

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-90502
(P2018-90502A)

(43) 公開日 平成30年6月14日(2018.6.14)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C07F	7/02	(2006.01)	C07F 7/02	E 4H049
C07F	7/08	(2006.01)	C07F 7/08	X

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2016-232998 (P2016-232998)
(22) 出願日 平成28年11月30日(2016.11.30)

(出願人による申告)平成26年度、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 504145364
国立大学法人群馬大学
群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地
(71) 出願人 301021533
国立研究開発法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1
(74) 代理人 100113608
弁理士 平川 明
(74) 代理人 100183601
弁理士 石丸 竜平
(72) 発明者 海野 雅史
群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地 国立大学法人群馬大学内

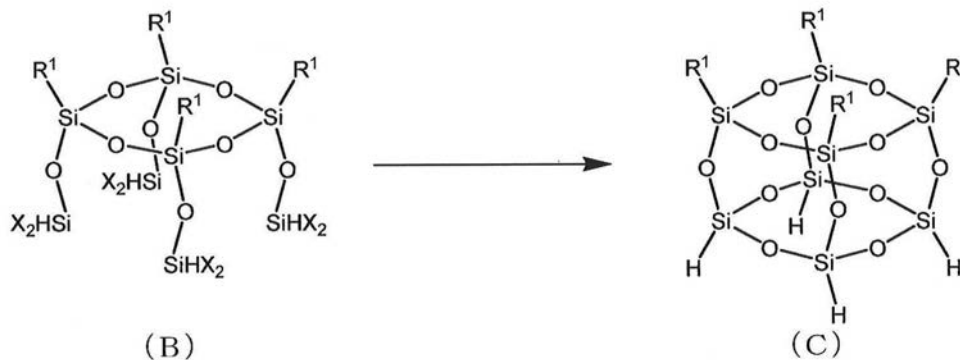
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応性置換基を有するシルセスキオキサン₄の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 反応性置換基を有するシルセスキオキサン、特に片面に反応性置換基を有するヤヌスキューブを製造することができるシルセスキオキサン₄の製造方法の提供。

【解決手段】 式(B)で表される環状シロキサンを加水分解して分子内脱水縮合を進めることにより、反応性置換基としてSi-Hを有するシルセスキオキサン式(C)を効率良く製造する方法。



10

(R¹ は夫々独立に C₁ ~ C₂₀ の炭化水素基 ; X は夫々独立に Cl、Br 又は I)

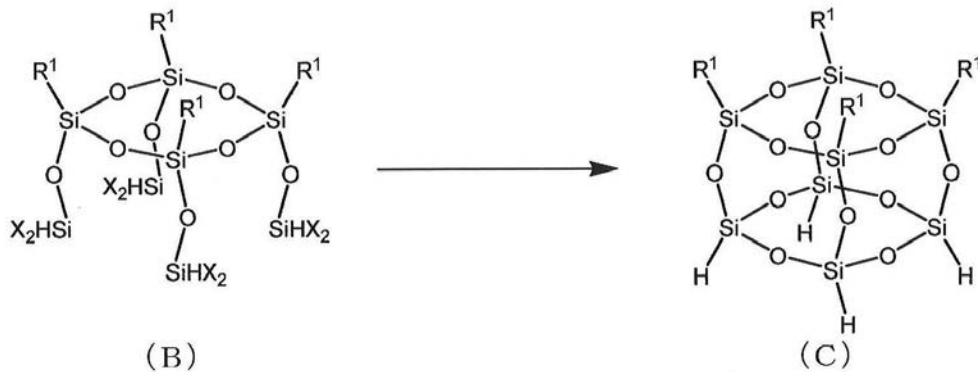
20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水の存在下、下記式 (B) で表される環状シロキサンから下記式 (C) で表されるシルセスキオキサンを生成する反応工程を含む、シルセスキオキサンの製造方法。

