



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110650992 A

(43)申请公布日 2020.01.03

(21)申请号 201880033283.6

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

(22)申请日 2018.05.16

代理人 白丽

(30)优先权数据

2017-108038 2017.05.31 JP

(51)Int.Cl.

C08G 77/50(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08G 77/06(2006.01)

2019.11.20

C08G 77/44(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/018906 2018.05.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/221221 JA 2018.12.06

(71)申请人 日立化成株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 田中彻 川守崇司 海野雅史

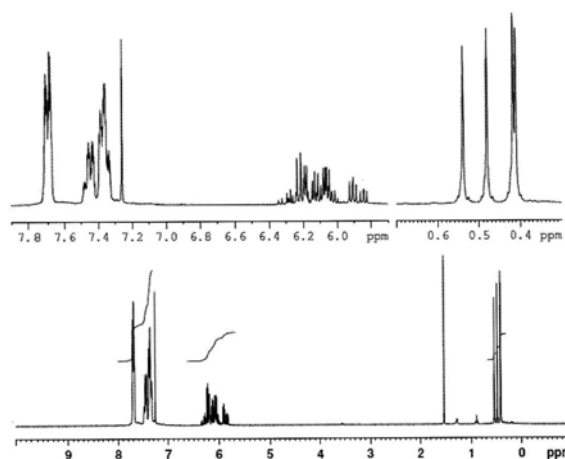
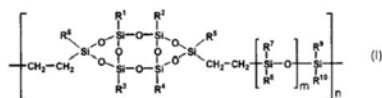
权利要求书2页 说明书12页 附图3页

(54)发明名称

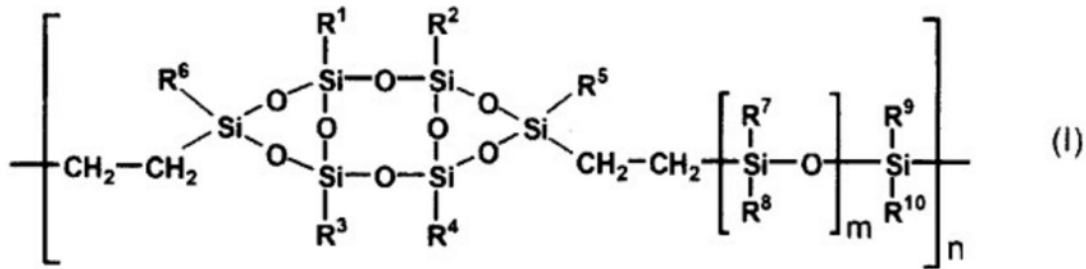
硅化合物及其制造方法

(57)摘要

本发明为具有下述通式(I)所示的结构单元的硅化合物。通式(I)中,m表示1~30的整数,n表示使得重均分子量为5,000~1,000,000的数字,R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基,R<sup>5</sup>及R<sup>6</sup>各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基,R<sup>7</sup>~R<sup>10</sup>各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基,n个结构单元中,m、R<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>的组合可以全部相同,也可以一部分或全部不同。



1. 一种硅化合物,其具有下述通式(I)所示的结构单元,  
[化学式编号1]



通式(I)中,

m表示1~30的整数,

n表示使得重均分子量为5,000~1,000,000的数字,

R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基,

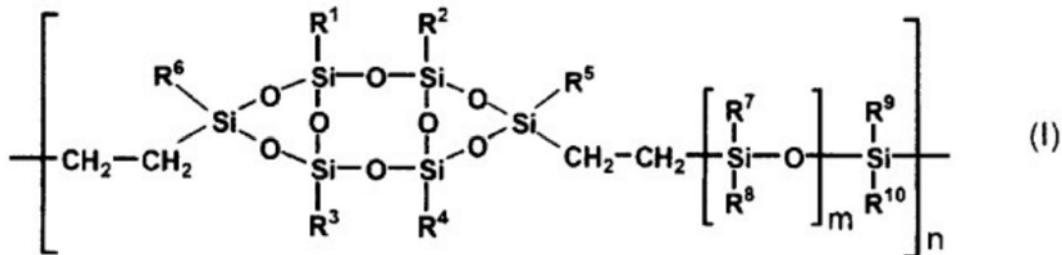
R<sup>5</sup>及R<sup>6</sup>各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基,

R<sup>7</sup>~R<sup>10</sup>各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基,

n个结构单元中,m、R<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>的组合可以全部相同,也可以一部分或全部不同。

2. 一种硅化合物的制造方法,其为具有下述通式(I)所示的结构单元的硅化合物的制造方法,其包含使用下述通式(II)所示的化合物进行制造的工序,

[化学式编号2]



