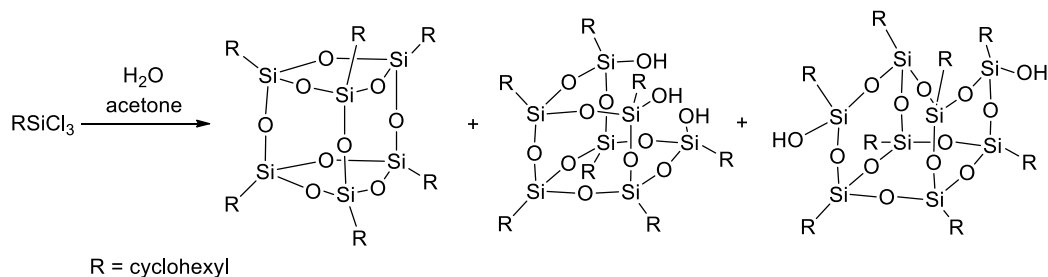


Figure 1.1. Structure of silsesquioxanes

かご状のシルセスキオキサンは1965年にトリクロロシラン加水分解物の不完全縮合物として報告されたが⁹⁾、これらが広く利用されるようになったのは80年代後半にFeherらがアセトン中でシクロヘキシルトリクロロシランの加水分解による高収率での合成を報告してからである(Scheme 1.3)¹⁰⁾。



Scheme 1.3. Facile synthesis of cyclohexylsilsesquioxanes

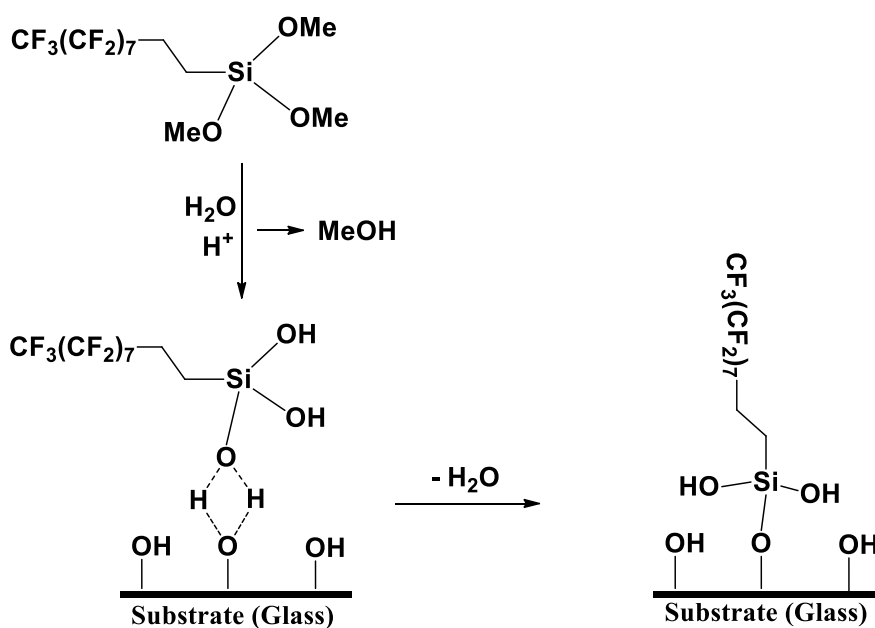
2002 年、 $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ をアルコール溶媒中、 NaOH 存在下で加水分解・縮合することによって、不完全なかご状 $\text{T7}-(\text{ONa})_3$ が定量的に合成できることが報告された¹¹⁾。また、加水分解に使用する水の比率を変えることでダブルデッカー形のシルセスキオキサンが得られている¹²⁾。これらの化合物は不完全な縮合物であるため、有機官能基の導入も可能となる。

ラダー状のシルセスキオキサンは 1960 年に Brown らによって、フェニルトリクロロシランの加水分解とそれに続く KOH による平衡化反応によって合成されたのが最初となる。そのラダー構造は赤外線吸収スペクトルによる Si-O-Si 結合由来の吸収と X 線回析パターンにより推定された。しかしながら、1970 年 Frye と Klosowski はアルカリによる $(\text{PhSiO}_{1.5})_n$ の平衡化でラダーシルセスキオキサンの生成は起こらず、かご状構造がつながったものであると主張した¹³⁾。

3. シラノール

3.1. シラノールの特徴

我々の身の回りには表面に OH 基を持つものが多く存在する。天然に産出する岩石や水晶、工業用材料として使用されている金属、ガラス、セラミックス、コンクリートなど無機物の表面は水に対して濡れ性が高く親水性であり、 OH 基の存在を窺い知ることが出来る。シラノールはこれらの表面とも水素結合を形成する。例えば無機材料と有機材料の接着はシランカップリング剤のアルコキシシリル基がシラノールになり、水素結合を介して脱水縮合することにより化学的に安定な結合を形成する。また、自動車のフ

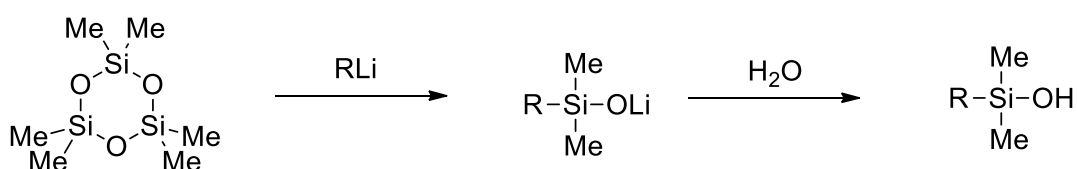


Scheme 1.4. Water repellency treatment for glass surface

ロントガラス表面へ撥水性を与えるための処理では¹⁴⁾、パーフルオロアルキルシランのアルコキシ基の加水分解により生成するシラノールが同様の経過で固定化される (Scheme 1.4)。このような処理はクロロシランを使用した場合でも可能であるが、発生する塩酸により作業環境の悪化や基材の腐食だけではなく、生成するシラノール間の縮合が優先的に進み、処理表面の仕上がりを悪化させることがある。

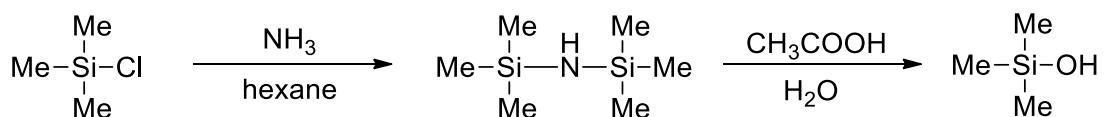
3.2. オルガノシラノールの合成

オルガノシラノール (R_3SiOH , $R_2Si(OH)_2$, $RSi(OH)_3$) の合成法としてはクロロシランやアルコキシシランを加水分解する方法が最も一般的であるが、Si-H を持つオルガノシランの加水分解や酸化などによる方法についても報告されている¹⁵⁾。また、有機リチウム反応剤による環状シロキサンの開裂反応を利用した方法も紹介されている^{16) 17) 18)} (Scheme 1.5)。



Scheme 1.5. Synthesis of silanols from D₃

オルガノクロロシラン (R_nSiCl_{4-n}) の加水分解では置換基 R の嵩高さによって反応系中で生成するシラノールの安定性が異なる。そのため、オルガノシラノールとしての単離の難易度が大きく変わる。クロロトリメチルシランの場合、トリメチルシラノールを得ることが難しく、そのほとんどがヘキサメチルジシロキサンとなる。しかしながら、一旦アンモニアガスでヘキサメチルジシラザンに誘導し、酢酸水溶液で加水分解することによって容易に合成することも出来る¹⁹⁾ (Scheme 1.6)。クロロトリフェニルシラン、ジクロロジフェニルシランやトリクロロフェニルシランの場合、比較的容易にシラノールを得ることができ、特にフェニル基の数が増える毎にシラノール基が安定となる。アルコキシシランを用いる場合も同じではあるが、加水分解のために酸触媒などを必要とする。

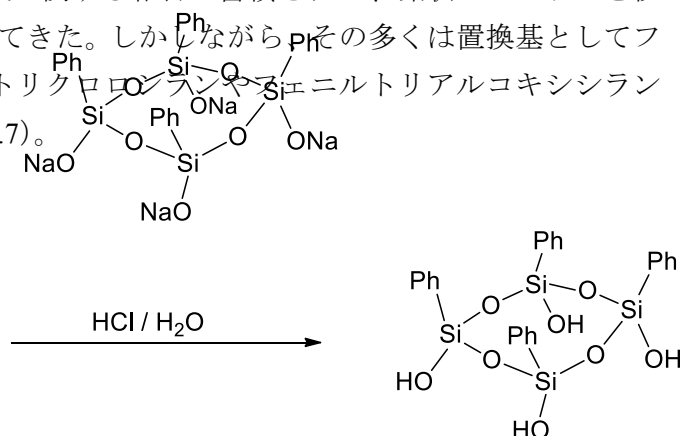


Scheme 1.6. Preparation of trimethylsilanol

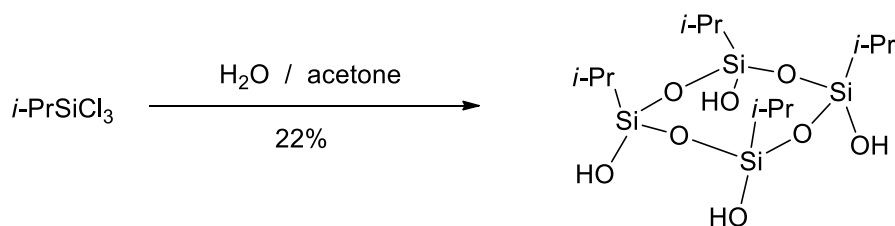
3.3. シルセスキオキサンの前駆体としてのシラノール

シラノールは酸や塩基、熱に対して不安定であり、容易に脱水縮合してシロキサンとなる。そのため、pH の管理や嵩高い置換基を導入することで、これを安定化することが試みられてきた。一方で鎖状ジメチルポリシロキサンの末端にシラノール基を持つシロキサンジオールは、シロキサンユニット (D 単位) の増加によりシラノールの安定性が高くなるため、取扱い易く、シリコーン縮合型接着材の中間体材料として古くから用いられている。

この 10 年ほどでシラノールの合成に関する報告が蓄積され¹⁵⁾、環状シロキサンを核としたシラノールの合成が注目されてきた。しかしながらその多くは置換基としてフェニル基が選ばれており、フェニルトリクロロシランやフェニルトリアルコキシシランを出発原料としている²⁰⁾ (Scheme 1.7)。



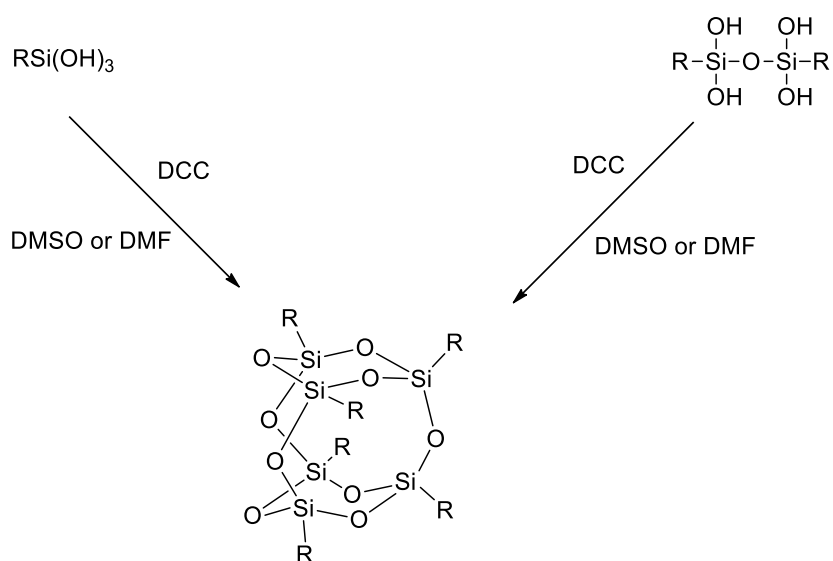
Scheme 1.7. Preparation of $[\text{PhSi}(\text{O})\text{OH}]_4$ via $[\text{PhSi}(\text{O})\text{ONa}]_4$



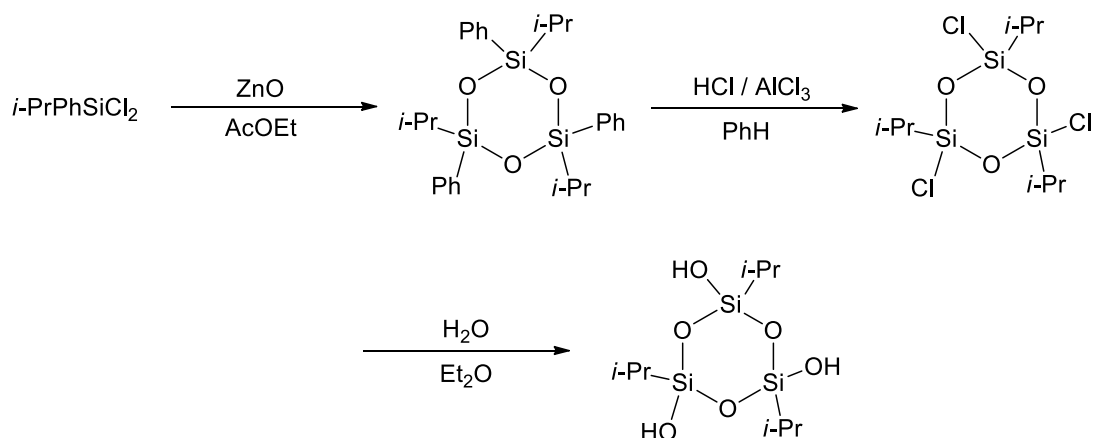
Scheme 1.8. Preparation of $[i\text{-PrSi}(\text{O})\text{OH}]_4$

トリアルコキシシランを出発原料にしたナトリウムシラノレート合成の後、シラノールへの誘導で得られる環状テトラシロキサンテトラオールは all-cis であるが、トリクロロシランを出発原料としてアセトン中で加水分解する場合でも同じ立体構造の環状シロキサンシラノールが得られることが報告されている²¹⁾ (Scheme 1.8)。このような方

法で得られた *all-cis* 体の Si-OH は酸や塩基の存在下で脱水縮合によりシロキサン結合を形成する。また、脱水剤としてジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)などを用いることによってかご状のシルセスキオキサンが得られる²²⁾ (Scheme 1.9)。2004年海野らは、*i*-PrPhSiCl₂の加水分解から環状の1,3,5-tri-*i*-propyl-1,3,5-triphenylcyclotrisiloxaneを合成し、さらにAlCl₃を触媒として塩酸ガスによる脱フェニル/塩素化とその後の加水分解によって1,3,5-trihydroxy-1,3,5-triisopropylcyclotrisiloxaneを収率良く合成できることを報告した²³⁾ (Scheme 1.10)。この方法はシクロテトラシロキサンテトラオール合成にも適応され、ラダーシロキサンやかご状シロキサンなど構造が制御されたシルセスキオキサンの前駆体として研究されている。



Scheme 1.9. Synthesis of a silsesquioxane by the condensation of silanols using DCC



Scheme 1.10. Preparation of siloxane cyclic silanol

これまでに述べてきたシロキサンやシルセスキオキサン形成の過程では、必ずシラノールを経由する。そのため、様々なオルガノシラノールを安定な状態で合成・単離することは、目的とするシロキサンおよびシルセスキオキサンの構造の自由な制御の可能性を広げることが出来ると考えられる。しかしながら、こうして効率良く目的構造物を得るためには、より簡便なシラノールの合成プロセスの開発が重要な課題となる。

本論文では、工業的に利用できるような簡便で効率の良いシロキサン骨格をコアとしたシロキサン環状シラノールの合成研究を報告する。その中でも特に長鎖アルキル基を持つシロキサン環状シラノールの合成に着目して実験を進めた。

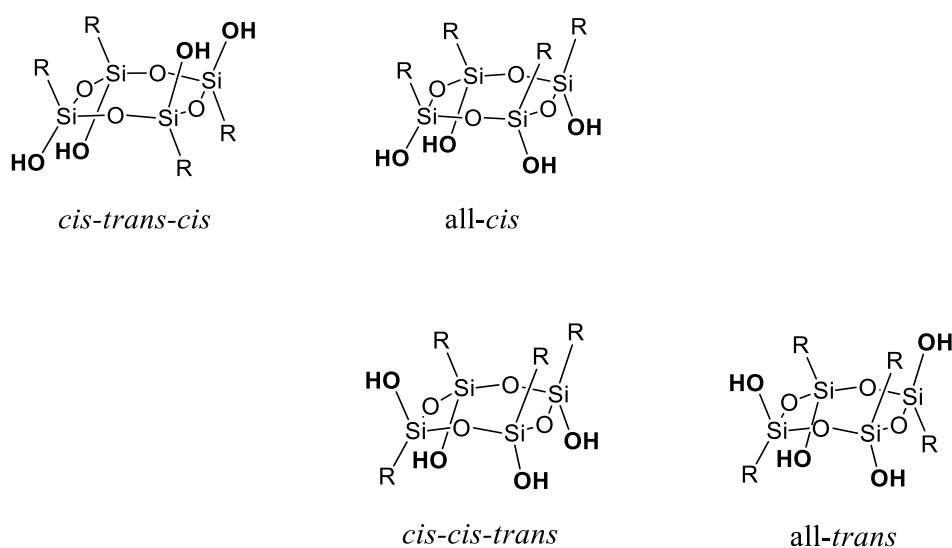
引用文献

- 1) 吉良満夫, 玉尾皓平, “現代ケイ素化学” 化学同人, **2013**.
- 2) A. Ladenburg, *Ber*, **1871**, 4, 901.
- 3) W. Patnode, D. F. Wilcock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, 68, 358.
- 4) H. Moretto, M. Schulze, G. Wagner, “Silicones”, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH., **2005**.
- 5) 中島功, 有我欣司, “プラスチック材料講座 9 ケイ素樹脂” 日刊工業新聞社, **1970**.
- 6) P. D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.*, **1995**, 42, 147.
- 7) “Materials Handling Guide: Hydrogen-Bonded Silicon Compounds”, *Global Silicone Council*, **2016**.
- 8) 伊藤真樹, “シルセスキオキサン材料の最新技術と応用” シーエムシー出版, **2013**.
- 9) J. F. Brown, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 4317.
- 10) F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 1741.
- 11) H. Oikawa, K. Watanabe, N. Ohtake, K. Iwatani, K. Yoshida, 国際公開番号 W02002/094839, **2002**.
- 12) Y. Morimoto, K. Watanabe, N. Ohtake, J. Inagaki, K. Yoshida, K. Ohguma, 国際公開番号 W02003/24870, **2003**.
- 13) C. L. Frye, J. M. Klosowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 4599.
- 14) T. Sunaga, N. Sato, 特許第 2978421 号, 特願平 7-160635, **1999**.
- 15) P. D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.*, **1995**, 42, 147.
- 16) C. L. Frye, R. M. Salinger, F. W. G. Fearon, J. M. Klosowski, T. DeYoung, *J. Org. Chem.*, **1970**, 35, 1308.
- 17) S. M. Sieburth, W. Mu, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 7584.
- 18) K. Hirabayashi, E. Takahisa, Y. Nishihara, A. Mori, T. Hiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, 71, 2409.
- 19) H. Kobayashi, K. Kakuta, 公開特許公報 昭 63-227591, **1988**.
- 20) O. I. Shchegolikhina, Y. A. Pozdnyakova, Y. A. Molodtsova, S. D. Korin, S. S. Bukalov, L. A. Leites, K. A. Lyssenko, A. S. Peregudov, N. Auner, D. E. Katsoulis, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 6892.
- 21) M. Unno, A. Suto, K. Takada, H. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, 73, 215.
- 22) M. Unno, S. B. Alias, H. Saito, H. Matsumoto, *Organometallics*, **1996**, 15, 2413.
- 23) M. Unno, Y. Kishimoto, H. Matsumoto, *Organometallics*, **2004**, 23, 6221.

第二章 長鎖アルキル基を有する環状シラノールの合成

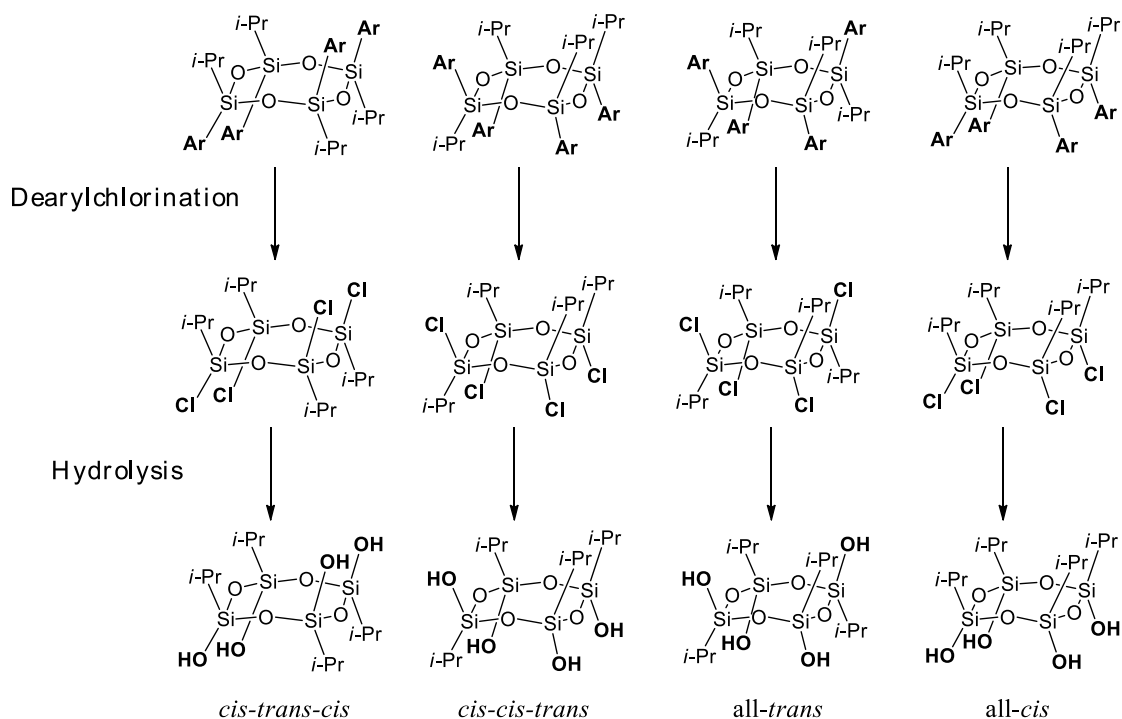
1. 緒言

シロキサン骨格を持った環状シラノール ($[\text{RSi}(\text{OH})\text{O}]_n$) は、シロキサン構造体のブロックモノマー的な役割を持っている。すなわち、環状シロキサン骨格とシラノール部位を有するこの化合物は、 Si-OH の縮合反応により互いに結合して、環状シロキサンの基本骨格を含み、構造が規制されたポリシルセスキオキサンの骨格を形成することができる。そのため、ブロックモノマーとして興味が持たれ、最近の 10 年間で盛んに研究され報告されている¹⁻⁶⁾。例えば、ロシアの研究者によって見出された、フェニルトリアルコキシシランを出発原料とした環状ナトリウムシラノレートの合成は、かご状シルセスキオキサンの前駆体となりうる *all-cis* 環状シラノールを得るためにもっとも簡便かつ高収率の方法として知られている⁷⁾。さらに、ラダーポリシロキサンの原料として最適であると考えられている *cis-trans-cis* 体については、四つの異性体混合物を含む反応混合物からの精密な分離を行うことで、当研究室から合成法と構造決定が報告されている⁸⁾ (Scheme 2.1)。表面処理剤として使用される場合、環状シロキサンに対し有機基とシラノール基が全て反対側に位置する *all-cis* 体が有利である。一方で、ラダーシロキサンを伸長するためには、かご型構造を取りやすい *all-cis* 体よりも、一方向にはしご鎖が伸長する *cis-trans-cis* 体を用いるほうが望ましい。このように、目的のポリシルセスキオキサンを得るためには、ブロックとなるシロキサンに対してシラノール基の位置のコントロールが要求されるが、通常その合成には多くのステップが必要となる。当研究室では 2004 年に $i\text{-PrArSiCl}_2$ ($\text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-tolyl}$) を原料とし、立体特異的な脱アリアル塩素化、加水分解を経た、環状シラノールの異性体の単離に初めて成功した⁹⁾ (Scheme 2.2)。



Scheme 2.1. All isomers of cyclic silanols

第一章で述べたように、オルガノトリアルコキシシランおよび水と NaOH のモル比をコントロールすることで、収率良く $T_7(\text{ONa})_3$ や $T_4(\text{ONa})_4$ が得られている。一方で $\text{RR}'\text{SiCl}_2$ (R=アリール基) の加水分解から環状シロキサン ($\text{RR}'\text{SiO})_n$ を合成し、脱アリール塩素化を経由して環状シラノール $[\text{R}'\text{Si}(\text{OH})\text{O}]_n$ を合成する手法も、確実に目的構造物を得るための画期的な方法と言える^{8, 9)}。しかしながら、脱アリール塩素化を経由する手法では反応混合物から HPLC による目的物の分離が必要なこともあり、将来的に工業的生産を考える上ではさらに簡便で効率的な合成方法が必要となる。



Scheme 2.2. Synthesis of all isomers of cyclic silanols⁸⁾

これまで述べてきたように、クロロシランやアルコキシシランの加水分解・脱水縮合を用いる方法では、生成物は *all-cis* の環状シラノールのみとなる。それ以外の異性体を単離する方法は限定的であり、多段階反応を必要とするか、カラムなどの分離により少量得られてくるに過ぎなかった。ところで、Scheme 2.2 に示した *cis-trans-cis* 体は脱水縮合によりラダー型のポリマーが生成することが期待できるなど、機能性材料合成の有用な前駆体となり得る。そこで、今回新しいコンセプトに基づいた合成法により、*all-cis* 以外の異性体を収率よく合成できないかという点について検討した。

これまでに合成してきた環状シラノールの置換基はイソプロピル基やイソブチル基が中心で、水酸基の部分は分子間水素結合を形成するが、アルキル置換基の部分は相互作用を示さない。もしアルキル置換基に親和的な相互作用を導入することができれば、

隣同士の置換基が近くなる異性体が有利になり、たとえば *cis-trans-cis* 体や *all-cis* 体はより安定になり、一方で *all-trans* 体は置換基が互い違いのため、不利となる。そのため、生成してくる立体異性体の比率を変え、目的物をよりよい収率で得られるのではないかと考えた。置換基が平行に並ぶことで安定化し、結果として分子同士が整列する化合物として、長鎖アルキル基を有する化合物が液晶分子として、広く研究されている。そこで、筆者は、相互作用により長鎖アルキル基が配列することで、環状シラノールの構造を規制できるのではないかと考えた。さらに、原料の分子同士がアルキル基の相互作用によりお互いに近づくことで、環状シラノールの収率向上や反応速度の増加も期待できる。

特に、Bassindale らによって報告されているオクチル基を持った立方体骨格のかご型シロキサン¹⁰⁾が、アルキル基の van der Waals 力などの分子間相互作用によって、置換基が 8 方向を向くのではなく、対面に配置する 4 つずつが互いに平行に配列した特異な構造を有することに注目し、本相互作用を環状シラノールの構造制御に利用することを立案した。すなわち、環状シラノールが生成するときアルキル基の整列によって、シロキサン環形成のための反応速度が上がることで、そして生成物が安定化することによって収率が向上することを期待し、長鎖アルキルトリクロロシランの加水分解による環状シラノール類の合成について検討を進めてきた。もし、オクチル置換シクロテトラシロキサンシラノール ((OctSi(OH)O)₄) が *all-cis* 体または *cis-trans-cis* 体として高収率で得られた場合、かご型シロキサンやラダーポリシロキサンの有用な前駆体となる。また、*all-cis* 体に関しては撥水剤など無機表面への修飾剤として期待できる。

以上のような点に着目し合成を試みたところ、予想に反して当初予想していた 8 員環構造のシクロテトラシロキサンシラノールではなく、6 員環骨格を有するシクロトリシロキサンシラノールが初期段階で比較的収率よく生成することが明らかになった。すなわち、オクチルトリクロロシランの加水分解ではシクロトリシロキサンシラノール ((OctSi(OH)O)₃) が収率 14% 程度で得られ、*cis-trans* 体の 1,3,5-trioctyl-1,3,5-trihydroxycyclotrisiloxane (*cis-trans-1*) については結晶構造を決定した¹¹⁾ (Figure 2.1)。また、反応溶液の ²⁹Si NMR スペクトルではシクロテトラシロキサンシラノール ((OctSi(OH)O)₄) 由来と考えられるピークも確認されたが、単離には至っていない。その他の生成物についてはシラノールが多重に縮合した高分子量のポリシルセスキオキサンと考えられるが、その構造についても明らかではなかった。筆者はオクチルトリクロロシランの加水分解により反応系中で生成するいくつかのシロキサンシラノールを経験的に想定した (Scheme 2.3)。環状体の他に単量体のトリオール、ジシロキサンテトラオールや直鎖状、分岐状のオリゴマーおよびポリマーの生成が考えられるが、嵩高いアルキル基の立体障害や高分子量化に伴うシラノール縮合性の低下により、主にオリゴマー領域までの反応混合物であることを期待した。

本章では、長鎖アルキル基を有するトリクロロシランの加水分解反応を詳細に検討す

ることで、環状シラノールの特定の異性体を、選択的かつ簡便に得ることを目的として研究を行った内容について述べる。

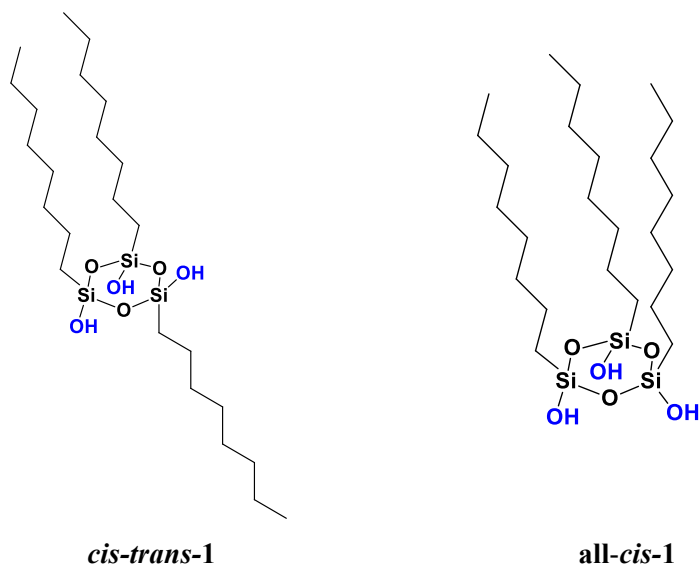
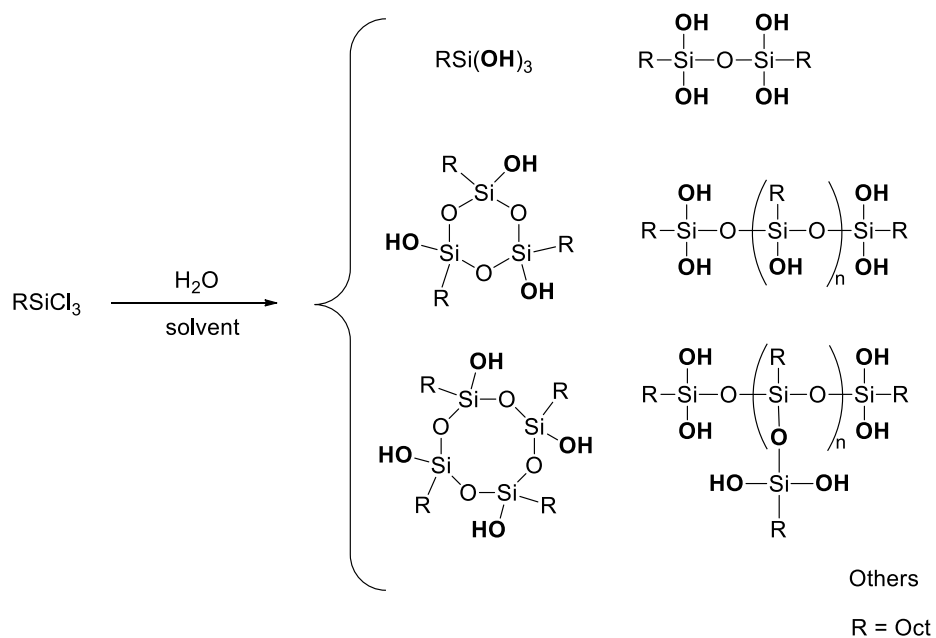


Figure 2.1. Structure of 1,3,5-trioctyl-1,3,5-trihydroxycyclotrisiloxane



Scheme 2.3. Expected reaction mixture by hydrolysis of octyltrichlorosilane

2. シクロトリシロキサンシラノールの合成

2.1. 合成方法

出発物質であるオクチルトリクロロシランは白金触媒を用いた 1-オクテンとトリクロロシランのヒドロシリル化反応で合成した¹²⁾。白金触媒としては Karstedt 触媒 (Pt(0)-1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体)¹³⁾を使用した。

初期の検討段階における合成の手順は既の実績のある方法を採用した¹¹⁾。反応溶媒のアセトンまたはテトラヒドロフラン (THF) に加水分解に必要な水を加え攪拌しながら 0 °C に冷却した後、この溶液に攪拌を継続しながらオクチルトリクロロシランを滴下し、さらに 1 時間攪拌した。エーテルで抽出し、残留する HCl 分を除去するために水層が pH 7 になるまで水洗を繰り返した。乾燥・濾過後、溶媒を完全に除去することでオイル状または半固体状の粗反応物が得られた。さらにこの粗反応物をヘキサンで洗浄・濾過することで、白色の粉状物が得られ、既に構造が決定された *cis-trans-1* の ¹H NMR, ¹³C NMR, ²⁹Si NMR スペクトルとの比較で *all-cis-1,3,5-trioctyl-1,3,5-trihydroxycyclotrisiloxane* (*all-cis-1*) と *cis-trans-1* の混合物 (**1**) であることが確認された。

2.2. 反応条件と操作の検討

この合成では反応溶媒として水溶性極性溶媒のアセトンを使用した。クロロシラン滴下後の時間が長くなると着色が見られることがあり、主にテトラヒドロフラン (THF) を使用することにした。また、反応溶媒の量は基質であるオクチルトリクロロシランの約 40 倍 (v/w) とした。反応温度は過去の合成結果¹¹⁾に合わせ 0 °C になるようにコントロールした。反応温度が高い場合、反応系中でのシラノールの縮合が進み収率の低下につながる (後述)。加水分解のため初期に添加する水は Si-Cl に対し 1.00 当量を基準とした。反応中に生成する Si-OH の縮合で発生する水を考慮し、初期に添加する水の量を 0.67 当量または 0.83 当量への減量を試みた。環状シラノール **1** の収率を比較したが、改善されず悪化する傾向であった (Table 2.1)。おそらく、加水分解に用いられる水が十分に存在しない場合、加水分解反応が遅くなり、並行して起こるシラノールの脱水縮合が優先するのではないかと考えられる。

Table 2.1. Amount of water for hydrolysis of octyltrichlorosilane.

Entry	H ₂ O (mol eq.)	Yield %
1	0.67	28.8
2	0.67	23.9
3	0.83	31.3
4	1.00	33.2

反応後の後処理操作で得られた粗反応物はオイル状または半固体状を呈しているが、結果として得られる環状シラノール **1** を多く含む場合、固体に近い性状となる。また、粗反応物はヘキサン洗浄することにより高分子量体が溶解され環状シラノール **1** が粉状で単離できることを確認した。

このような操作の検討を重ね環状シラノール **1** の収率を 30%程度まで改善することができた。

2.3. 反応時間

さらに筆者は、環状シラノール **1** 以外の生成物の単離を期待して、オクチトリクロロシランの加水分解縮合 24 時間後の反応生成物を調査した。反応物を含む THF 溶液を室温下、乾燥した窒素ガスを吹込み、THF を除去したところ透明なゲル状物が得られた。このゲルの ^{29}Si NMR スペクトルでは $[\text{OctSi}(\text{OH})\text{O}]_3$ 由来の -49 ppm 付近のピークが消失しており (Figure 2.2)、明らかに $[\text{OctSi}(\text{OH})\text{O}]_3$ が縮合し高分子化しているものと考えた。一般にシクロトリシロキサンの 6 員環は 8 員環に比べて歪が大きく、開環重合反応なども知られていることから、副反応として開環反応が起こり、その後直鎖状モノマーが重合する経路も考えられる。

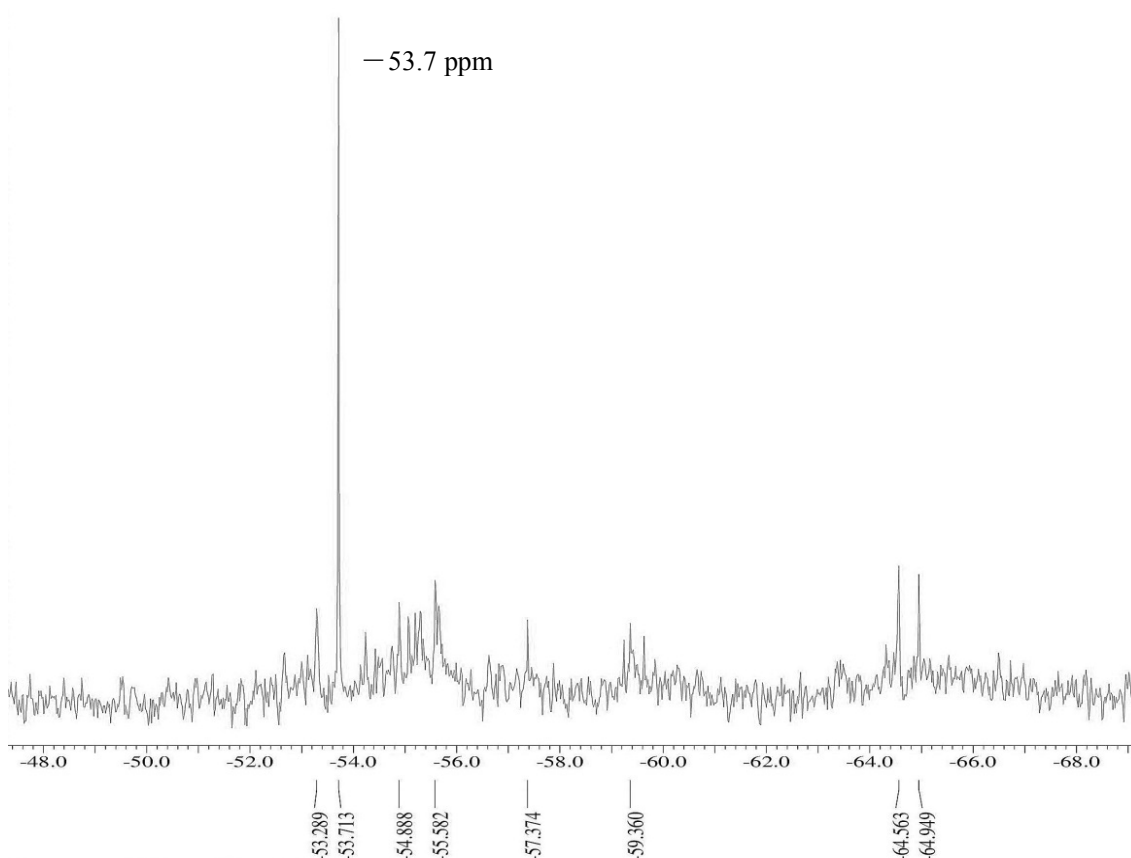


Figure 2.2. ^{29}Si NMR chemical shift when hydrolyzed octyltrichlorosilane for 24h.

また、 -53.7 ppm の強いピークが三環式ラダーシロキサン (Figure 2.3) ¹⁴⁾の $\text{RSiO}_{1.5}$ の -56.2 ppm と近いケミカルシフトであることから、 $[\text{OctSi}(\text{OH})\text{O}]_3$ の分子間縮合が起こっている可能性もある。

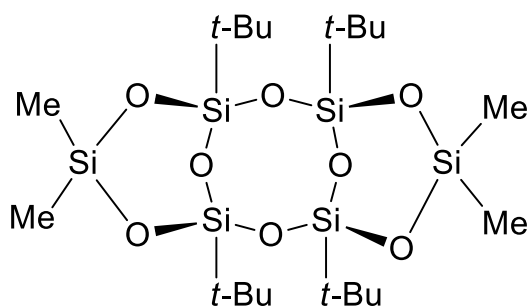


Figure 2.3. Structure of tricyclic laddersiloxane

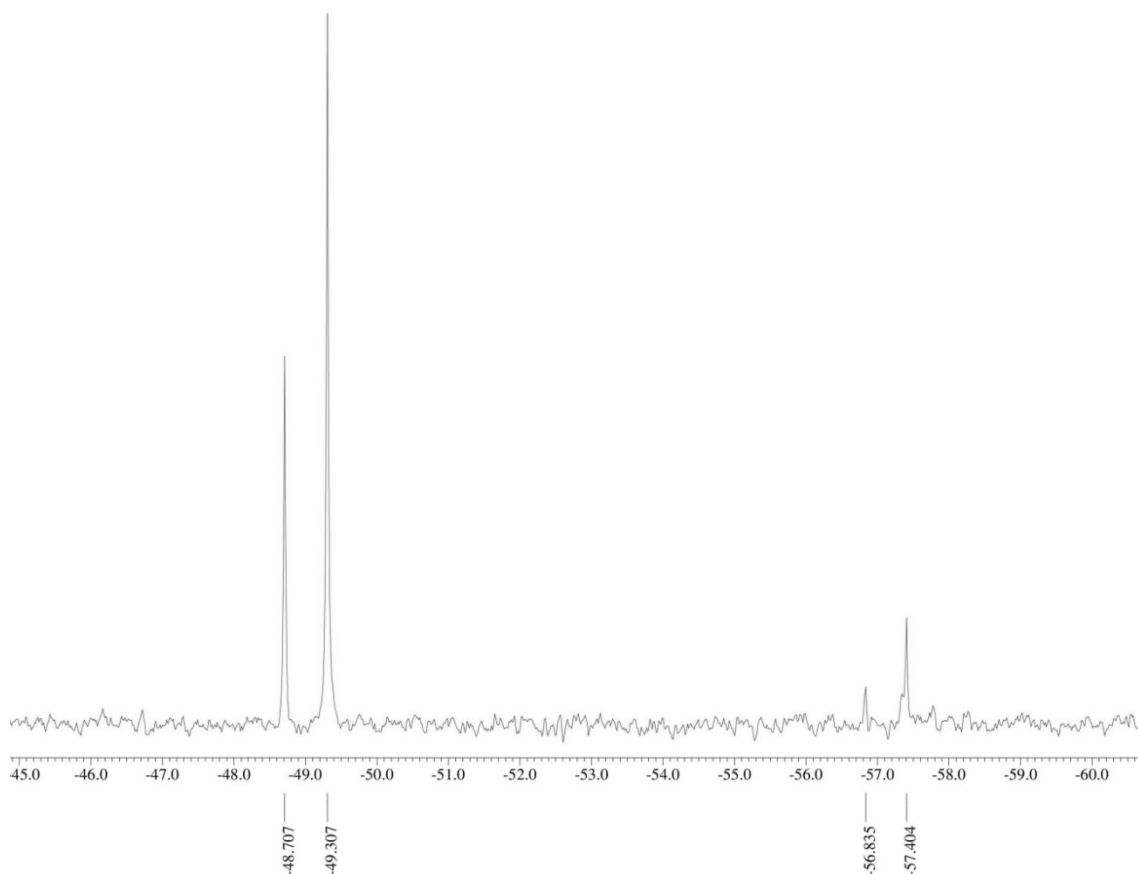


Figure 2.4. ^{29}Si NMR chemical shift of reprecipitated $[\text{OctSi}(\text{OH})\text{O}]_3$ in hexane.

2.4. 溶媒への溶解性の差を利用した異性体の分離

一連の長鎖アルキル基を持った環状シラノールの合成検討の中で、粗反応物から6員環環状シラノールを粉体として取り出す操作で使用するヘキサンに **all-cis-1** が

cis-trans-**1** より溶けやすいことを発見した。**1** の異性体混合物を少量の THF に溶解し、ヘキサンで再沈精製することによって得られた粉体を ^{29}Si NMR で分析したところ -49 ppm 付近に 2 つのシグナル (-49.3 , -48.7 ppm) が現れた。既に X 線結晶構造解析によって構造が決定された *cis-trans*-**1** の ^{29}Si NMR スペクトルと一致する 2 つのシグナルであることから、*all-cis*-**1** が含まれていないことを確認した。(Figure 2.4)。この方法はデシル基やドデシル基などの長鎖アルキル鎖を持つ環状シラノールでも適用することができた。

2.5. 環状シラノールの結晶構造

当研究室では既にオクチルトリクロロシランの加水分解により得られる環状シラノール *cis-trans*-**1** の結晶構造を報告している¹¹⁾ (Figure 2.5)。しかしながら、置換基の影響による結合距離や結合角などに関しては言及されていなかった。既に長鎖アルキル基を持ったかご状シロキサンのアルキル基が並列に配向していることが知られており⁹⁾、*cis-trans*-**1** の場合でも同様にアルキル鎖が平行に配列していることを X 線結晶構造解析により確認した。環の結合角は歪んだ 6 員環の一般値より小さく O-Si-O 結合角の平均は 107.1° 、そして Si-O-Si は 132.3° であり、イソプロピル基 (*i*-Pr) とフェニル基 (Ph) を持った同様の 6 員環環状シラノールと比較すると、置換基の嵩高さの割にはシロキサン結合に対する影響がほとんどないことが明らかである (Table 2.2)。

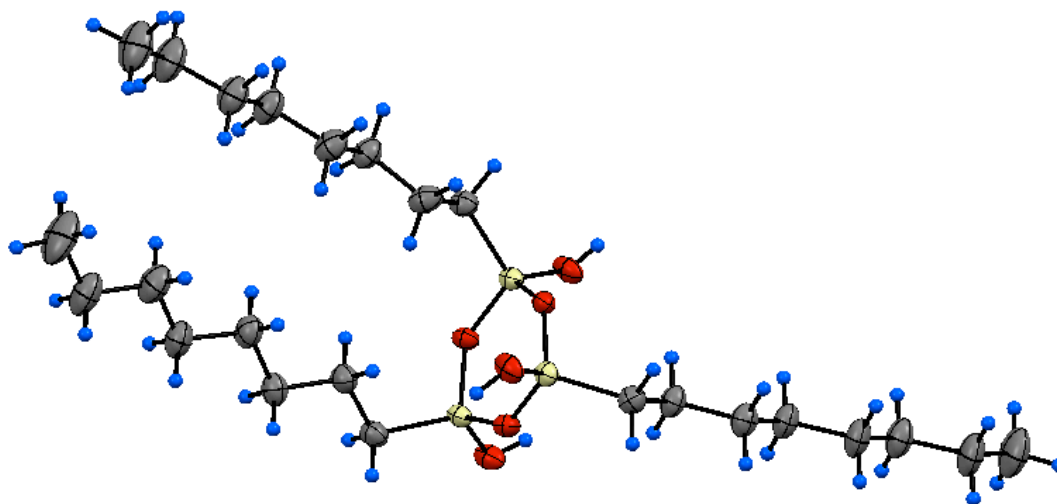


Figure 2.5. Structure of *cis-trans*-**1** in the solid state. Thermal ellipsoids are set at 50% probability. Red: oxygen, yellow: silicon, blue: hydrogen.