【化 1】



10

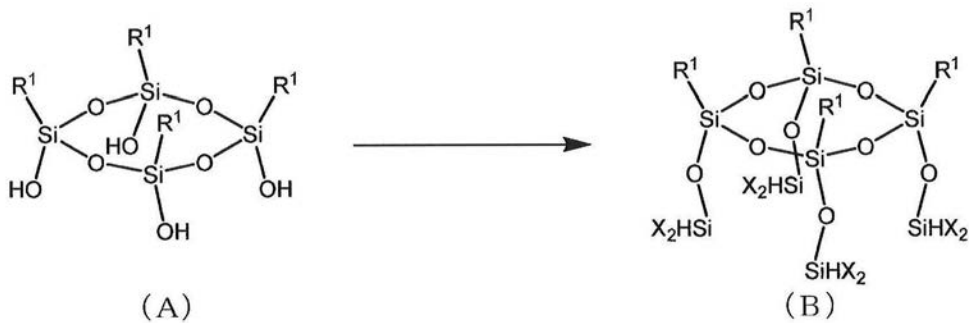
(式 (B) 及び (C) 中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基を、 X はそれぞれ独立して塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表す。)

【請求項 2】

20

下記式 (A) で表される環状シロキサンとトリハロシランを反応させて下記式 (B) で表される環状シロキサンを生成する準備工程を含む、請求項 1 に記載のシルセスキオキサンの製造方法。

【化 2】



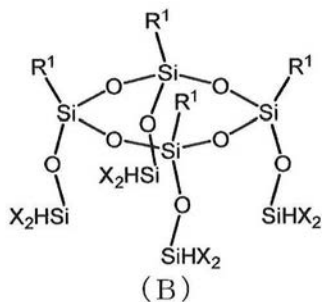
30

(式 (A) 及び (B) 中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基を、 X はそれぞれ独立して塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表す。)

【請求項 3】

下記式 (B) で表される環状シロキサン。

【化 3】



40

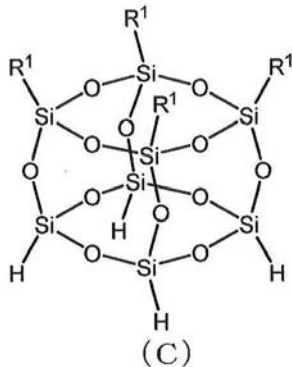
50

(式(B)中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素原子数1~20の炭化水素基を、 X はそれぞれ独立して塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表す。)

【請求項4】

下記式(C)で表されるシルセスキオキサン。

【化4】



10

(式(C)中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素原子数1~20の炭化水素基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、シルセスキオキサンの製造方法に関し、より詳しくは反応性置換基を有するシルセスキオキサンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

構造が規制されたケイ素化合物は、高い物性が要求される材料への応用が期待されており、近年、その合成が盛んに研究されている。特にかご型のシルセスキオキサンは、その特異的な構造から高い耐熱性、耐酸化性、耐候性が見込まれており、様々な機能性材料、特に有機-無機ハイブリット材料の基幹化合物として注目を浴びている。

かご型のシルセスキオキサンの合成については、数多くの報告があり、環状シラノールからの合成も可能で(例えば、非特許文献1~5参照)、これまでに様々な有機基が導入されたかご型シルセスキオキサンが報告されている。

30

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献1】M. Unno et al., Chem. Lett. 1998, 489.

【非特許文献2】M. Unno et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 2000, 73, 215.

【非特許文献3】S. Tateyama et al., J. Organomet. Chem. 2010, 695, 898.

【非特許文献4】H. Seki et al., J. Organomet. Chem. 2010, 695, 1363.

【非特許文献5】Laine et al. C. R. Chimie, 2010, 13, 270.

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

かご型シルセスキオキサンの中でも異なる置換基を対面に4つずつ有するものは、ヤヌスキューブと呼ばれ、両親媒材料やシランカップリング剤への応用が特に期待されているが、反応性置換基を有したヤヌスキューブを合成した例は報告されていないのが現状である。

本発明は、反応性置換基を有するシルセスキオキサン、特に片面に反応性置換基を有するヤヌスキューブを製造することができるシルセスキオキサンの製造方法を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定のシロキシ基（ $-O-SiHX_2$ ）を有する環状シロキサンを準備し、これを加水分解して分子内脱水縮合を進めることにより、反応性置換基である $Si-H$ を有するシルセスキオキサンを効率良く製造することができることを見出し、本発明を完成させた。