Table 2.2 Average bond lengths (Å) and angles (deg) of cyclic silanols

bond	substance		
	n-Oct	i-Pr ⁹⁾	Ph ¹⁵⁾
Si-O lengths	1.635	1.636	1.634
Si-O-Si angles	107.1	106.9	107.0
O-Si-O angles	132.3	132.5	131.8

Figure 2.6 (a) に *cis-trans-1* のパッキング図を示す。オクチル基の炭素原子間の距離は 4 ~ 5 Å、水素結合の距離は 2.655~2.725 Å であり、Figure 2.7 (b) に示す Space-filling モデルに示す通りオクチル基同士の相互作用が顕著であることが分かる。オクチル基は長鎖アルキルの配置による安定化のためにトランソノイドを形成し層構造を示している。また、水素結合スキームを Figure 2.7 (a) に示すが、それぞれの分子が四つの他の分子と水素結合を形成している。また、オクチル基のアルキル鎖が傾斜した分子の積み重ねでシクロトリシロキサン環とほぼ垂直になっていることがわかる。

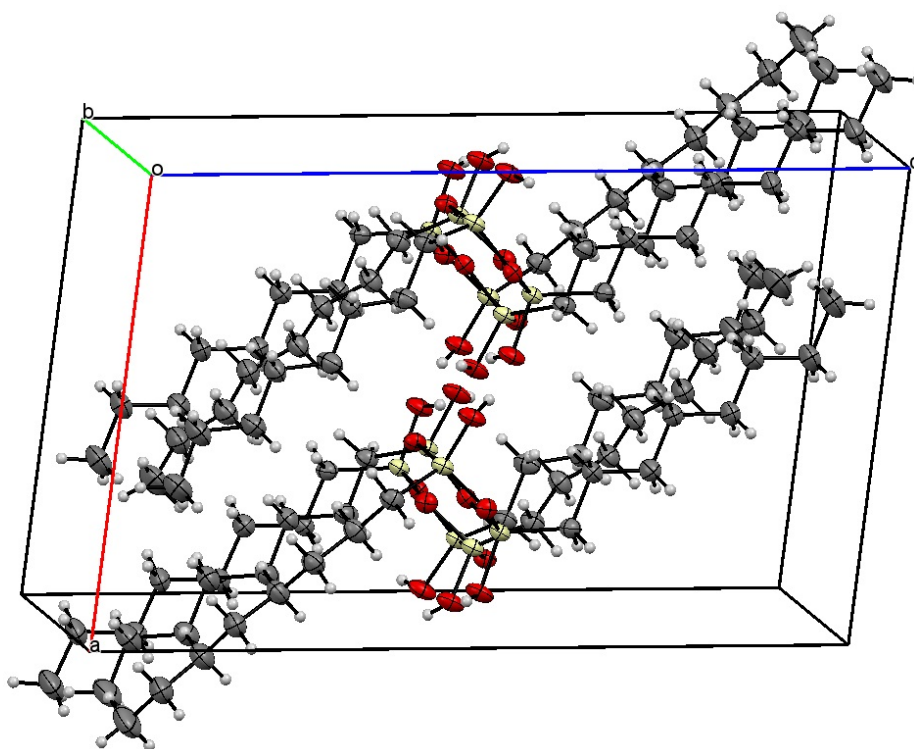


Figure 2.6 (a). Packing diagram of *cis-trans-1*.

Red: oxygen, yellow: silicon, white: hydrogen.

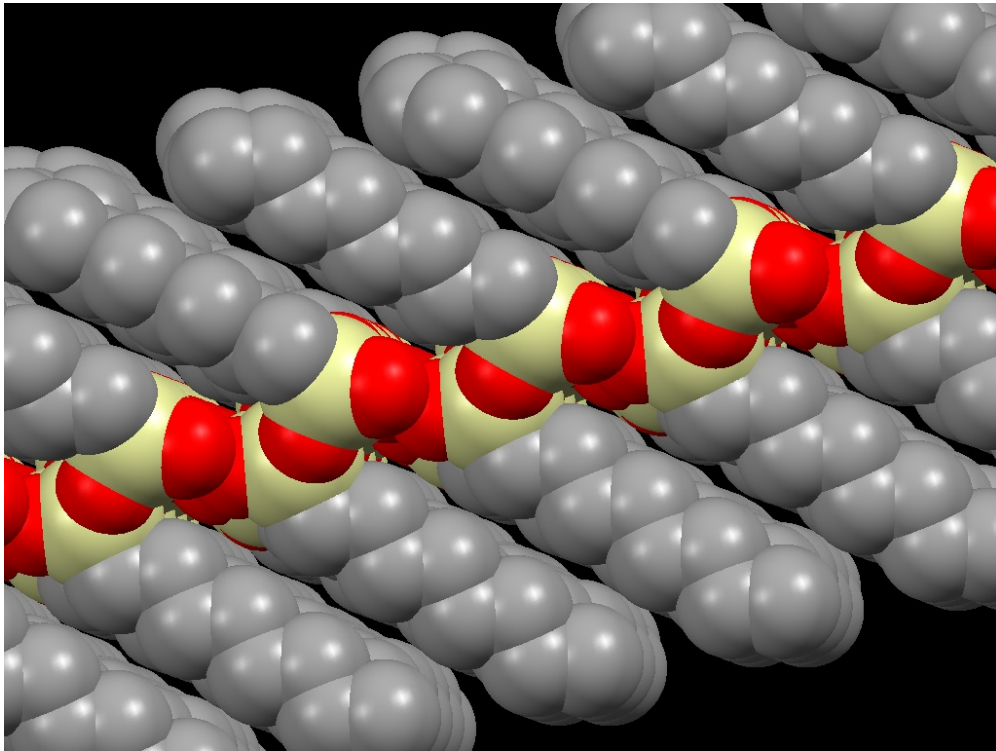


Figure 2.6 (b). Space-filling model of *cis-trans-1*
Red: oxygen, yellow: silicon, gray: octyl.

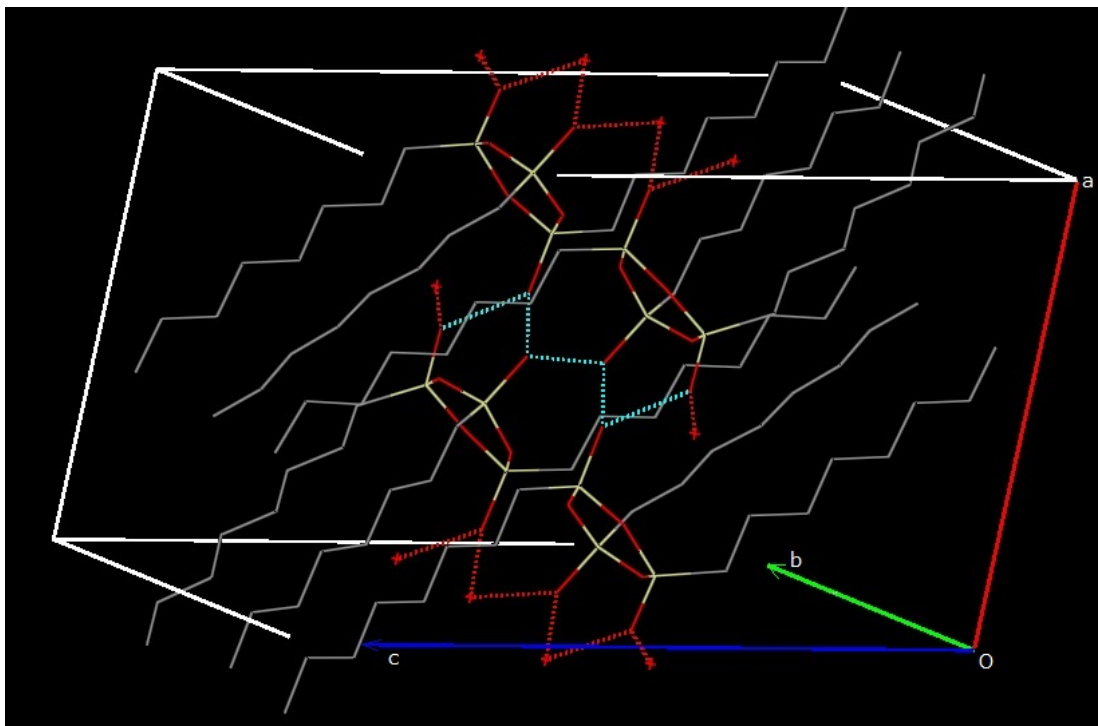


Figure 2.7 (a) . Hydrogen-bonding scheme of *cis-trans-1*

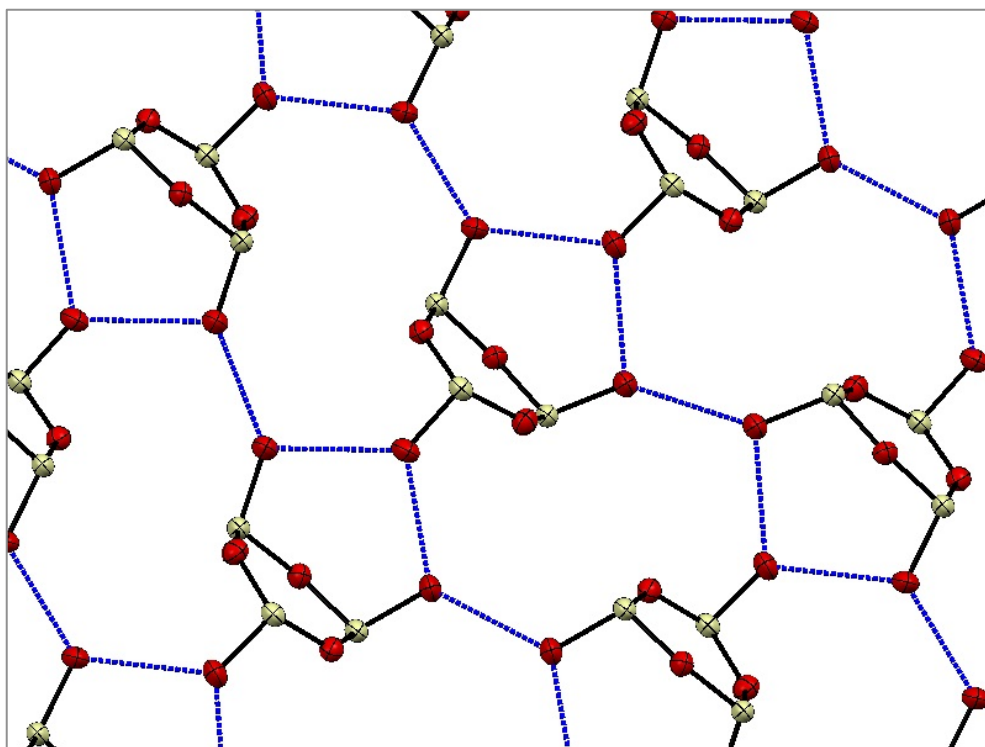


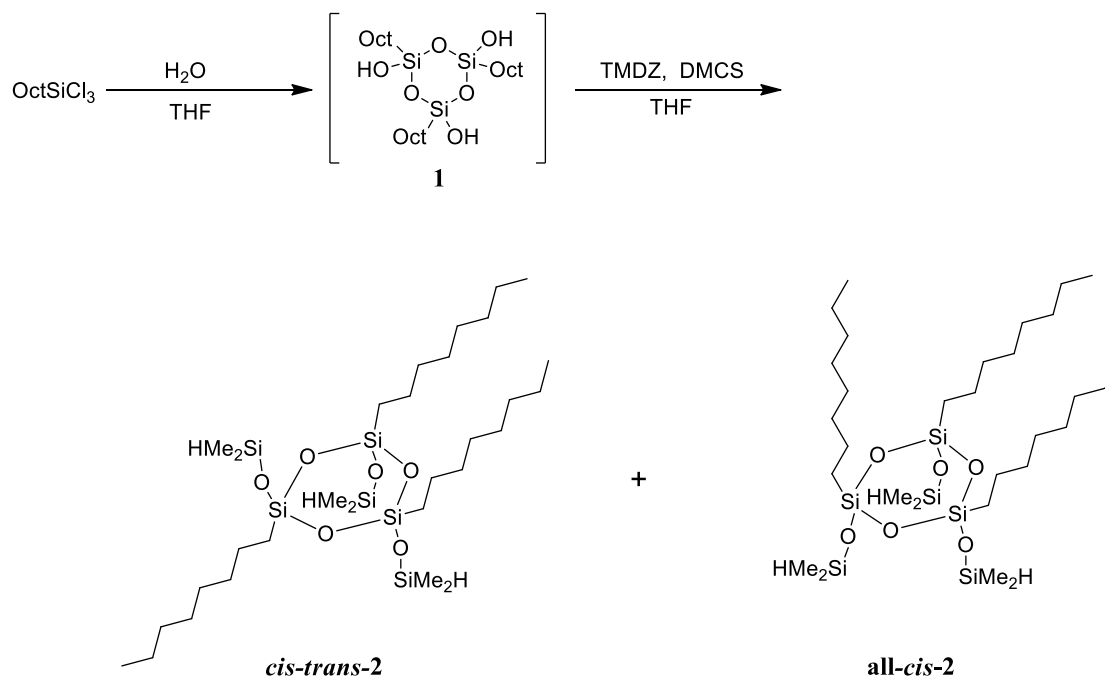
Figure 2.7 (b). Hydrogen-bonding scheme of *cis-trans-1*
Red: oxygen, Yellow: silicon

3. Si-OH キャッピング法による反応系組成物の確認

3.1 シラザンによる in-situ キャッピング反応

オクチルトリクロロシランの加水分解縮合ではシクロトリシロキサンシラノール以外の反応生成物を単離することができなかった。筆者はジシラザンによるアルコールのシリル化が生成した環状シラノールにも適用できると考え、加水分解縮合反応系中にジシラザンを添加する in-situ 法による Si-OH のキャッピングを試みた (Scheme 2.4)。加水分解縮合後の反応系には生成したシロキサンシラノールと副生する HCl が残留している。幸いにも HCl はジシラザンの反応性を高めるための触媒として作用する。そのために、この反応系では効率よくキャッピングできることを期待した。さらに、シラザンのケイ素に結合する有機基と同様の置換基を持つモノクロロシランを加えることで、完全なキャッピングが可能と考えた。

Scheme 2.4 に示すように 1,1,3,3-テトラメチルジシラザン (TMDZ) とジメチルクロロシラン (DMCS) を用いた in-situ 法により目的とした反応液中の Si-OH を $-\text{OSiMe}_2\text{H}$ でキャッピングすることを試みた。当然のことではあるが、反応後の抽出・水洗処理以降における生成物の分解や縮合は進行せず、目的物が得られると考えた。この反応得られたオイル状物を GC 分析したところいくつかのピークが確認された (Figure 2.8)。保持時間 (RT) 9.7 分のピーク I は GC 面積百分率で 50%であり、**1** のシラノールが SiMe_2H



Scheme 2.4. Synthesis of compound 2

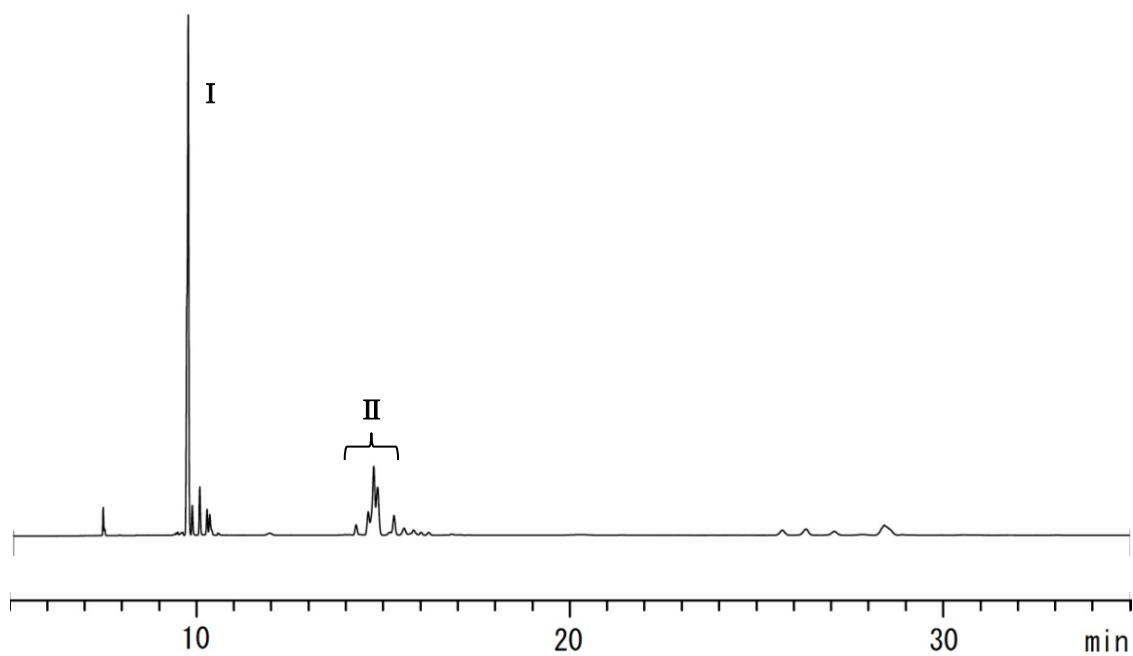


Figure 2.8. Chromatogram of the reaction mixture.

GC: DB-1, Int. Temp. 100°C, Rate 30°C/min

でキャッピングされた **2** であると予測した。また、RT 14~16 のピーク群 II が 8 員環シラノールの SiMe_2H キャッピング生成物であるなら、4 つの異性体を含むピーク群であると予測した。GC で検出されたピーク I は後述する方法で単離し、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、および ^{29}Si NMR スペクトルで $[\text{OctSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})\text{O}]_3$ (**2**) であることが確認された。*in-situ* 法にキャッピングではヘキサメチルジシラザン (HMDZ) とトリメチルクロロシラン (TMCS) を使用することで、 $[\text{OctSi}(\text{OSiMe}_3)\text{O}]_3$ を得ることも可能と考えた。

3.2. キャッピング反応混合物からの各成分の分離

3.2.1. 減圧単蒸留

キャッピングで得られた化合物 **2** はその構造と分子量から高沸点であることが予想された。クーゲルロール蒸留を用い単離することを試みたが、真空度 70 Pa, 248 °C で GC 純度 89.3% の化合物 **2** が得られる程度であった。しかしながら、低留分、高留分および蒸留残渣の回収率は 93.9% であり、高温の条件下での蒸留精製の可能性が確認された。

3.2.2 HPLC 分取

クーゲルロールを用いた蒸留では反応混合物中に含まれる高沸点成分との分離が難しく、化合物 **2** の単離をあきらめることになった。そこで、分取機能を備えた高速液体

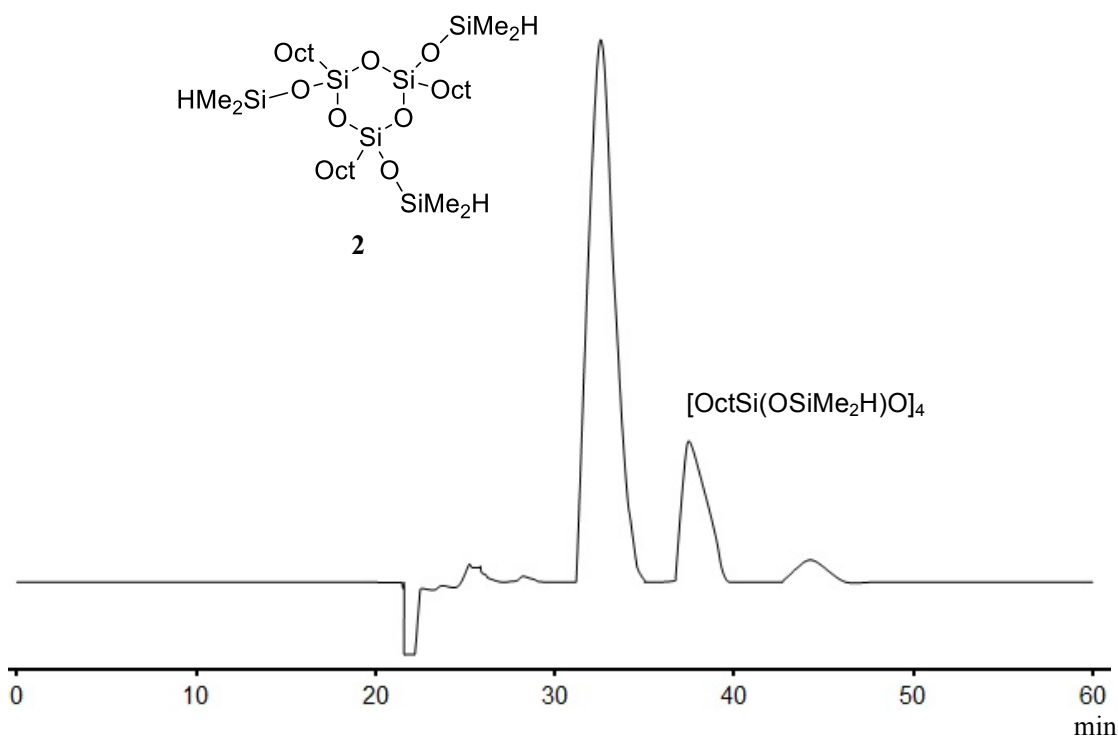


Figure 2.9. Chromatogram of the reaction mixture.

HPLC: ODS, $\text{CHCl}_3:\text{MeOH} = 1:1$, Detector: RI

クロマトグラフィー (HPLC) の利用を検討した。既に HPLC 分取で異性体混合物を分離した例があるが⁴⁾、本研究では化合物 **2** の他に反応混合物に含まれていると予想している [OctSi(OSiMe₂H)O]₄ を単離することを目標にした。

GPC カラム、水系・有機溶媒系 SEC カラムまたは逆相 ODS カラムを使用し、溶離液としてクロロホルム、THF、メタノールなどの単一または混合溶媒で検討を行った。結果的に GPC (gel permeation liquid chromatography) カラムとクロロホルム単一溶媒を用い収率 31% で化合物 **2** を分取することができた。さらに、逆相の ODS カラムを利用し、クロロホルムとメタノールの 1:1 混合溶媒でも分離可能であることも見出した。

Figure 2.9 に示した保持時間 32 分の化合物 **2** のピークに続く保持時間 37 分のピークはその後の調査で [OctSi(OSiMe₂H)O]₄ であることが確認された。

3.3. キャッピング生成物の構造

GPC カラムで分取された化合物 **2** は ¹H NMR, ¹³C NMR, および ²⁹Si NMR スペクトルと GC/MS でその構造を確認した。²⁹Si NMR ではシクロトリシロキサンとジメチルヒドロシリル置換の 6 つのシングレットを示した。6 員環シロキサンへの 8 員環に対する約 10 ppm の低磁場シフト (例えば, (Me₂SiO)₃: -9.2 ppm, (Me₂SiO)₄: -20.0 ppm¹⁶⁾ が知られており、[EtSi(OSiMe₃)O]₄ (-67.4 ppm)¹⁷⁾ のケミカルシフトと比較すると化合物 **2** の 3 つのピーク (-56.1, -56.6, -56.7 ppm) と一致した。また、all-*cis* と *cis-trans* 異性体の比率 1 : 2 は統計的な存在比率とも一致している (Figure 2.10)。¹³C NMR では 13 シグナル (0.51 (CH₃), 13.20 (CH₂), 13.25 (CH₂), 13.34 (CH₂), 14.11 (CH₃), 22.72 (CH₂), 22.80 (CH₂), 22.91 (CH₂), 29.25 (CH₂), 29.32 (CH₂), 31.96 (CH₂), 32.99 (CH₂), 33.05 (CH₂) ppm) のピークが確認された。多数の ¹³C NMR スペクトルのシグナルは DEPT 法によって帰属された。本来は 27 のピークが観察されるはずであるが、¹³C NMR スペクトルの多くのピークのシグナルが重なっている。Scheme 2.4 の化合物 **2** のメチル基炭素のシグナルは 0.51 と 14.11 ppm である。前者は SiMe₂H のメチル炭素に帰属され、後者はオクチル基末端に位置するものである。図に示すように、三つのピークはアルキル鎖のケイ素原子に結合する CH₂ に帰属され、近接した CH₂ に由来する三つのピークがまた観察された。

また、マススペクトルにおいては、プロダクト生成を支持するフラグメントピーク EI-MS *m/z*: 681[M⁺-Me] と 583[M⁺-Octyl] が生成物の構造決定を確実にした。

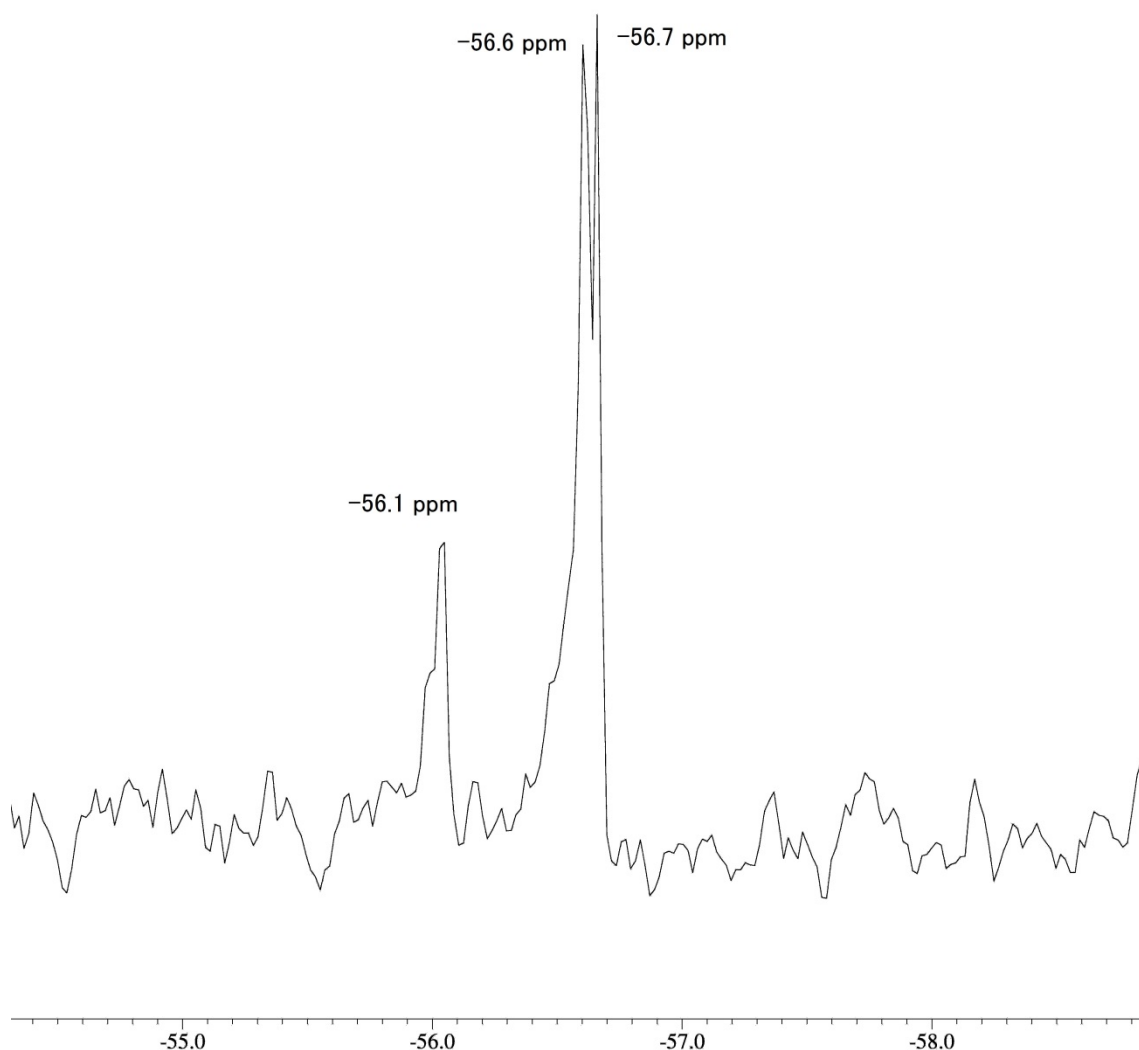


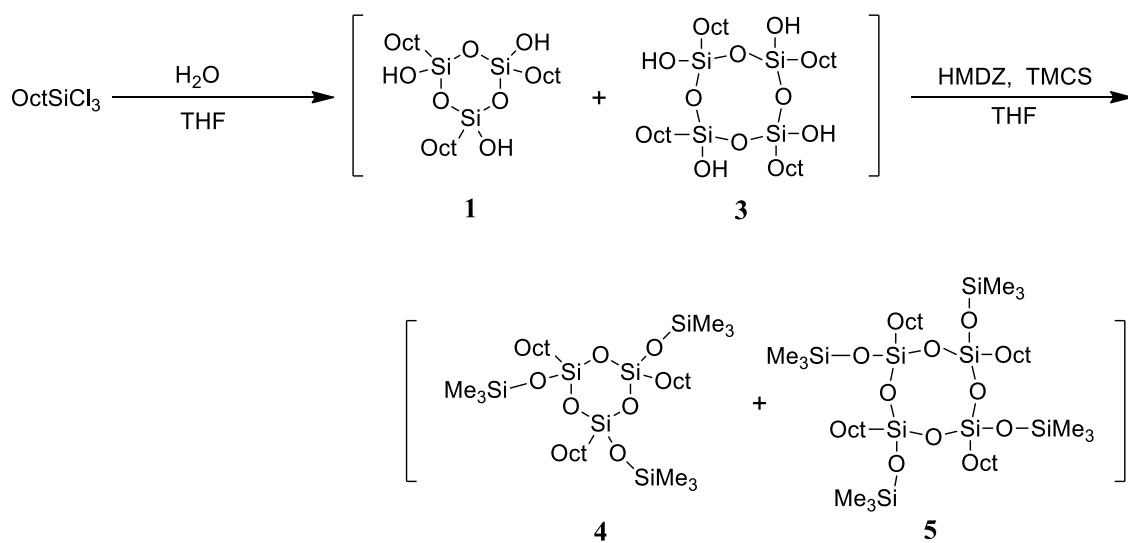
Figure 2.10. ^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (in CDCl_3) at the cyclotrisiloxane core silicon of **2**.

4. 加水分解縮合の反応のプロファイル

4.1. キャッピング化を利用した反応混合物組成の確認方法

オクチルトリクロロシランの加水分解に続くシラザンによる Si-OH キャッピングより反応混合物の組成がガスクロマトグラフィーを用いて分析できることについては前節で述べた通りである。この方法を利用して、反応系における生成物の反応収率の変化を調査した。

この試みではキャッピング処理にヘキサメチルジシラザン (HMDZ) とトリメチルクロロシラン (TMCS) を用いた。予め化合物 **2** を合成する方法で HMDZ と TMCS を用いて、得られた反応混合物から HPLC 分取 (溶離液はクロロホルムとメタノール 1:1 の混合溶媒) を利用して $[\text{OctSi}(\text{OSiMe}_3)\text{O}]_3$ (**4**) と $[\text{OctSi}(\text{OSiMe}_3)\text{O}]_4$ (**5**) をそれぞれ収率 42% と 22% で単離した (Scheme 2.5)。



Scheme 2.5. The HMDZ capping reaction following hydrolysis of octyltrichlorosilane

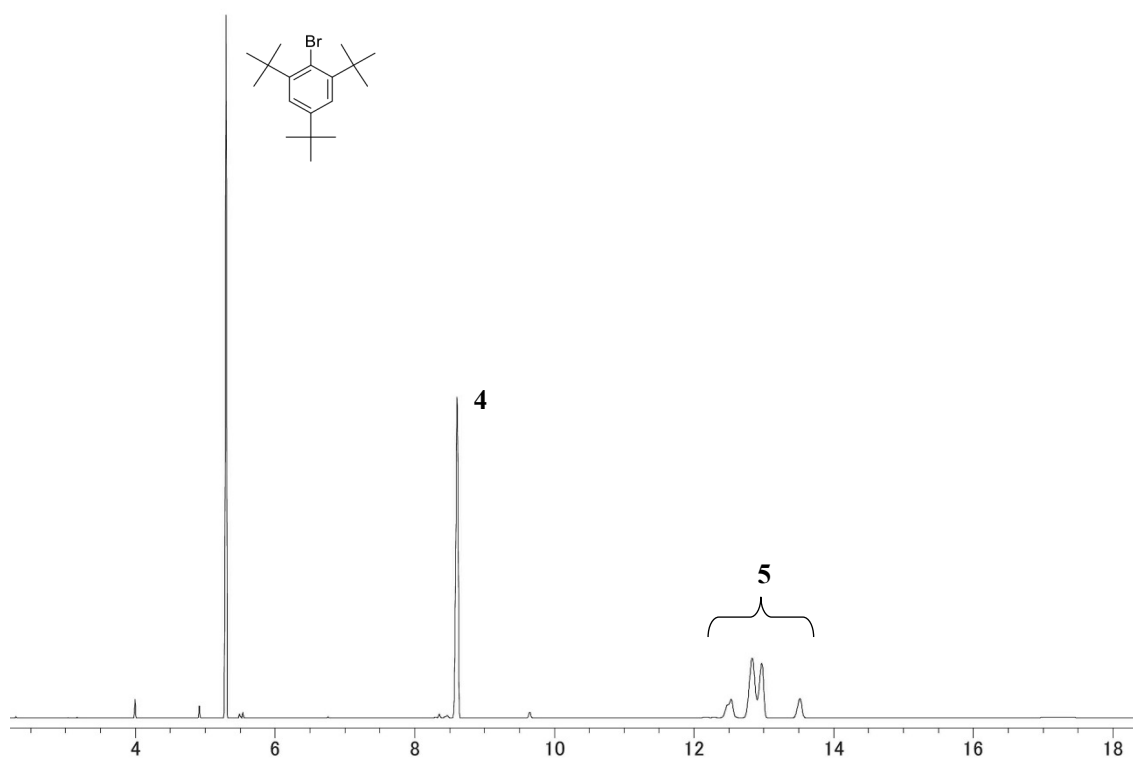


Figure 2.11. Chromatogram of the mixture of **4**, **5**, and the internal standard
 GC: HP-5, Int. Temp. 150 °C, Rate 30 °C/min

得られた化合物 **4** と **5** は NMR スペクトルと GC-MS でその構造を決定した。化合物 **4** の ^{29}Si NMR スペクトルでは 6 員環シロキサンの 3 つのシングレット (-57.81, -57.76, -57.20 ppm) が化合物 **2** (all-*cis*, *cis-trans* 混合物) とほぼ一致した。また、トリメチルシリル置換基は 3 つのシングレット (-9.28, -9.82, -9.65 ppm) を示した。さらに、GC-MS では化合物 **4** の生成を支持する EI-MS m/z : 724[$\text{M}^+ - \text{Me}$] と 625[$\text{M}^+ - \text{Octyl}$] フラグメントピークが確認された。GC の分析において化合物 **5** は 4 つのピークとして観察され、GC-MS においても 4 つのピークが EI-MS m/z : 971 [$\text{M}^+ - \text{Me}$] と 873 [$\text{M}^+ - \text{Oct}$] のフラグメントピークであることが確認された。例えば、メチルフェニルジクロロシランより得られるテトラシロキサンの異性体が GC のピークとして分離すること¹⁸⁾などから、化合物 **5** の異性体が 4 つのピークとして観察されることが予測される。この化合物 **5** の構造確認によって、オクチルトリクロロシランの加水分解縮合で 8 員環の環状シラノール **3** が必然的に生成していると考えられる。得られた化合物 **4** と **5** は 2,4,6-*tri-tert-butyl-1-bromobenzene* を内部標準にしてそれぞれの強度比を決定した (Figure 2.11)。それぞれの強度比から化合物 **4** では GC 面積比の 1.27 倍、化合物 **5** では 1.21 倍で生成量を算出し、化合物 **1** と **3** の反応収率を求めた。

4.2. 加水分解縮合の反応収率の変化

本章第 2 節で述べた方法と同じ条件でオクチルトリクロロシランの加水分解縮合の反応収率を以下の手順によって経時的に追跡した。

- ① 加水分解用の水を加えた THF にオクチルトリクロロシランを滴下
- ② 30 分後に内部標準である 2,4,6-*tri-tert-butyl-1-bromobenzene* を精秤して添加
- ③ オクチルトリクロロシランの滴下完了を起点として適時サンプリング
- ④ ヘキサメチルジシラザンとトリメチルクロロシランによってシラノール基をキャッピング処理
- ⑤ GC 分析: 内部標準と化合物 **4** と **5** のピークの強度比から夫々の反応収率を求め、化合物 **1** と **3** の反応収率へ換算

反応温度は 0 °C と 20 °C で実施した。得られた結果を Figure 2.12 に示す。

加水分解後 1 時間で化合物 **1** と **3** 合わせて 68 % となり、そのまま反応を続けることによりそれぞれの化合物が減少する結果となった。すなわち、この系の反応では環状のシロキサン鎖は反応初期の段階で形成されており、HCl によるシロキサンの不均化は起こらず、シラノールの縮合により化合物 **1** および **3** のポリマー化が進んでいるものと考えられる。

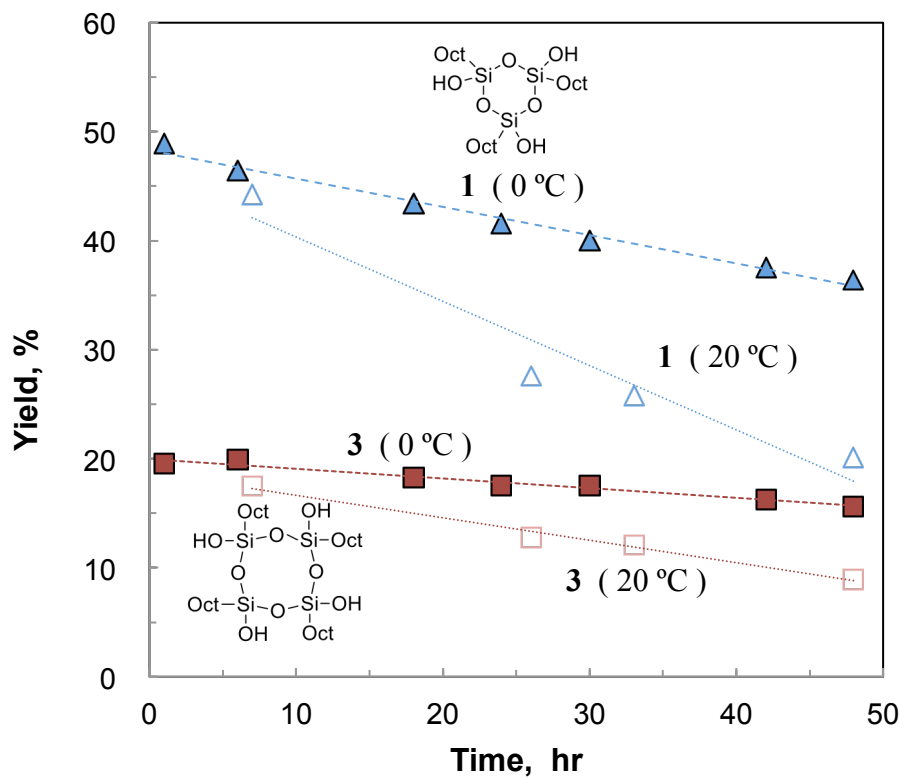


Figure 2.12. Reaction profile of hydrolytic condensation of octyltrichlorosilane

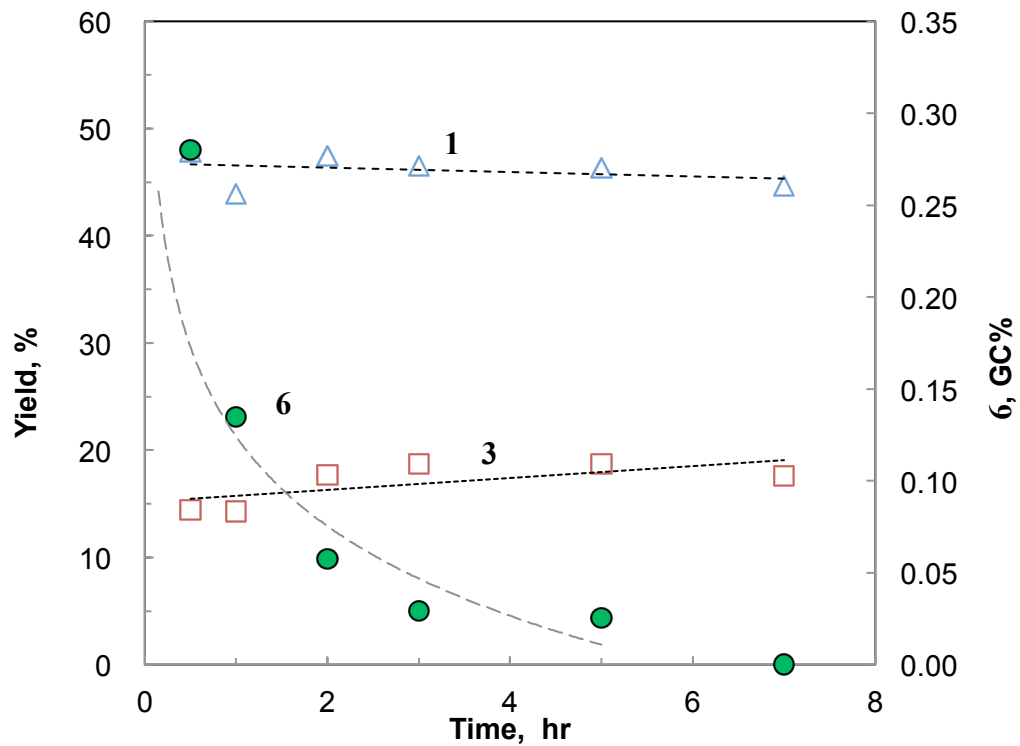
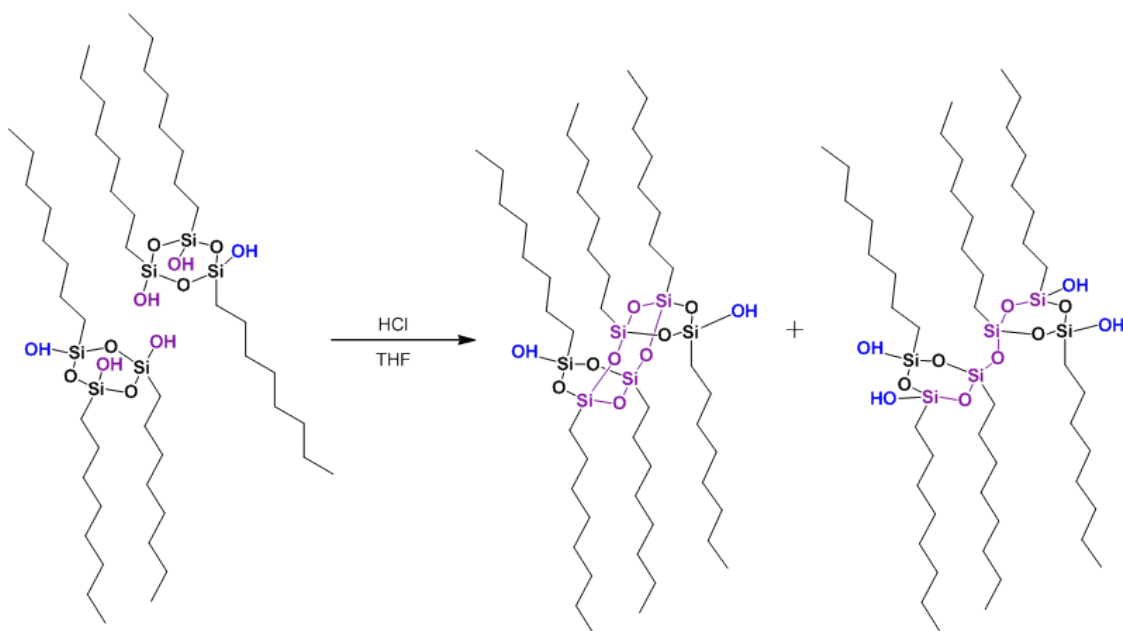


Figure 2.13. Reaction profile of hydrolytic condensation of octyltrichlorosilane
Reaction temperature : 0 °C

また、同様の方法で反応温度 0 °C における 7 時間までの初期段階の反応系の組成に注目すると、化合物 **3** の増加が観察された (Figure 2.13)。クロロシランの加水分解の段階で生成する 1,3-octyltetrahydroxydisiloxane (**6**) のキャッピング誘導体である 1,3-octyltetrakis-(trimethylsiloxy)disiloxane と内部標準物質との強度比は未測定であったが、明らかに化合物 **3** の増加に合わせて化合物 **6** の減少も観察されており、化合物 **6** の縮合による化合物 **3** の形成を示唆することができる。また、Figure 2.12 で 20 °C における反応系中の化合物 **1** と **3** の組成変化として比較するとそれぞれの減少速度が温度に依存していることが明らかである。

オクチルトリクロロシランの加水分解による環状シラノールの形成は、0 °C において 0.5 時間程度で再現性良く進み、8 時間を超える場合には環状シロキサンシラノールの縮合により、ポリマー化すると考えることができる (Scheme 2.6)。もし、化合物 **1** や **3** が時間の経過に対し対数的に減少しているのであれば開環によるシロキサンの重合が考えられるが、このプロファイルの結果から環同志の縮合によるポリマー化と考える方が妥当である。反応後の抽出・水洗処理で Si-OH の縮合を抑える事ができれば、さらに環状シラノール **1**, **3** の単離収率を向上させることが期待できる。



Scheme 2.6. Hydrolytic condensation of **1**

実験

FT-NMR は日本電子社製の ECZ400S (^1H 400.00 MHz、 ^{13}C 100.53 MHz、 ^{29}Si 79.42 MHz) ECS400 (^1H 400.00 MHz)、ECA600 (^1H 600.00 MHz、 ^{13}C 150.87 MHz、 ^{29}Si 119.20 MHz) を使用した。ケミカルシフトは SiMe_4 を基準物質として、 δ 単位 (ppm) で報告した。 ^{29}Si NMR は外部標準物質として SiMe_4 を使用した。ガスクロマトグラフは島津製作所社製の GC-2010Plus と Agilent 社製の 7890A を使用し、キャピラリーカラム (J&W DB-1 0.32 mm \times 30 m と Agilent HP-5 0.32 mm \times 30 m) で測定を行った。GC-MS は島津製作所社製 GC-QP2010 を使用し、キャピラリーカラム (Rtx®-5MS 0.25 mm \times 30 m) を用い、EI 検出器として同社製の GCMS-QP2010SE / DI2010 を使用した。Agilent 社製 GC-MS では 7890A、キャピラリーカラム (J&W DB-5MS 0.32 mm \times 60 m)、EI 検出器は同社の 5975C を使用した。

全ての反応は特に記述していない限りは窒素ガスまたはアルゴンガス下で行った。溶媒は文献に記載されている手順により精製・乾燥したもの、または試薬メーカーから入手した脱水溶媒を使用した。

1,3,5-trihydroxy-1,3,5-trioctylcyclotrisiloxane (1) の合成

THF (160 mL) に水 (0.87 g, 48.5 mmol) を加え、0 °C に冷却した。オクチルトリクロロシラン (4.0 g, 16.2 mmol) を1分間で滴下した。この時、発熱により反応液の温度が 6 °C まで上昇した。冷却を継続しさらに 0 °C で1時間攪拌し、エーテル (50 mL) と水 (100 mL) を加え、激しく攪拌し、静置・分液した。得られた有機層をさらに水 (100 mL) で5回洗浄・分液した。硫酸マグネシウムで脱水・乾燥し、溶媒を除去した。得られた白色半固体状物 (0.95 g) にヘキサン (20 mL) を加え、不溶物を分散洗浄、濾別した。濾物は常温にて真空乾燥して白色粉体 (0.96 g) を得た。NMR による分析の結果 1,3,5-trihydroxy-1,3,5-trioctylcyclotrisiloxane (1) であることを確認した。

化合物1: ^1H NMR (600 MHz, acetone- d_6) δ 0.59 (q, J = 6.5 Hz, 9H), 0.86 (sext, J = 6.5 Hz, 13H), 1.19-1.36 (m, 46H), 1.36-1.51 (m, 8H), 2.90 (s, 1H), 5.74 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, acetone- d_6) δ 13.98 (CH_2), 14.35 (CH_3), 23.31 (CH_2), 23.49 (CH_2), 23.69 (CH_2), 32.65 (CH_2), 33.84 (CH_2), 33.89 (CH_2); ^{29}Si NMR (119 MHz, acetone- d_6) δ -49.81, -49.22;
m.p. 108-109 °C.

1,3,5-tris(dimethylsiloxy)-1,3,5-trioctylcyclotrisiloxane (all-cis-2 and cis-trans-2 mixture) の合成

THF (120 mL) に水 (0.65 g, 36.3 mmol) を加え、0 °C に冷却した。オクチルトリクロロシラン (3.0 g, 12.1 mmol) を1分間で滴下した。この時、発熱により反応液の温度が 6 °C まで上昇した。冷却を継続しさらに 0 °C で1時間攪拌し、1,1,3,3-テトラメチ

ルジシラザン (1.62 g, 12.1 mmol) とジメチルクロロシラン (0.23 g, 2.4 mmol) を加え、3 時間攪拌した。その後、エーテル (50 mL) と水 (100 mL) を加え、激しく攪拌し、静置・分液した。得られた有機相をさらに水 (100 mL) で 5 回洗浄・分液した。硫酸マグネシウムで脱水・乾燥し、溶媒を除去した。得られた粗反応液混合物をリサイクル GPC (溶離液: クロロホルム) で分取することで 0.86 g のオイル状物を収率 31% で得た。得られた化合物は NMR と GC-MS による分析の結果 1,3,5-tris(dimethylsiloxy)-1,3,5-trioctylcyclotrisiloxane (2) であることを確認した。

化合物 2: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) 0.19-0.24 (m, 18H), 0.57-0.69 (m, 6H), 0.85-0.89 (m, 9H), 1.21-1.44 (m, 36H), 4.70-4.78 (m, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) 0.51 (CH_3), 13.20 (CH_2), 13.25 (CH_2), 13.34 (CH_2), 14.11 (CH_3), 22.72 (CH_2), 22.80 (CH_2), 22.91 (CH_2), 29.25 (CH_2), 29.32 (CH_2), 31.96 (CH_2), 32.99 (CH_2), 33.05 (CH_2). $^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) -56.66, -56.60, -56.05, -4.71, -4.57, -4.42.; EI-MS m/z : 681 [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 583 [$\text{M}^+ - \text{Oct}$]; Anal. calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{72}\text{O}_6\text{Si}_6$: C, 51.67; H, 10.41%, found: C, 51.53; H 10.50 %.

[OctSi(OSiMe₂H)O]₄ の単離

化合物 2 の分取残留物から再度液体クロマトグラフィー分離を行い、得られたオイル状物を GC-MS 分析したところ、[OctSi(OSiMe₂H)O]₄ であることを確認した。

EI-MS m/z : 914 [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 816 [$\text{M}^+ - \text{Oct}$].

1,3,5-tris(trimethylsiloxy)-1,3,5-trioctylcyclotrisiloxane (4) および

1,3,5,7-tetrakis(trimethylsiloxy)-1,3,5,7-tetraoctylcyclotetrasiloxane (5) の合成

THF (160 mL) に水 (0.87 g, 48.5 mmol) を加え、3 °C に冷却した。オクチルトリクロロシラン (4.0 g, 16.2 mmol) を 1 分間で滴下した。この時、発熱により反応液の温度が 2 °C まで上昇した。冷却を継続しさらに 0 °C で 1 時間攪拌し、ヘキサメチルジシラザン (7.82 g, 48.5 mmol) を加え 1 時間攪拌した後、さらにトリメチルクロロシラン (1.05 g, 9.7 mmol) を加え 40 分間攪拌した。その後、ヘキサン (50 mL) と水 (100 mL) を加え、激しく攪拌し、静置・分液した。得られた有機相をさらに水 (100 mL) で 5 回洗浄・分液した。硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を除去した。得られた粗反応液混合物をリサイクル HPLC (ODS カラム; 溶離液クロロホルム: メタノール=1:1) で分取することで第 1 フラクション (1.57 g) と第 2 フラクション (0.82 g) のオイル状物をそれぞれ収率 42.2 %, 22.2 % で得た。得られた化合物は NMR と GC-MS による分析の結果、第 1 フラクションは 1,3,5-tris(trimethylsiloxy)-1,3,5-trioctylcyclotrisiloxane (4)、第 2 フラクションは 1,3,5,7-tetrakis(trimethylsiloxy)-1,3,5,7-tetraoctylcyclotetrasiloxane (5) であることを確認した。

化合物 **4**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) 1.45-1.19 (m, 36H), 0.87 (t, $J = 6.9$ Hz, 9H), 0.64-0.44 (m, 6H), 0.15-0.07 (m, 27H); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) 1.71 (CH_3), 1.74 (CH_3), 1.79 (CH_3), 13.79 (CH_2), 13.88 (CH_2), 14.17 (CH_3), 22.75 (CH_2), 22.92 (CH_2), 23.01 (CH_2), 23.11 (CH_2), 29.31 (CH_2), 29.39 (CH_2), 32.01 (CH_2), 33.12 (CH_2), 33.14(CH_2), 33.21(CH_2); $^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) -57.81 , -57.76 , -57.20 , -9.28 , -9.82 , -9.65 ; EI-MS m/z : 724 [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 625 [$\text{M}^+ - \text{Oct}$].

化合物 **5**: EI-MS m/z : 971 [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 873 [$\text{M}^+ - \text{Oct}$].

Octyltrichlorosilane 加水分解縮合の反応プロファイル (反応温度 0°C)

GC は Agilent 社製の 7890A、キャピラリーカラム (Agilent HP-5 $0.32\text{ mm} \times 30\text{ m}$) を使用した。また、内部標準物質として 2,4,6-tri-*tert*-butyl-1-bromobenzene を添加した。予め合成した化合物 **1** (0.10 g)、化合物 **3** (0.10 g)、そして内部標準物質 (0.10 g) を混合し、GC 測定して各化合物と内部標準物質の GC 面積値から、化合物 **4** の相対強度比は 1.267、化合物 **5** の相対強度比は 1.213 となった。

反応温度 0°C (Entry 1) : THF (200 mL) に水 (1.10 g, 60.8 mmol) を加え、 0°C に冷却した。オクチルトリクロロシラン (5.0 g, 20.3 mmol) を 2 分間で滴下し、30 分後に内部標準物質の 2,4,6-tri-*tert*-butyl-1-bromobenzene (1.00 g) を精秤して反応液に添加した。オクチルトリクロロシランの滴下を起点とし、1 時間後、6 時間後、18 時間後、24 時間後、30 時間後、42 時間後、そして 48 時間後にそれぞれ 10 mL の反応液を抜き取り、HMDZ (5.40 g, 33.4 mol) と TMCS (4.0 g, 36.8 mmol) を加え 60°C で 1 時間加熱して、水洗・乾燥した処理液を GC により組成分析した。生成した化合物 **4** と **5** は内部標準物質のピーク面積に予め求めた強度比を乗じて生成重量として算出し、化合物 **1** と **3** の反応収率に換算した (Table 2.2)。

Table 2.2. Reaction profile of compound **1** and **3** in THF at 0°C (Entry 1)

Reaction time, hr	Yield, %	
	Compound 1	Compound 3
1	48.91	19.53
6	46.41	19.87
18	43.38	18.33
24	41.54	17.57
30	40.03	17.57
42	37.54	16.28
48	36.39	15.61

反応温度 0 °C (Entry 2) : オクチルトリクロロシランの滴下後の反応温度を 0 °C で保持し、Entry 1 と同じ条件で操作し、0.5 時間後、1 時間後、2 時間後、3 時間後、5 時間後、そして 7 時間後に 10 mL の反応液を抜き取り、同じ方法でキャッピング処理して GC 分析により反応収率を算出した (Table 2.3)。

Table 2.3. Reaction profile of compound **1** and **3** in THF at 0 °C (Entry 2)

Reaction time, hr	Yield, %		GC, %
	Compound 1	Compound 3	disiloxane*
0.5	47.38	14.25	0.280
1	43.46	14.14	0.135
2	46.94	17.51	0.058
3	46.06	18.50	0.029
5	45.89	18.50	0.025
7	44.32	17.51	0.000

*1,3-octyltetrakis-(trimethylsiloxy)disiloxane

反応温度 20 °C : Entry 2 の操作において 0 °C で 7 時間保持した後、反応温度を 20 °C とし、7 時間後 (20 °C 到達)、26 時間後、33 時間後、そして 48 時間後に 10 mL の反応液を抜き取り、同じ方法でキャッピング処理して GC 分析により反応収率を算出した (Table 2.4)。

Table 2.4. Reaction profile of compound **1** and **3** in THF at 20 °C

Reaction time, hr	Yield, %	
	Compound 1	Compound 3
7	44.26	17.47
26	27.59	12.82
33	25.77	12.11
48	20.11	8.94

Octyltrichlorosilane の加水分解生成物の確認

THF (160 mL) に水 (0.87 g, 48.5 mmol) を加え、0 °C に冷却した。オクチトリクロロシラン (4.0 g, 16.2 mmol) を 1 分間で滴下した。この時、発熱により反応液の温度が 2 °C まで上昇した。冷却を継続しさらに 0 °C で 1 時間攪拌し、ヘキサメチルジシラザン (7.82 g, 48.5 mmol) を加え、さらにトリメチルクロロシラン (1.05 g, 9.7 mmol) を加え 1 時間攪拌した。その後、ヘキサン (50 mL) と水 (100 mL) を加え、激しく攪拌し、静置・分液した。得られた有機相をさらに水 (100 mL) で 5 回洗浄・分液した。硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を除去した。得られた無色透明のオイル状物を GC-MS にて分析した。

GC-MS は、Agilent 社製 7890A、キャピラリーカラム (J&W DB-5MS 0.32 mm × 60 m)、EI 検出器は同社の 5975C を使用した。

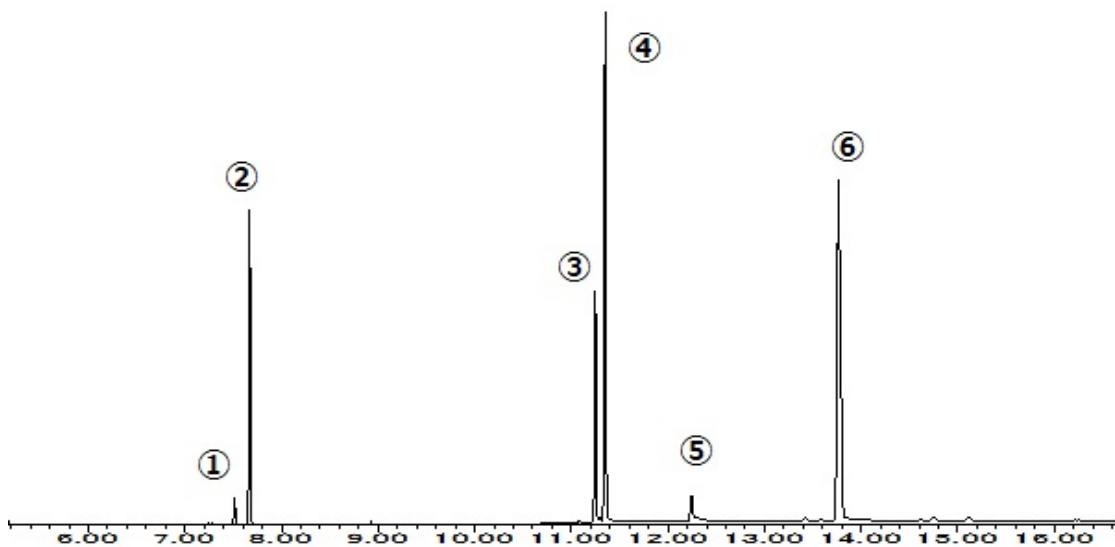
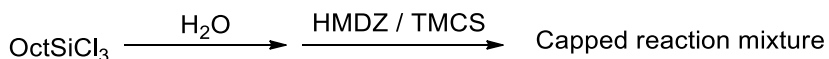


Figure 2.14. GC-MS separation of the capped reaction mixture

Detector : EI

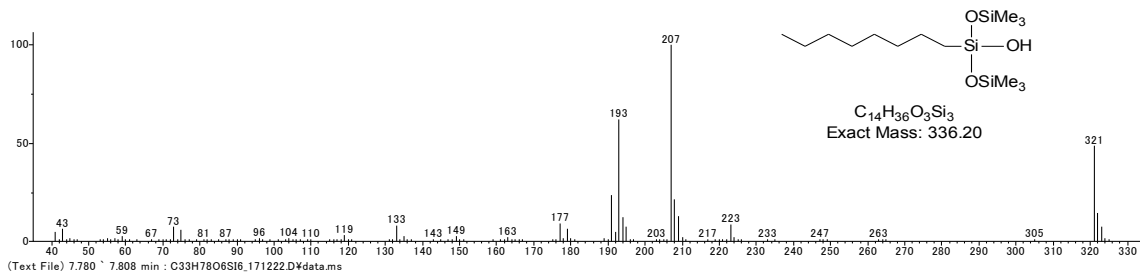


Figure 2.15 Mass spectrum of peak ①

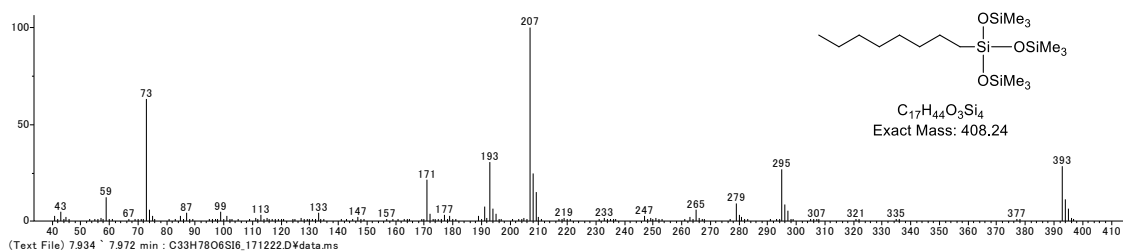


Figure 2.16. Mass spectrum of peak ②

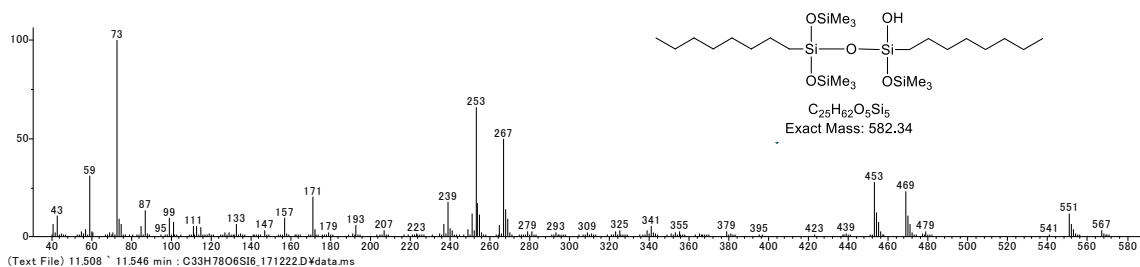


Figure 2.17 Mass spectrum of peak ③

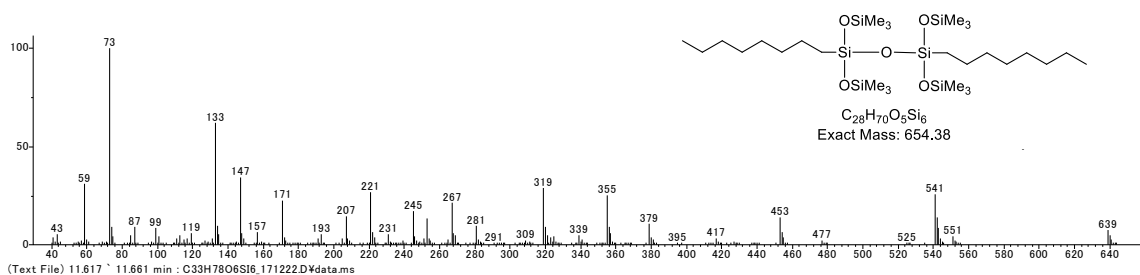


Figure 2.18. Mass spectrum of peak ④

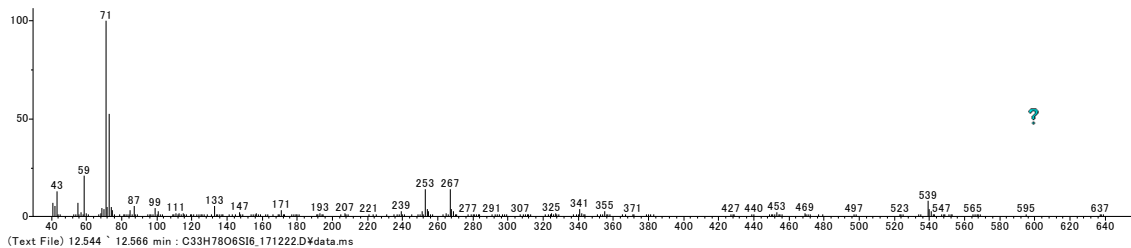


Figure 2.19. Mass spectrum of peak ⑤

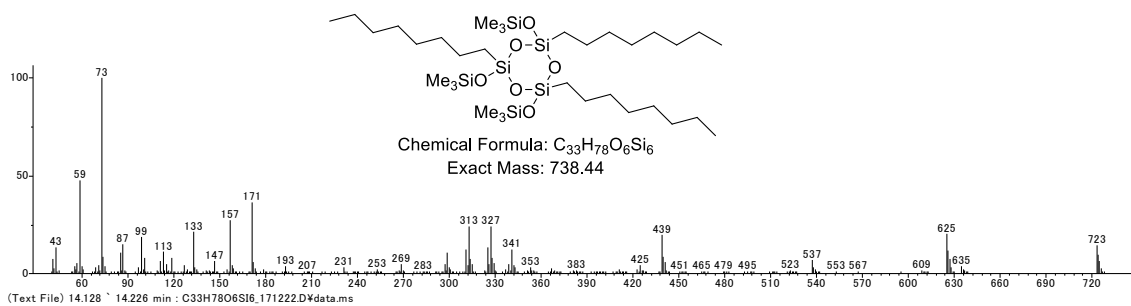


Figure 2.20. Mass spectrum of peak ⑥

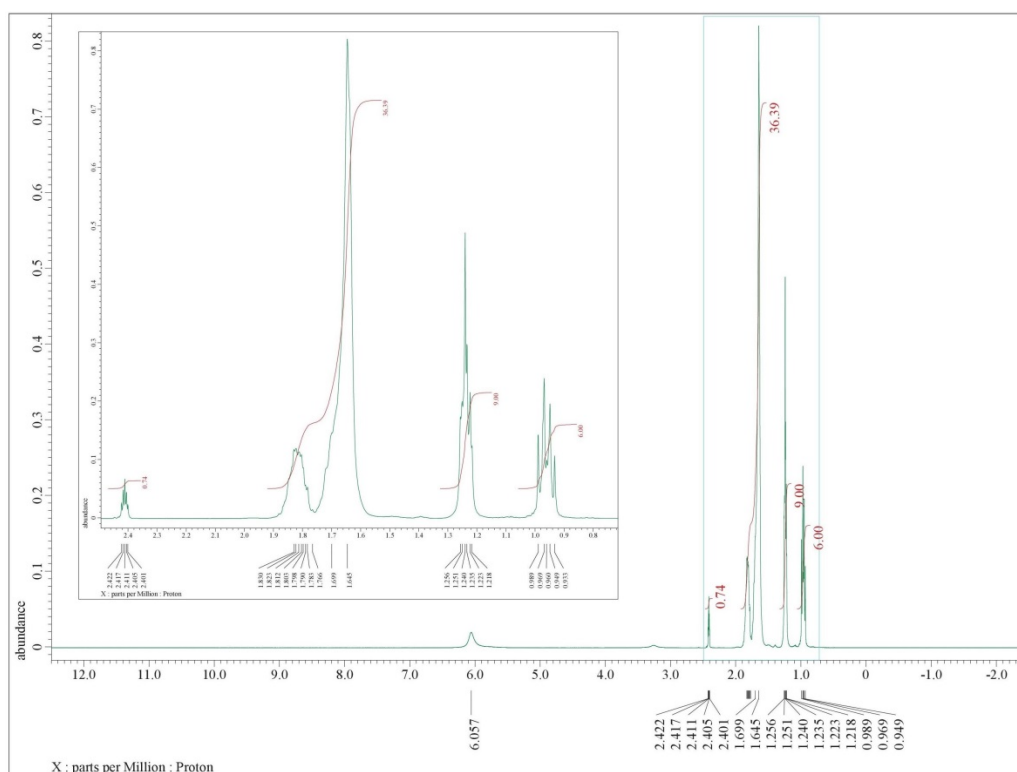


Figure 2.21. ^1H NMR spectrum of **1** (399.78 MHz, Acetone- d_6)

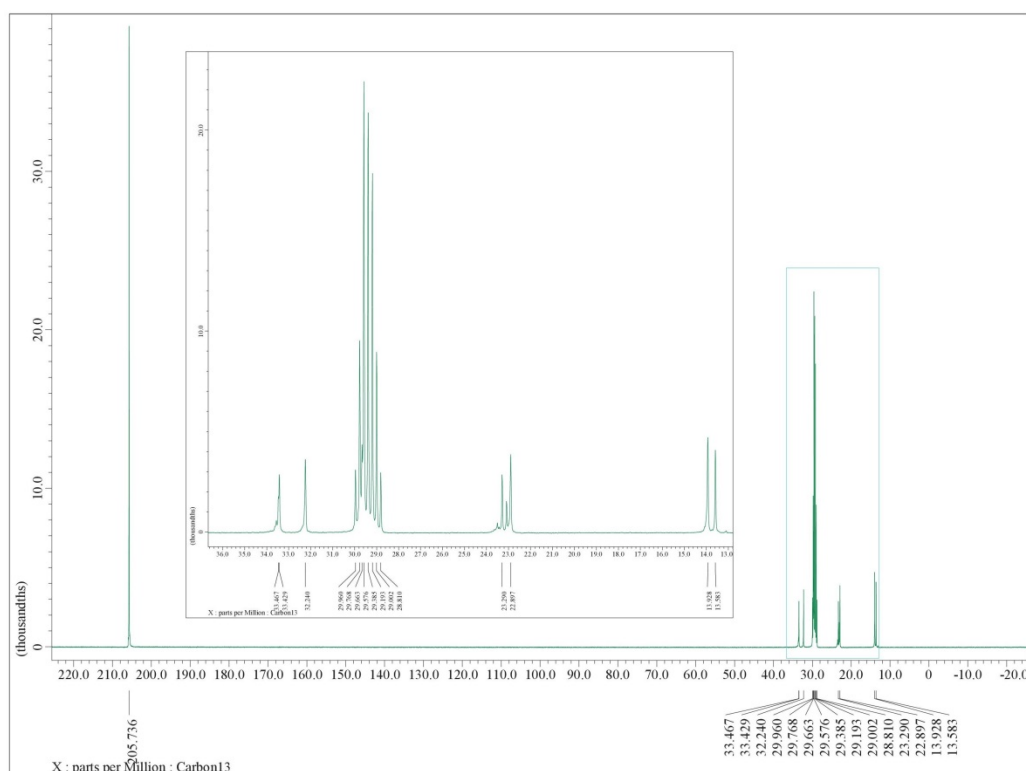
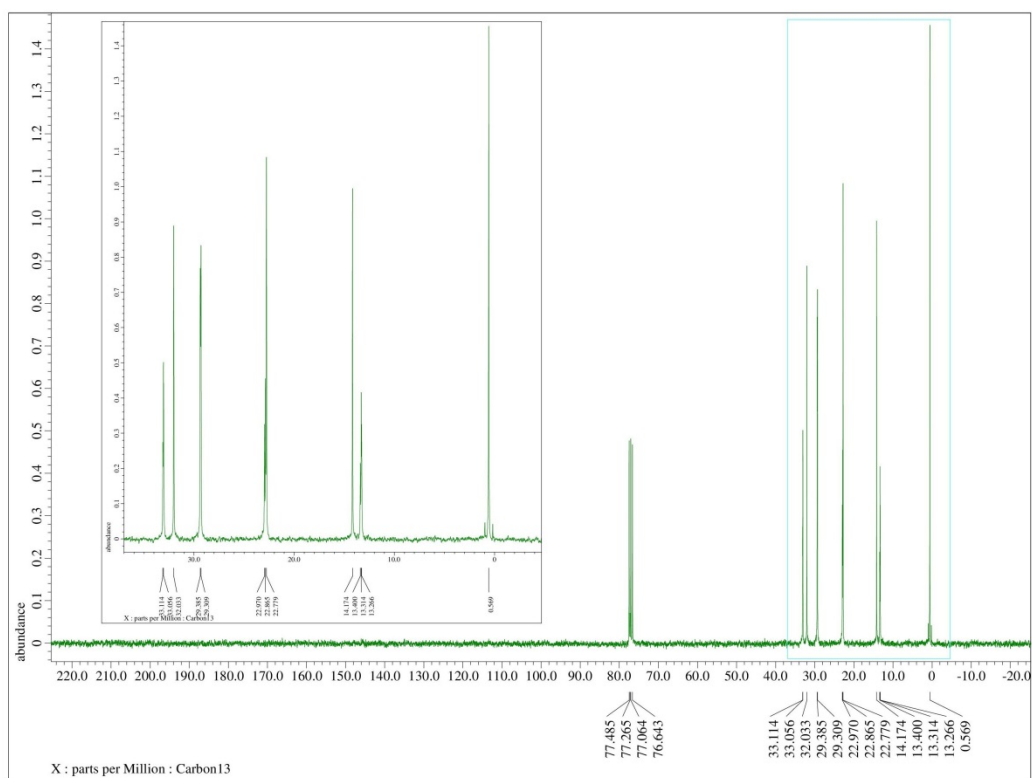
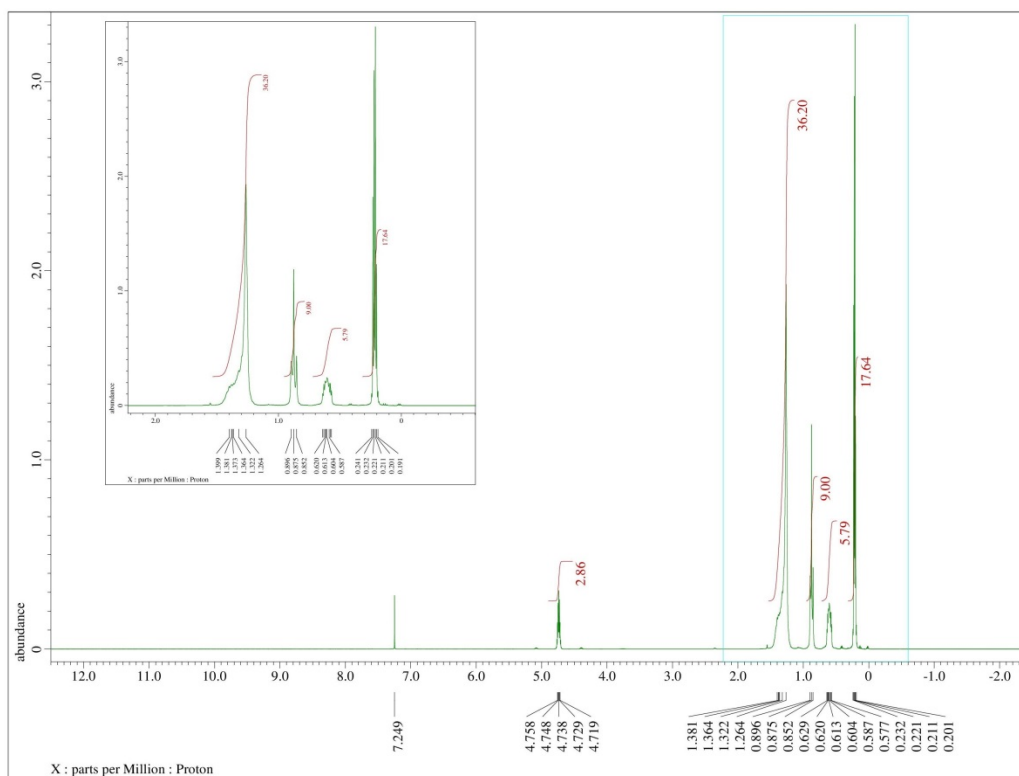


Figure 2.22. ^{13}C NMR spectrum of **2** (100.53 MHz, Acetone- d_6)



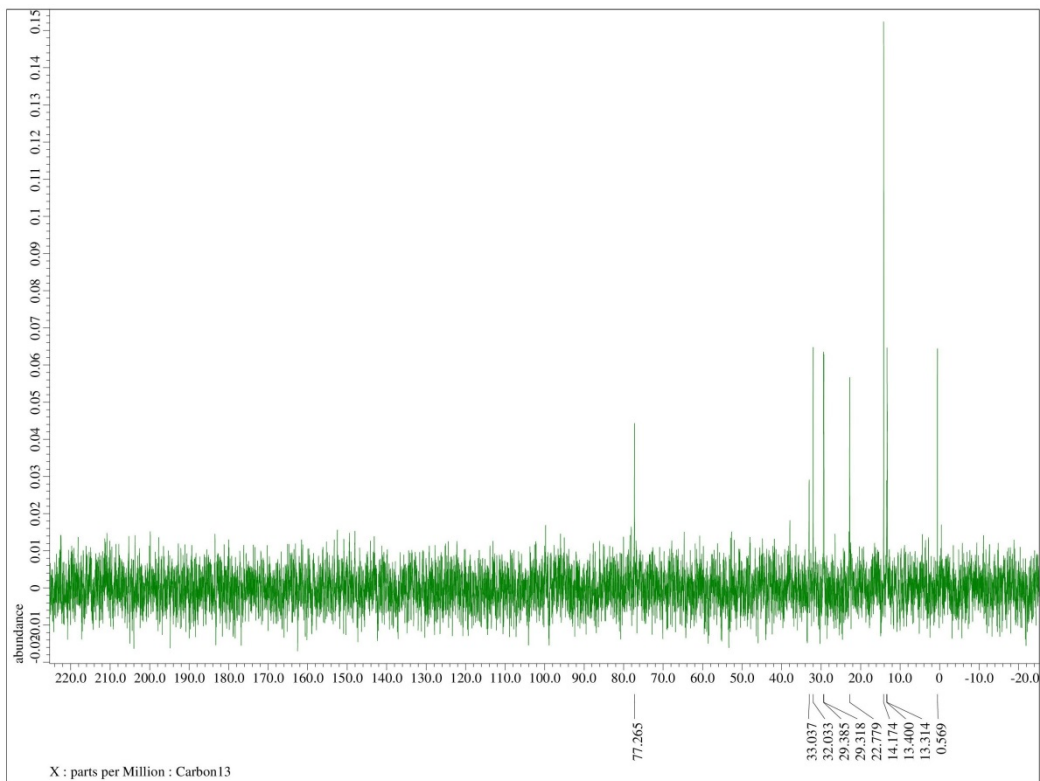


Figure 2.25. ^{13}C NMR (dept 95) spectrum of **2** (75.57 MHz, CDCl_3)

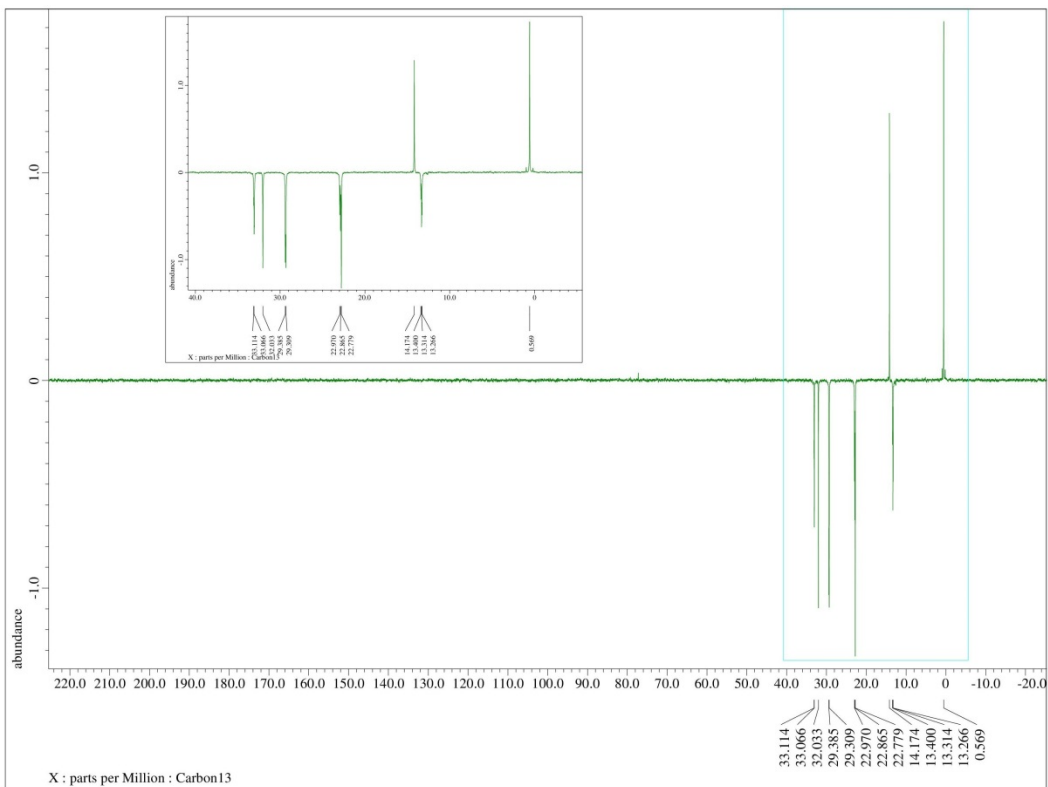


Figure 2.26. ^{13}C NMR (dept 135) spectrum of **2** (75.57 MHz, CDCl_3)

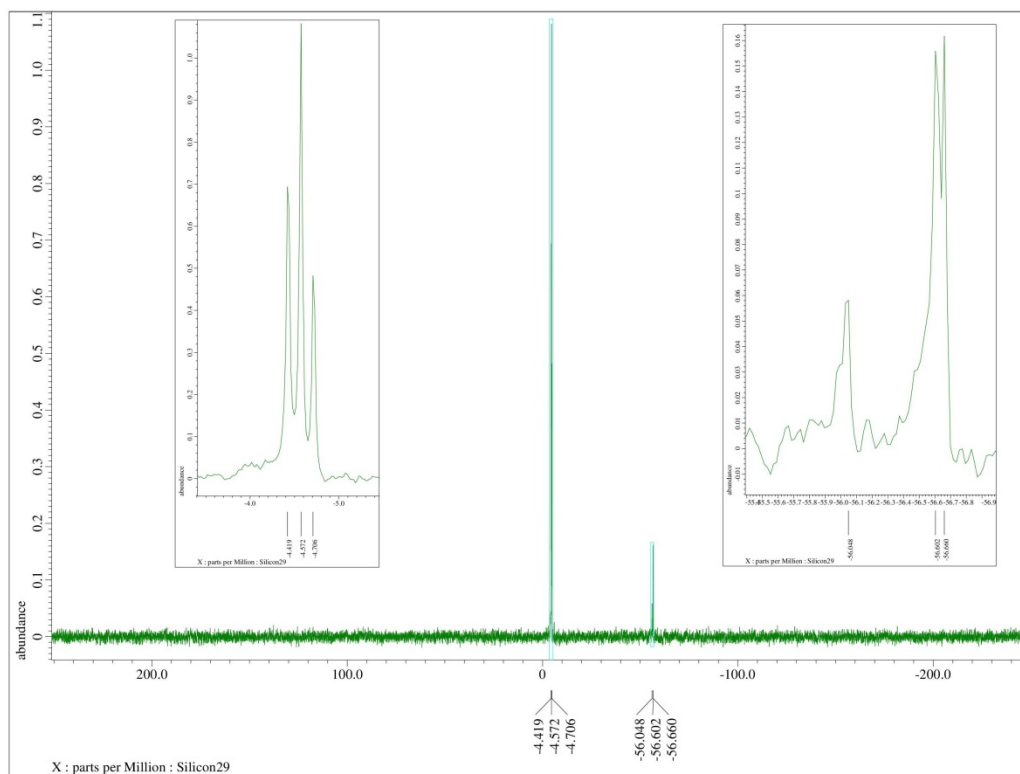


Figure 2.27. ^{29}Si NMR spectrum of **2** (79.43 MHz, CDCl_3)

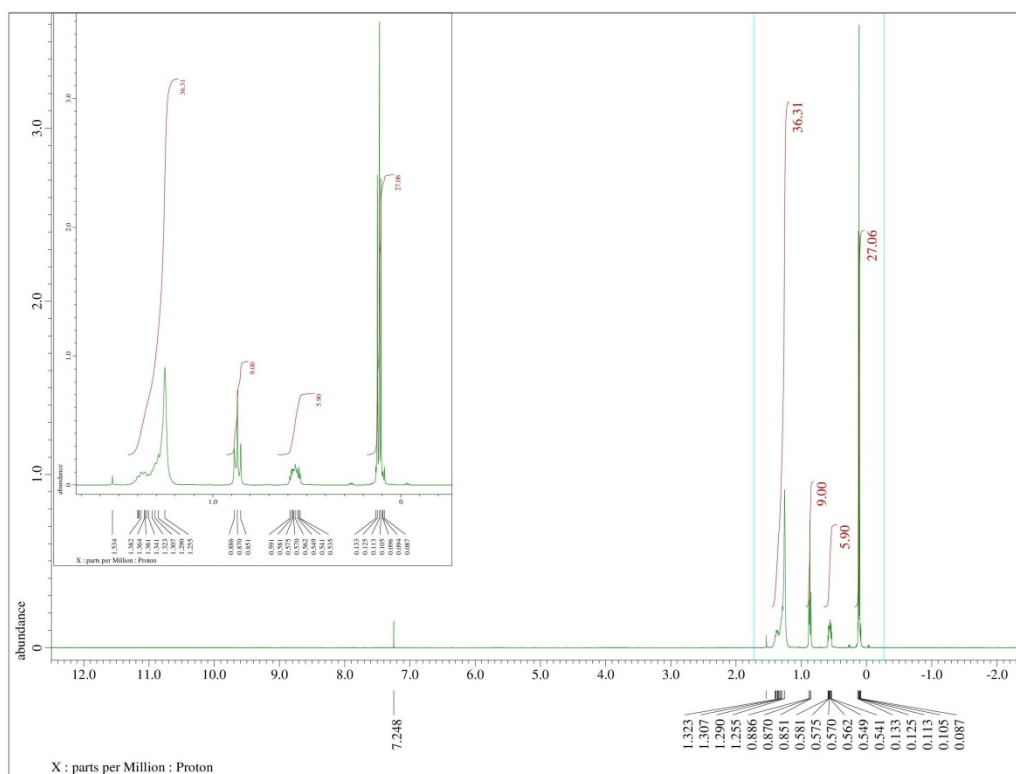


Figure 2.28. ^1H NMR spectrum of **4** (399.78 MHz, CDCl_3)

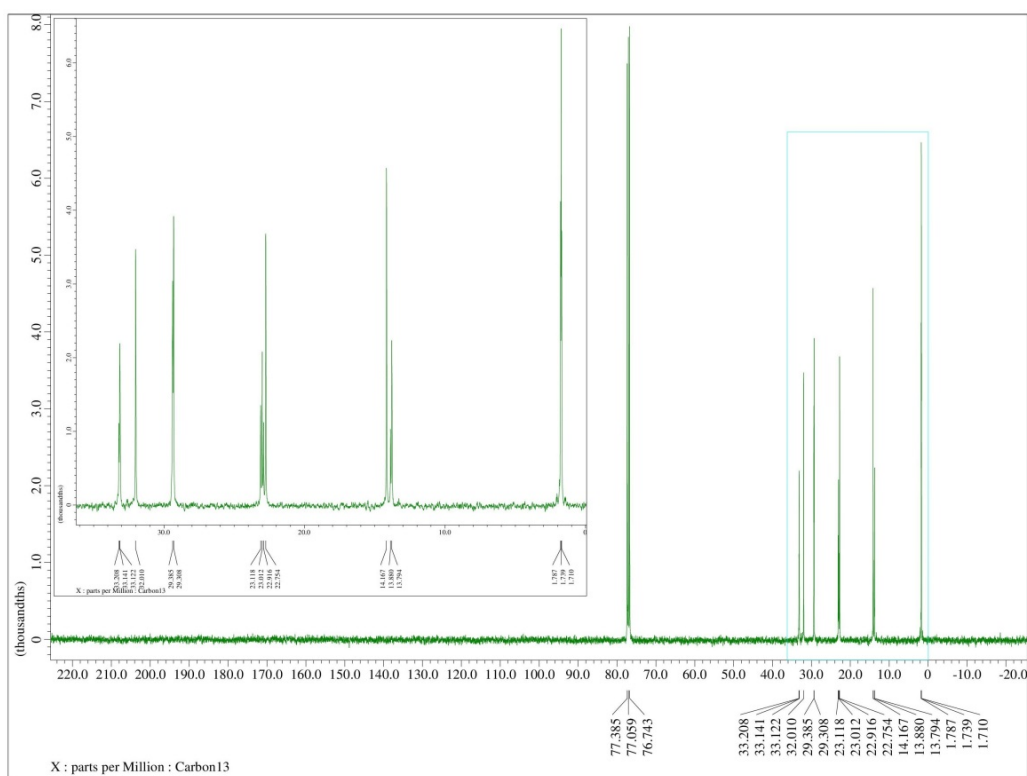


Figure 2.29. ^{13}C NMR spectrum of **4** (100.53 MHz, CDCl_3)

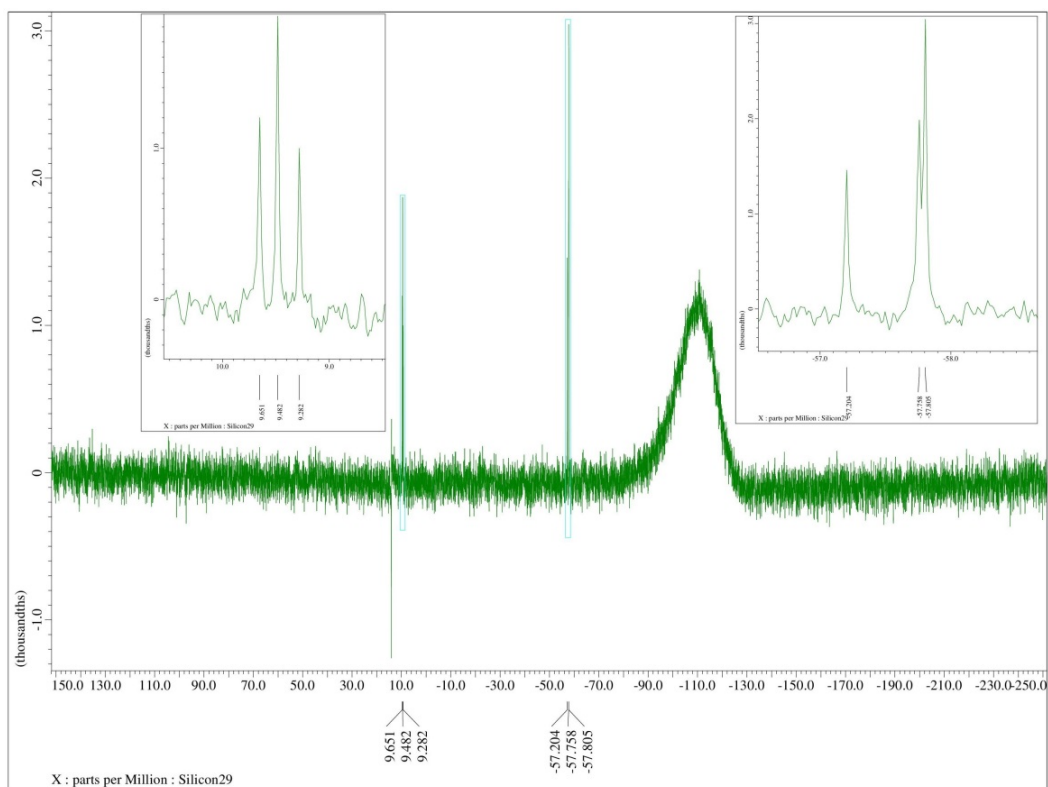


Figure 2.30. ^{29}Si NMR spectrum of **4** (79.43 MHz, CDCl_3)

引用文献

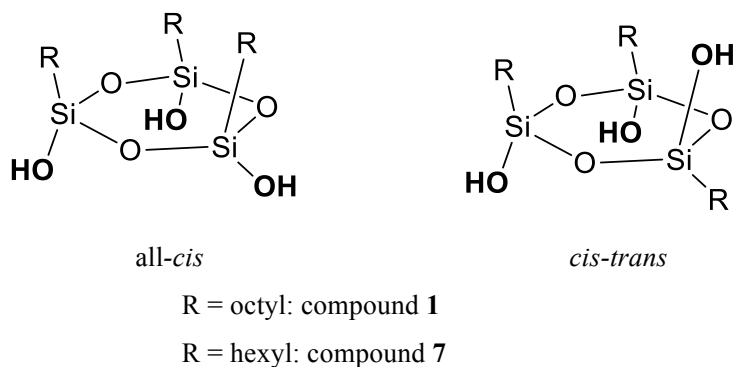
- 1) 平林一徳, 森敦紀, “シロキサン・シラノールの有機化学” 有機合成化学協会誌, **2000**, Vol. 58, p. 926.
- 2) M. Unno, A. Suto, K. Takada, H. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, 73, 215.
- 3) M. Unno, T. Tanaka, H. Matsumoto, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 686, 175.
- 4) M. Unno, Y. Kawaguchi, Y. Kishimoto, H. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 2256.
- 5) M. Unno, T. Matsumoto, H. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 692, 307.
- 6) M. Unno, A. Suto, T. Matsumoto, *Russ. Chem. Rev.* **2013**, 82, 289.
- 7) O. I. Shchegolikhina, Y. A. Pozdnyakova, Y. A. Molodtsova, S. D. Korkin, S. S. Bukalov, L. A. Leites, K. A. Lyssenko, A. S. Peregudov, N. Auner, D. E. Katsoulis, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 6892- 6904;
- 8) M. Unno, Y. Kawaguchi, Y. Kishimoto, H. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 2256.
- 9) M. Unno, Y. Kishimoto, H. Matsumoto, *Organometallics*, **2004**, 23, 6221.
- 10) A. R. Bassindale, H. Chen, Z. Liu, I. A. MacKinnon, D. J. Parker, P. G. Taylor, Y. Yang, M. E. Light, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 3287.
- 11) 倉持知佳, “長鎖置換基を有するシロキサン類の合成と構造”, 群馬大学, 修士論文, **2013**.
- 12) I. Ojima, in *The Chemistry of Silicon Compounds*, Chapter 25 (Eds. S.Patai and Z. Rappoport), John Wiley & Sons, **1989**.
- 13) L. N. Lewis, K. G. Sy, G. L. Bryant, P. E. Donahue, *Organometallics*, **1991**, 10, 3750.
- 14) H. Endo, N. Takeda, M. Takanashi, T. Imai, M. Unno, *Silicon*, **2015**, 7, 127.
- 15) F. Yagihashi, M. Igarashi, Y. Nakajima, W. Ando, K. Sato, Y. Yumoto, C. Matsui, S. Shimada, *Organometallics.*, **2014**, 33, 6278.
- 16) F. Uhlig, H. C. Marsmann, “²⁹Si NMR Some Practical Aspects.” (Gelest Inc.), <http://web.chem.ucsb.edu/~nmr/docs/²⁹Si.pdf>.
- 17) Y. A. Pozdnyakova, A. A. Chetverikov, K. A. Lyssenko, A. S. Peregudov, M. I. Buzin, E. V. Matukihina, O. I. Schegolikhina, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2007**, 56 (1) , 77.
- 18) C. B. Moore, H. A. Dewhurst, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 27, 693.