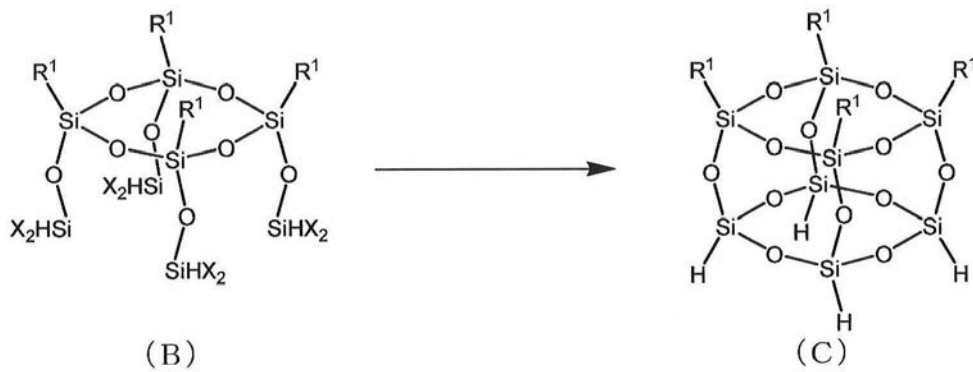
【0006】

即ち、本発明は以下の通りである。

< 1 > 水の存在下、下記式（B）で表される環状シロキサンから下記式（C）で表されるシルセスキオキサンを生成する反応工程を含む、シルセスキオキサンの製造方法。

10

【化1】

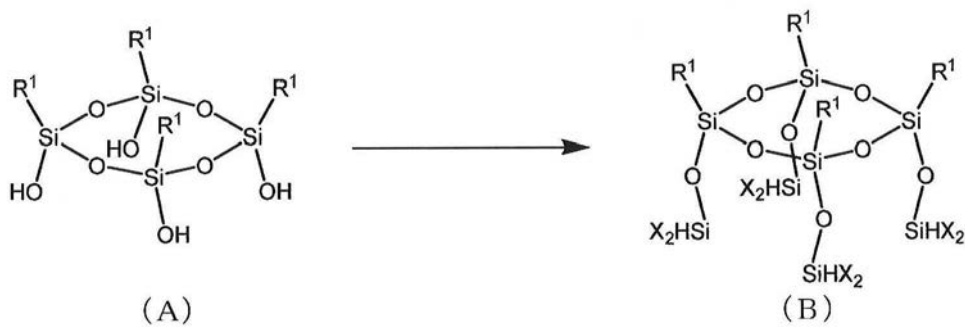


20

（式（B）及び（C）中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基を、 X はそれぞれ独立して塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表す。）

< 2 > 下記式（A）で表される環状シロキサンとトリハロシランを反応させて下記式（B）で表される環状シロキサンを生成する準備工程を含む、< 1 > に記載のシルセスキオキサンの製造方法。

【化2】



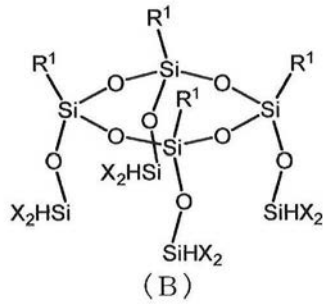
30

（式（A）及び（B）中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基を、 X はそれぞれ独立して塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表す。）

< 3 > 下記式（B）で表される環状シロキサン。

40

【化 3】

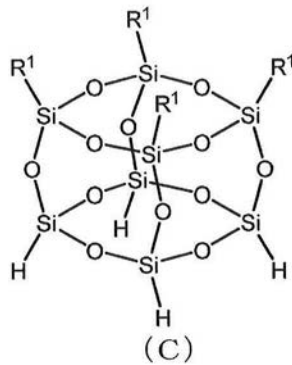


10

(式(B)中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素原子数1~20の炭化水素基を、 X はそれぞれ独立して塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表す。)

< 4 > 下記式(C)で表されるシルセスキオキサン。

【化 4】



20

(式(C)中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素原子数1~20の炭化水素基を表す。)