第三章 アルキル基を持った環状シラノールの応用展開

1. 緒言

第二章ではオクチル基を持った環状シラノールの特徴と反応過程について述べた。アルキル基の鎖長が異なる場合、立体障害やアルキル鎖間の相互作用の差によるクロロシランの加水分解縮合の際のシロキサン配列への影響が想定される。メチル基やエチル基のように短い炭素鎖を持つトリクロロシランを前述と同じ条件で加水分解すると、中間体として生成するシラノール間の縮合が著しく促進され、目的とするシロキサンを得ることが困難になることがある¹⁾。長鎖アルキルトリクロロシランの場合では比較的安定化したシラノールが穏やかに縮合し、オリゴマー領域のシロキサンが得られている。さらに長い炭素鎖を持つオクタデシルトリクロロシランの場合はオクタデシルシラントリオールとしての安定性が高く、ガラスなどの多数の水酸基を持つ無機表面上で自己組織化単分子膜を形成し、アルキル基が表面に配向する^{2, 3)}。現在その多くは表面への撥水性付与剤や液体クロマトグラフィーのカラム充填剤に応用されており、オクタデシル基を持ったシラン化合物が利用されている。一方でヘキシル、オクチル、デシル、そしてドデシル基を持ったシラン化合物を使用した場合はアルキル鎖の炭素数の違いに有意差が無いとされており、これらのアルキル基を持ったシランやシリコーン（ポリシロキサン）はそれほど多く使用されていない。しかしながら、表面処理以外の分野でその応用を想定するとき、環状シラノールはシリコーンの中間材料として重要な前駆体であると考えられる。

既に当研究室では Scheme 3.1 に示す 1,3,5-trihexyl-1,3,5-trihydroxycyclotrisiloxane (7) と化合物 **1** を合成しているが、さらにアルキル鎖の長いデシル基、ドデシル基を持ったトリクロロシランの加水分解縮合を検討し、得られる生成物とその構造を確認した。また、環状シラノールだけでは無く in-situ キャッピング反応により得られたジメチルシロキシ基やトリメチルシロキシ基を持った環状シロキサンの誘導体合成を検討した。



Scheme 3.1 Stereoisomers of cyclic silanols

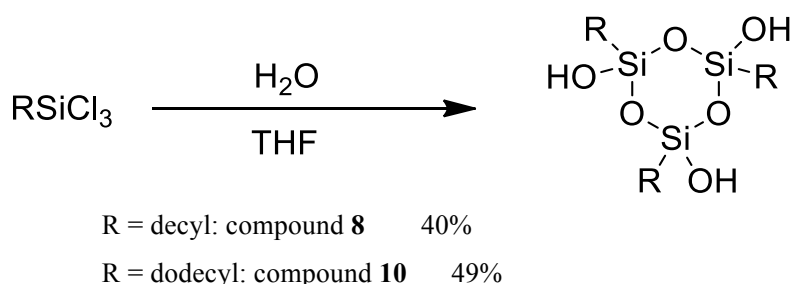
第三章ではアルキル鎖の異なる環状シラノールの合成と特徴、そしてジメチルシロキシ基およびトリメチルシロキシ基でキャッピングされた環状シロキサンの応用展開について述べる。

2. アルキル鎖の異なる環状シロキサン

2.1. シラノールの合成

2.1.1. デシルトリクロロシランの加水分解縮合

前述した化合物 **1** と **7** の合成と同様の操作でデシルトリクロロシランを加水分解縮合し、後処理後ヘキサン洗浄により精製したところオクチルトリクロロシランの加水分解縮合によって得られる物と同様の白色粉体を得られた。この環状シラノールは ^1H NMR、 ^{13}C NMR、 ^{29}Si NMR スペクトルで分析したが、試料の CDCl_3 への溶解性が悪く、構造を決定するために十分な情報が得られなかった。そこで、 ^{13}C NMR、 ^{29}Si NMR スペクトルについては TMDZ と DMCS によってキャッピング処理したものを用いて測定した。 ^{13}C NMR ではデシル基に由来する 10 シグナル (13.31 ($\underline{\text{CH}_2}$), 14.22 ($\underline{\text{CH}_3}$), 22.79 ($\underline{\text{CH}_2}$), 22.87 ($\underline{\text{CH}_3}$), 29.44 ($\underline{\text{CH}_2}$), 29.47 ($\underline{\text{CH}_2}$), 29.66 ($\underline{\text{CH}_2}$), 29.78 ($\underline{\text{CH}_2}$), 32.03 ($\underline{\text{CH}_2}$), 33.07 ($\underline{\text{CH}_2}$) ppm) のピークが確認された。 ^{29}Si NMR では環状シロキサンに帰属される -56.0 と -56.6 ppm の 2 本のピークが確認された。その結果、想定通りに 1,3,5-tridecyl-1,3,5-trihydroxycyclotrisiloxane (**8**) が収率 40% で得られていたことを明らかにした (Scheme 3.2) (Table 3.1)。反応温度は加水分解で生成するシラノールの反応性を考慮し、やや高めめの 5°C で縮合反応を行った。第二章で述べたオクチルトリクロロシランの加水分解縮合の経時的反応収率の追跡では反応温度を 0°C から 20°C へ高くすることで収率の低下に至ることが確認されているが、アルキル基の炭素数がより多いデシルトリクロロシランの加水分解縮合反応では、反応温度が 5°C であるのにも拘らず比較的高い収率であったことから見ても、結果的に妥当な反応温度であった。



Scheme 3.2 Hydrolytic condensation of alkyltrichlorosilanes

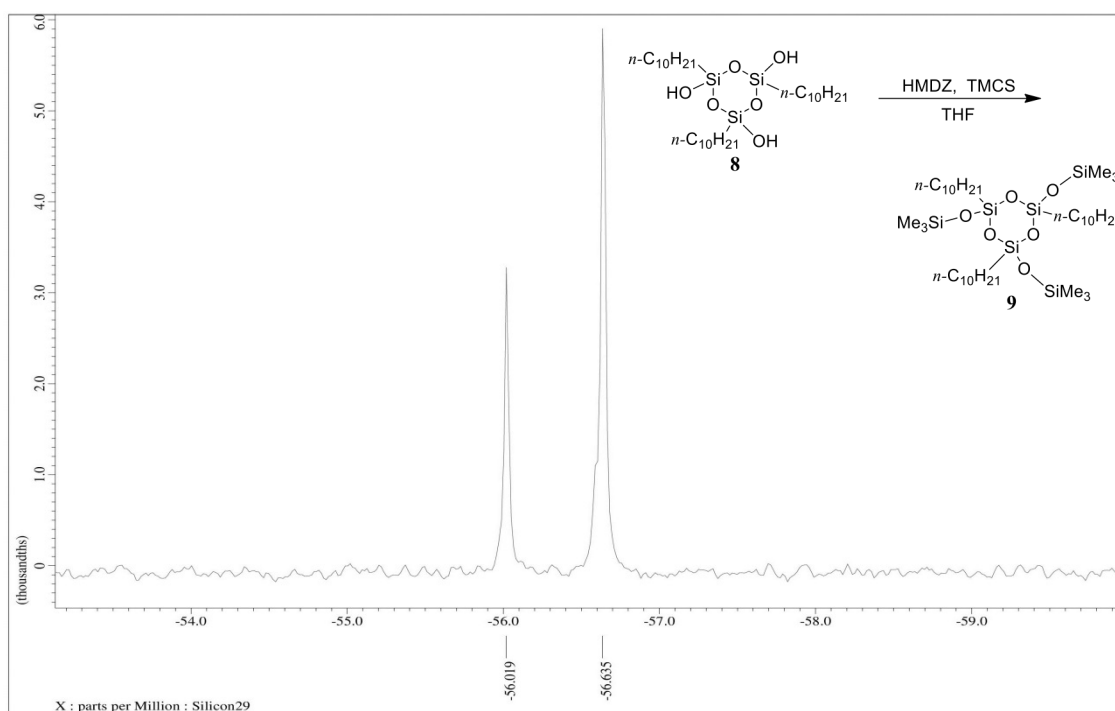


Figure 3.1 ^{29}Si NMR spectrum of compound **9**

得られた化合物 **8** をシリル基でキャッピング処理した 1,3,5-tridecyl-1,3,5-tris(dimethylsilyloxy)cyclotrisiloxane (**9**) の ^{29}Si NMR スペクトルでは -56.0 ppm と -56.6 ppm のケミカルシフトが確認された (Figure 3.1)。この結果は *cis-trans* 体のみが得られていることを示しており、おそらく加水分解縮合後のヘキサン洗浄の操作で *all-cis* 体が除去されたものと考えられる。また、キャッピング処理した反応液の GC 分析では立体異性体のピークが分離して現れており、アルキル基の炭素鎖が長くなることでさらに立体異性体の容易な分離が期待される。

Table 3.1. Yield of cyclic silanols by hydrolytic condensation of alkyltrichlorosilanes

Alkyl group	Reaction Temp., °C	Yield, %	Product
hexyl ⁴⁾	0	15	<i>cis-trans-7</i>
octyl	0	30	1
decyl	5	40	8
dodecyl	25	49	10

All that hydrolytic condensation was completed in 1h

2.1.2. ドデシルトリクロロシランの加水分解縮合

ドデシルトリクロロシランの加水分解縮合では反応温度を 25 °C とし、目的物であ

る 1,3,5-tridodecyl-1,3,5-trihydroxycyclotrisiloxane (**10**) が収率 49% で得られた (Table 3.1)。反応温度を 15 °C とした場合の目的物の収率が 40% であったため、アルキル基の長さ と反応初期の段階で生成するシラントリオールの熱安定性の影響が推測できる。すなわち、より長いアルキル基を有する化合物は反応性が低く、高い反応温度が必要である。この化合物 **10** もまた、化合物 **8** と同様に CDCl_3 への溶解性が悪いことから、THF と CDCl_3 の混合溶媒系での ^{29}Si NMR スペクトルの測定を試みた。そのケミカルシフトは all-*cis* 体に帰属される -49.6 ppm と *cis-trans* 体に帰属される -49.2 ppm と -49.8 ppm の 3 本のピークであったが、その強度から *cis-trans* 体が主成分であり、アルキルトリクロシラン類の加水分解縮合によって生成する 6 員環シラノールの立体異性体の統計的な存在比率と一致しなかった (Figure 3.2)。

2.2. 溶媒への溶解性による異性体分離の可能性

2 つのクロシランそれぞれの加水分解縮合によって得られた化合物 **8** と **10** は、 ^{29}Si NMR スペクトルの測定結果から両者ともに *cis-trans* 体であることが確認された。引き続き all-*cis* 体の生成を確認するためにさらに検証を進めた。

ドデシルトリクロシランの加水分解縮合の反応液を TMDZ と DMCS でキャッピング処理して、全ての反応生成物を可溶化した。生成物混合物を GC 分析したところ主成分と考えられる 2 つのピークが確認された (Figure 3.3)。この生成物混合物を HPLC 分

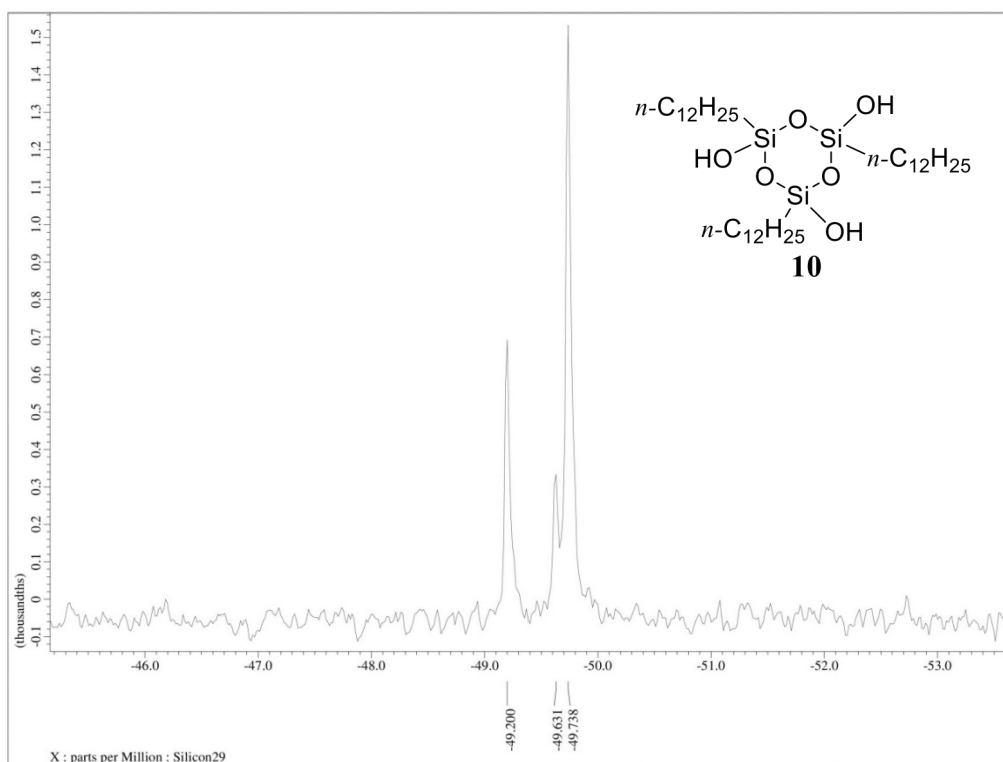


Figure 3.2. ^{29}Si NMR spectrum of compound **10** (THF + 20% CDCl_3)

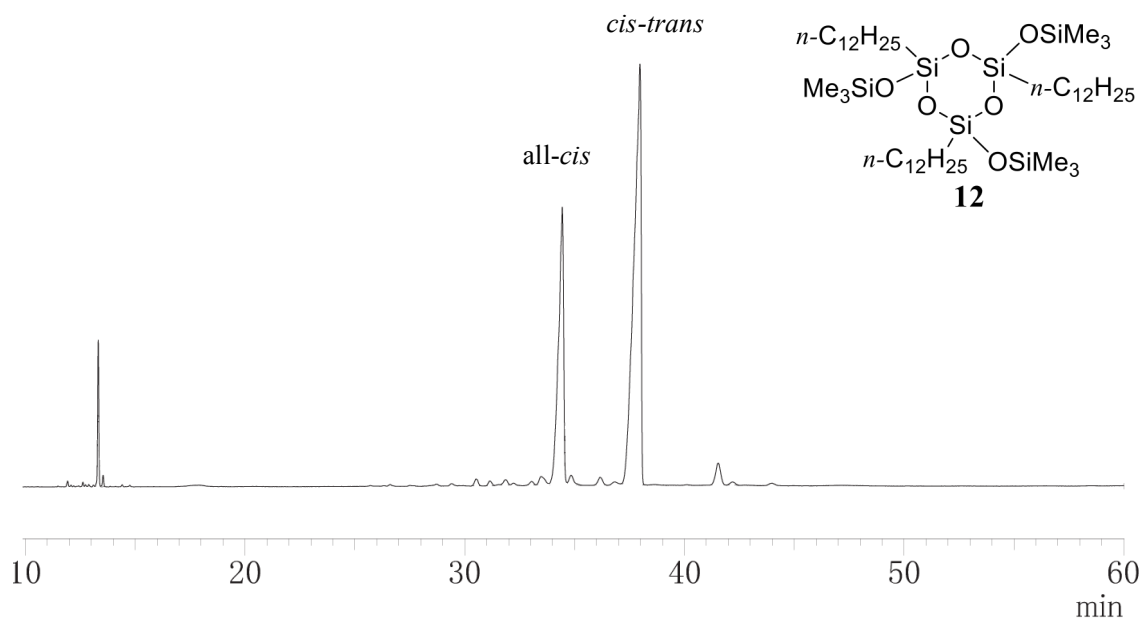


Figure 3.3. GC chromatogram of the reaction mixture of capped dodecyl cyclic silanol
GC: DB-1, Int. Temp. 100°C, Rate 30°C/min

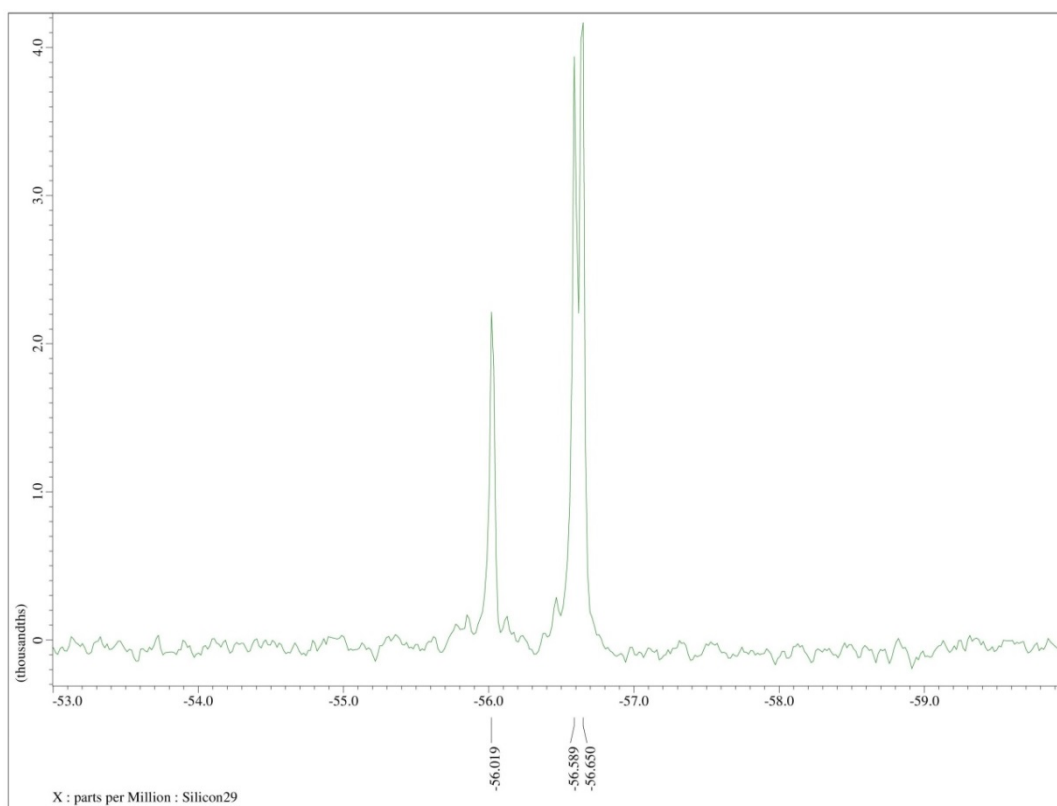


Figure 3.4. ²⁹Si NMR spectrum of compound **12**

取 (ODS カラム ϕ 20mm \times 500mm、溶離液 クロロホルム:メタノール=1:1) し、得られたオイル状物を GC 測定したところ Figure 3.2 とほぼ同じ GC チャートを示し、これらの 2 成分は、HPLC では容易に分離できなかった。また、この 2 つのピークは面積比で 1 : 2 であり ^{29}Si NMR スペクトルによる異性体存在比と一致した。GC-MS で両者のピークが EI-MS m/z : 695 [M^+ -Octyl]であったこと、 ^{29}Si NMR スペクトルにおいて、Figure 3.4 に示すように -56.0 ppm、 -56.6 ppm、 -56.7 ppm のケミカルシフトが確認されたことから、1,3,5-tridodecyl-1,3,5-tris(trimethylsiloxy)cyclotrisiloxane (**12**) であることが確認され、化合物 **10** の生成物における all-*cis* と *cis-trans* 体の存在比率は化合物 **1** と同様であることが明らかとなった。

筆者はさらにデシルトリクロロシランの加水分解縮合で得られる反応混合物から、ヘキサンに溶解しない環状シラノール **8** を除去し、ヘキサンに溶解する環状シラノール粗反応物中から all-*cis* 体を単離する検討を行った。この中には all-*cis* 体 6 員環シラノールの他に高分子量のシロキサンシラノール類が含まれている可能性があり、その分離が必要となる。粗反応物から化合物 *cis-trans-8* を濾別し、回収した濾液を HMDZ と TMCS でキャッピング処理した。得られた粗反応混合をクーゲルロールで蒸留し、さらに HPLC 分取 (ODS カラム ϕ 20mm \times 500mm、溶離液 クロロホルム:メタノール=1:1) した。Figure 3.5 に示す HPLC チャートの保持時間 39 分付近に現れるピーク a を分取したところオイル状物が収率 0.6% で得られた。このオイル状物を NMR スペクトルで分析

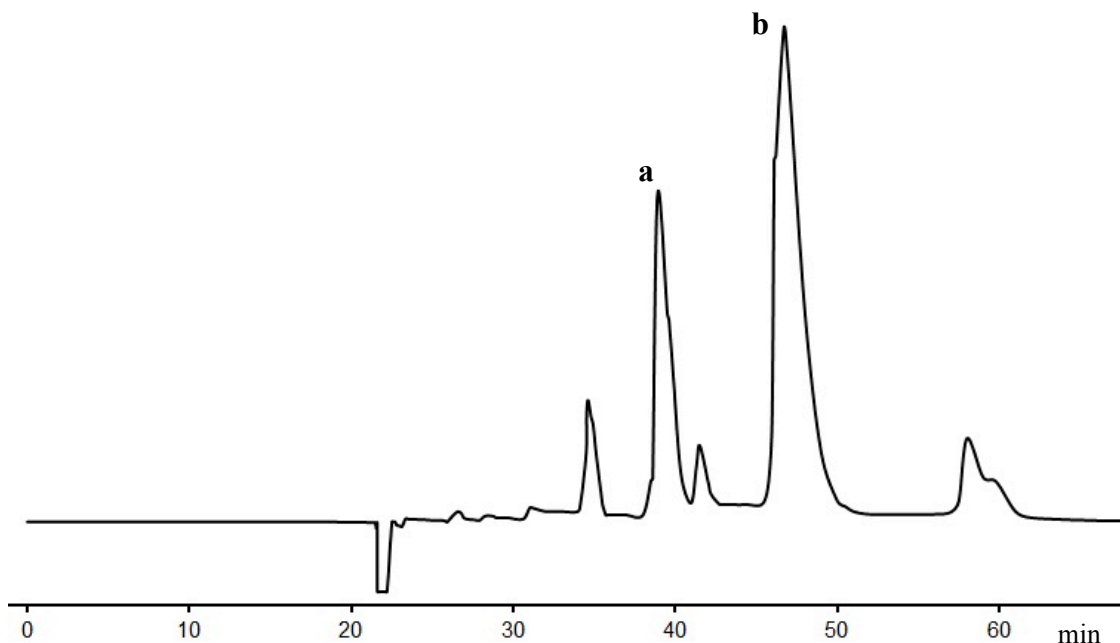


Figure 3.5. Chromatogram of the reaction mixture.

HPLC: ODS, CHCl₃:MeOH = 1:1, Detector: RI

したところ、²⁹Si NMR スペクトルにおいて−57.2 ppm、−57.7 ppm、−57.8 ppm のケミカルシフトが確認され、−57.7 ppm が著しく強い強度であった (Figure 3.6)。NMR 分析によって、得られたオイル状物は化合物 **8** がキャッピングされた 1,3,5-tridecyl-1,3,5-tris(trimethylsiloxy)cyclotrisiloxane (**13**) であり、all-*cis* 体を多く含むことが確認された。また、GC 分析によって、得られた化合物 **13** の異性体存在比は 8:1 で all-*cis* 体を多く含んでいた。この結果から化合物 **8** の精製過程でヘキサンに all-*cis* 体が溶解していることが明らかになった。一方、Figure 3.5 に示すピーク **b** については、分取したものの GC 分析によって不純物を多く含んでいることが確認されたため、構造の決定には至らなかった。

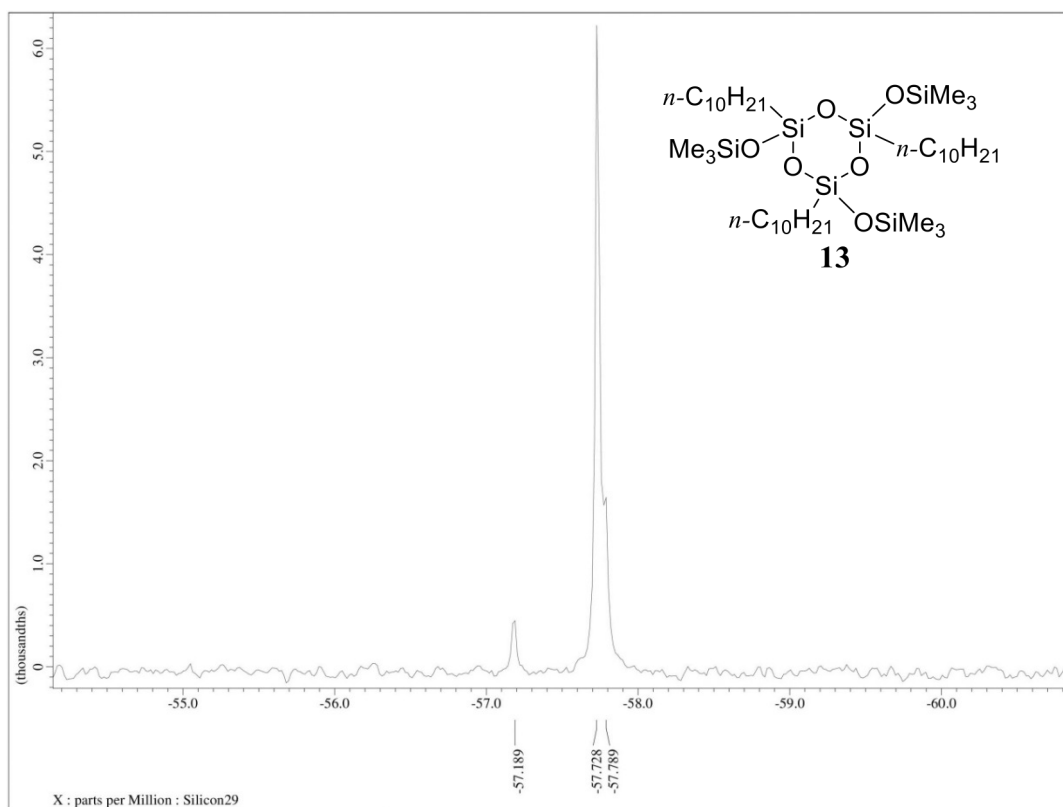


Figure 3.6. ²⁹Si NMR spectrum of all-*cis*-**13** (CDCl₃)

3. Si-OH 基のキャッピング

3.1. 反応と収率

既に環状シラノールの生成を確認するためにキャッピングした化合物を示した。ここでは、デシル基およびドデシル基を持った環状シラノールの in-situ キャッピングについて述べる。

合成はオクチル基を有する化合物 **2** と同様の操作で、前述した温度で加水分解縮合とキャッピング反応を続けて行った。キャッピング反応はほぼ定量的に進行することが知られているが、デシル基およびドデシル基の影響でキャップン反応が完全に進まない場合もあった。環状シラノールの一部がキャッピングされていないものは GC でも容易に確認することができ、再キャッピングも可能であった。また、HMDZ と TMCS を利用した場合でも同様にキャッピング可能であった。

得られたそれぞれの粗反応生成混合物は GC 測定によりその組成を確認し、化合物 **2** と同様にクーゲルローによる蒸留 (250 °C, 70 Pa 以下) で高沸点成分を除去し、ODS カラム (φ20 mm × 500mm) を備えたりサイクル HPLC で分取した。分取された化合物の GC 測定では *all-cis* と *cis-trans* 体のピークが分離しており、その比率はいずれの化合物も 1:2 で *cis-trans* 体が多いことに違いはなかった。また、ODS カラムによる分取では目的物の他に高分子側のピーク成分についても容易に単離できた。このような方法によって化合物 **9** と 1,3,5-tridodecyl-1,3,5-tris(dimethylsiloxy)cyclotrisiloxane (**12**) を 41% の収率で単離することができた。さらに *all-cis* と *cis-trans* 環状シラノールの混合物として得られた、異性体を単離していないヘキシル基のキャッピング反応物である 1,3,5-hexyl-1,3,5-tris(dimethylsiloxy)cyclotrisiloxane (**14**) についても収率 15% で単離することができた (Table 3.2)。

Table 3.2. Isolation yield of in-situ capping products

Alkyl group	Capping group	Yield, %	Product
hexyl	SiMe ₂ H	14.5	14
octyl	SiMe ₂ H	37.6	2
octyl	SiMe ₃	42.2	4
decyl	SiMe ₃	36.6	13
dodecyl	SiMe ₂ H	42.8	11

3.2. 8員環シラノールの生成

ヘキシルトリクロロシランを出発とした加水分解縮合と in-situ キャッピングによって得られた化合物 **14** の他に、いくつかの副生成物があることを GC 測定によって確認した。比較的アルキル鎖が短いヘキシル基を持つことで、ドデシル基を持つ化合物 **12** のような環状シロキサンの反応混合物で検出できなかった高分子量の化合物 (GC ピーク c~f, g~j) まで検出された (Figure 3.7)。化合物 **14** の HPLC 分取と同時に得られたオイル状物は収率 6% で単離された。得られた物質を ¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR によって分析したところ、1,3,5,7-tetrahexyl-1,3,5,7-tetrakis(dimethylsiloxy)cyclotetrasiloxane (**15**) であることが確認された。この化合物 **15** は 4 つの立体異性体の混合物であることが、²⁹Si NMR で確認され、既に報告されている *i*-Pr 置換の 8員環シラノールのケミカルシフトと類似

した位置にピークが観測された⁵⁾ (Figure 3.8)。Figure 3.7 の GC ピークはいくつかのピーク群になっており、環状シロキサンの毎にまとまっているものと考えられる。

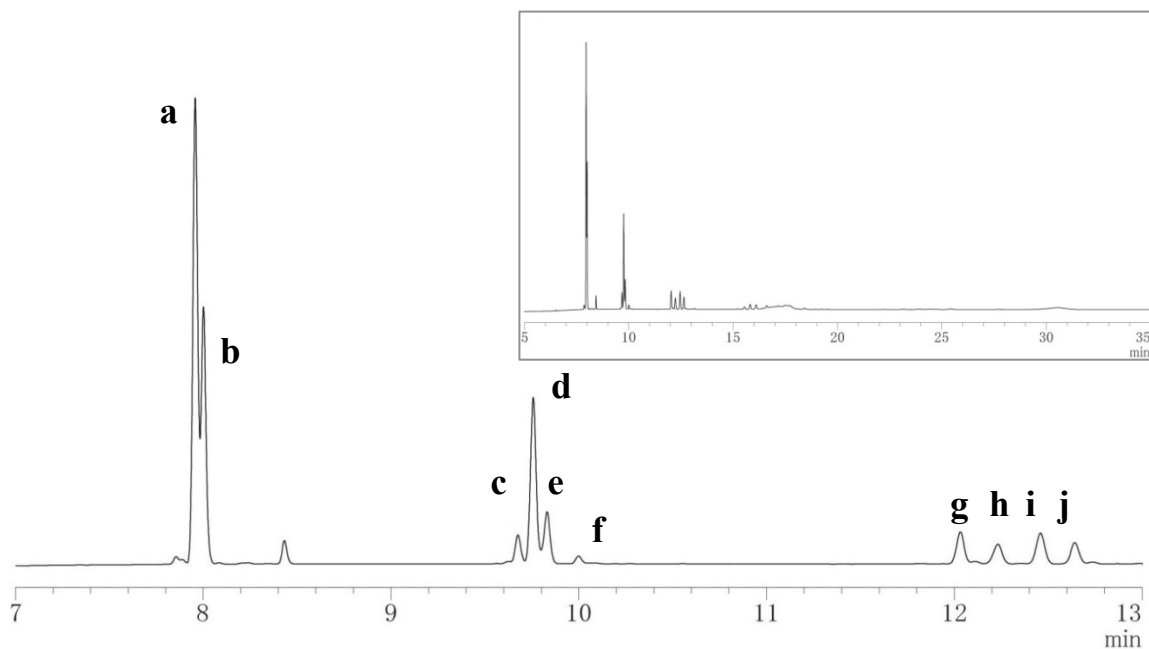


Figure 3.7. Gas Chromatogram of the reaction mixture of capped hexyl cyclic silanol
GC: DB-1, Int. Temp. 100°C, Rate 30°C/min

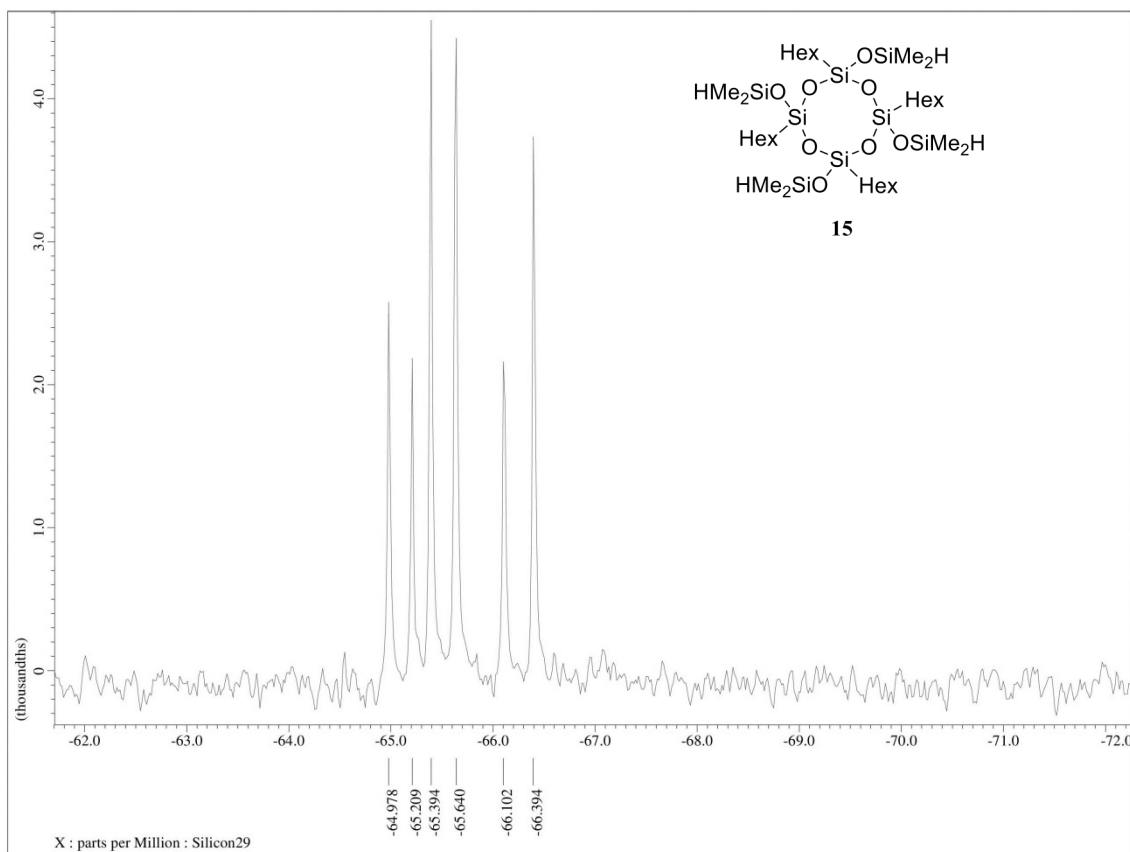


Figure 3.8. ^{29}Si NMR spectra of compound **15**

すなわち、ピーク a, b は 6 員環シロキサンであり、その比率 2:1 はアルキル鎖の長い他の 6 員環シロキサンの保持時間と同様である。ピーク c, d, e, f は化合物 **15** であり、その比率は 3.6 : 20.7 : 6.5 : 1.0 であった。それ以降の保持時間 12 から 13 分に現れるピーク g, h, i, j は単離して同定していないが、これらの規則性から 10 員環シロキサンであることが予想できる。

4. 環状シラノールの耐熱材料として可能性

一般的に広く利用されているシリコンオイルなどのポリジメチルシロキサンは、 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下ではほとんど酸化や熱分解を受けず、 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の高温下で温度に依存してシロキサン結合の開裂が促進される⁶⁾。また、耐熱材料として使われているシリコンレジンランダムな三次元構造を持ったポリシロキサンに残留する Si-OH が縮合してさらに高い耐熱性を示すことが知られているが、一方で、未縮合 Si-OH の残留は化合物の物性が一定にならないなど、その特性を不利にすることがある。モノマーとしてのアルキル基を持った環状シラノールの熱安定性や耐熱性についてはほとんど議論されてはいないが、将来的に環状シラノールを使用した誘導体合成やポリマーの耐熱性の指標として、今回合成した化合物の耐熱性は必要なデータと考えられる。当研究室ではこれまでいくつかの高度に構造を規制したラダーシロキサンを合成し、その耐熱性を熱重

量分析(TGA)で評価している^{7,8)}。Si-OHが完全に縮合した*i*-Pr置換ラダーシロキサンはTGAによるTd₅(5%重量減少温度)は390~567 °Cであり、そのTd₅はシロキサン環の増加によって高い値を示すことが報告されている⁷⁾。本研究で得られた環状シラノールは単環シロキサン骨格を持つものの不完全縮合物であるため、熱安定性についてはそれほど期待することは出来ない。しかしながら、耐熱材料の展開を考える上で耐熱性の評価は必要なことと考えた。

化合物**1**のTG分析の結果、150 °C付近から250 °C付近でシラノールの脱水縮合と考えられる最初の重量減少がみられ、400 °C付近からアルキル基の脱離と考えられる急激な重量減少が始まり469 °C付近で約30%の重量減少が観察された。その後、1000 °Cに至るまで約75%が減少していた(Figure 3.9)。化合物**1**のTd₅(5%重量減少)は329 °C(窒素ガス中)であり他のシロキサンと比較すると、*i*-Pr置換の三環式ラダーシロキサン⁷⁾より高い値を示した(Table 3.3)。また、一般の有機化合物の耐熱性が150 °C程度以下であるのに対し、分子中にシロキサン結合が重量比で1/3含まれる化合物**1**の耐熱性は、はるかに優れていると言える。我々はさらに炭素鎖の長いドデシル基を持った化合物**10**のTG分析を行い、Td₅が375 °C(窒素ガス中)であることを確認した。これらの結果から環状シラノールは一般の有機高分子と比較し、単分子でありながら耐熱性が優れていることが明らかとなった。

これは、シラノール部位の水素結合に加え、長鎖アルキル基が配列することで、高度に構造が規制された高分子のように熱的な分解が抑制されたことによると考えている。

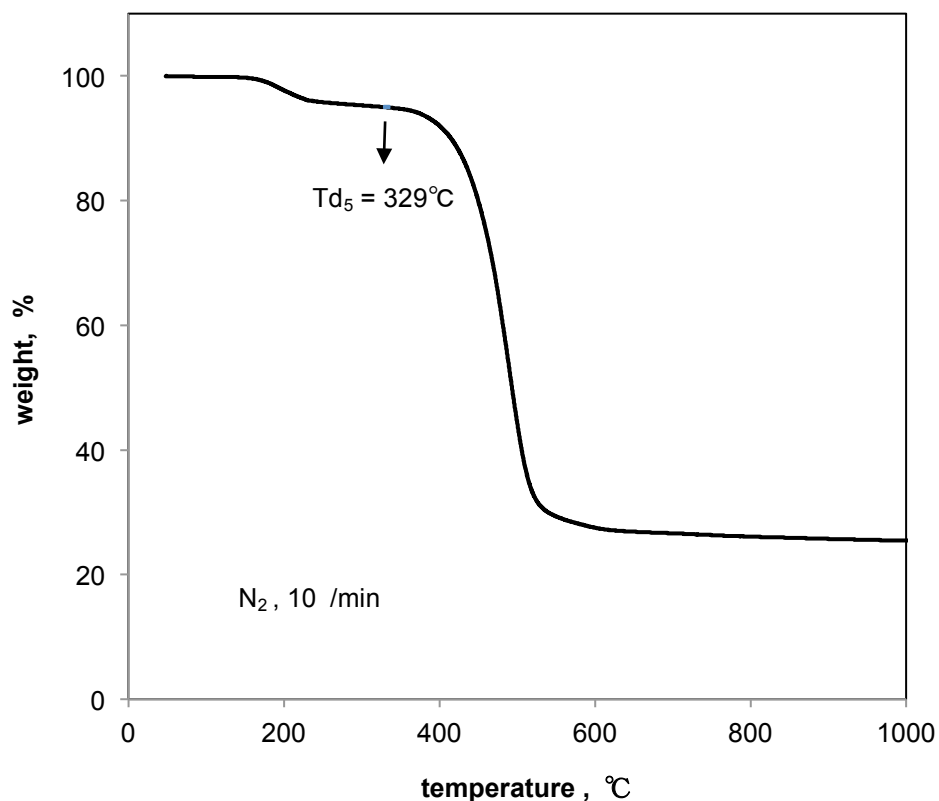


Figure 3.9. Thermal property of compound 1

Table 3.3. Thermogravimetric analysis data for cyclic silanols and a ladder siloxane

Compound (alkyl group)	Si+O ratio, %	Td ₅	Notes *
1 (octyl)	34.4	329	Td ₃₀ = 469 °C
10 (dodecyl)	29.6	375	Td ₃₀ = 479 °C
10 (dodecyl)	29.6	250 (in air)	Td ₃₀ = 388 °C
Tricyclic Ladder Siloxane ⁷⁾	44.4	260	T _{subl} = 390 °C

* Td₃₀ is the 30 % weight loss temperature, T_{subl} is sublimation point

5. ヒドロシリル化による環状シラノール誘導体へのオレフィンの付加

5.1. アリルグリシジルエーテルの付加

一般に Si-H を含むシロキサンへの有機基の導入は工業的にも古くから行われている。環状シラノールを TMDZ でキャッピングしたシロキサンもまた、構造上容易に α -オレフィン類の付加が可能と経験的に考えた。まずアリルグリシジルエーテルの付加を、反応溶媒としてヘキサンを使用し、Karstedt 触媒 (Pt(0) - 1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体) を用いて行った。反応はアリルグリシジルエーテルに対して触媒である

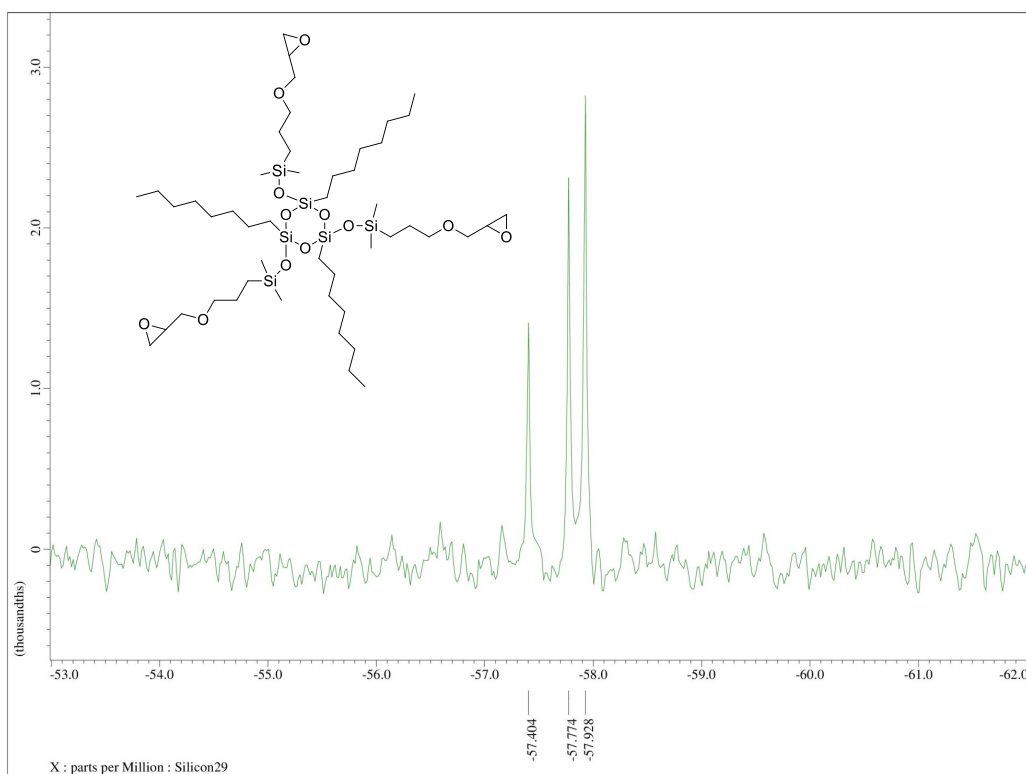


Figure 3.10. ^{29}Si NMR spectra of **16** (cyclotrisiloxane part).

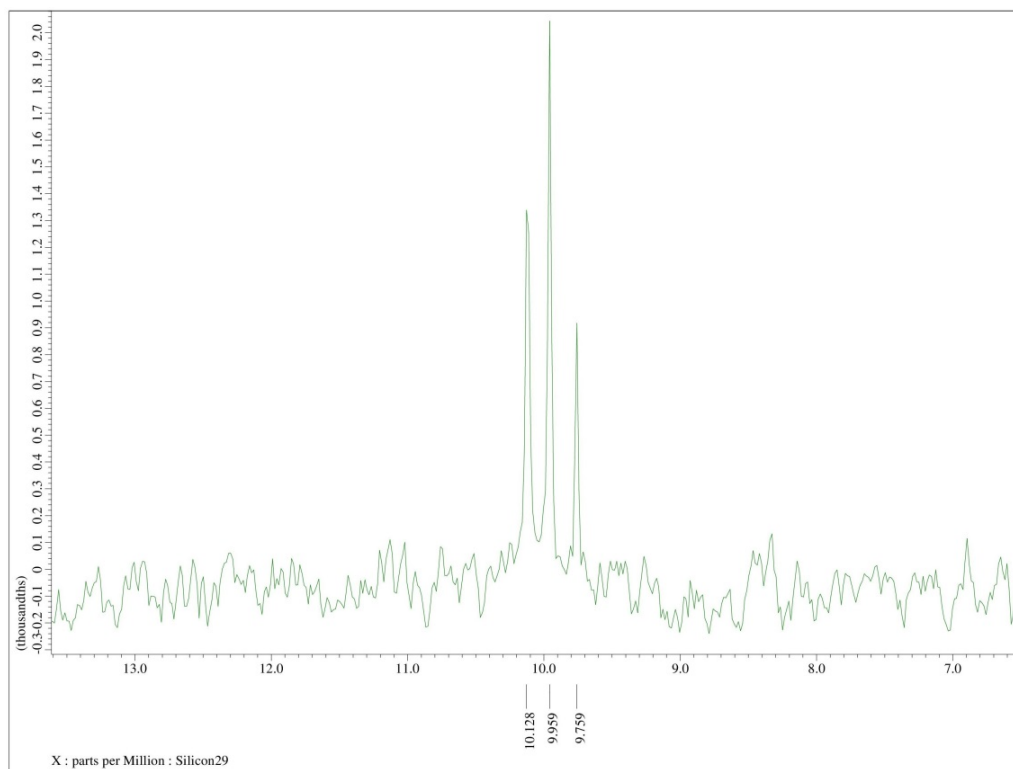
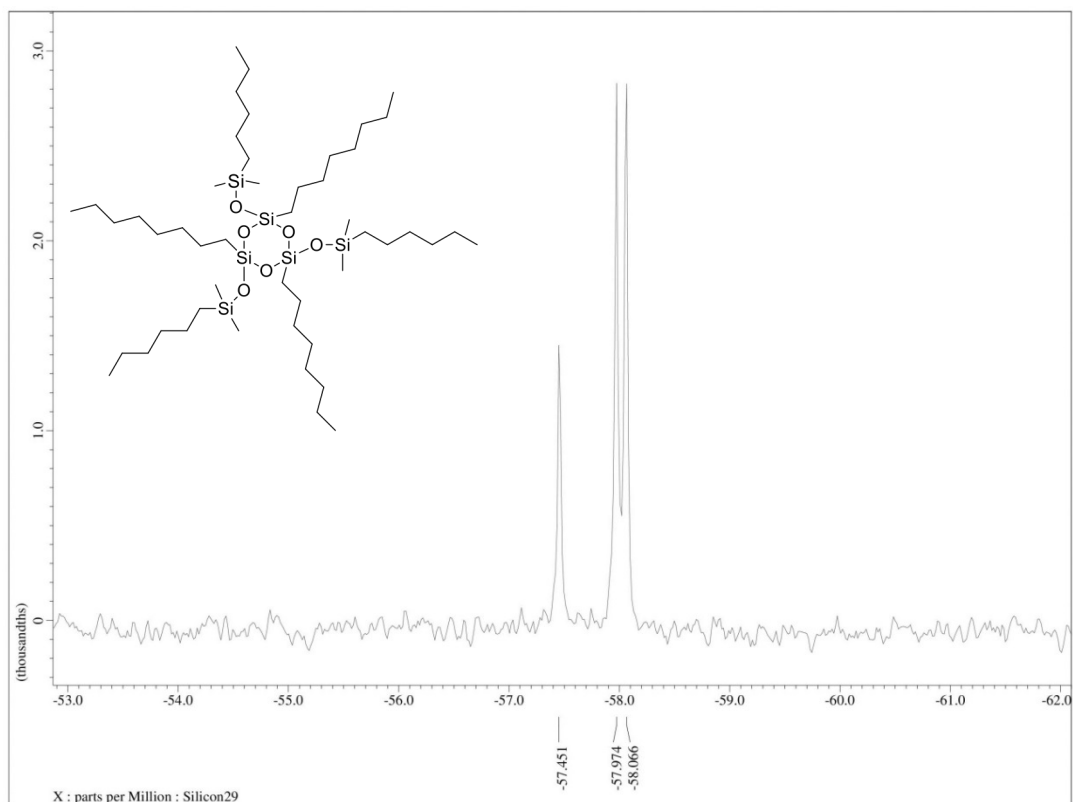


Figure 3.11 ^{29}Si NMR spectra of compound **16** (siloxy part).

錯体の Pt 分 50 ppm の Karstedt 触媒を添加し、60 °C で 1 時間のみの攪拌を行った。得られた反応液は Karstedt 触媒を使用したヒドロシリル化反応後に観察される褐色を呈していたため、乾燥した活性炭（微粉炭）で脱色処理した。得られたオイル状の反応物は NMR スペクトル測定の結果から 1,3,5-trioctyl-1,3,5-tris((3-(2,3-epoxypropoxy)propyl)-dimethylsiloxy)cyclotrisiloxane (**16**) であることが確認された。²⁹Si NMR スペクトルでは環状シロキサンに帰属される三つのピーク (-57.4 ppm, -57.8 ppm, -57.9 ppm) が観測され、化合物 **2** と比較してそれぞれ約 1.2 ppm 高磁場シフトが観られた (Figure 3.10)。また、分岐した-SiMe₂-O-に帰属される 3 つのピーク (9.8 ppm, 10.0 ppm, 10.1 ppm) も確認され、シロキサン骨格が保持されていた (Figure 3.11)。¹³C NMR スペクトルのシグナルは 18 シグナル (0.1 (CH₃), 13.9 (CH₂), 13.8 (CH₂), 13.9 (CH₂), 14.1 (CH₂), 14.2 (CH₃), 22.8 (CH₂), 23.0 (CH₂), 23.1 (CH₂), 23.4 (CH₂), 29.4 (CH₂), 32.0 (CH₂), 33.2 (CH₂), 33.3 (CH₂), 44.4 (CH₂), 50.9 (CH), 71.5 (CH₂), 74.3 (CH₂) ppm) のピークが確認された。この数多くの¹³C NMR スペクトルの帰属は H-COSY 法、HMQC 法、そして DEPT 法によって決定された。化合物 **2** の Si-H に付加したアリルグリシジルエーテルのエポキシ環の第二位炭素は 50.9 ppm に帰属された。

5.2 長鎖アルケンの付加

Karstedt 触媒によるアリルグリシジルエーテルとのヒドロシリル化反応と同様の方法で、化合物 **2** に対する 1-ヘキセンの付加を試みた。1-ヘキセンと Karstedt 触媒をヘキサンに溶解し、常温で攪拌しながら化合物 **2** を添加したところ反応による発熱が観察され 26 °C から 35 °C へ上昇した。発熱が収まった後、65 °C で 1 時間加熱し、活性炭(微粉炭)で脱色処理した。反応は予想していた通り問題なく進み、²⁹Si NMR スペクトルでは環状シロキサンに帰属される三つのピーク (-57.5 ppm, -58.0 ppm, -58.1 ppm) は化合物 **16** と比較して僅かに高磁場シフトしているが、同程度であった。¹³C NMR スペクトルのシグナルは 18 シグナル (0.2 (CH₃), 13.9 (CH₂), 14.0 (CH₂), 14.2 (CH₂), 14.3 (CH₃), 18.2 (CH₃), 18.3 (CH₂), 22.7 (CH₂), 22.8 (CH₂), 23.1 (CH₂), 23.2 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.5 (CH₂), 31.8 (CH₂), 32.1 (CH₂), 33.2 (CH₂), 33.3 (CH₂), 33.4 (CH₂) ppm) のピークが確認された。¹³C NMR スペクトルのシグナルの多くは重なっており、オクチル基とヘキシル基の CH₃ と CH₂ に帰属され、最終的に生成物は 1,3,5-trioctyl-1,3,5-tris(hexyldimethylsiloxy)-cyclotrisiloxane (**17**) (scheme 3.12) であることが確認された。



Scheme 3.12. ^{29}Si NMR spectra of compound **17**

5.3 ビニルトリアルコキシシランの付加

一連の付加反応の中で比較的に嵩高い置換基であるビニルトリメトキシシランとビニルトリエトキシシランの導入を試みた。分子へのアルコキシ基の導入は無機物質へのハイブリッド化が期待され、長鎖アルキル基とシロキサン骨格の存在は各種ポリマー材料の変性についても新たな物性付与への期待が持たれる。この反応ではトルエンを溶媒として Karstedt 触媒とビニルトリアルコキシシランの混合系に化合物 **2** を添加した。60 °C で 1 時間攪拌した後、反応溶媒を除去して NMR スペクトルによって予想される生成物 1,3,5-trioctyl-1,3,5-tris((2-trimethoxysilyl)ethyl)dimethylsiloxy)cyclotrisiloxane (**18**) と 1,3,5-trioctyl-1,3,5-tris((2-triethoxysilyl)ethyl)dimethylsiloxy)cyclotrisiloxane (**19**) の構造を確認した。ビニルトリアルコキシシランの付加は Si-H の存在の有無を ^1H NMR で確認できるが、Karstedt 触媒によって分解されることがあるため、反応で付加されたアルコキシ基のプロトンの積分比を構造決定の情報の一部とした。

6. 1,3,5-trioctyl-1,3,5-tris(trimethylsiloxy)cyclotrisiloxane (**4**) の開環重合

トリメチルシリル基を含むポリマーは酸素透過性を発現する材料として、コンタクトレンズに応用されている^{9,10}。著者はキャッピングによって得られたトリメチルシロキ

シ基を持った環状シロキサン **4** の重合を試みた。既に工業的に利用されているアルキルリチウムによるヘキサメチルシクロトリシロキサン (D_3) のアニオンリビング重合を参考にした^{11, 12)}。 D_3 の場合、室温下 1 時間程度で約 95% が開環するが、化合物 **4** の場合は 25 °C 1 時間で 73.6% が重合した。しかしながら、GPC および NMR 分析による分析では、想定していた環状シロキサンの開環が観察されなかった。GPC の分子量分布曲線では、三つの比較的 low 分子量のピークが確認された。ポリスチレン換算の分子量ではあるが、化合物 **4** が 2~4 分子結合した 2 量体 $M_w 1316.6$ 、3 量体 $M_w 1893.7$ 、4 量体 $M_w 2470.8$ と考えられる。 ^{13}Si NMR においても環状シロキサンのケミカルシフトが保持されており、-8 から -10 ppm の間にいくつかのピークが観察された (Figure 3.13, 3.14, 3.15) (Scheme 3.3)。この結果は化合物 **4** の環を形成するシロキサン結合がアルキル基の立体障害により求核的な攻撃を受けにくく、側鎖の Si-O-SiMe₃ のシロキサン結合が切断されていることを示唆している。

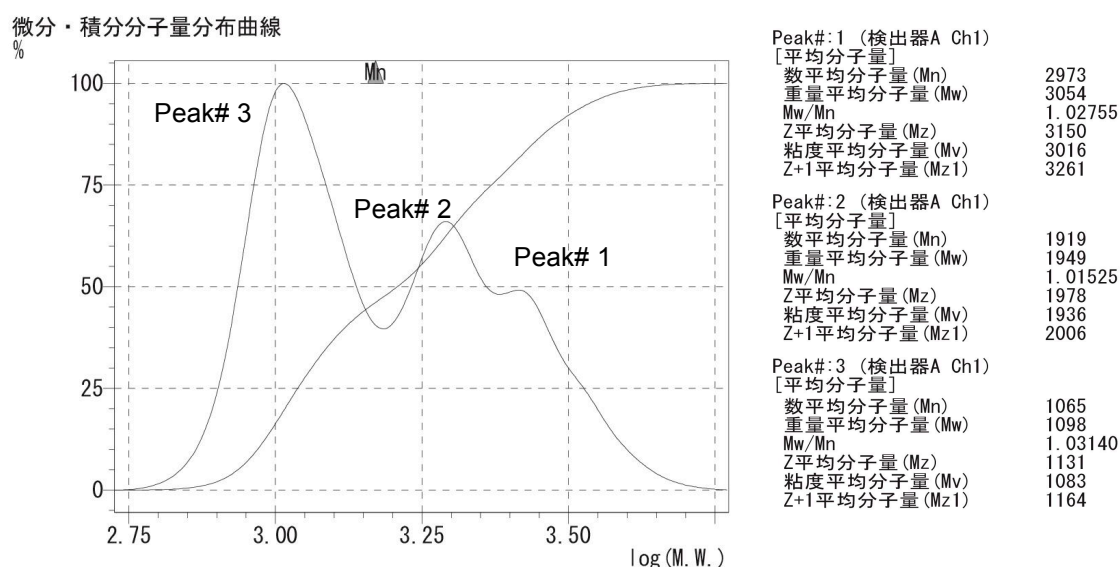


Figure 3.13. GPC after the living polymerization reaction of compound **4**.

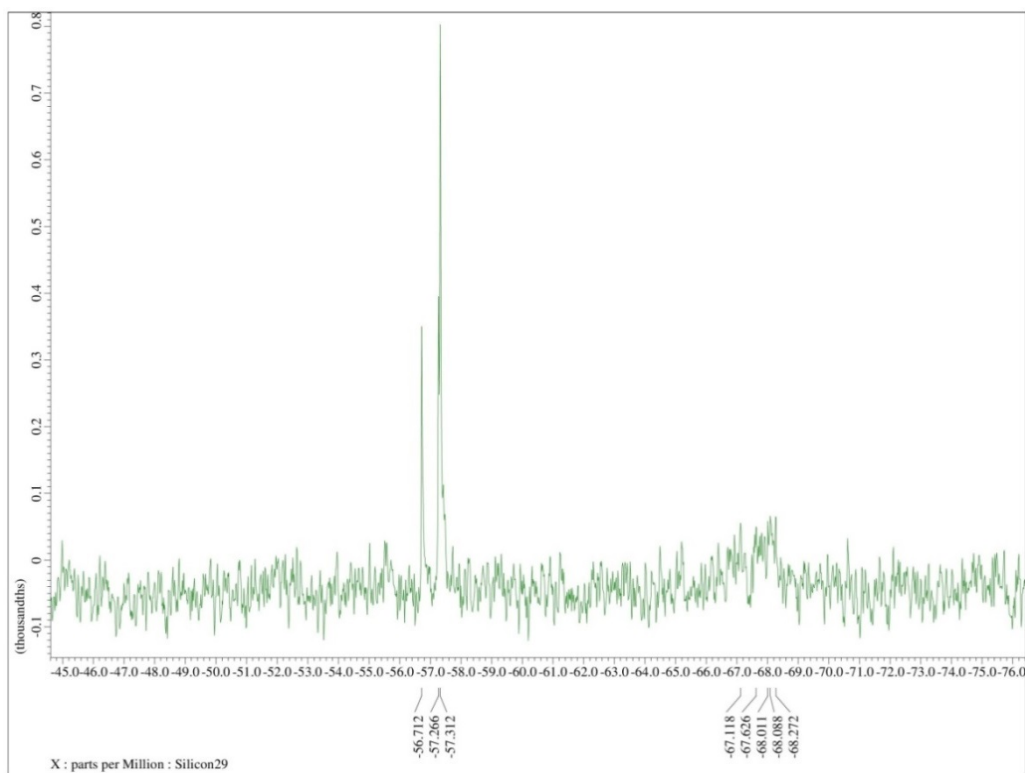


Figure 3.14. ^{29}Si NMR chemical shifts after the living polymerization of compound **4**.

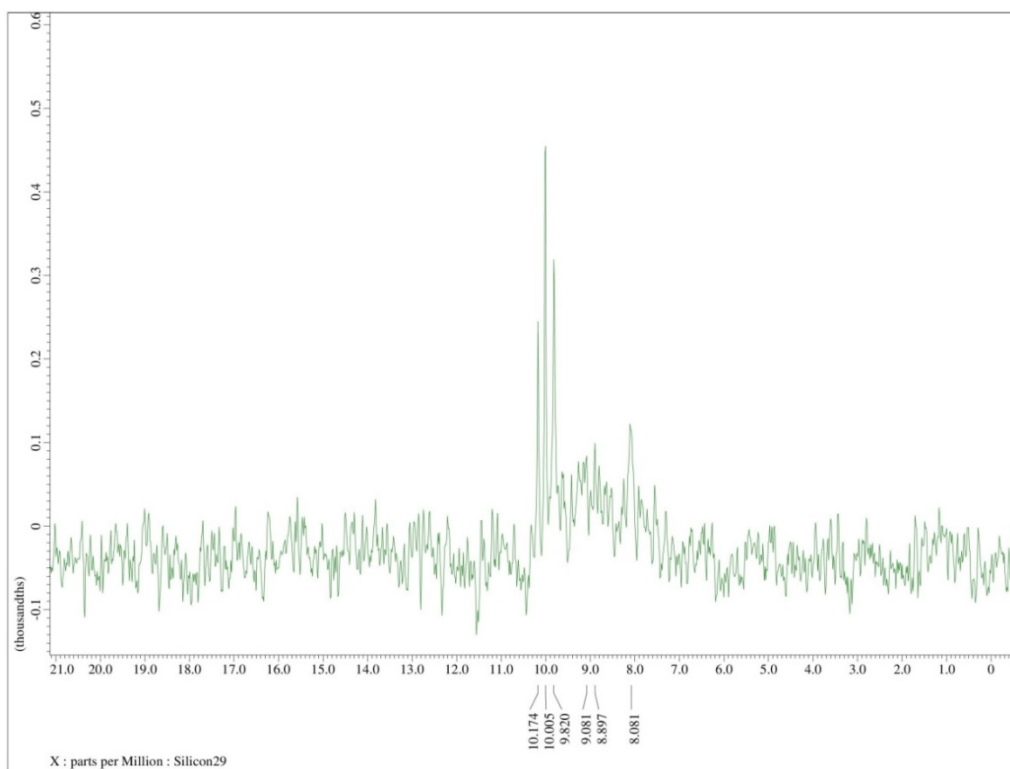
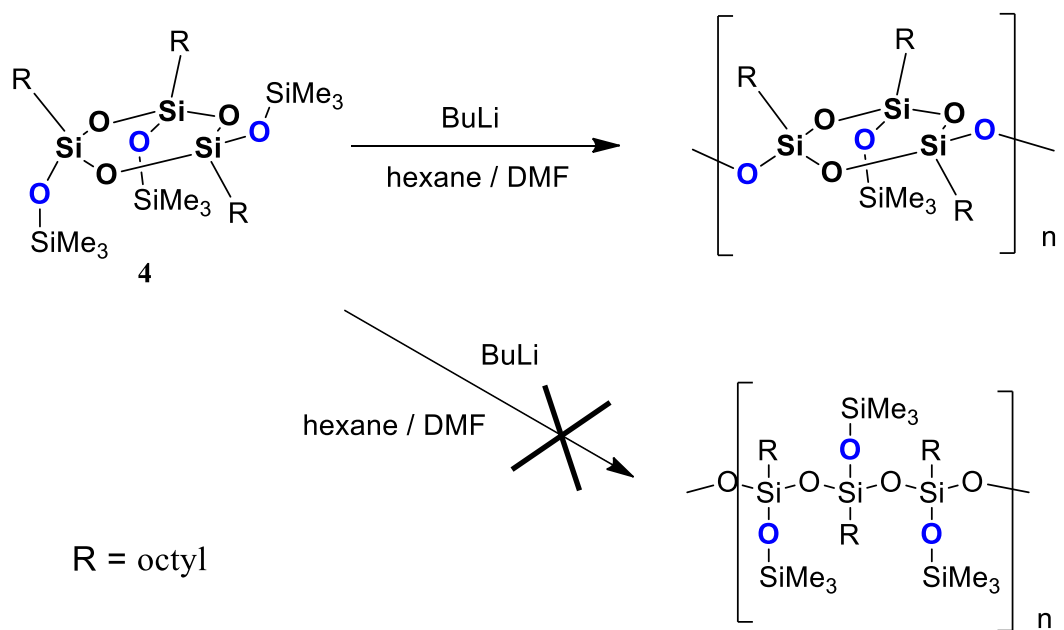


Figure 3.15. ^{29}Si NMR spectra after the living polymerization of compound **4**.



Scheme 3.3. Living polymerization of compound 4

実験

FT-NMR は日本電子社製の ECZ400S (^1H 400.00 MHz、 ^{13}C 100.53 MHz、 ^{29}Si 79.42 MHz) を使用した。ケミカルシフトは SiMe_4 を基準物質として δ 単位 (ppm) で報告した。 ^{29}Si NMR は外部標準物質として SiMe_4 を使用した。ガスクロマトグラフは島津製作所社製の GC-2010Plus と Agilent 社製の 7890A を使用し、キャピラリーカラム (J&W DB-1 0.32 mm \times 30 m と Agilent HP-5 0.32 mm \times 30 m) で測定を行った。GC-MS は Agilent 社製 7890A を使用し、キャピラリーカラム (J&W DB-5MS 0.32 mm \times 60 m) を用い、EI 検出器として同社製の 5975C を使用した。GPC は島津製作所社製の LC-20A シリーズを GPC モードで使用した。RI 検出器は同社の RID-20A を使用し、カラムは昭和電工社製の Shodex LF-804 を 2 本用いた。溶離液はトルエンを使用した。

全ての反応は特に記述していない限りは窒素ガス下で行った。溶媒は文献に記載されている手順により精製・乾燥したもの、または試薬メーカーから入手した脱水溶媒を使用した。

化合物の分離精製では、柴田科学社製のクーゲルロール蒸留システム GTO-350RD および日本分析工業社製リサイクル HPLC 分取システム LC-908-C60 を使用した。分取カラムは GPC カラム (日本分析工業社製 JAIGEL-1H ϕ 20 mm \times 500 mm + JAIGEL-2H ϕ 20 mm \times 500 mm) または ODS カラム (ケムコ社製 CEMCOSORB 7-ODS-H ϕ 20 mm \times 500 mm) を使用した。

1,3,5-tridecyl-1,3,5-trihydroxycyclotrisiloxane (8) の合成

THF (160 mL) に水 (0.78 g, 43.5 mmol) を加え、5 $^{\circ}\text{C}$ に冷却し、デシルトリクロロシラン (4.0 g, 14.5 mmol) を 1 分間で滴下した。この時、発熱により反応液の温度が 8 $^{\circ}\text{C}$ まで上昇した。冷却を継続しさらに 5 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間攪拌し、エーテル (80 mL) および水 (100 mL) を加え、激しく攪拌し静置・分液した。有機層をさらに水 (100 mL) で 5 回洗浄・分液した後、硫酸マグネシウムで脱水・乾燥し、溶媒を除去した。得られた白色半固体状物 (0.95 g) にヘキサン (20 mL) を加え、不溶物を分散洗浄、濾別した。濾物を常温にて真空乾燥することにより白色粉体 (0.96g, 40.03 %) を得た。NMR スペクトルによる分析の結果 1,3,5- tridecyl -1,3,5-hydroxycyclotrisiloxane (8) であることを確認した。

化合物 8: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) 1.71 (s, 2H), 1.49-1.14 (m, 48H), 0.86 (t, J = 6.9 Hz, 9H), 0.77-0.46 (m, 6H); ^{13}C -NMR(150 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) 12.52 (CH_2), 14.24 (CH_3), 22.81 (CH_3), 22.89 (CH_2), 29.52 (CH_2), 29.70 (CH_2), 29.79 (CH_2), 29.85 (CH_2), 32.06 (CH_2), 33.07 (CH_2); ^{29}Si -NMR (79 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) -46.83, -46.58; m.p. 106-109.

1,3,5-tridodecyl-1,3,5-trihydroxycyclotrisiloxane (10) の合成

THF (160 mL) に水 (0.89 g, 49.4 mmol) を加え、21 °C に保持し、ドデシルトリクロロシラン (5.0 g, 16.5 mmol) を1分間で滴下した。この時、発熱により反応液の温度が25 °Cまで上昇した。反応液の温度を25 °Cのまま1時間攪拌し、エーテル(50 mL) と水 (150 mL) を加え、激しく攪拌し、静置・分液した。有機層をさらに水 (150 mL) で5回洗浄・分液した後、硫酸マグネシウムで脱水・乾燥し、反応溶液が5.6 gになるまで濃縮した。この濃縮液にヘキサン (80 mL) を加え、析出した不溶物を濾別した。濾物を常温にて真空乾燥することにより白色粉体 (1.86 g, 40.04 %) を得た。NMR スペクトルによる分析の結果 1,3,5- tridodecyl -1,3,5-trihydroxycyclotrisiloxane (10) であることを確認した。

化合物 10: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ in ppm) 1.60 (s, 2H), 1.47-1.18 (m, 60H), 0.87 (t, *J* = 6.9 Hz, 9H), 0.79-0.51 (6H); ²⁹Si-NMR (79 MHz, THF, CDCl₃, δ in ppm) -49.74, -49.63, -49.20; m.p. 105-107.

cis-trans-1,3,5-tris(dimethylsiloxy)-1,3,5-tridecylcyclotrisiloxane (9) の合成

化合物 8 (3.0 g, 5.0 mmol) を THF (10 mL) に溶解し、室温下 1,1,3,3-テトラメチルジシラザン (9.0 g, 67.1 mmol) とジメチルクロロシラン (7.0 g, 73.8 mmol) を滴下した。この時、発熱により反応液の温度が39 °Cまで上昇した。55 °Cで2時間攪拌し、冷却した後、ヘキサン (50 mL) と水 (100 mL) を加え激しく攪拌し、静置・分液した。得られた有機相をさらに水 (100 mL) で4回洗浄・分液した。硫酸マグネシウムで脱水・乾燥した後、溶媒を除去することで3.8 gのオイル状物を収率88.3%で得た。得られた化合物は NMR スペクトルと GC-MS による分析の結果 1,3,5-tris(dimethylsiloxy)-1,3,5-tridecylcyclotrisiloxane (9) であることを確認した。

化合物 9: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ in ppm) 4.72 (td, *J* = 5.6, 2.6 Hz, 3H), 1.57-1.08 (m, 48H), 0.87 (t, *J* = 6.6 Hz, 9H), 0.68-0.53 (m, 6H), 0.27-0.14 (m, 18H). ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, δ in ppm) 0.60 (CH₃), 13.31 (CH₂), 14.22 (CH₃), 22.79 (CH₂), 22.87 (CH₃), 29.44 (CH₂), 29.47 (CH₂), 29.66 (CH₂), 29.78 (CH₂), 32.03 (CH₂), 33.07 (CH₂). ²⁹Si-NMR (79 MHz, CDCl₃, δ in ppm) -56.64, -56.02, -4.67, -4.53; EI-MS *m/z*: 675 [M⁺-Me], 639 [M⁺-Decyl].

1,3,5-tris(trimethylsiloxy)-1,3,5-trioctylcyclotrisiloxane (all-cis-4 and cis-trans-4 mixture) の合成

THF (160 mL) に水 (0.78 g, 43.53 mmol) を加え、5 °C に冷却した。オクチルトリクロロシラン (4.0 g, 14.5 mmol) を1分間で滴下した。この時、発熱により反応液の温度が10 °Cまで上昇した。冷却を継続しさらに5 °Cで1時間攪拌し、ヘキサメチルジシラ

ザン (14.1 g, 87.1 mmol) とトリメチルクロロシラン (10.4 g, 95.7 mmol) を加え、60 °C で1時間攪拌した。その後、ヘキサン (50 mL) と水 (100 mL) を加え、激しく攪拌し、静置・分液した。得られた有機相をさらに水 (100 mL) で5回洗浄・分液した。硫酸マグネシウムで脱水・乾燥し、溶媒を除去した。得られた粗反応液混合物をリサイクル HPLC (溶離液 クロロホルム:メタノール = 1:1) で分取することで 0.61 g のオイル状物を収率 43.7 % で得た。得られた化合物は NMR スペクトルによる分析の結果 1,3,5-tris(trimethylsiloxy)-1,3,5-trioctylcyclotrisiloxane (**4**) であることを確認した。

化合物 **4**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) 1.47-1.15 (m, 48H), 0.87 (t, $J = 6.9$ Hz, 9H), 0.75-0.42 (m, 6H), 0.18-0.04 (m, 27H); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) 1.73 (CH_3), 1.76 (CH_3), 1.77 (CH_3), 13.78 (CH_2), 14.17 (CH_3), 22.79 (CH_2), 23.14 (CH_3), 29.49 (CH_2), 29.70 (CH_2), 29.74 (CH_2), 29.81 (CH_2), 32.04 (CH_2), 33.14 (CH_2); $^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) -57.76, -57.71, -57.16, 9.73, 9.56, 9.36.

1,3,5-tris(dimethylsiloxy)-1,3,5-tridodecylcyclotrisiloxane (all-*cis*-**11** and *cis-trans*-**11** mixture) の合成

THF (160 mL) に水 (0.89 g, 49.4 mmol) を加え、2 °C に冷却した。ドデシルトリクロロシラン (5.0 g, 16.5 mmol) を1分間で滴下した。この時、発熱により反応液の温度が 15 °C まで上昇した。1時間攪拌した後、1,1,3,3-テトラメチルジシラザン (6.6 g, 49.3 mmol) を加え、55 °C で2時間攪拌した。その後、ジメチルクロロシラン (0.93 g, 9.8 mmol) を加え1時間攪拌した。ヘキサン (50 mL) と水 (100 mL) を加え、激しく攪拌し、静置・分液した。得られた有機相をさらに水 (100 mL) で5回洗浄・分液した。硫酸マグネシウムで脱水・乾燥し、溶媒を除去した。得られた粗反応液混合物をリサイクル HPLC (溶離液 クロロホルム:メタノール = 1:1) で分取することで 2.0 g のオイル状物を収率 42.0 % で得た。得られた化合物は NMR スペクトルと GC-MS による分析の結果 1,3,5-tris(dimethylsiloxy)-1,3,5-tridodecylcyclotrisiloxane (**11**) であることを確認した。

化合物 **11**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) 4.88-4.63 (m, 3H), 1.61-1.09 (m, 60H), 0.87 (t, $J = 6.6$ Hz, 9H), 0.74-0.46 (m, 6H), 0.39-0.03 (m, 17H); $^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) -56.65, -56.59, -56.02, -4.68, -4.54, -4.40; EI-MS m/z : 849 [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 695 [$\text{M}^+ - \text{dodecyl}$].

1,3,5-trihexyl-1,3,5-tris(dimethylsiloxy)clotrisiloxane (**14**) および

1,3,5,7-tetrahexyl-1,3,5,7-tetrakis(dimethylsiloxy)cyclotetrasiloxane (**15**) の合成

THF (120 mL) に水 (0.98 g, 54.6 mmol) を加え、0 °C に冷却した。ヘキシルトリクロロシラン (4.0 g, 18.2 mmol) を1分間で滴下した。この時、発熱により反応液の温度

が 4 °C まで上昇した。冷却を継続しさらに 0 °C で 1 時間攪拌し、ヘキサメチルジシラザン (7.82 g, 48.5 mmol) を加え 1 時間攪拌した後、さらに 1,1,3,3-テトラメチルジシラザン (7.3 g, 54.7 mmol) を加え 1 時間攪拌した。その後、ジメチルクロロシラン (0.52 g, 5.5 mmol) を加え 1 時間攪拌した。ヘキサン (50 mL) と水 (100 mL) を加え、激しく攪拌し、静置・分液した。得られた有機相をさらに水 (100 mL) で 5 回洗浄・分液した。硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を除去した。得られた粗反応液混合物をリサイクル HPLC (ODS カラム ; 溶離液クロロホルム : メタノール=1:1) で分取することで第 1 フラクション (0.52 g) と第 2 フラクション (0.28 g) のオイル状物が、それぞれ収率 14.1 %、6.2 % で得られた。得られた化合物は NMR による分析の結果、第 1 フラクションは 1,3,5-trihexyl-1,3,5-tris(dimethylsiloxy)cyclotrisiloxane (**14**)、第 2 フラクションは 1,3,5,7-tetrahexyl-1,3,5,7-tetrakis(dimethylsiloxy)cyclotetrasiloxane (**15**) であることを確認した。

化合物 **14**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) 4.78-4.67 (m, 3H), 1.52-1.18 (m, 24H), 0.87 (t, $J = 6.9$ Hz, 9H), 0.68-0.53 (m, 6H), 0.27-0.16 (m, 18H); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) 0.49 (CH_3), 0.60 (CH_3), 13.22 (CH_2), 14.11 (CH_3), 22.64 (CH_3), 22.73 (CH_2), 31.53 (CH_2), 32.64 (CH_2); $^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) -56.67, -56.62, -56.03, -4.68, -4.56, -4.42.

化合物 **15**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) 4.81-4.64 (m, 4H), 1.50-1.17 (m, 32H), 0.87 (t, $J = 6.9$ Hz, 12H), 0.67-0.43 (m, 8H), 0.27-0.11 (m, 24H); $^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) -66.39, -66.10, -65.63, -65.38, -65.21, -64.98, -5.67, -5.59, -5.51, -5.39, -5.31, -5.22, -5.14.

1,3,5-trioctyl-1,3,5-tris((3-(2,3-epoxypropoxy)propyl) dimethylsiloxy)cyclotrisiloxane (**16**) の合成

化合物 **2** (100 mg, 0.14 mmol)、アリルグリシジルエーテル (89 mg, 0.86 mmol) をヘキサン (3 ml) に溶解し、エヌ・イー ケムキャット社製 PT-VTSC-3.0X (Pt(0) - 1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体) (0.1 mg) を添加し、60 °C で 1 時間攪拌した。窒素ガスバブリングおよび真空下で反応液からヘキサンと未反応アリルグリシジルエーテルを除去した。得られたオイル状の反応物は NMR スペクトルによる分析によって 1,3,5-trioctyl-1,3,5-tris((3-(2,3-epoxypropoxy)propyl) dimethylsiloxy)cyclotrisiloxane (**16**) であることが確認された。

化合物 **16** : $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) 3.68 (dd, $J = 11.4, 3.2$ Hz, 3H), 3.50-3.30 (m, 9H), 3.12 (q, $J = 3.2$ Hz, 3H), 2.77 (t, $J = 4.6$ Hz, 3H), 2.59 (q, $J = 2.6$ Hz, 3H), 1.69-1.53 (m, 6H), 1.43-1.17 (m, 36H), 0.92-0.80 (9H), 0.54 (dd, $J = 15.6, 6.4$ Hz, 12H), 0.15-0.04 (m,

18H); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) 0.08 (CH_3), 13.84 (CH_2), 14.05 (CH_2), 14.22 (CH_2), 22.78 (CH_2), 23.07 (CH_2), 23.42 (CH_2), 29.36 (CH_2), 32.03 (CH_2), 33.21 (CH_2), 44.43 (CH_2), 50.94 (CH), 71.50 (CH_2), 74.35 (CH_2); ^{29}Si -NMR (79 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) -57.93 , -57.77 , -57.40 , 9.76, 9.96, 10.11.

1,3,5-trioctyl-1,3,5-tris(hexyldimethylsiloxy)cyclotrisiloxane (17) の合成

化合物 **2** (200 mg, 0.29 mmol)、1-ヘキセン (217 mg, 2.6 mmol) をヘキサン (10 ml) に溶解し、エヌ・イー ケムキャット社製 PT-VTSC-3.0X (Pt(0) - 1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体) (0.4 mg) を添加し、65 °C で1時間攪拌した。冷却後、活性炭 (微粉炭) (50 mg) を加えて攪拌して濾過した。その後、窒素ガスバブリングおよび真空下で反応液 (濾液) からヘキサンと未反応 1-ヘキセンを除去した。得られたオイル状物 (0.27 g, 99.6%) は NMR スペクトルによる分析によって 1,3,5-trioctyl-1,3,5-tris-((3-(2,3-epoxypropoxy)propyl)dimethylsiloxy)cyclotrisiloxane (**17**) であることが確認された。

化合物 **17**: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) 1.52-1.07 (m, 60H), 0.87 (t, $J = 6.6$ Hz, 18H), 0.74-0.37 (m, 12H), 0.20-0.02 (m, 18H); ^{29}Si -NMR (79 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) -58.07 , -57.97 , -57.45 , 9.61, 9.82, 10.01.

1,3,5-trioctyl-1,3,5-tris((2-trimethoxysilyl)ethyl)dimethylsiloxy)cyclotrisiloxane (18) の合成

化合物 **2** (200 mg, 0.29 mmol)、ビニルトリメトキシシラン (383 mg, 2.6 mmol) をヘキサン (5 ml) に溶解し、エヌ・イー ケムキャット社製 PT-VTSC-3.0X (Pt(0) - 1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体) (0.4 mg) を添加し、65 °C で1時間攪拌した。窒素ガスバブリングおよび真空下で反応液からヘキサンと未反応ビニルトリメトキシシランを除去した。得られたオイル状物 (0.33 g, 99.8%) は NMR スペクトルによる分析によって 1,3,5-trioctyl-1,3,5-tris((2-trimethoxysilyl)ethyl)dimethylsiloxy)cyclotrisiloxane (**18**) であることが確認された。

化合物 **18**: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) 3.59-3.50 (m, 25H), 1.46-1.16 (m, 37H), 1.15-1.03 (2H), 0.86 (t, $J = 6.9$ Hz, 9H), 0.64-0.46 (m, 14H), 0.27-0.03 (m, 18H); ^{29}Si -NMR (79 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) -57.91 , -57.77 , -57.37 , -40.93 , 10.07, 10.31, 10.54.

1,3,5-trioctyl-1,3,5-tris((2-triethoxysilyl)ethyl)dimethylsiloxy)cyclotrisiloxane (19) の合成

化合物 **2** (200 mg, 0.29 mmol)、ビニルトリメトキシシラン (383 mg, 2.6 mmol) を

ヘキサン (5 ml) に溶解し、エヌ・イー ケムキャット社製 PT-VTSC-3.0X (Pt(0) - 1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体) (0.4 mg) を添加し、65 °C で 1 時間攪拌した。窒素ガスバブリングおよび真空下で反応液からヘキサンと未反応ビニルトリメトキシシランを除去した。得られたオイル状物 (0.33 g, 99.8%) は NMR スペクトルによる分析によって 1,3,5-trioctyl-1,3,5-tris((2-triethoxysilylethyl)dimethylsiloxy)cyclotrisiloxane (**19**) であることが確認された。

化合物 **19**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) 3.59-3.50 (m, 18H), 1.46-1.16 (m, 36H), 0.86 (t, $J = 6.9$ Hz, 9H), 0.55-0.52 (m, 16H), 0.11-0.06 (m, 18H); $^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) -58.04, -57.84, -57.42, -44.12, 10.13, 10.39, 10.64.

1,3,5-trioctyl-1,3,5-tris(trimethylsiloxy)cyclotrisiloxane (**4**) の重合

化合物 **4** (1.0 g, 1.35 mmol) をヘキサン (2ml) に溶解し、GC 測定用の内部標準物質としてトルエン (70 mg) を添加した。2.6 mol/l のブチルリチウム (0.17 ml, 0.45 mmol) を加え、反応液温度を 30 °C とした後、DMF (43 mg) を添加した。30 °C で 1 時間攪拌した後、ヘキサン (3 ml) と 5%酢酸水溶液を加えて反応を停止した。反応停止時の **4** の添加率は 74 %であった。反応液を水 (10 ml) で 5 回洗浄分液した後、硫酸マグネシウムで脱水・乾燥した。減圧にて溶媒を除去し、透明なオイル状物 (0.76 g) を得た。得られたオイル状物は $^{29}\text{Si NMR}$ スペクトルと GPC 分析によって、環状シロキサン骨格を保持し、三つの分子量分布を持つ重合物であることが確認された。

化合物 **4** の重合物: $^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, CDCl_3 , δ in ppm) -57.31, -57.27, -56.71, 9.82, 10.01, 10.17; GPC Peak 1 $M_n = 2900$, $M_w = 3000$, Peak 2 $M_n = 1900$, $M_w = 1900$, Peak 3 $M_n = 1000$, $M_w = 1000$.