【発明の効果】

30

【0007】

本発明によれば、反応性置換基を有するシルセスキオキサンを製造することができる。特に片面に反応性置換基を有するヤヌスキューブを製造するために有効である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明を説明するに当たり、具体例を挙げて説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り以下の内容に限定されるものではなく、適宜変更して実施することができる。

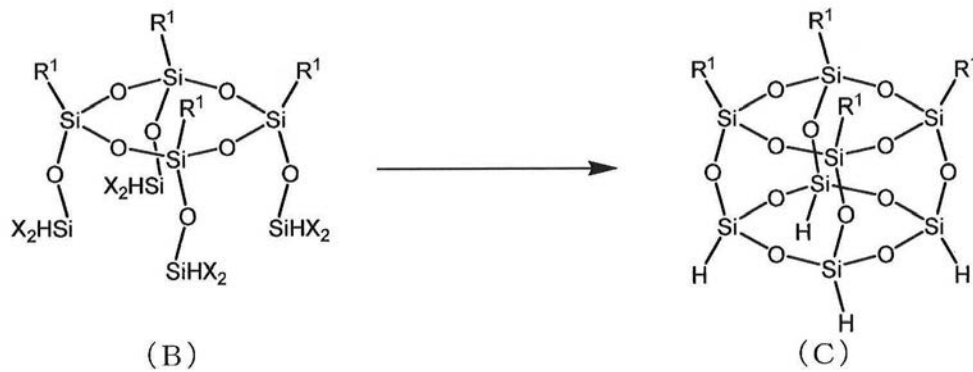
【0009】

<シルセスキオキサンの製造方法>

本発明の一態様であるシルセスキオキサンの製造方法(以下、「本発明の製造方法」と略す場合がある。)は、水の存在下、下記式(B)で表される環状シロキサンから下記式(C)で表されるシルセスキオキサンを生成する反応工程(以下、「反応工程」と略す場合がある。)を含むことを特徴とする。

40

【化5】



10

20

30

40

50

(式(B)及び(C)中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素原子数1~20の炭化水素基を、 X はそれぞれ独立して塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表す。)

本発明者らは、反応性置換基を有するシルセスキオキサンを合成すべく検討を重ねた結果、特定のシロキシ基(-O-SiHX₂)を有する環状シロキサン(式(B)で表される環状シロキサン)を準備し、これを加水分解して分子内脱水縮合を進めることにより、反応性置換基としてSi-Hを有するシルセスキオキサンを効率良く製造することができることを見出したのである。

以下、「式(B)で表される環状シロキサン」、反応工程の条件等について、詳細に説明する。

【0010】

式(B)で表される環状シロキサンの R^1 は、それぞれ独立して炭素原子数1~20の炭化水素基を表しているが、「炭化水素基」は、直鎖状の飽和炭化水素基に限られず、分岐構造、環状構造、炭素-炭素不飽和結合のそれぞれを有していてもよいものとする(分岐構造、環状構造、及び炭素-炭素不飽和結合からなる群より選択される少なくとも1種を有していてもよい。)

R^1 の炭化水素基の炭素原子数は、好ましくは16以下、より好ましくは12以下、好ましくは8以下である。

R^1 としては、メチル基(-CH₃)、エチル基(-C₂H₅)、ビニル基(-CH=CH₂)、エチニル基(-C≡CH)、*n*-プロピル基(-ⁿC₃H₇)、*i*-プロピル基(-ⁱC₃H₇)、*n*-ブチル基(-ⁿC₄H₉)、*i*-ブチル基(-ⁱC₄H₉)、*t*-ブチル基(-^tC₄H₉)、*n*-ペンチル基(-ⁿC₅H₁₁)、*n*-ヘキシル基(-ⁿC₆H₁₃)、*c*-ヘキシル基(-^cC₆H₁₁)、フェニル基(-C₆H₅)、ナフチル基(-C₁₀H₇)等が挙げられる。

式(B)で表される環状シロキサンの X は、それぞれ独立して塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表しているが、塩素原子が特に好ましい。