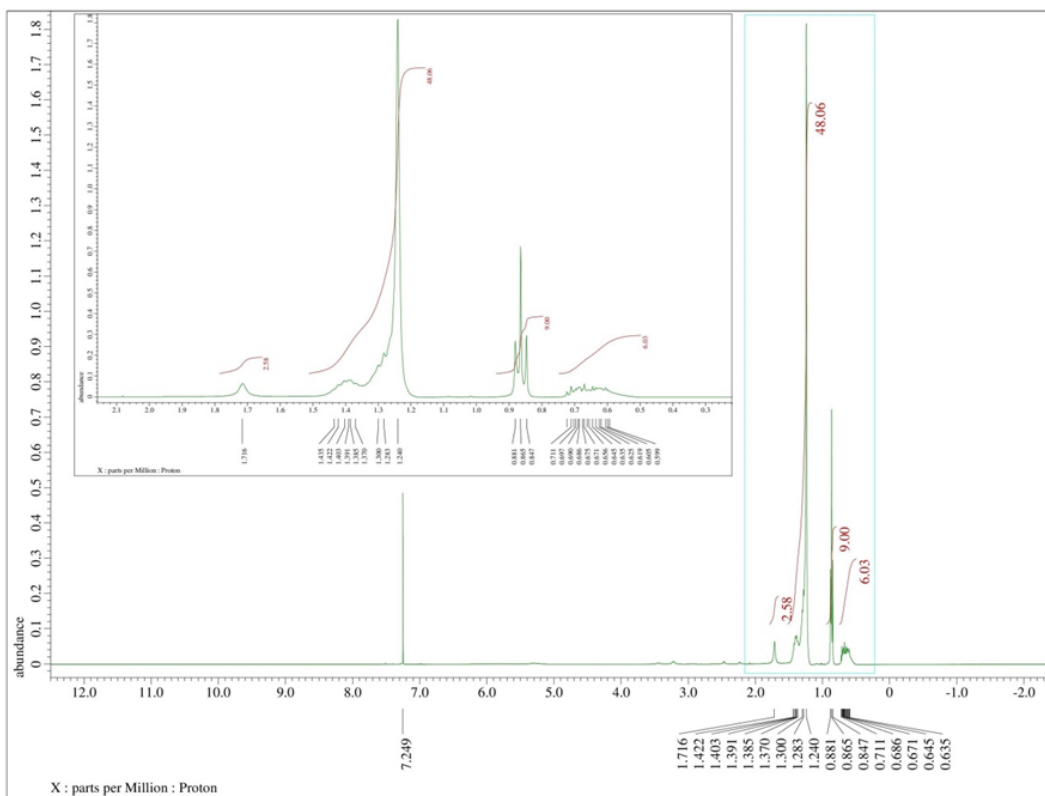


Figure 3.16. ^1H NMR spectrum of **8** (399.78 MHz, CDCl_3)

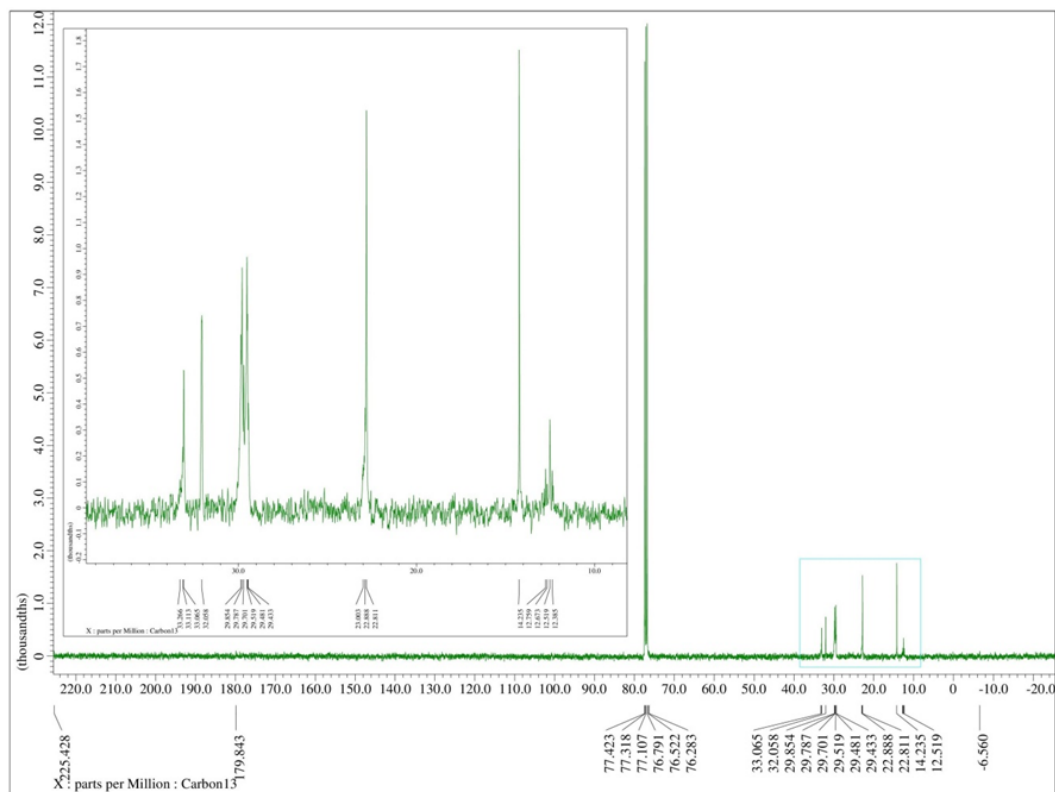


Figure 3.17. ^{13}C NMR spectrum of **8** (100.53 MHz, CDCl_3)

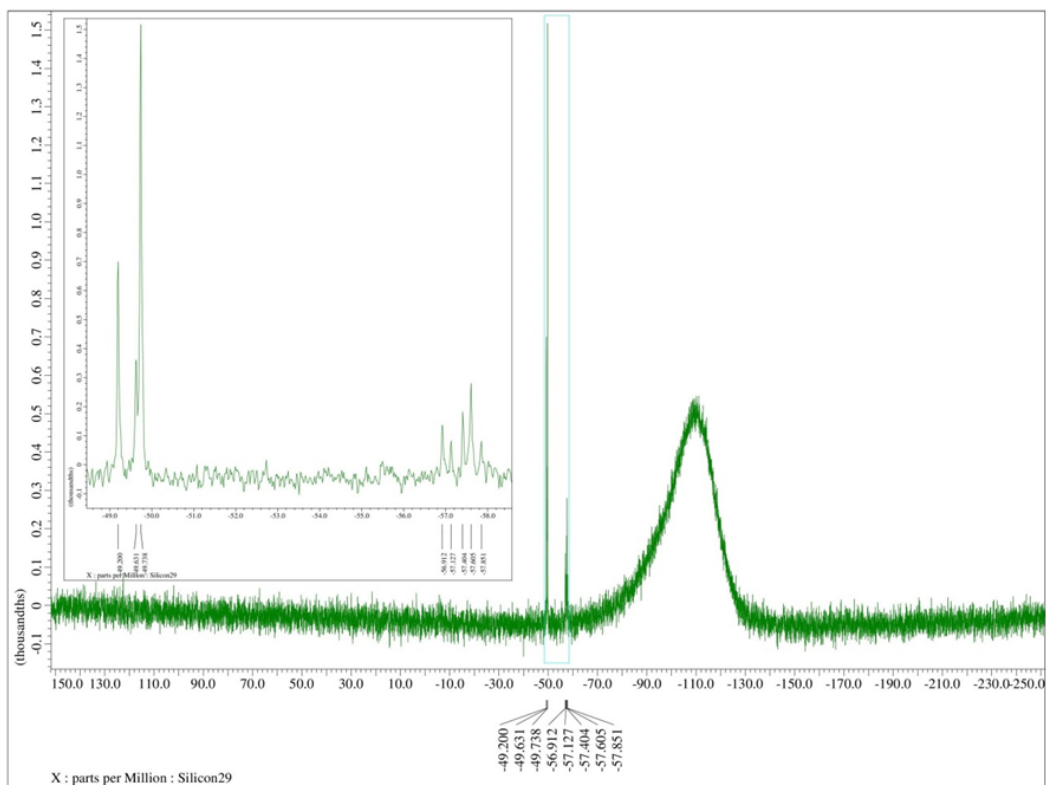


Figure 3.18. ^{29}Si NMR spectrum of **8** (79.43 MHz, CDCl_3)

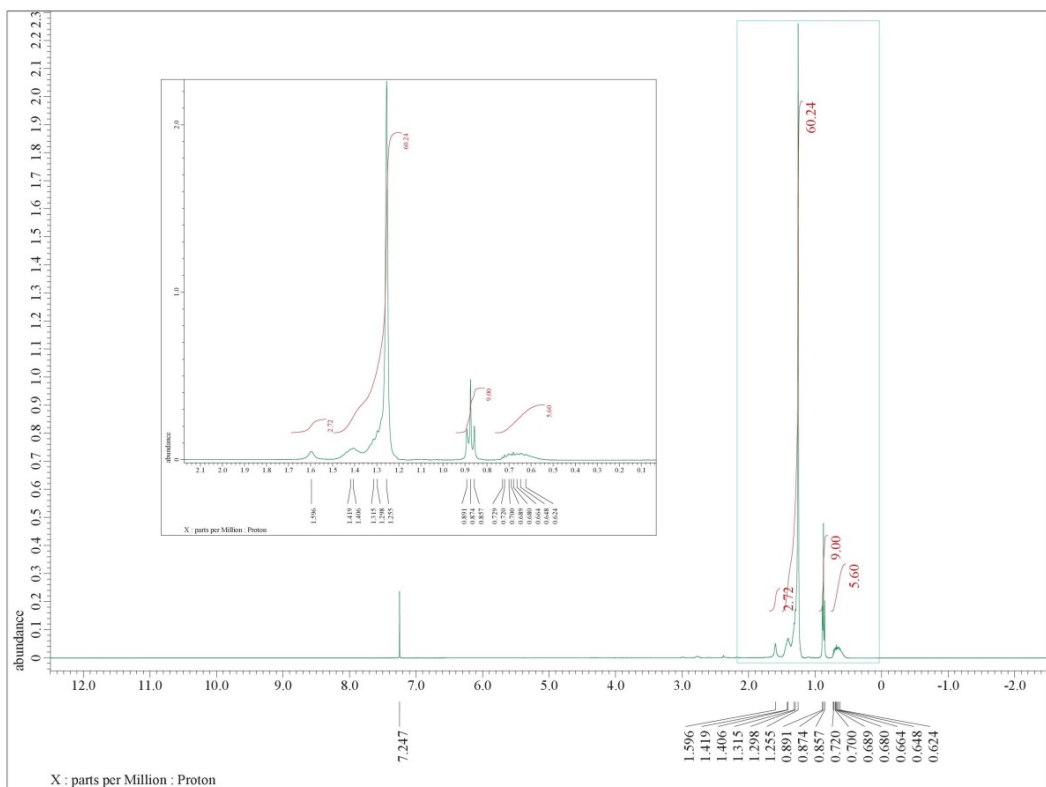


Figure 3.19. ^1H NMR spectrum of **10** (399.78 MHz, CDCl_3)

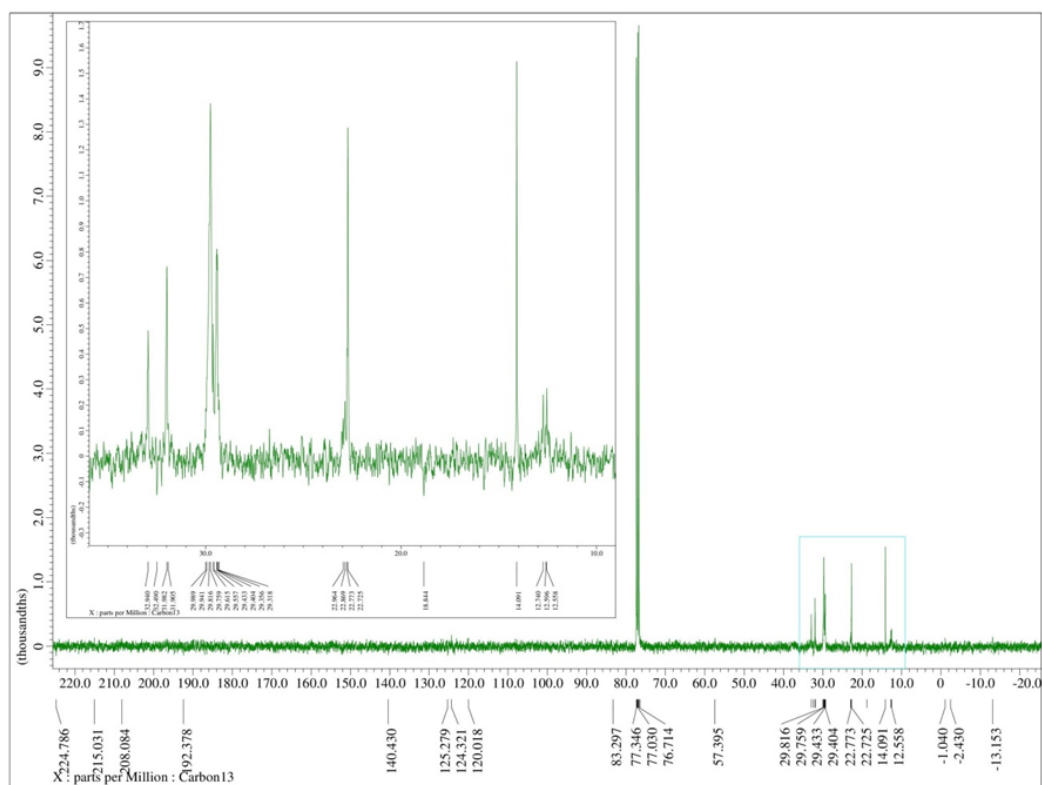


Figure 3.20. ^{13}C NMR spectrum of **10** (100.53 MHz, CDCl_3)

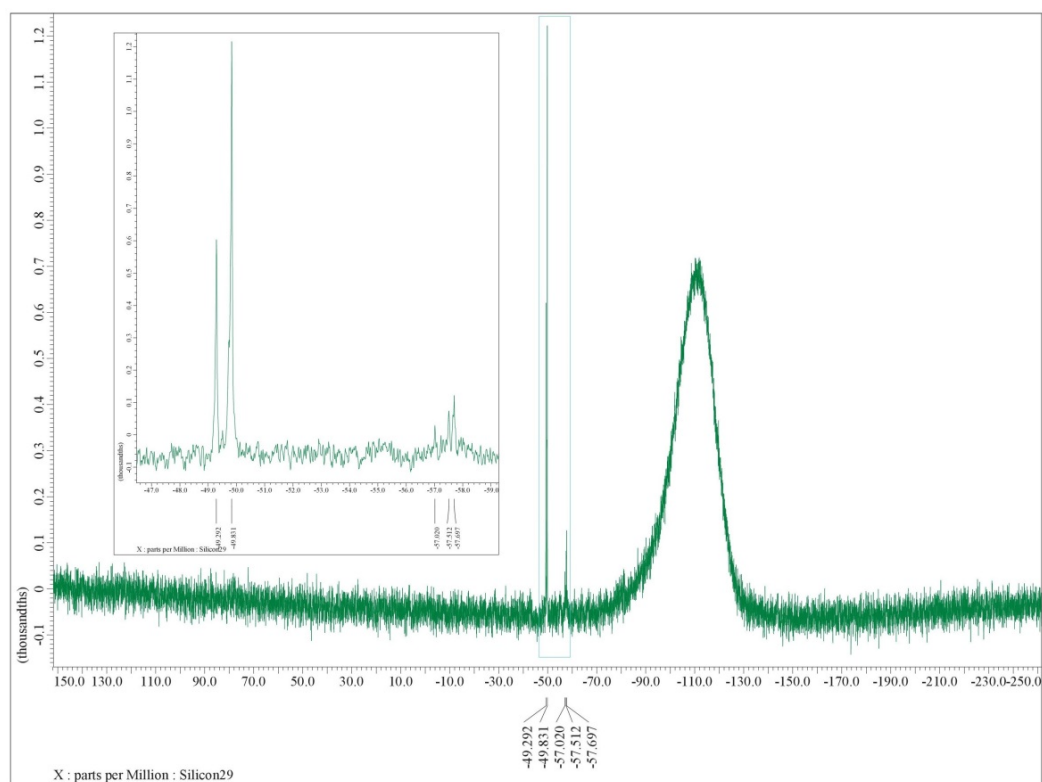


Figure 3.21. ^{29}Si NMR spectrum of **10** (79.43 MHz, THF, 20% CDCl_3)

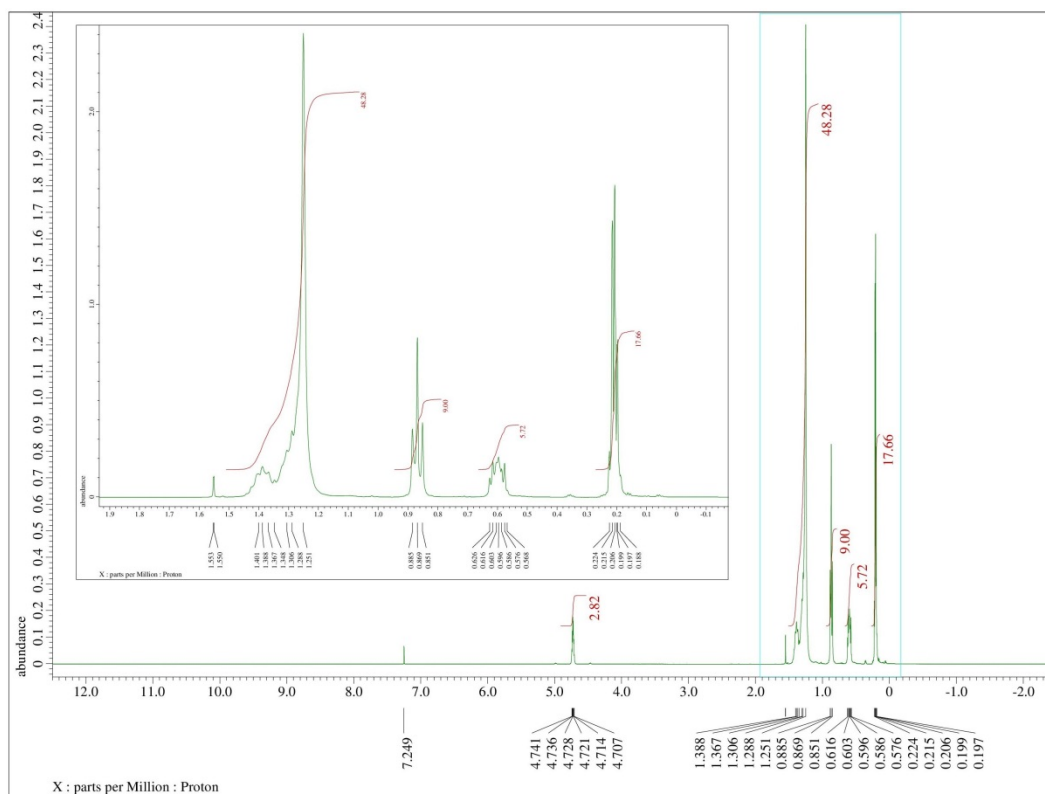


Figure 3.22. ¹H NMR spectrum of **9** (399.78 MHz, CDCl₃)

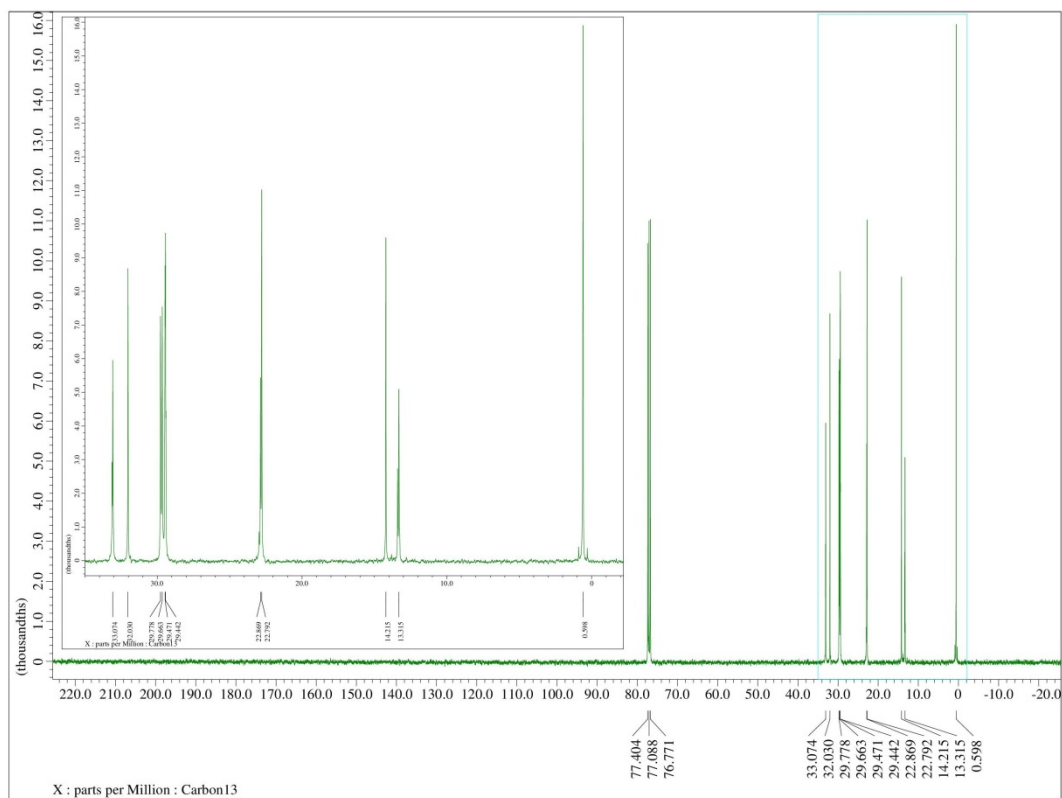


Figure 3.23. ¹³C NMR spectrum of **9** (100.53 MHz, CDCl₃)

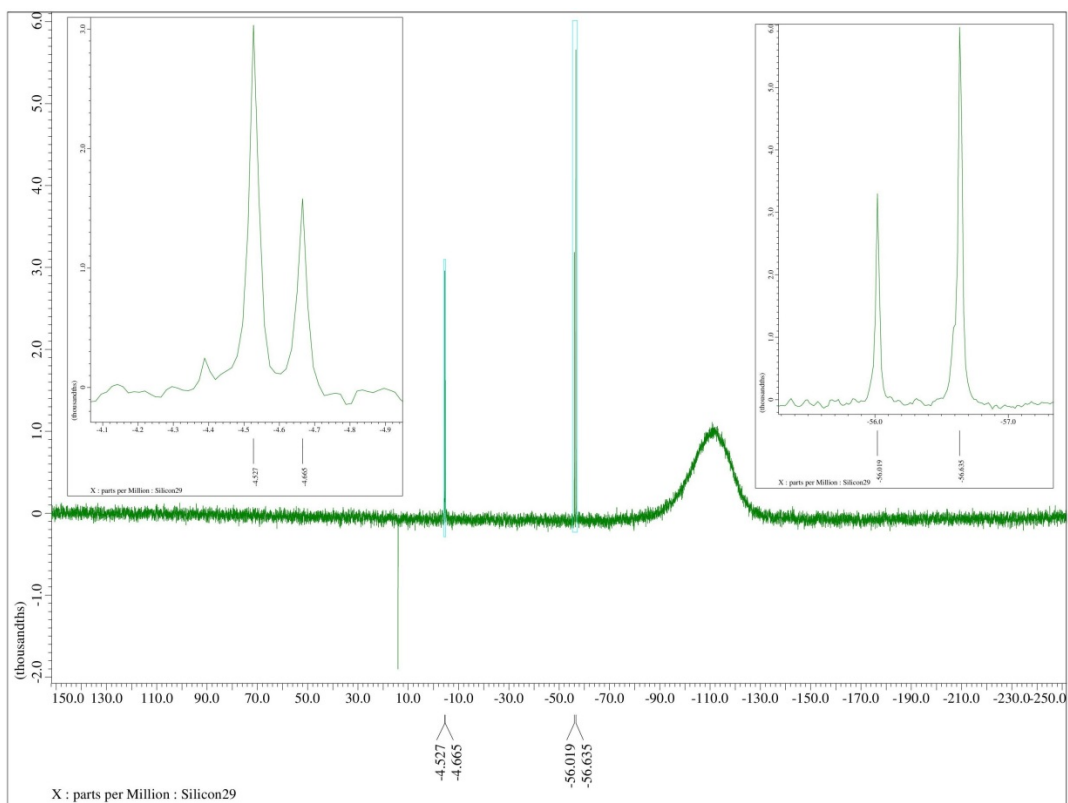


Figure 3.24. ^{29}Si NMR spectrum of **9** (79.43 MHz, CDCl_3)

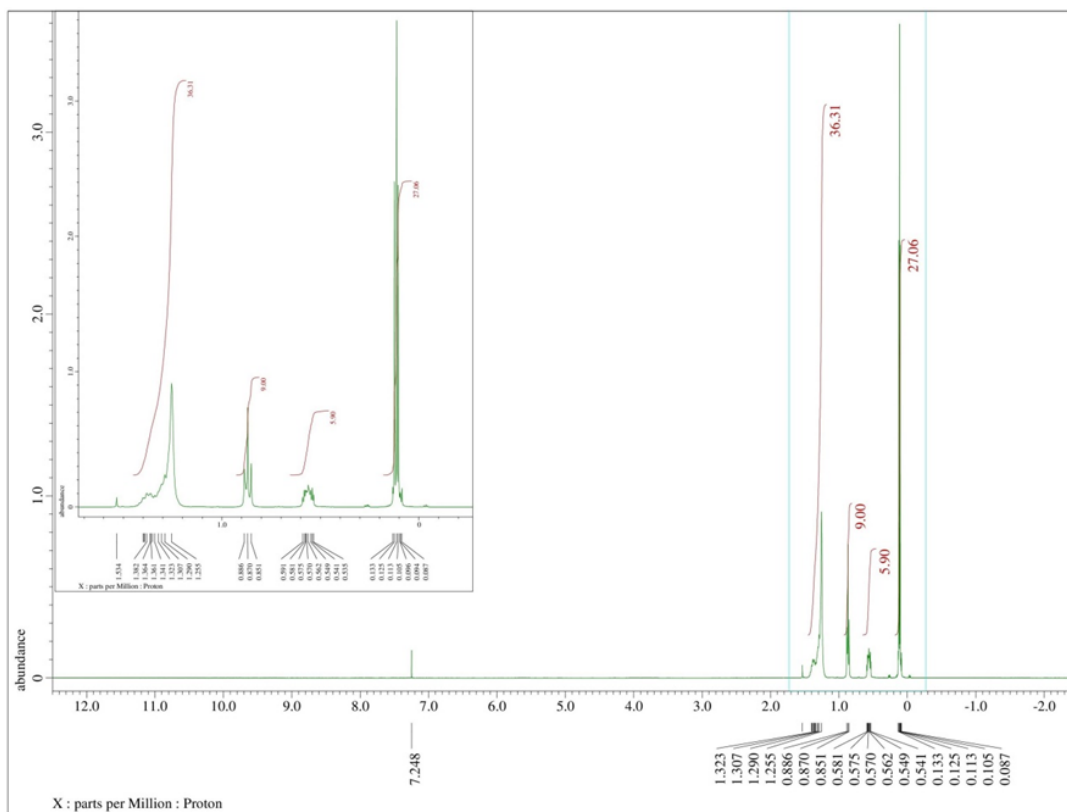


Figure 3.25. ^1H NMR spectrum of **4** (399.78 MHz, CDCl_3)

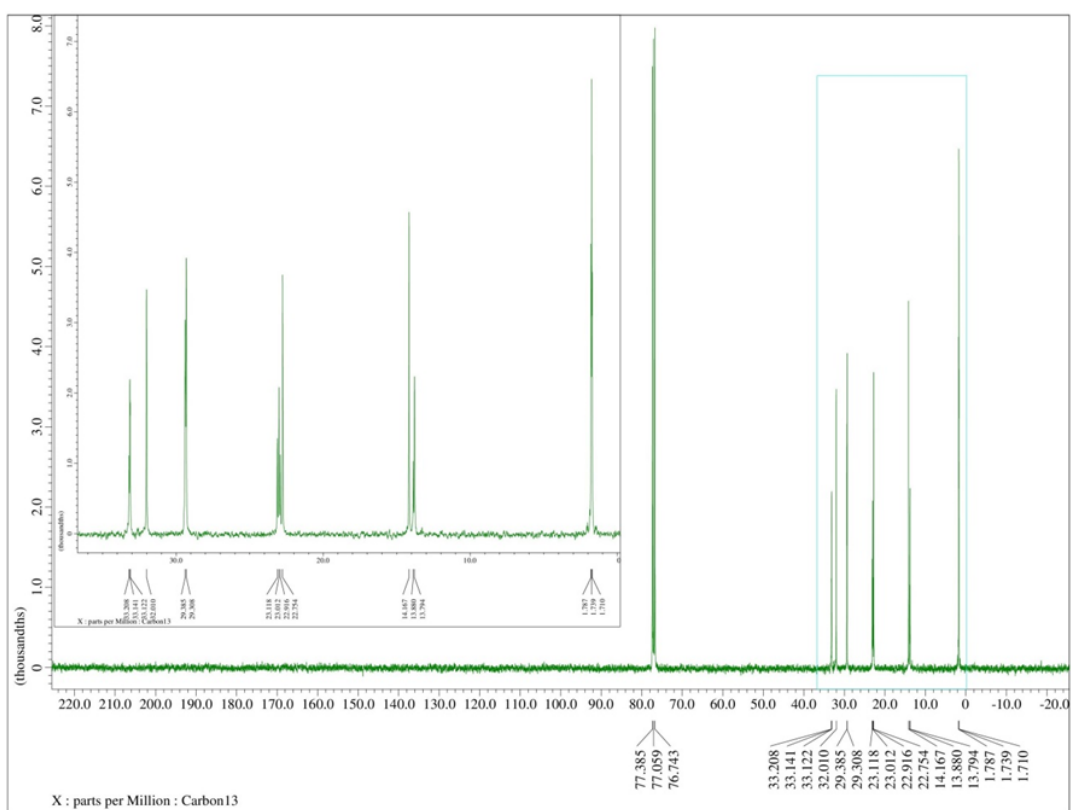


Figure 3.26. ^{13}C NMR spectrum of **4** (100.53 MHz, CDCl_3)

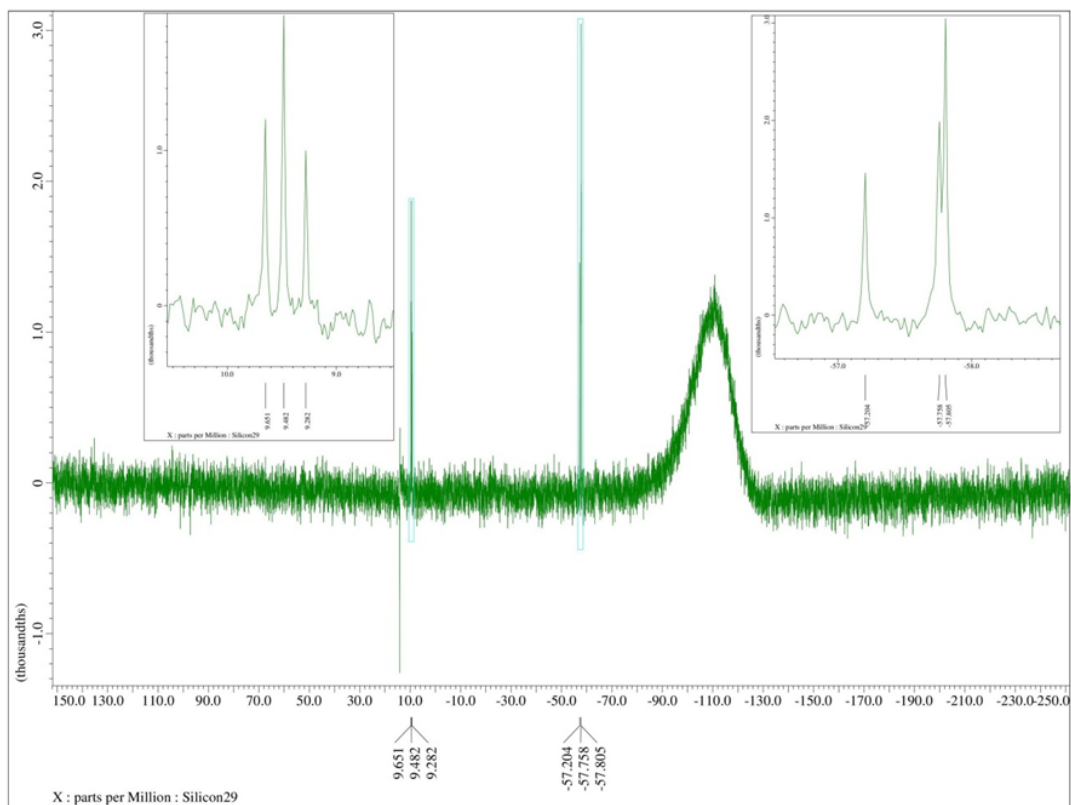


Figure 3.27. ^{29}Si NMR spectrum of **4** (79.43 MHz, CDCl_3)

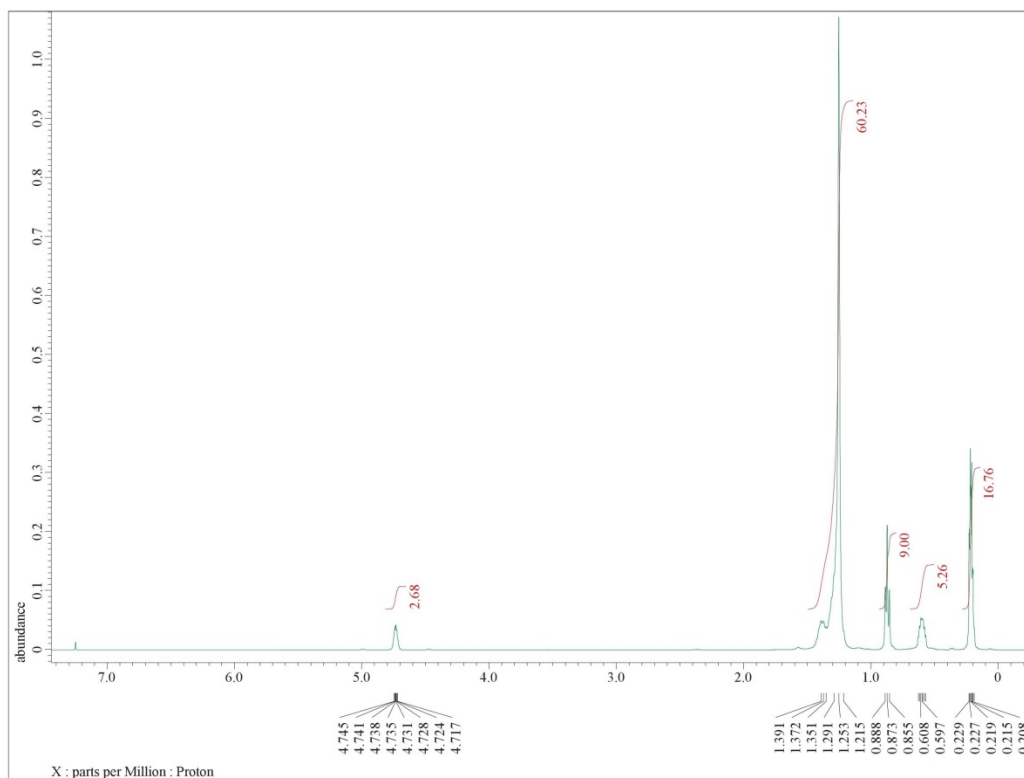


Figure 3.28. ^1H NMR spectrum of **11** (399.78 MHz, CDCl_3)

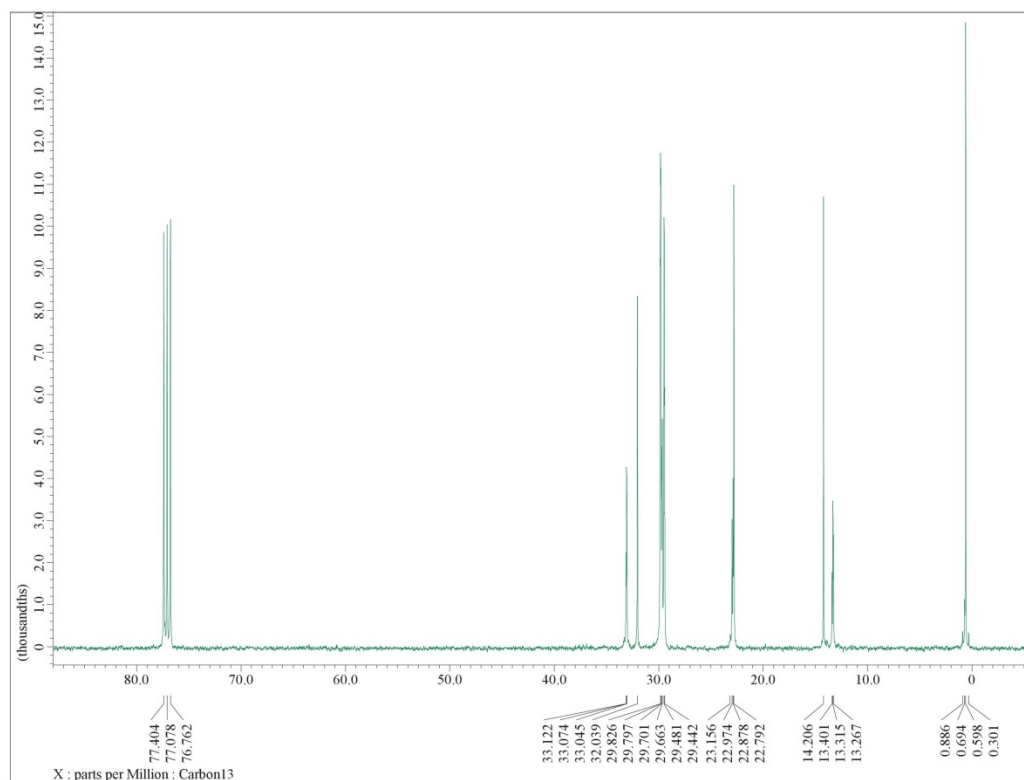


Figure 3.29. ^{13}C NMR spectrum of **11** (100.53 MHz, CDCl_3)

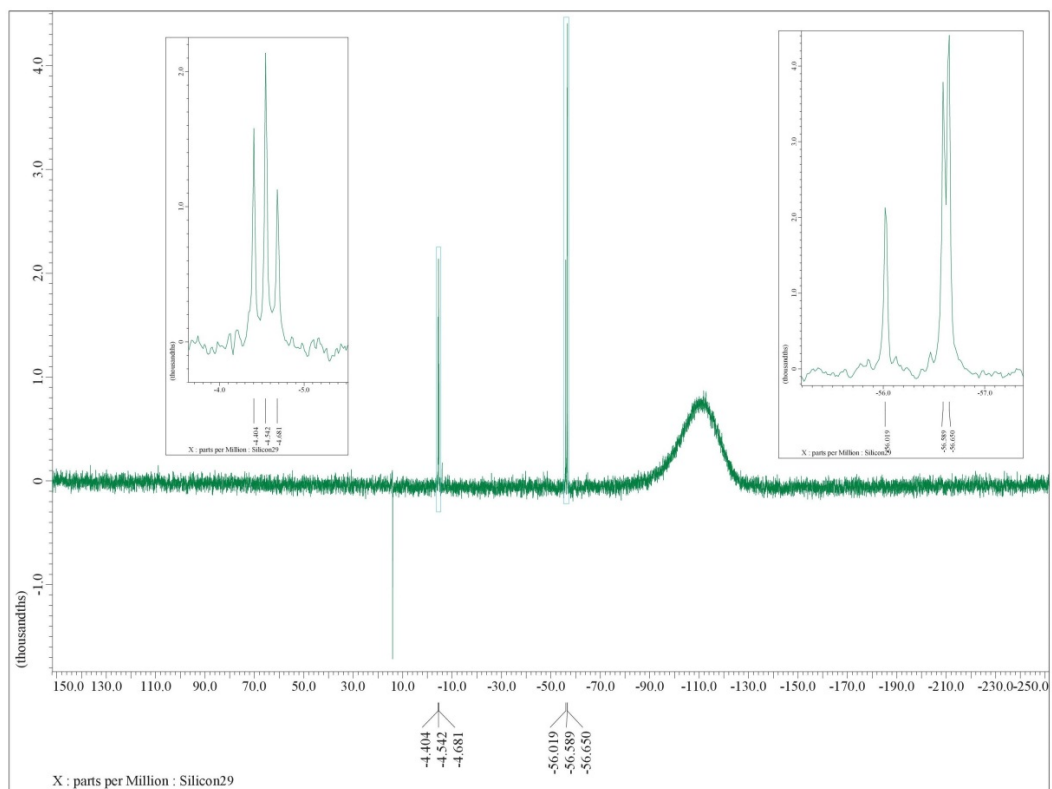


Figure 3.30. ^{29}Si NMR spectrum of **11** (79.43 MHz, CDCl_3)

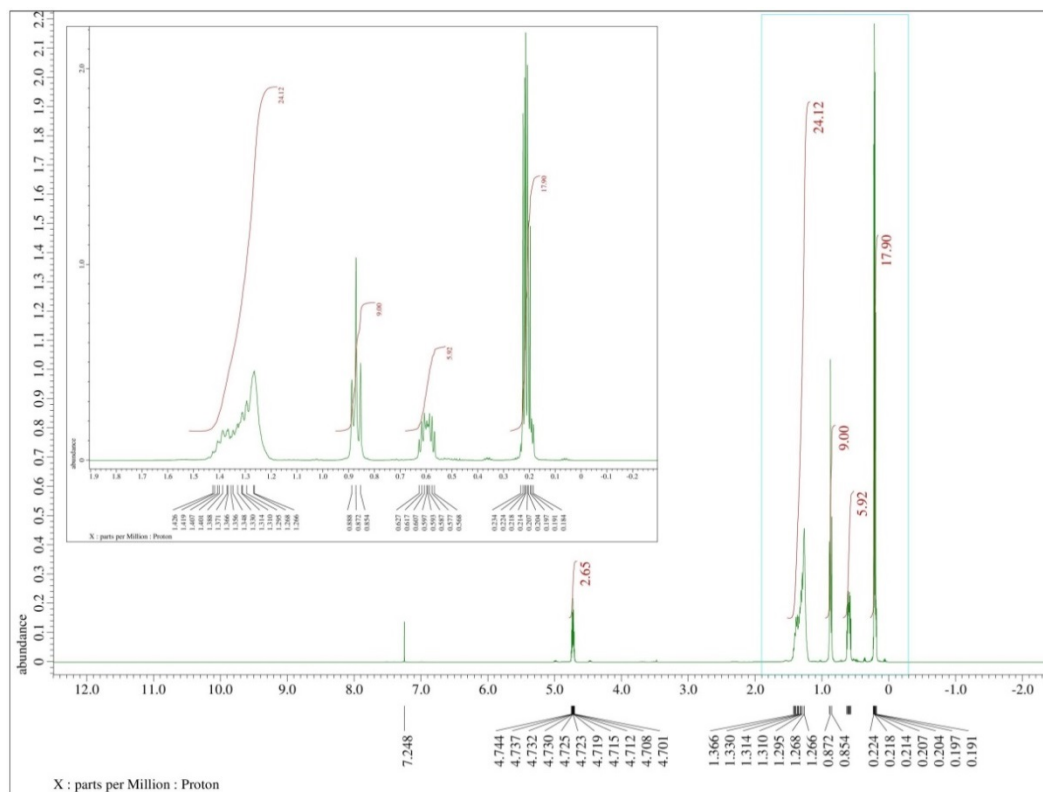


Figure 3.31. ^1H NMR spectrum of **14** (399.78 MHz, CDCl_3)

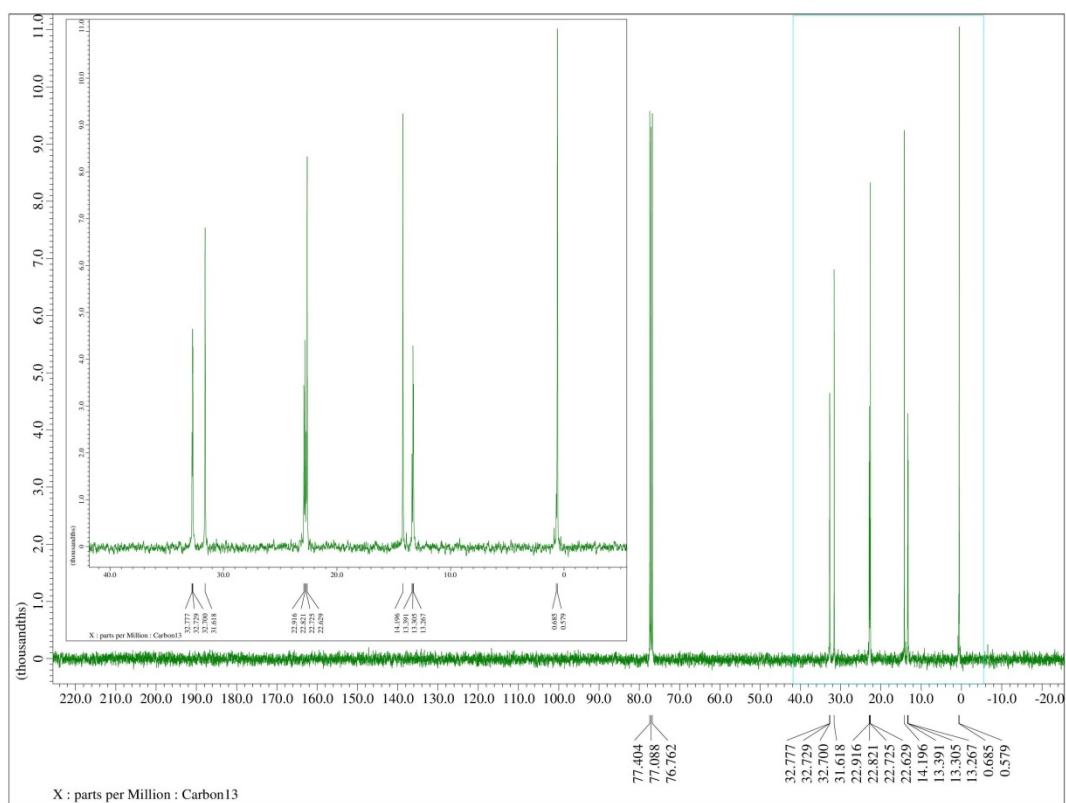


Figure 3.32. ^{13}C NMR spectrum of **14** (100.53 MHz, CDCl_3)

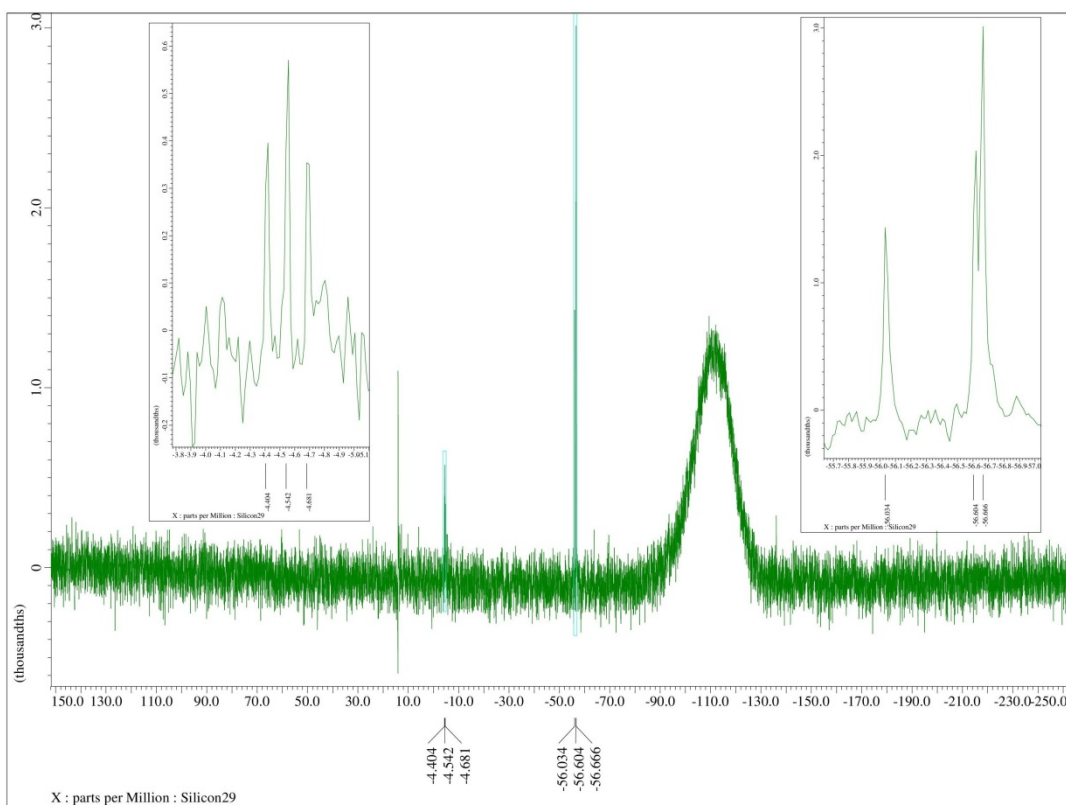


Figure 3.33. ^{29}Si NMR spectrum of **14** (79.43 MHz, CDCl_3)

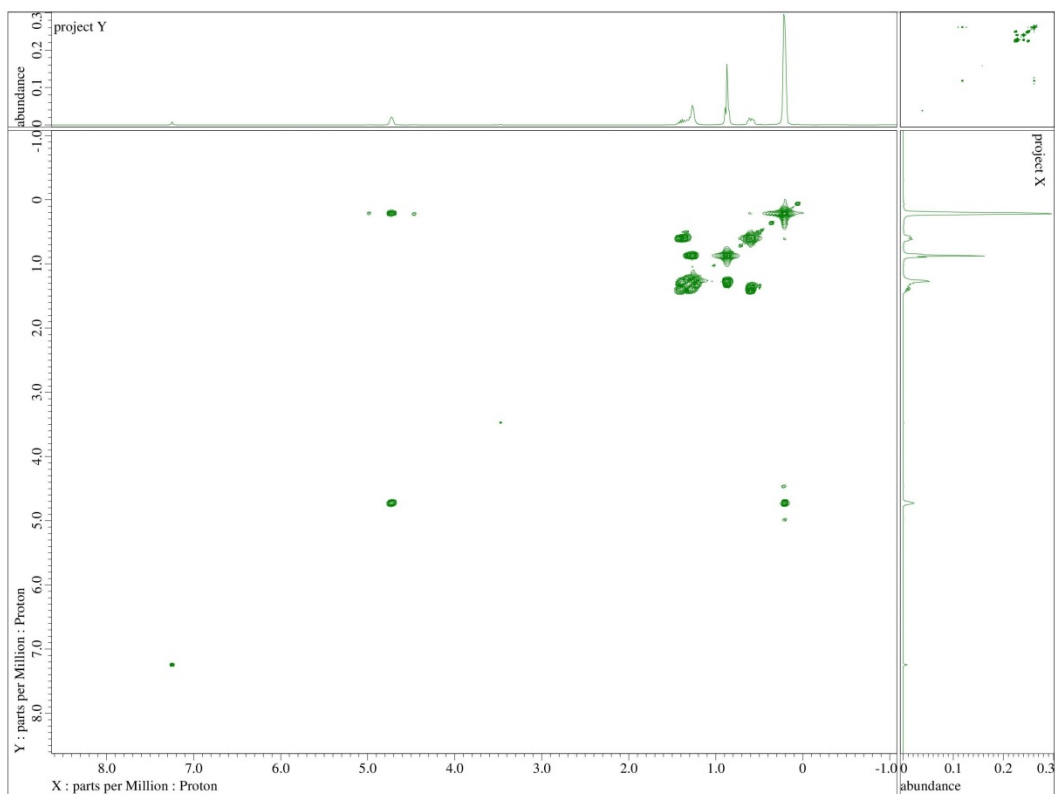


Figure 3.34. COSY spectrum of **14** (399.78 MHz, CDCl₃)

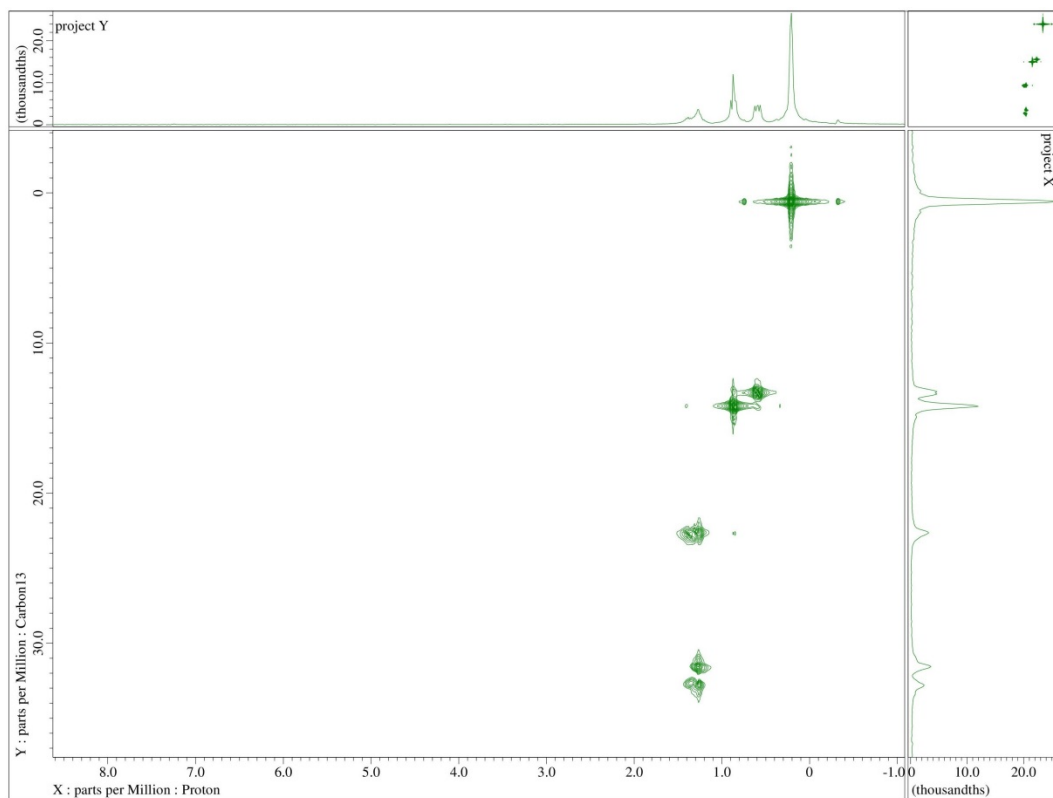


Figure 3.35. HMQC of **14** (399.78 MHz for ¹H and 100.53 MHz for ¹³C, CDCl₃)

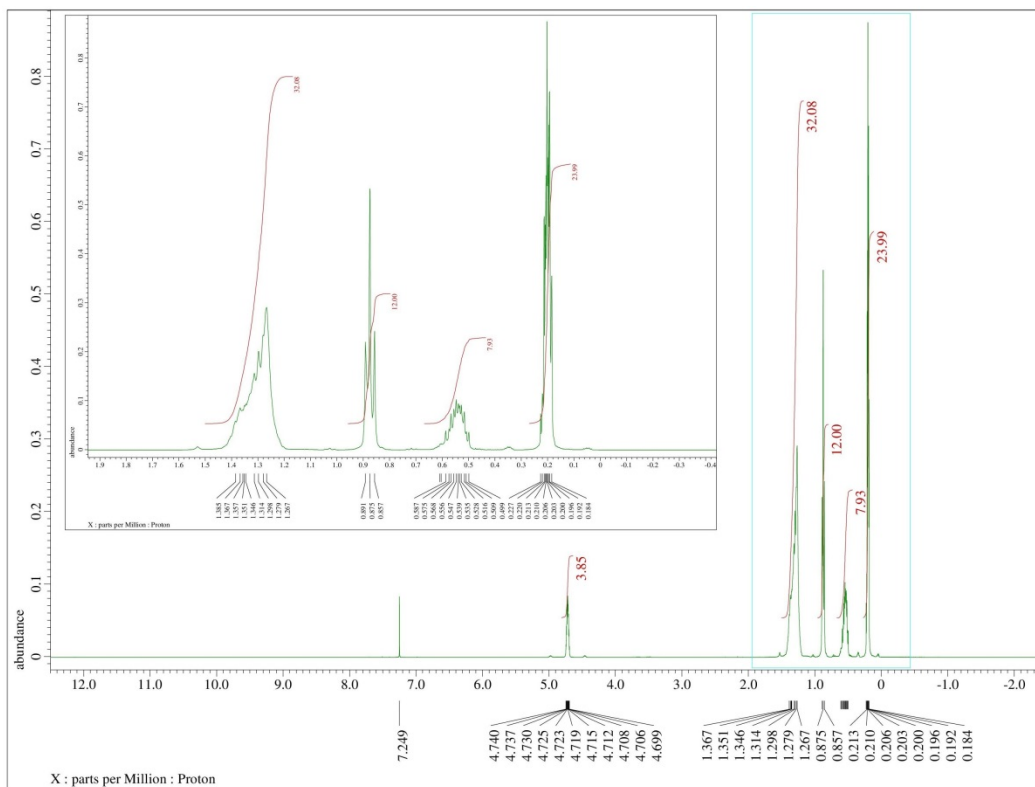


Figure 3.36. ^1H NMR spectrum of **15** (399.78 MHz, CDCl_3)

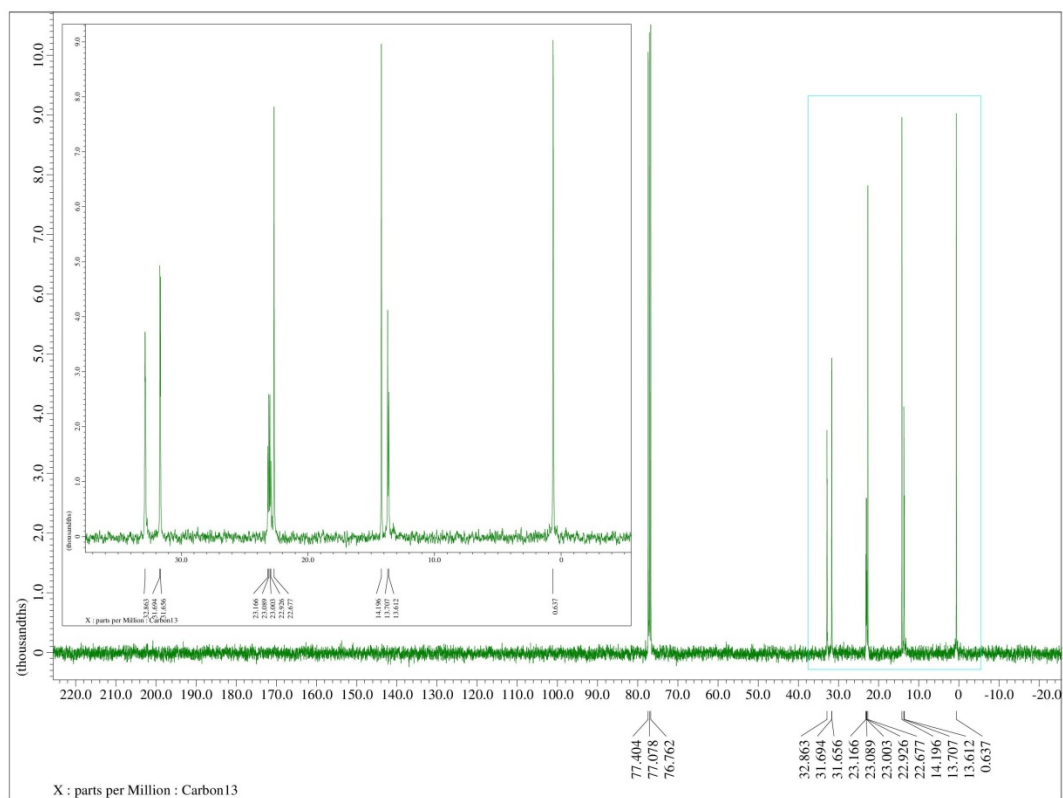


Figure 3.37. ^{13}C NMR spectrum of **15** (100.53 MHz, CDCl_3)

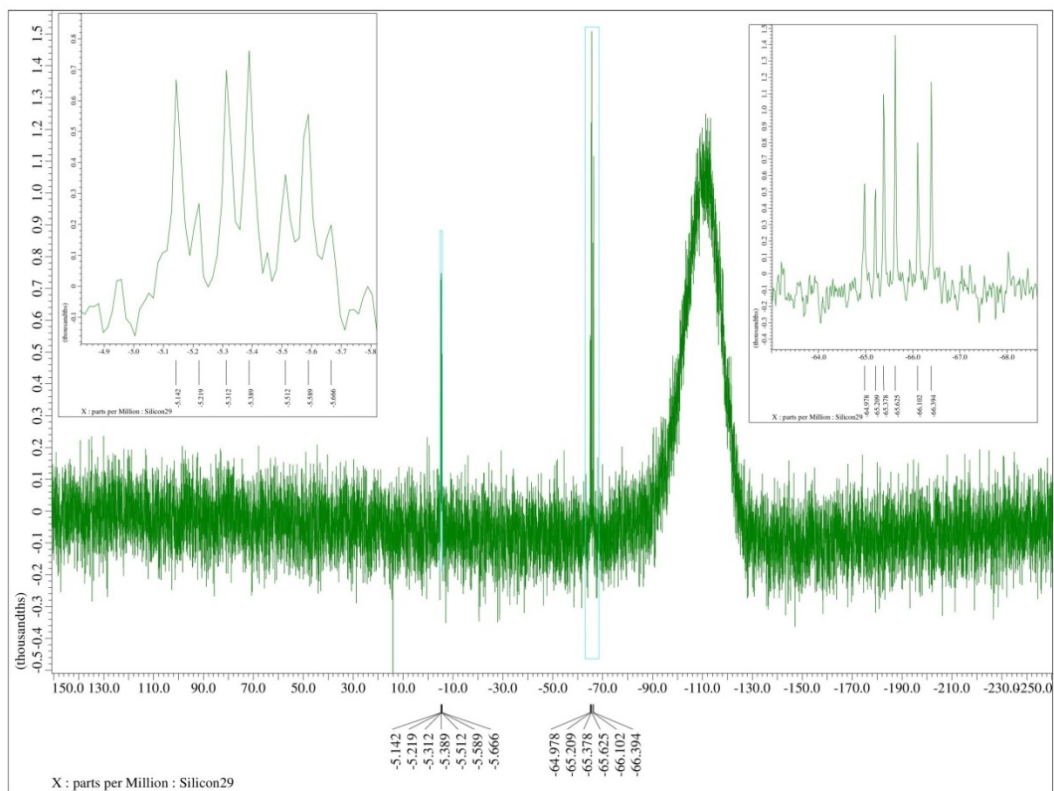


Figure 3.38. ^{29}Si NMR spectrum of **15** (79.43 MHz, CDCl_3)

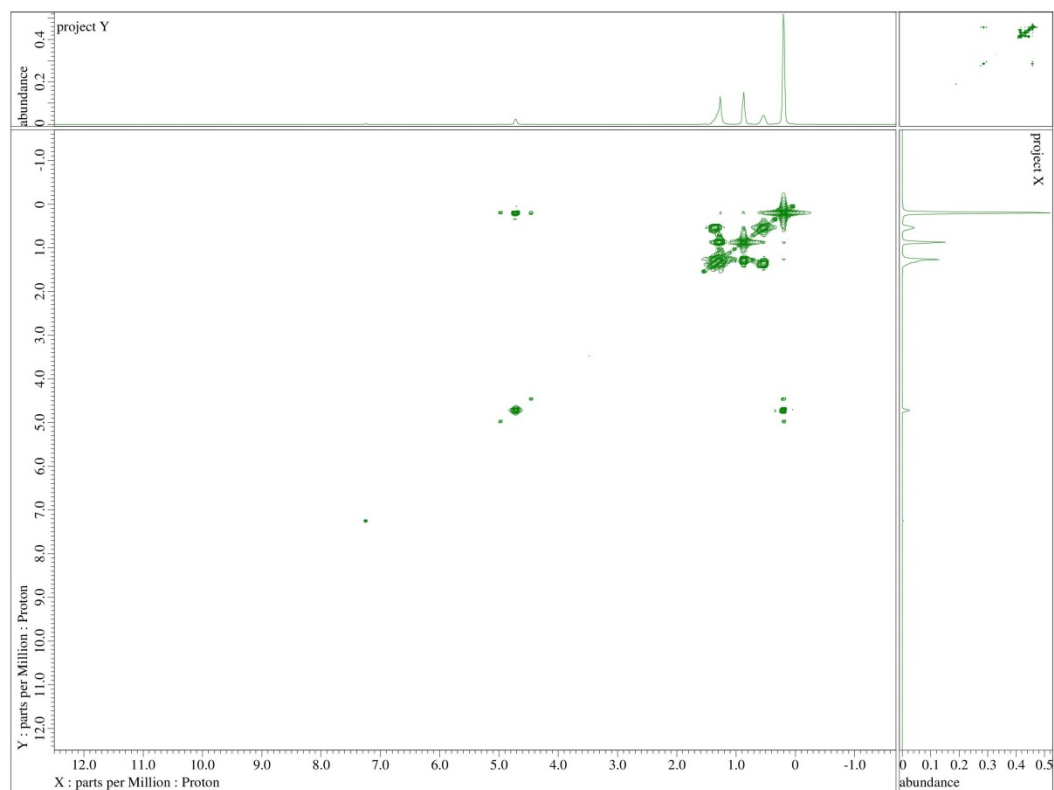


Figure 3.39. COSY spectrum of **15** (399.78 MHz, CDCl_3)

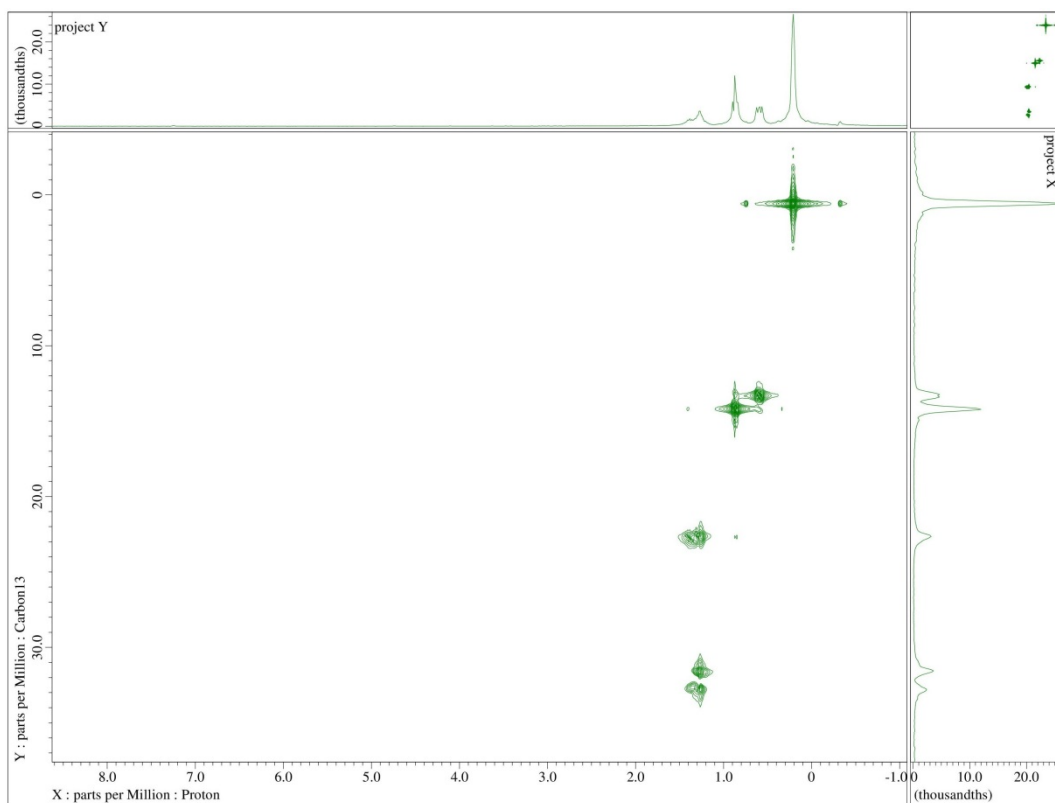


Figure 3.40. HMQC of **15** (399.78 MHz for ^1H and 100.53 MHz for ^{13}C , CDCl_3)

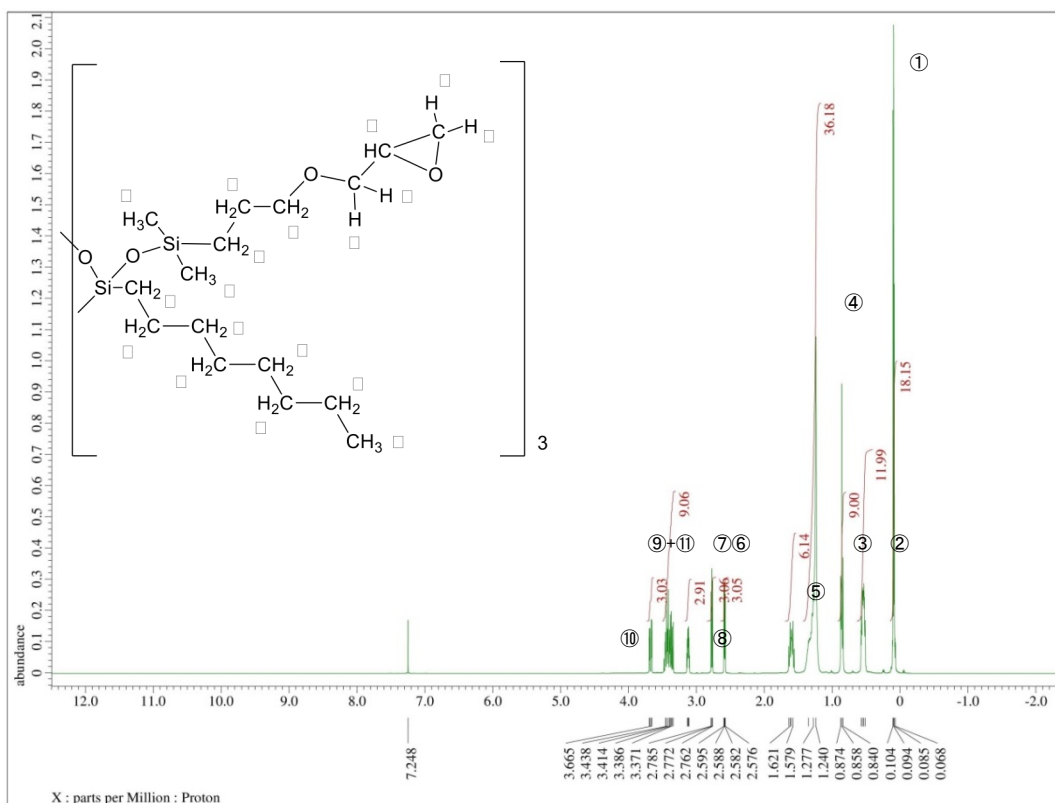


Figure 3.41. ^1H NMR spectrum of **16** (399.78 MHz, CDCl_3)

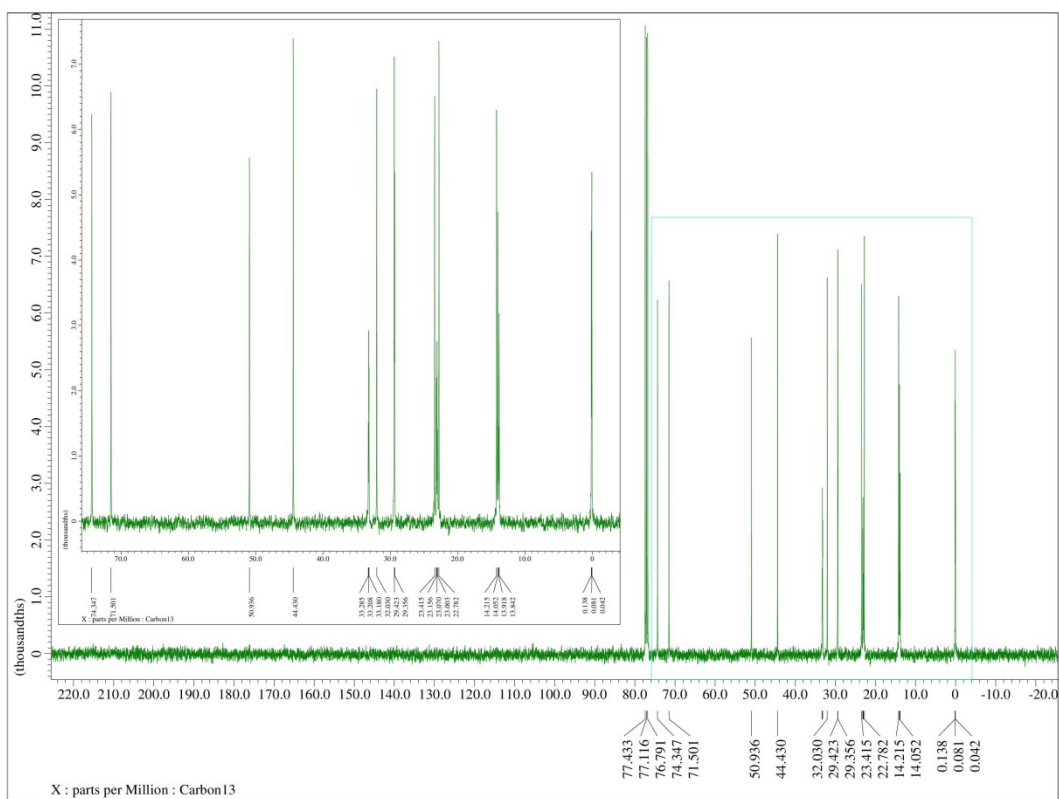


Figure 3.42. ^{13}C NMR spectrum of **16** (100.53 MHz, CDCl_3)

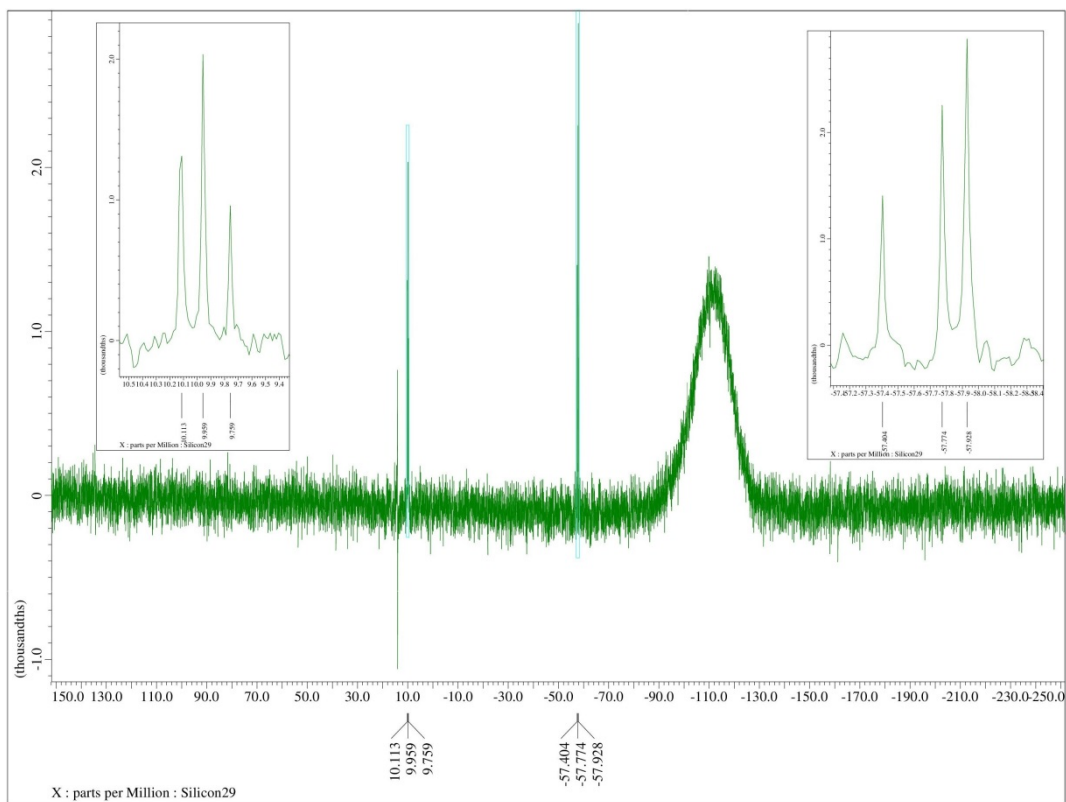


Figure 3.43. ^{29}Si NMR spectrum of **16** (79.43 MHz, CDCl_3)

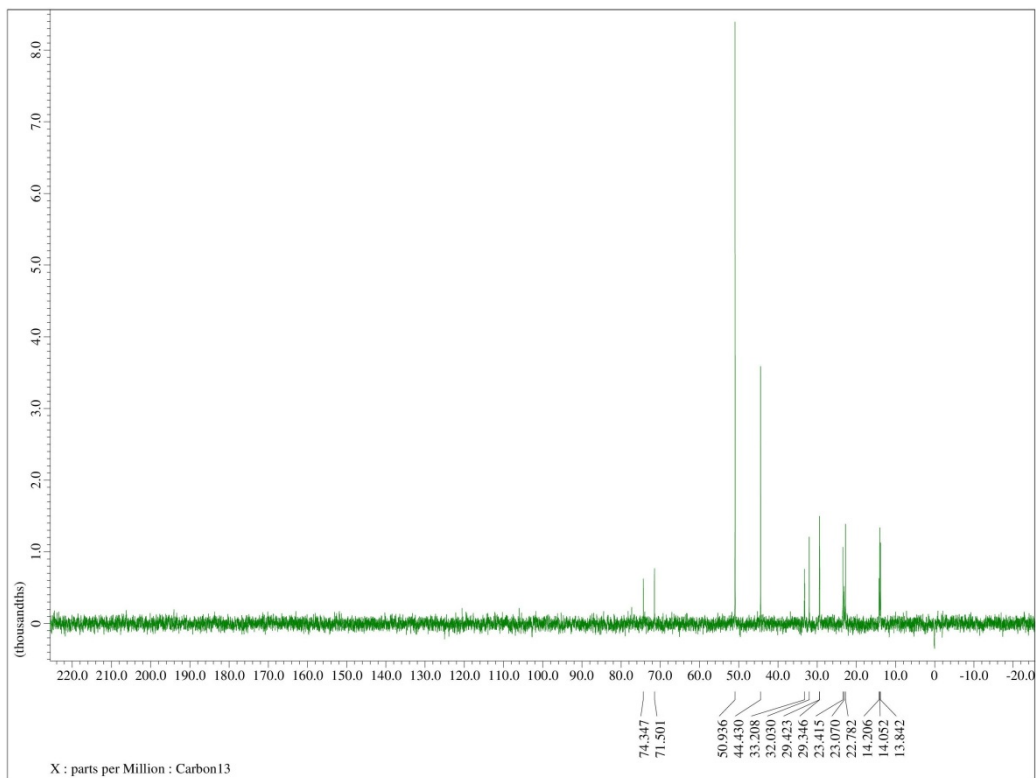


Figure 3.44. ^{13}C NMR (dept 90) spectrum of **16** (100.53 MHz, CDCl_3)

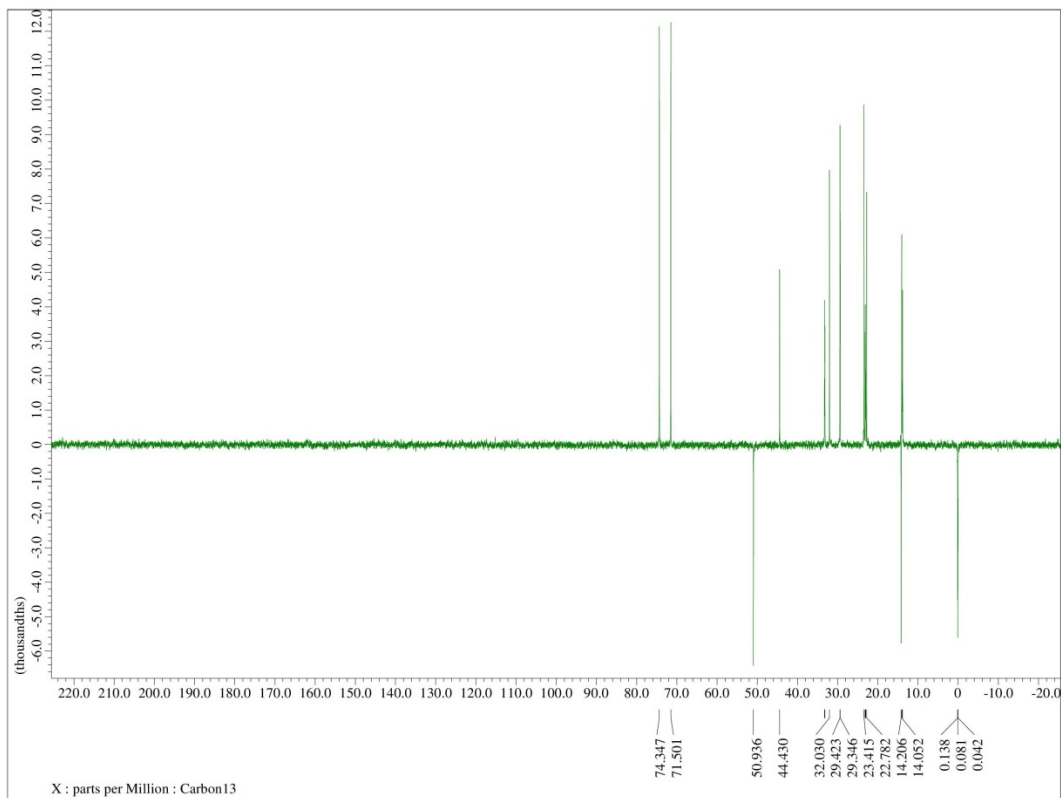


Figure 3.45. ^{13}C NMR (dept 135) spectrum of **16** (100.53 MHz, CDCl_3)

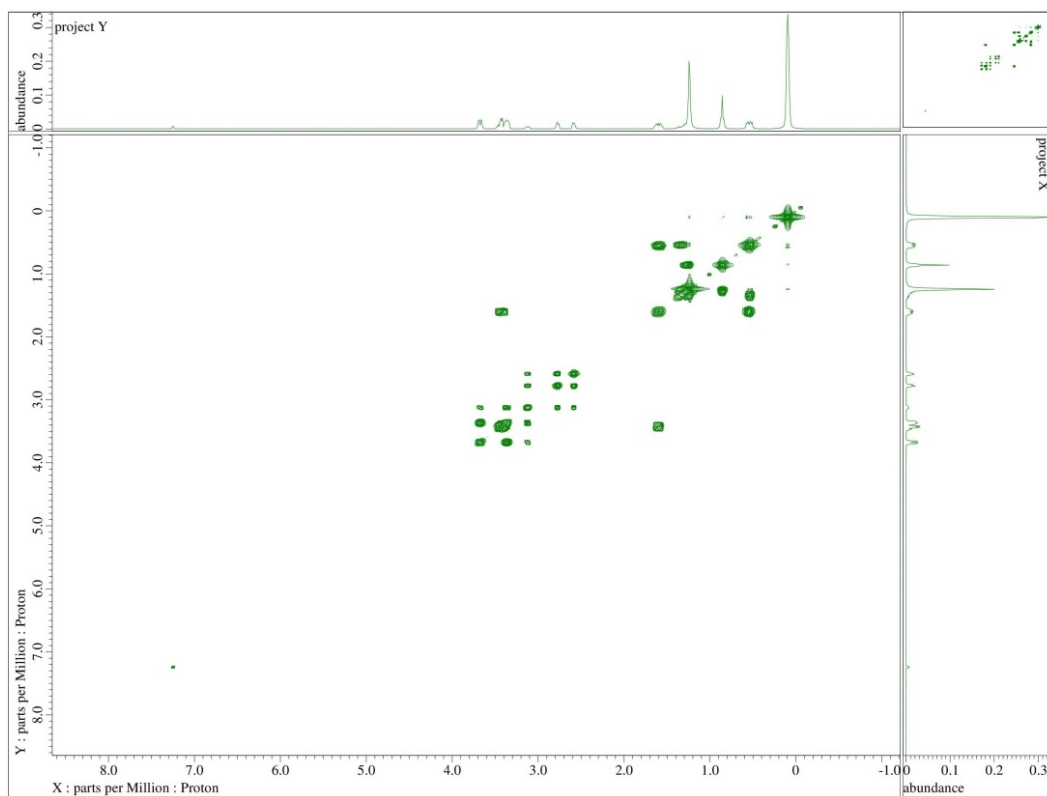


Figure 3.46. COSY spectrum of **16** (399.78 MHz, CDCl₃)

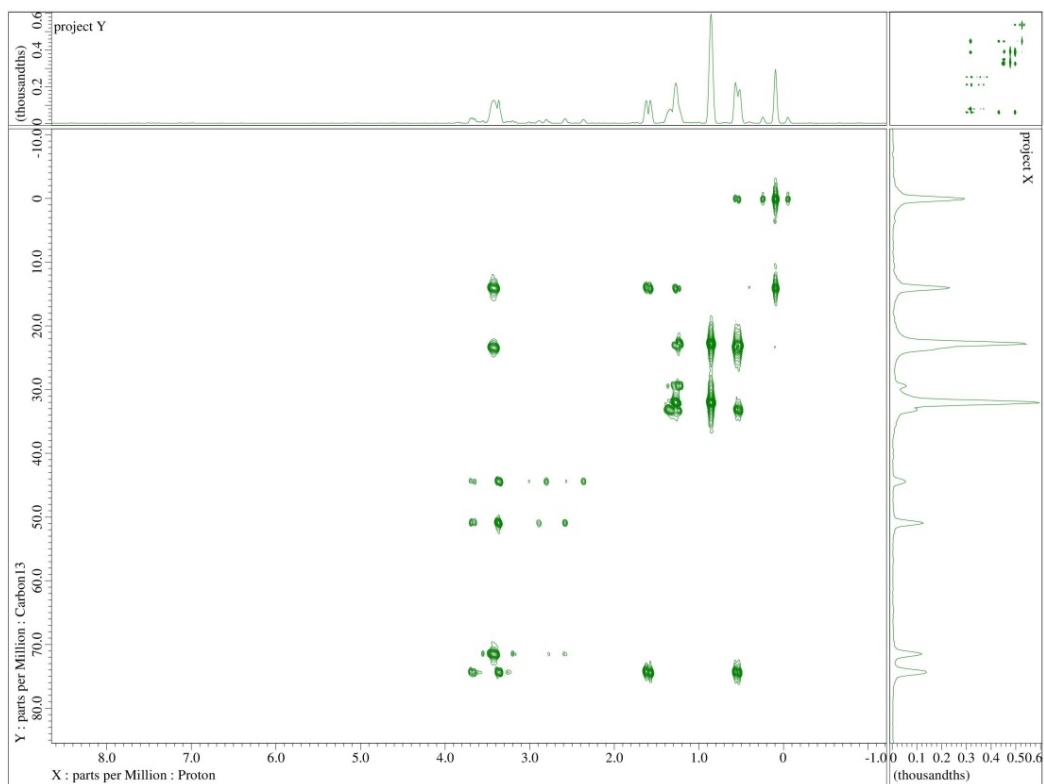


Figure 3.47. HMBC of **16** (399.78 MHz for ¹H and 100.53 MHz for ¹³C, CDCl₃)

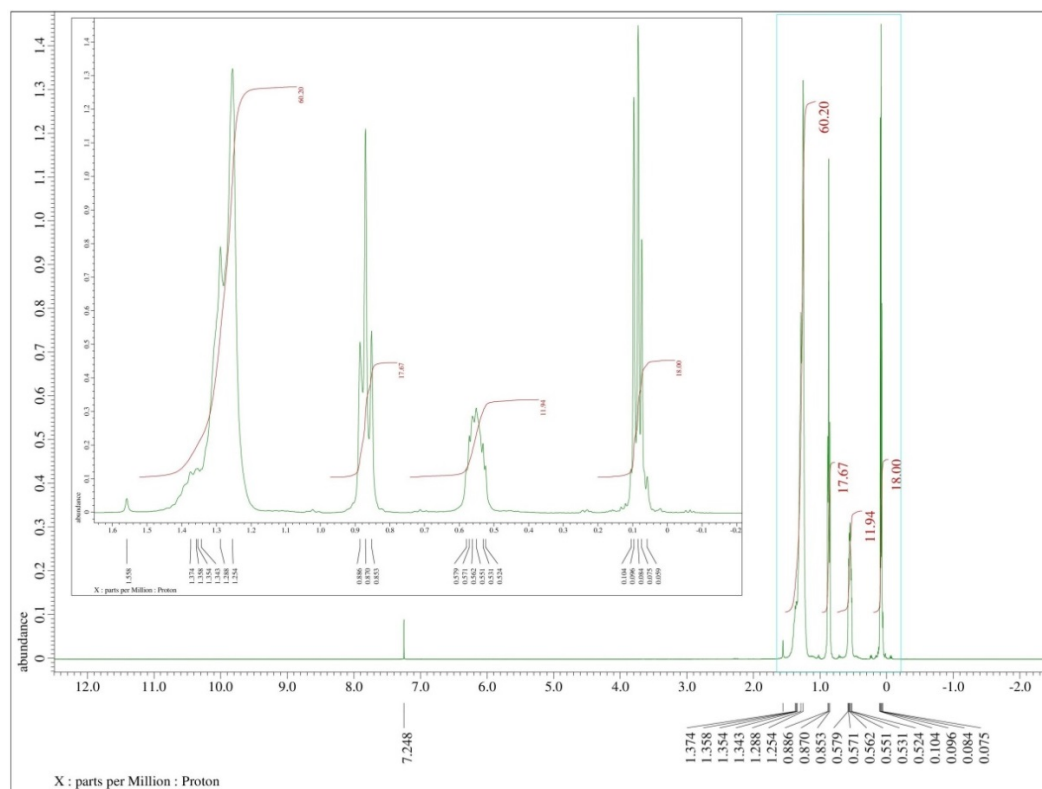


Figure 3.48. ^1H NMR spectrum of **17** (399.78 MHz, CDCl_3)

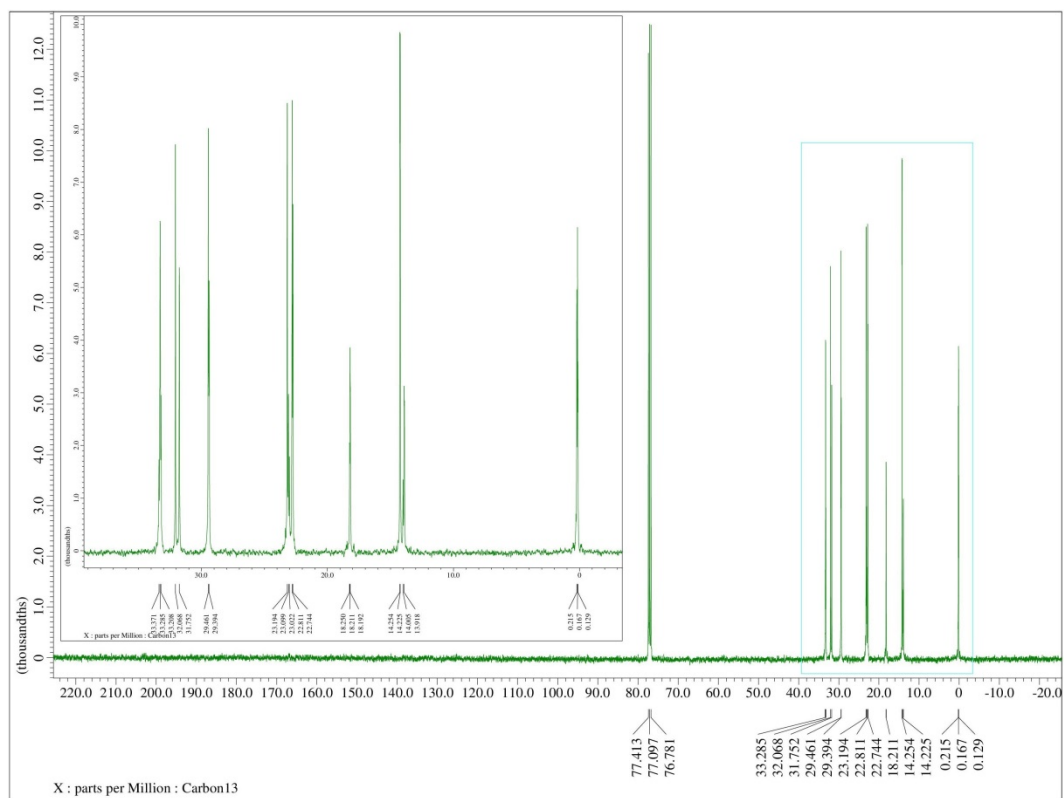


Figure 3.49. ^{13}C NMR spectrum of **17** (100.53 MHz, CDCl_3)

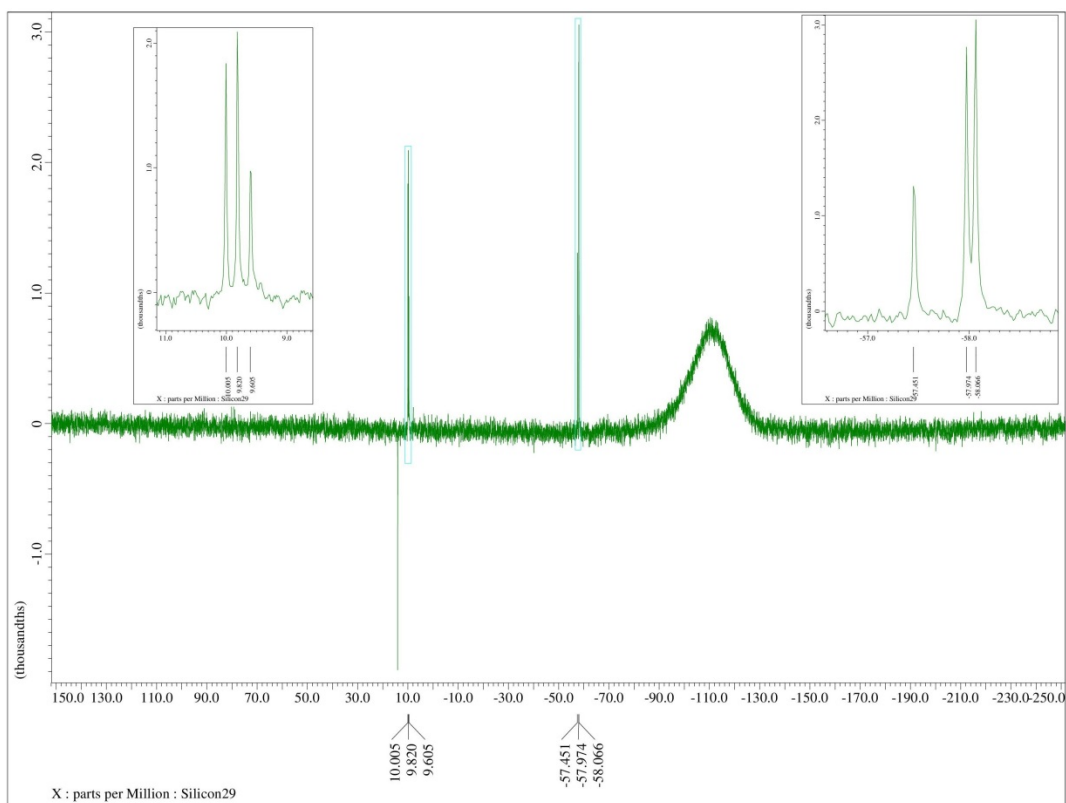


Figure 3.50. ^{29}Si NMR spectrum of **17** (79.43 MHz, CDCl_3)

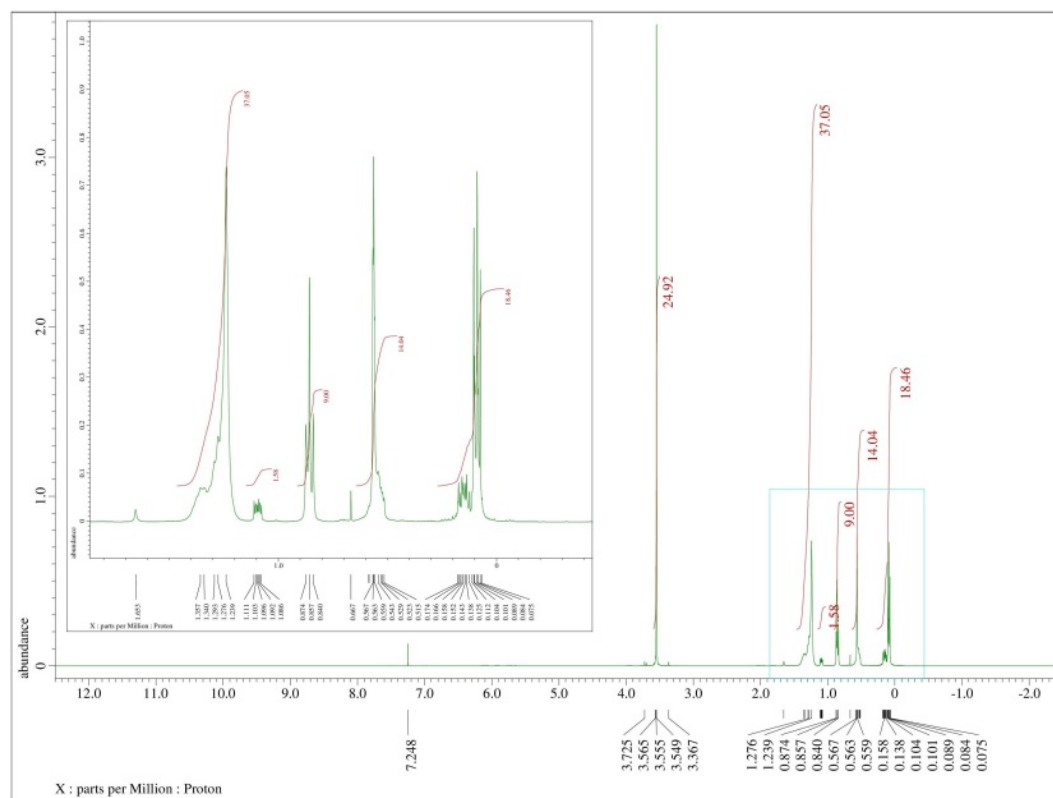


Figure 3.51. ^1H NMR spectrum of **18** (399.78 MHz, CDCl_3)

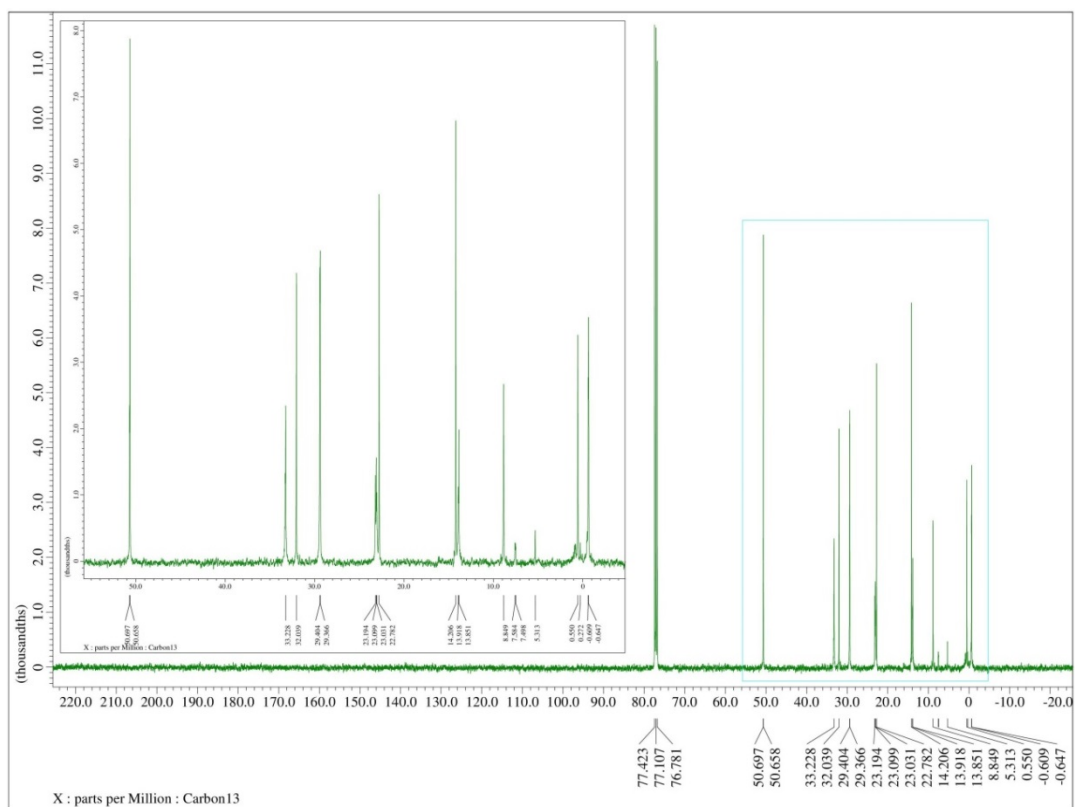


Figure 3.52. ^{13}C NMR spectrum of **18** (100.53 MHz, CDCl_3)