【0011】

反応工程は、水の存在下、式(B)で表される環状シロキサンから式(C)で表されるシルセスキオキサンを生成する工程であるが、水の使用量(仕込量)は、式(B)で表される環状シロキサンに対して物質換算で、通常10倍以上、好ましくは100倍以上、より好ましくは200倍以上であり、通常500倍以下、好ましくは400倍以下、より好ましくは300倍以下である。上記範囲内であれば、反応性置換基を有したシルセスキオキサンをより効率良く製造することができる。

【0012】

反応工程の具体的な操作手順、反応条件等は特に限定されないが、溶媒で希釈した式(B)で表される環状シロキサンを、溶媒で希釈した水に低温下で滴下し、それを加熱して行うことが好ましい。

式 (B) で表される環状シロキサンを希釈する溶媒としては、ジエチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン (T H F) 等のエーテル系溶媒が挙げられる。

水を希釈する溶媒としては、アセトン、ジメチルスルホキシド (D M S O) 等の非プロトン性極性溶媒が挙げられる。

滴下温度は、通常 3 4 以下、好ましくは 1 0 以下、より好ましくは 0 以下である。

加熱温度は、通常 2 5 以上、好ましくは 3 0 以上、より好ましくは 3 4 以上であり、通常 1 0 0 以下、好ましくは 7 0 以下、より好ましくは 5 6 以下である。

加熱時間は、通常 1 2 時間以上、好ましくは 1 日以上、通常 7 日以下、好ましくは 5 日以下、より好ましくは 3 日以下である。

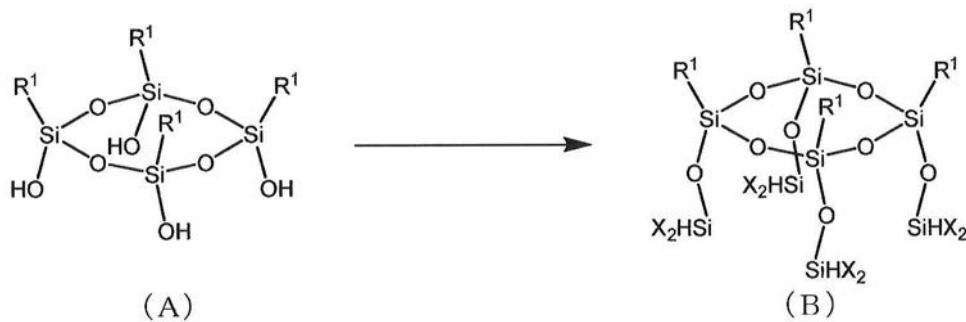
反応工程は、通常窒素、アルゴン等の不活性雰囲気で行う。

なお、上記条件等であれば、反応性置換基を有したシルセスキオキサンをより効率良く製造することができる。

【 0 0 1 3 】

本発明の製造方法は、前述の反応工程を含むものであれば、その他は特に限定されないが、下記式 (A) で表される環状シロキサンとトリハロシラン (S i H X ₃) を反応させて下記式 (B) で表される環状シロキサンを生成する準備工程 (以下、「準備工程」と略す場合がある。) を含み、生成した式 (B) で表される環状シロキサンを反応工程に利用することが好ましい。

【 化 6 】



(式 (A) 及び (B) 中、 R ¹ はそれぞれ独立して炭素原子数 1 ~ 2 0 の炭化水素基を、 X はそれぞれ独立して塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表す。)

以下、「式 (A) で表される環状シロキサン」、準備工程の条件等について、詳細に説明する。なお、式 (A) で表される環状シロキサンの R ¹ とトリハロシランのハロゲン原子は、式 (B) で表される環状シロキサンと同一のものになる。

【 0 0 1 4 】

式 (A) で表される環状シロキサンは、例えば下記式 (i) 又は (i i) で表されるようなトリクロロ (アルキル) シランやトリアルコキシ (アルキル) シラン等の縮合反応によって製造することができる。