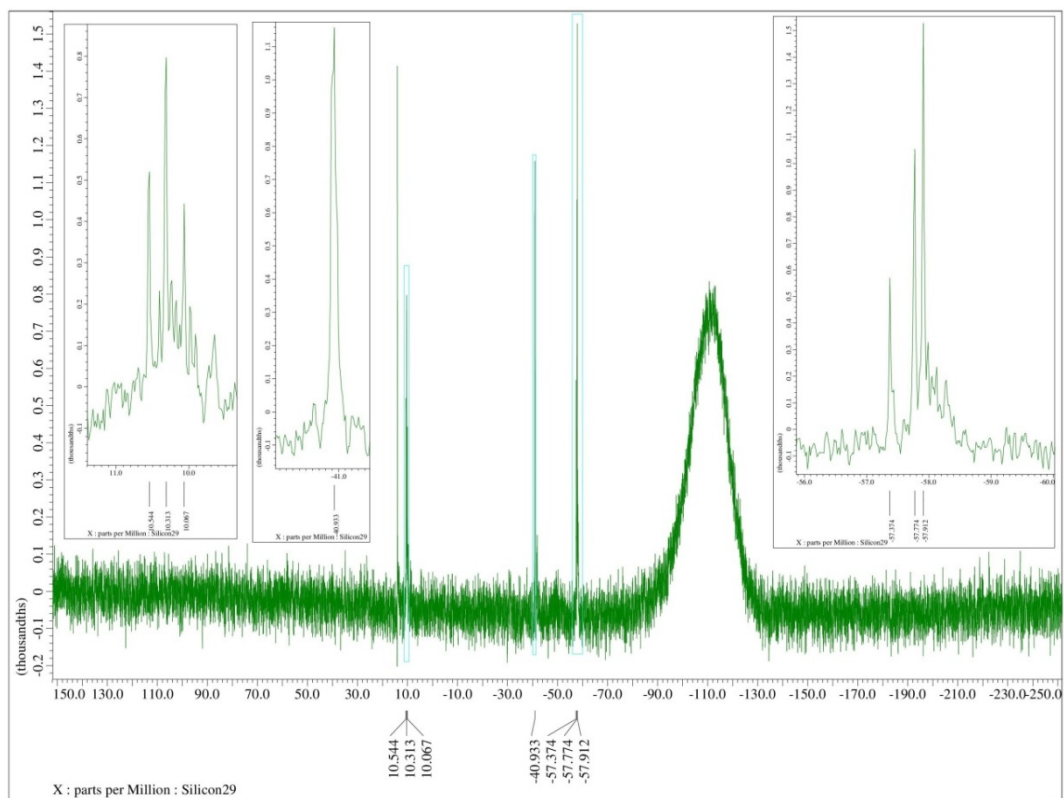


Figure 3.53. ^{29}Si NMR spectrum of **18** (79.43 MHz, CDCl_3)

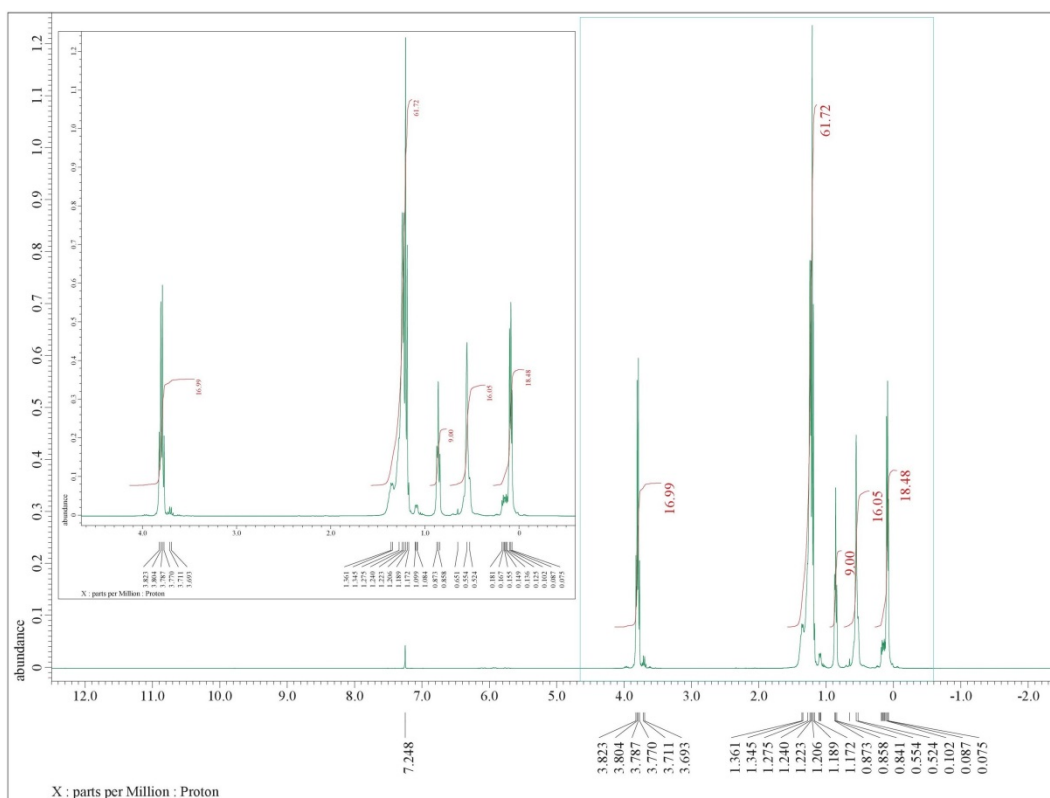


Figure 3.54. ^1H NMR spectrum of **19** (399.78 MHz, CDCl_3)

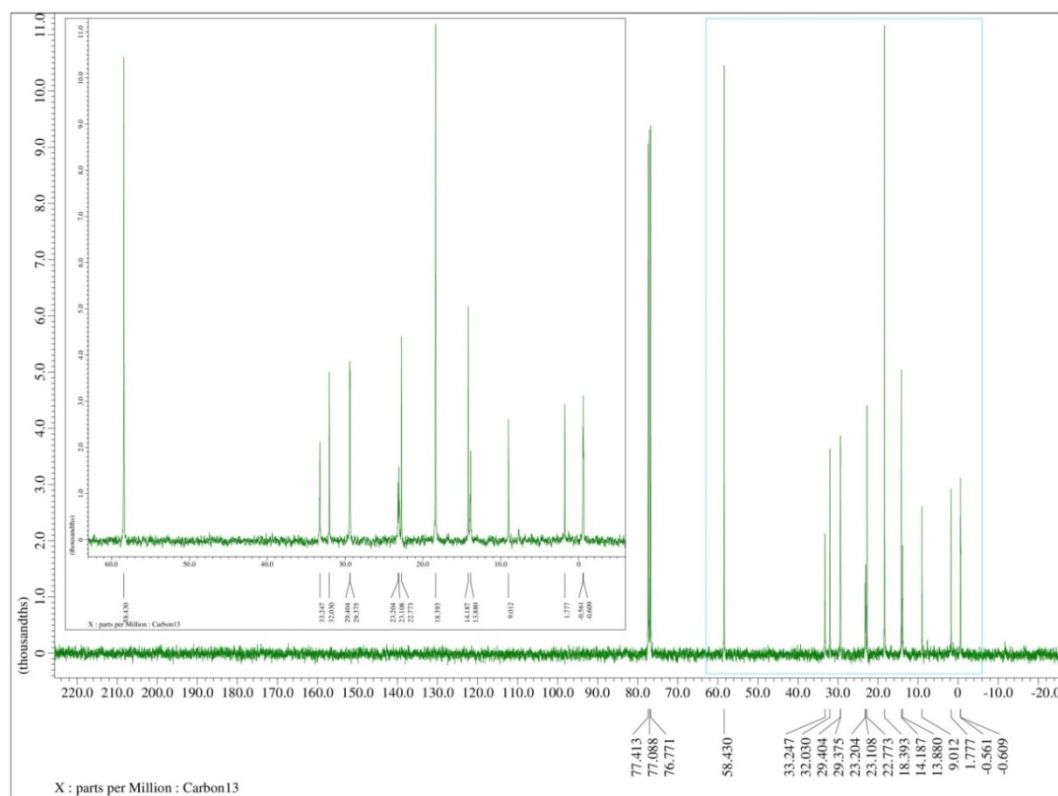


Figure 3.55. ^{13}C NMR spectrum of **19** (100.53 MHz, CDCl_3)

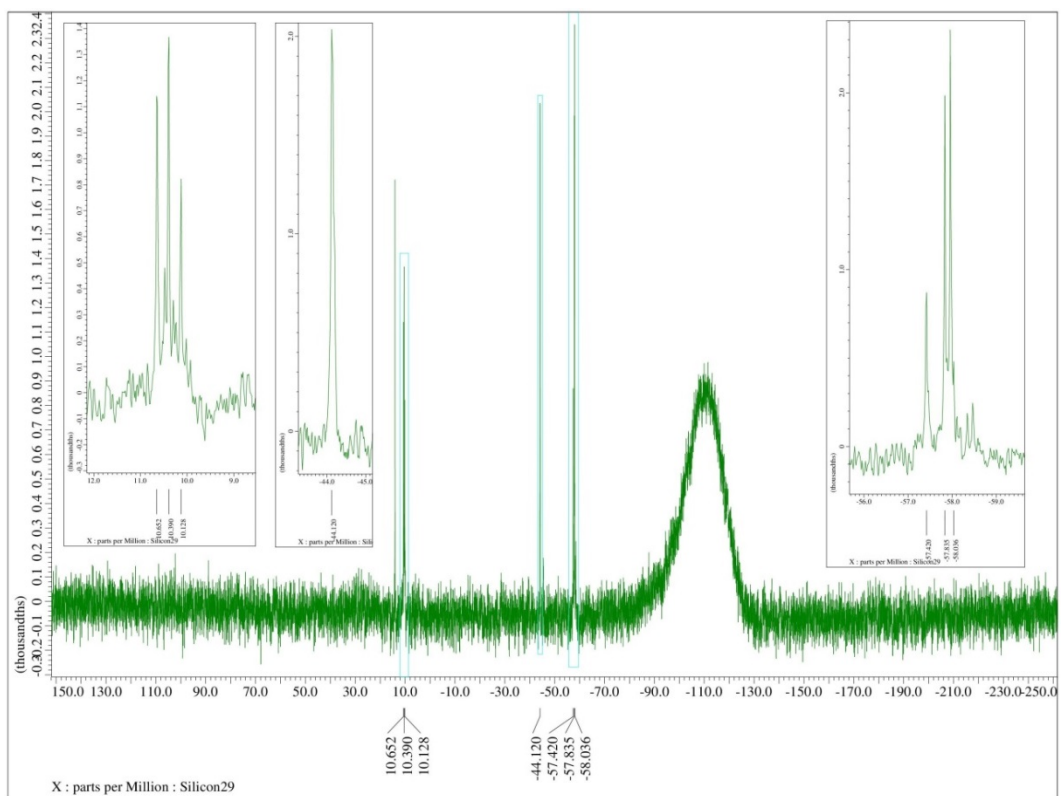


Figure 3.56. ^{29}Si NMR spectrum of **19** (79.43 MHz, CDCl_3)

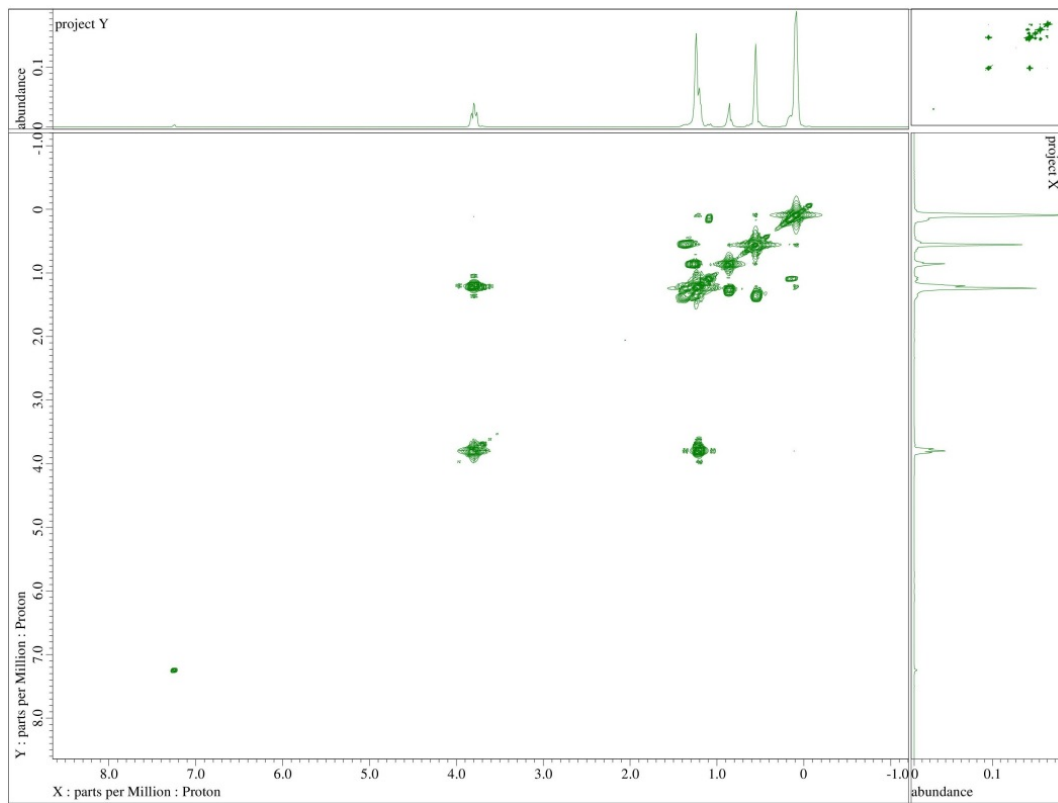


Figure 3.57. COSY spectrum of **19** (399.78 MHz, CDCl_3)

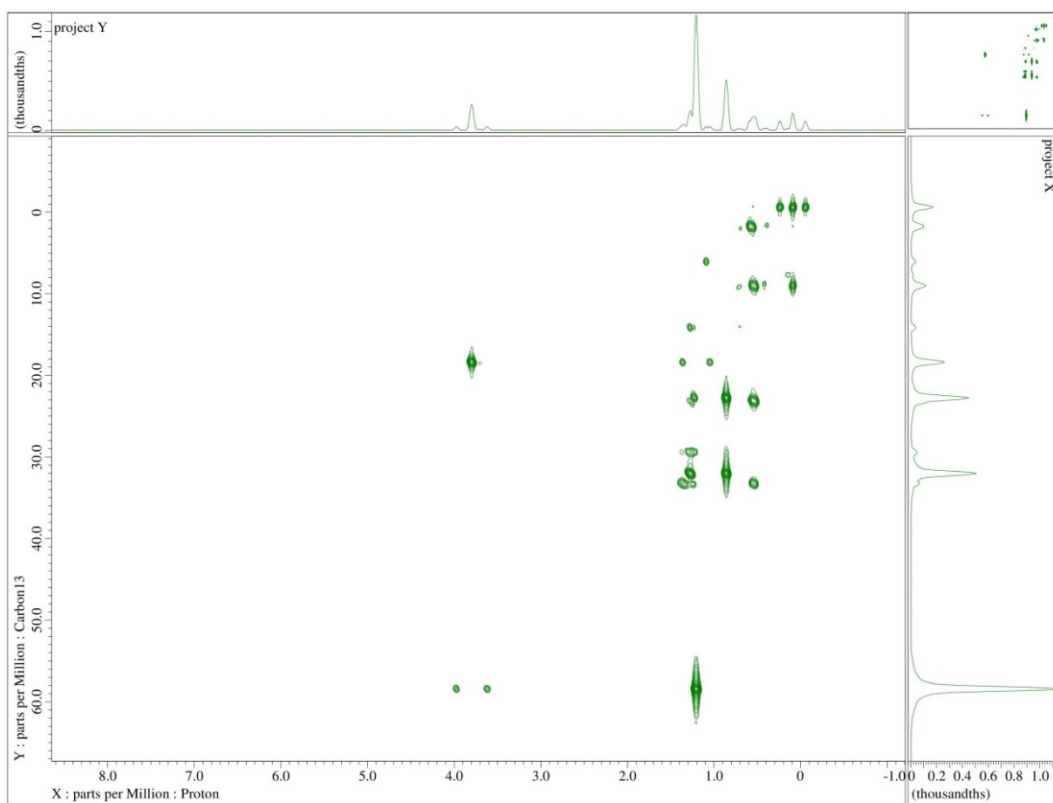


Figure 3.58. HMBC of **19** (399.78 MHz for ^1H and 100.53 MHz for ^{13}C , CDCl_3)

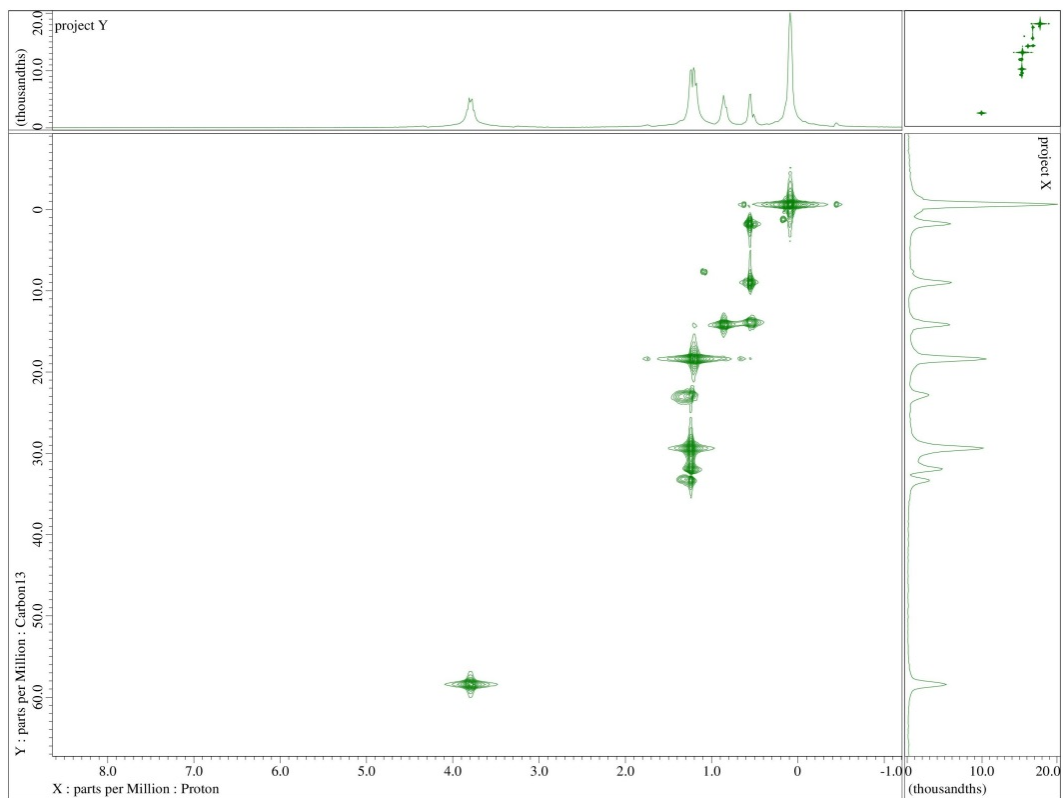


Figure 3.59. Expansion of HMBC of **19** (399.78 MHz for ^1H and 100.53 MHz for ^{13}C , CDCl_3)

引用文献

- 1) W. Patnode, D. F. Wilcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 358.
- 2) J. Escorihuela, H. Zuilhof, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 5870.
- 3) Y. Akamatsu, *NEW GLASS*, **2006**, 21, 27.
- 4) 倉持知佳, “長鎖置換基を有するシロキサン類の合成と構造”, 群馬大学, 修士論文, **2013**.
- 5) M. Unno, Y. Kawaguchi, Y. Kishimoto, H. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2256.
- 6) “新・シリコーンとその応用”, 東芝シリコーン, pp.62–63, **1994**.
- 7) M. Unno, A. Sato, T. Matsumoto, *Russ. Chem. Rev.*, **2013**, 82, 289.
- 8) H. Endo, N. Takeda, M. Unno, *Organometallics*, **2014**, 33, 4148.
- 9) 田中英成, “コンタクトレンズ博物誌 (その9)”, 日コレ誌, **2008**, 50, 243.
- 10) 松岡陽介, 岩切規郎, 吉岡伸行, 坂元伸行, 特開 2012-17285.
- 11) J. Goff, E. Kimble, B. Arkles, *ACS Symposium Series*, **2013**, 1154, Chapter 5, 59.
- 12) C. L. Elkins, T. E. Long, *Macromolecules*, **2004**, 37, 6657.

第四章 本研究のまとめと将来性

1. 緒言

シクロトリシロキサン骨格を持ったヘキサメチルシクロトリシロキサン (D_3) は、酸や塩基触媒によるシロキサンの開環重合で分子量がコントロールされたシロキサンポリマーの合成に古くから利用されてきたが、特にアニオンリビング重合が広く用いられてきた。本研究の初期段階では長鎖アルキル基を持ったトリクロロシランの加水分解縮合によるシクロテトラシロキサン骨格を持った環状シラノールの合成を目的としていたが、シクロトリシロキサン骨格を持ったシラノールが優先的に得られた。その後、検討を進める中でシクロトリシロキサン骨格が想定していた以上に安定で、様々な分野への用途展開の可能性を考えることができた。

本章では、第二章と第三章で得られた情報に基づき環状シラノールとその誘導体の利用の可能性を含め一連の研究結果をまとめる。

2. 本研究で得られた化合物

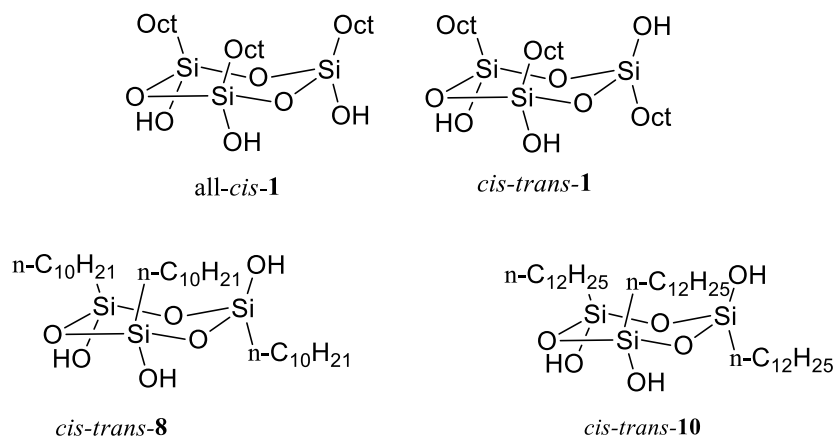
本研究では、オクチル、デシル、そしてドデシル基を持ったそれぞれの環状シラノールが得られた (Scheme 4.1)。オクチル基を持つ環状シラノール **1** は *all-cis* と *cis-trans* 体の混合物として単離したが、デシル基またはドデシル基を持つ環状シラノールは精製時に使用する貧溶媒 (ヘキサン) への溶解性の違いにより、*cis-trans* 体を主生成物として得ることができた。また、加水分解縮合に続く *in-situ* キャッピング反応によって、化合物 **2, 4, 9, 11, 12, 13, 14** が容易に得られ (Scheme 4.2, 4.3)、比較的高温での減圧蒸留、または LC 分取で精製可能であることを明らかにした。さらに、TMDZ と DMCS によってキャッピングされた環状シラノールは α -オレフィン類とのヒドロシリル化によって、4種の誘導体を得た。

得られた化合物の構造は主に ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR と GC-MS で決定した。長鎖アルキル基を持つシルセオキシシロキサン (T 単位) の場合、 ^1H および ^{13}C NMR スペクトルではそのケミカルシフトがほぼ同様になるため、 ^{29}Si NMR スペクトルで得られる情報に頼ることになった。GC-MS スペクトルでは、比較的高分子量の化合物を分析するための条件の最適化に苦労した。幸いなことにシラノールがあまり不安定ではなかったことと Si-C の開裂や Si-O-Si の不均化は起こりづらかったことより、生成物の構造が容易に想定できた。

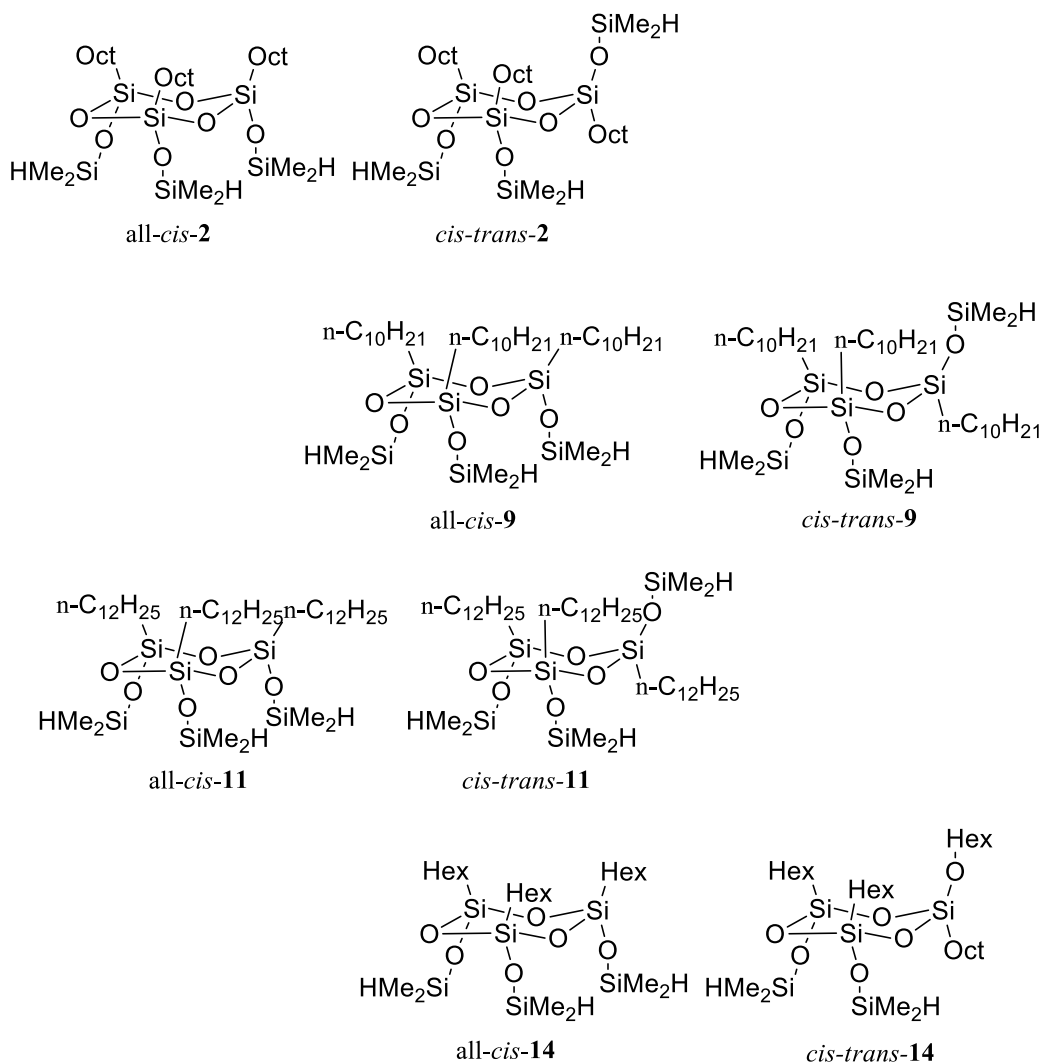
3. 加水分解縮合とシラノール

3.1. 反応過程

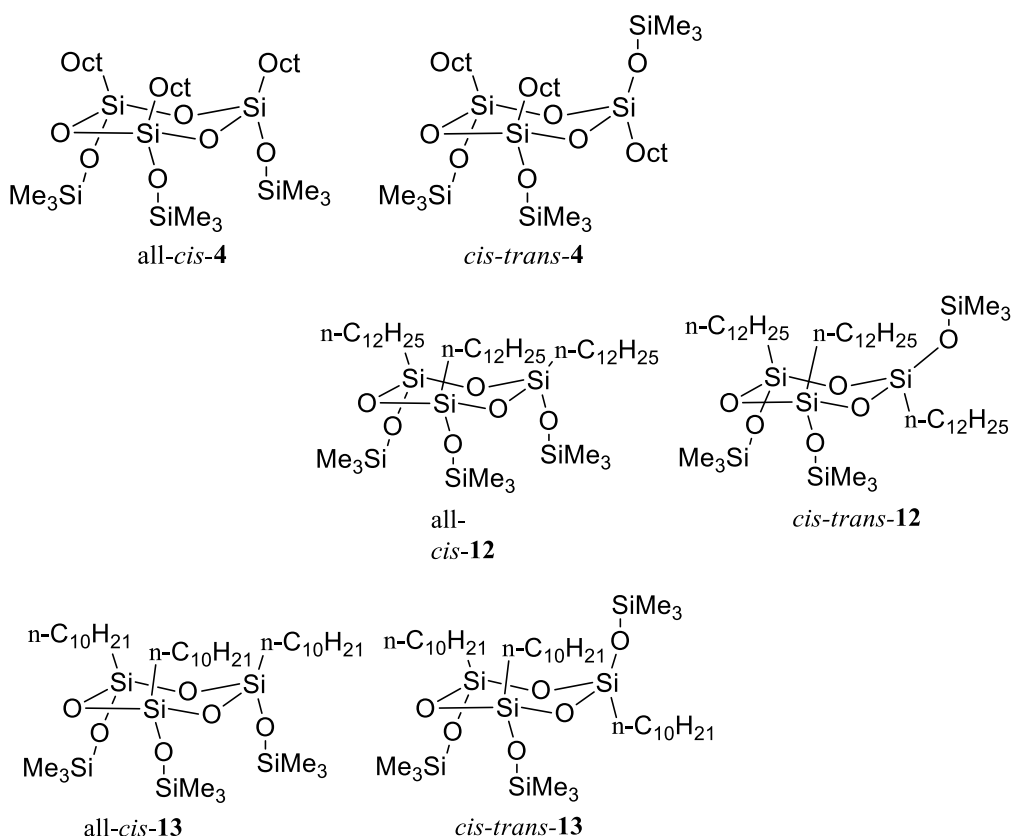
アルキルトリクロロシランの加水分解縮合では加水分解とほぼ同時に縮合が開始されており、1時間程度で環状シラノールが生成していた。オクチルトリクロロシランを



Scheme 4.1. Structure of 6 membered cyclic silanols



Scheme 4.2. Structure of SiMe₂H capped cyclic silanols



Scheme 4.3. Structure of SiMe₃ capped cyclic silanols

加水分解し、その直後に *in-situ* キャッピング反応で OSiMe₃ 化して GC-MS で分析することで、縮合初期段階の反応生成物の組成を観察することができた。Figure 4.1 の GC ピーク①と②はオクチルシラントリオール由来の OctSi(OSiMe)₂(OH) (*m/z*: 321 [M⁺-Me]) と OctSi(OSiMe)₃ (*m/z*: 393 [M⁺-Me])、ピーク③と④はジシロキサン骨格を持った 1,3-dioctyl-1,1,3,3-tetrahydroxydisiloxane 由来の OctSi(OSiMe₃)₂-O-OctSi(OSiMe₃)(OH) (*m/z*: 567 [M⁺-Me]) と OctSi(OSiMe₃)₂-O-Si(OSiMe₃)₂Oct (*m/z*: 639 [M⁺-Me])、そしてピーク⑥は[OctSi(OMe)₃O]₃ (1) (*m/z*: 738 [M⁺-Me]) のフラグメントが確認された。

これらの結果から、環状シラノール 1 はシラントリオールとジシロキサンテトラオールの縮合によって生成しており (Scheme 4.4)、ジシロキサンテトラオールがシラントリオールの 1 分子を受け入れやすいコンフォーメーションをとっているものと考えられる。第二章の反応プロファイルの初期段階においてシラントリオールの消失後、ジシロキサンテトラオールの分子間縮合によってシクロテトラシロキサンシラノールの増加が観察されたことの説明を支持する。

3.2. アルキル基の効果

筆者はアルキル基が van der Waals 力による分子間相互作用によって整列する効果を

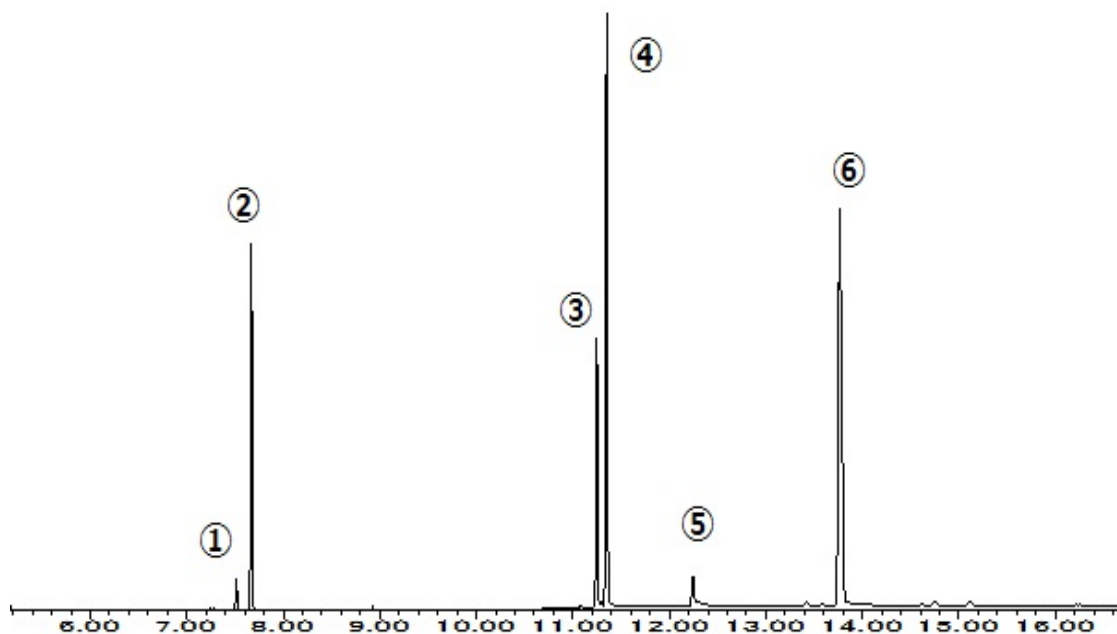
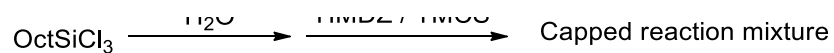
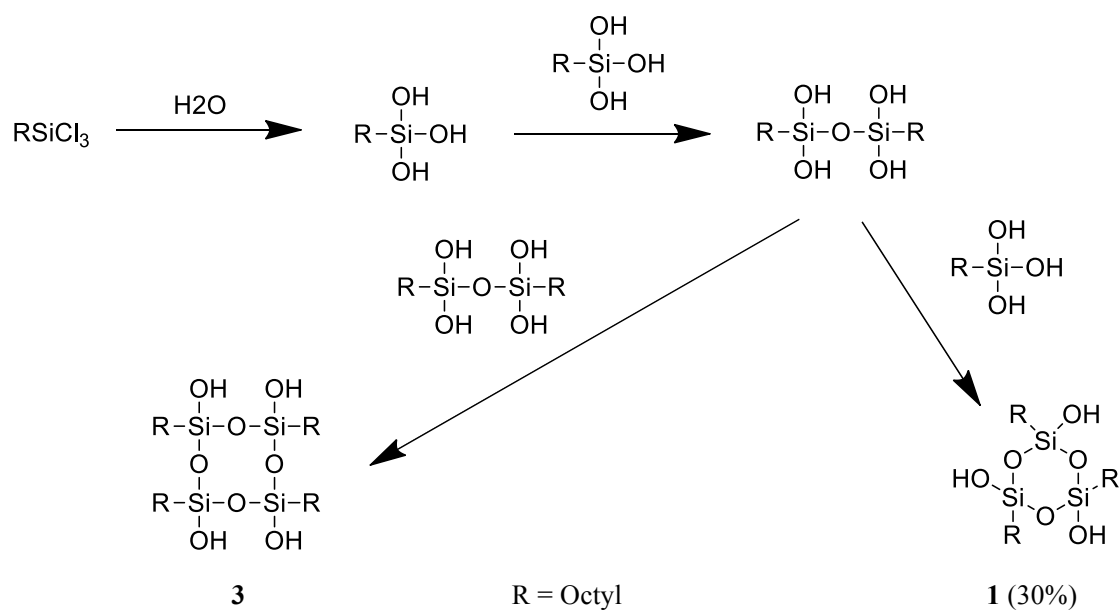


Figure 4.1. Chromatogram of the capped reaction mixture



Scheme 4.4. Formation of **1** and **3** by hydrolytic condensation of alkyltrichlorosilane

期待した。反応系中では環状シラノール形成の過程でアルキル基が並ぶことで、シラントリオール、ジシロキサンテトラオール、トリシロキサンペンタオールなど中間体シラノールの縮合反応の速度が上がり、比較的短時間で環状シラノールが生成していると考えられる。しかしながら、アルキル基の整列効果によって生成した環状シラノールの分子間縮合が加速されることも否定できない。

メチル基やフェニル基を持つジクロロシラン類の加水分解縮合では8員環シロキサンが高収率で得られ、6員環シロキサンを高収率で得ることが困難であるため、工業的にはKOHなど塩基性触媒を使用したシロキサンの再配列を利用し、減圧蒸留によって反応系から6員環シロキサンを取り出すクラッキング蒸留で生産されている。このように、6員環のシロキサン骨格形成が困難でありながら、クロロシランの加水分解縮合で6員環シロキサンが優先的に生成したことは、おそらくこれまで報告されたことはなく、初めての例である。また、アルキル鎖の長さの増加によって6員環シラノールの収率が向上していることは、明らかにアルキル基の相互作用の効果を強く支持している。

さらに、TG分析の結果から、環状シラノールがイソプロピル置換の三環式ラダーシロキサンと比較して熱的に安定であることは、長鎖アルキル基の相互作用が強く影響していると考えられる。

3.3. 高分子副生成物

化合物1と合わせて生成する[OctSi(OH)O]₄を含む副生成物はさらに分子量の高い化合物と考えられる。化合物1の精製では粗反応物のヘキサン洗浄と濾別によって、濾液として分子量の高い化合物のヘキサン溶液が得られる。この溶液から溶媒であるヘキサンを除去すると、粘性のあるゲルが残る。GPCで分子量を確認したところ、ポリスチ

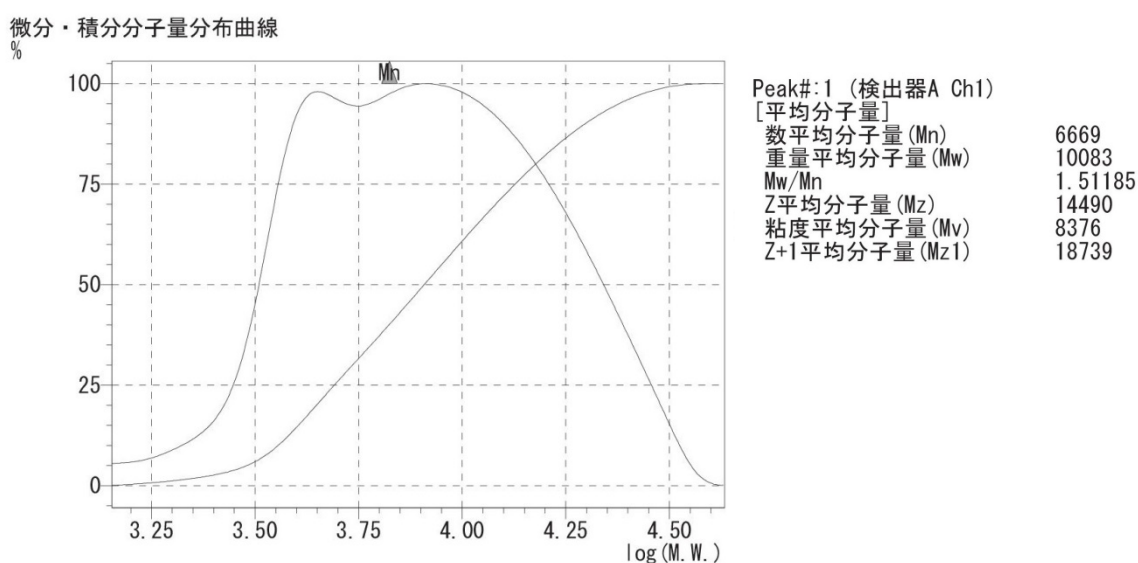


Figure 4.2. GPC of the high molecular weight byproduct with the generation of 1

レン換算で $M_w=6600$ であり、比較的低分子量の縮合重合体として安定に存在することが確認された (Figure 4.2)。この縮合重合体は反応液を 24 時間縮合した後溶媒を除去したゲル状物に酷似しており、この分子量領域の縮合体についても従来のシリコーンレジンと同様の材料として利用することが可能である。特に化合物 **1** の TG 分析結果から観ても耐熱材料として可能性が示唆できる。また、ドデシル基を持った環状シラノールの縮合体残渣はワックス状になるため、その性状を利用した材料への応用も考えられる。

4. in-situ キャッピングによる誘導体の合成

環状シラノールの合成過程でジシラザン類によるキャッピングは反応系中で不安定なシラノールをジメチルシリル基やトリメチルシリル基で速やかにキャッピングする方法が有効であった。加水分解で発生する HCl は THF またはアセトン中に溶存しており、ジシラザンとシラノールの反応を促進させた。また、過剰のジシラザンとクロロシランの添加はさらに確実なキャッピングに有利であった。さらに、環状シラノールのキャッピングは反応生成物の GC 測定を可能にし、反応過程の追跡ばかりではなく、減圧蒸留と生成した化合物の安定的な HPLC 分取を実現した。

NMR スペクトルでは溶媒に難溶な環状シラノールがあるため、キャッピングした化合物の情報が有意であった。 ^{29}Si NMR スペクトルでは、環状のシロキサンと M 単位のシロキサンのケミカルシフトが重ならないため、異性体化合物や 6 員環と 8 員環の構造の決定に容易であった。

5. ジメチルシリル化環状シロキサンの応用

1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンとジメチルクロロシランを用いた環状シラノールのキャッピングで得られた $[\text{OctSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})\text{O}]_3$ (**2**) は、工業的に広く利用されている Karstedt 触媒を使用したヒドロシリル化反応で様々な化合物と反応することが確認された。アリルグリシジルエーテルの付加はエポキシ樹脂とシロキサンのハイブリッド化を可能にし、アルキル基の導入によって硬化樹脂の新たな物性を発現することが期待できる。ビニルトリアルコキシシランとの反応では、無機材料との反応のために多くのアルコキシ基がアンカーの役割を果たし、強固な結合を形成するための材料を提案することができる。

6. トリメチルシリル化環状シロキサンの応用

第三章で $[\text{OctSi}(\text{OSiMe}_3)\text{O}]_3$ (**4**) のアニオンリビング重合を試みたが、開環重合は起こらなかった。得られた化合物は環状シロキサンが構造を保持したまま分子間で結合した構造であると考えられる。その反応機構については精査する必要があるが、環を形成するシロキサン結合に対する *n*-BuLi のカルバニオンの求核的な攻撃が、置換基であるアルキル基によって妨げられ、側鎖のトリメチルシリル基のシロキサン結合に向かった

ものと考えられる。加えて、長鎖アルキル基の相互作用の効果による安定化が、シロキサン環の開環を抑制したものと考えられる。

7. 材料としてのアルキル環状シラノールとその誘導体の可能性

先に述べた通り、長鎖アルキル基を持つ環状シラノールは耐熱性と化学的安定性が示唆されており、シロキサンをアンカーとして長鎖アルキル基の鎖長をコントロールすることで、従来にない様々な材料への展開が考えられる。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、研究全般にわたり格別のご指導を頂きました、群馬大学大学院理工学府 海野雅史教授に心より感謝申し上げます。

また、群馬大学大学院理工学府 武田亘弘准教授には、環状シラノールの X 線結晶構造解析でご指導頂きましたこと、深く感謝申し上げます。

博士研究員の江川泰暢博士（現 相模中央研究所）には、環状シラノールキャッピング誘導体の精製と分析でご助言とご協力頂いたこと、心より感謝申し上げます。

本研究の初期段階で議論させて頂いた修士課程の倉持知佳さん（2013 年卒業）に対し、心より感謝申し上げます。さらに、修士課程の白石絢子さん（2013 年卒業）、小鮎知佳さん、Thip Rungthip Kunthom さんには、化合物の分析などご協力頂いたこと、深く感謝申し上げます。

合成した化合物の分析にご配慮、ご協力頂いたアヅマ（株）化学品事業部受託実験チームの小林峰生リーダー、佐原真治氏、岡林光男氏、内田拓利氏、立野良明氏に改めて感謝致します。

実験機器の調整などご協力頂いた、（株）ユージンテクノロジーの尾崎宏治社長に心より感謝申し上げます。

前勤務先の GE 東芝シリコーン（株）（現 モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社）の今井高史博士には、大学院入学の際に必要な書類を快く作成頂いたこと、深く感謝いたします。また、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社 技術研究所の砂賀健氏には、合成で使用したシラン化合物のをご提供頂いたこと、心より感謝します。

社会人博士課程への入学を快くお許し頂いた、勤務先のアヅマ（株）山崎克哉社長に心より感謝申し上げます。勤務先での研究と群馬大学大学院への通学にご配慮頂いた、アヅマ（株）化学品事業部の本田浩之常務、瀧嶋輝行取締役、深く感謝申し上げます。

最後に、博士課程入学を快く承諾し本研究の遂行に対し物心両面から応援し、支えてくれた妻に心から感謝します。