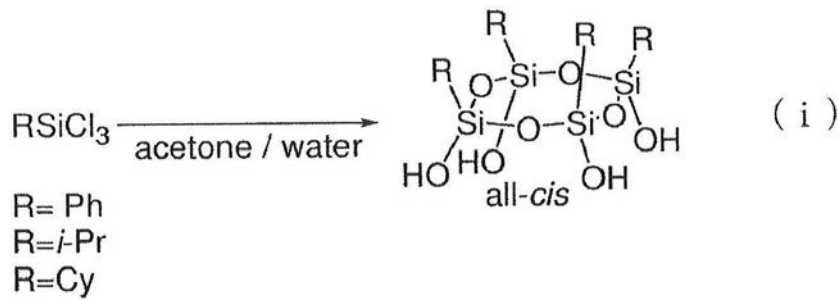
10

20

30

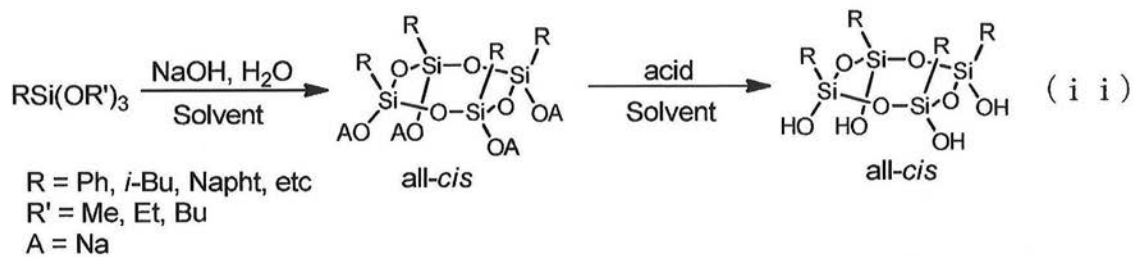
40

【化 7】



10

【化 8】



20

なお、式 (i) で表される反応の詳細については、J. F. Brown et al., J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, 4317、J. F. Brown, Jr. et al., J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, 4313、F. J. Feher et al., Main Group Chem., 1997, 2, 123、M. Unno et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 2000, 73, 215等を参照することができ、式 (ii) で表される反応の詳細については、O. I. Shchegolikhina et al., Inorg. Chem., 2002, 41, 6892、R. Ito et al., Chem. Lett., 2009, 38, 364、Y. A. Pozdnyakova et al., Inorg. Chem., 2010, 49, 572等を参照することができる。

30

【0015】

準備工程におけるトリハロシランの使用量（仕込量）は、式 (A) で表される環状シロキサンに対して物質量換算で、通常4倍以上、好ましくは5倍以上、より好ましくは8倍以上であり、通常20倍以下、好ましくは15倍以下、より好ましくは10倍以下である。上記範囲内であれば、式 (B) で表される環状シロキサンをより効率良く生成することができる。

【0016】

準備工程の具体的な操作手順、反応条件等は特に限定されないが、溶媒で希釈した式 (A) で表される環状シロキサンを、溶媒で希釈したトリハロシランに低温下で滴下し、それを加熱して行うことが好ましい。

式 (A) で表される環状シロキサンを希釈する溶媒としては、ジエチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン (THF) 等のエーテル系溶媒が挙げられる。

トリハロシランを希釈する溶媒としては、ジエチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン (THF) 等のエーテル系溶媒が挙げられる。

滴下温度は、通常34 以下、好ましくは10 以下、より好ましくは0 以下である。

加熱温度は、通常0 以上、好ましくは10 以上、より好ましくは15 以上であり、通常34 以下、好ましくは30 以下、より好ましくは25 以下である。

加熱時間は、通常1時間以上、好ましくは1日以上であり、通常7日以下、好ましくは5日以下、より好ましくは3日以下である。

準備工程は、通常窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下で行う。

50

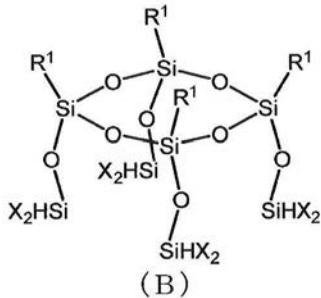
なお、上記条件等であれば、式(A)で表される環状シロキサンをより効率良く生成することができる。

【0017】

<環状シロキサン・シルセスキオキサン>

本発明の製造方法によって、式(B)で表される環状シロキサンから式(C)で表されるシルセスキオキサンを生成することができることを前述したが、式(B)で表される環状シロキサン及び式(C)で表されるシルセスキオキサンもそれぞれ本発明の一態様である。

【化9】

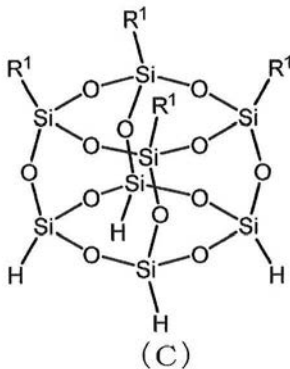


10

20

(式(B)中、R¹はそれぞれ独立して炭素原子数1~20の炭化水素基を、Xはそれぞれ独立して塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表す。)

【化10】



30

(式(C)中、R¹はそれぞれ独立して炭素原子数1~20の炭化水素基を表す。)

【実施例】

【0018】

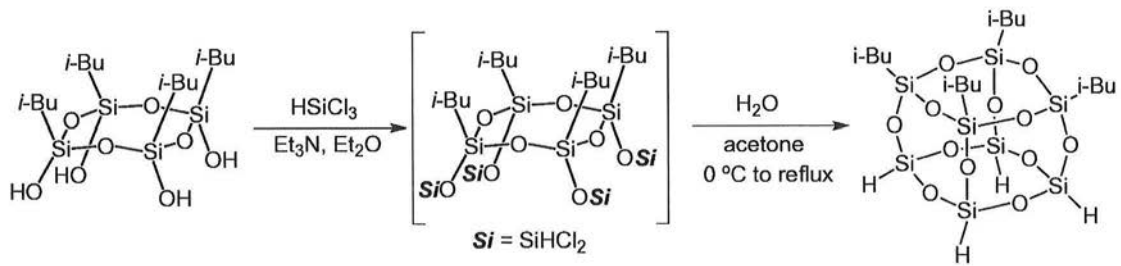
以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

40

【0019】

<実施例1>

【化 1 1】



10

アルゴン雰囲気において、*i*-Bu置換環状シラノール(5.0g, 0.010mol) ジエチルエーテル(200ml)溶液をトリクロロシラン(17ml, 0.094mol)、トリエチルアミン(13ml)のジエチルエーテル(200ml)溶液に氷浴下、滴下した。その後室温にて1日攪拌し、減圧下にて溶媒を留去した。続いて、ヘキサン(200ml)を加え、アルゴン下にて濾過操作を行い、塩を取り除いた。その後、ヘキサンを除き、環状シラノールのジクロロシロキシ体を得た。

環状シラノールのジクロロシロキシ体にジエチルエーテル(200ml)を加え、その溶液をアセトン(400ml)、水(50ml)混合溶媒中に氷浴下、滴下した。滴下終了後、2日室温にて攪拌した後、還流条件で1日攪拌した。ロータリーエバポレーターにて溶媒を除いたのち、ジエチルエーテルと飽和食塩水で分液操作を行った。粗生成物をサイズ排除クロマトグラフィー、湿式シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離し、目的物である水素原子を置換基として有するヤヌスキューブを得た(598mg, 収率: 9%)。

20

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, in ppm) 0.63(d, 8H), 0.96(d, 24H), 1.85(nonet, 4H), 4.13(s, 4H); ^{29}Si -NMR (59 MHz, $CDCl_3$, in ppm) -66.9, -84.2

【産業上の利用可能性】

【0020】

本発明の製造方法によって得られるシルセスキオキサンは、シランカップリング剤、シリコン製品に利用することができる。

30

フロントページの続き

(72)発明者 江川 泰暢

群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地 国立大学法人群馬大学内

(72)発明者 島田 茂

茨城県つくば市東1-1-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72)発明者 佐藤 一彦

茨城県つくば市東1-1-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所つくばセンター内

Fターム(参考) 4H049 VN01 VP04 VP08 VQ02 VQ12 VQ79 VQ87 VQ88 VR11 VR21

VR32 VR41 VR43 VS02 VS12 VS16 VS79 VS87 VT32 VT47

VU12 VU22 VV06 VV07 VV02 VV08

【要約の続き】

【選択図】なし