通式(I)中,

m表示1~30的整数,

n表示使得重均分子量为5,000~1,000,000的数字,

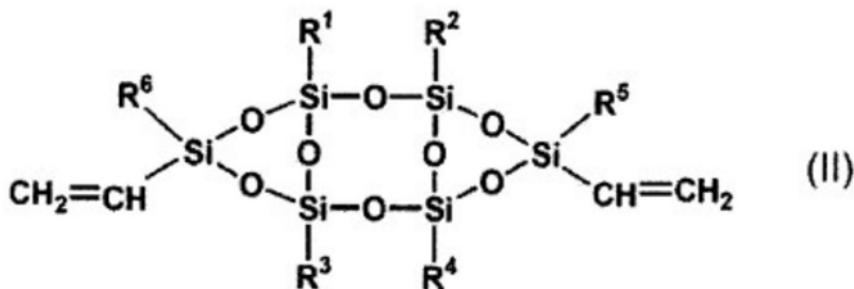
R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基,

R<sup>5</sup>及R<sup>6</sup>各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基,

R<sup>7</sup>~R<sup>10</sup>各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基,

n个结构单元中,m、R<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>的组合可以全部相同,也可以一部分或全部不同;

[化学式编号3]



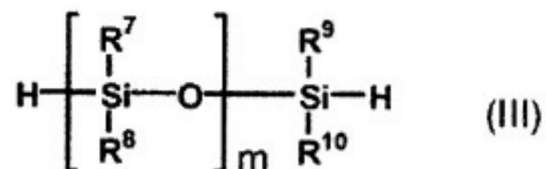
通式 (II) 中,

$R^1 \sim R^4$ 各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基,

$R^5$ 及 $R^6$ 各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基。

3. 根据权利要求2所述的硅化合物的制造方法,其包含使用下述通式 (III) 所示的化合物进行制造的工序,

[化学式编号4]



通式 (III) 中,

$m$ 表示1~30的整数,

$R^7 \sim R^{10}$ 各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基。

## 硅化合物及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明的一个实施方式涉及硅化合物及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 作为将具有3个水解性基团的有机硅化合物水解后进行缩合而获得的化合物,已知有以  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$  所示的倍半硅氧烷。其具有也可被称作有机硅树脂与玻璃的中间的化学结构,具有耐热性、透明性、耐候性等优异的特征,因此作为光学、半导体或电子材料受到注目,有数量众多的研究报告。

[0003] 对于该倍半硅氧烷,已知有没有特定结构的无规结构、可以确定结构的双层(double decker)结构、梯型结构或笼型结构。虽然任一种结构均具有优异的特性,但从精密的材料设计与特性表现相关的观点出发,能够确定结构的梯型或笼型是优异的。

[0004] 但是,这些倍半硅氧烷的凝聚性强,在为了对现有树脂进行改性而进行混合时会引起相分离,有时无法获得所期待那样的特性。因此,开发了将倍半硅氧烷导入至高分子的主链中以抑制凝聚的手法。例如,作为将双层型倍半硅氧烷导入到了主链中的例子,提出了专利文献1,作为将笼型倍半硅氧烷导入到了主链中的例子,提出了非专利文献1。任一种倍半硅氧烷均具有立体性的多面体结构,使用了10个或8个硅原子。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2008-280420号公报

[0008] 非专利文献

[0009] 非专利文献1:Polymer Chemistry, (2015), 6, 7500~7504

### 发明内容

[0010] 发明要解决的技术问题

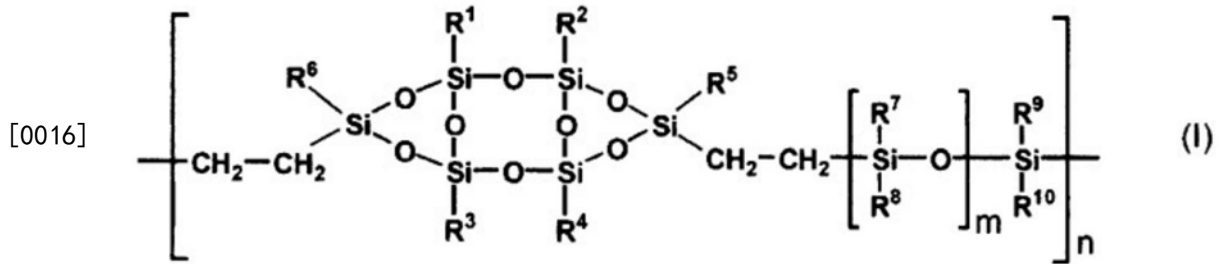
[0011] 根据本发明的一个实施方式,一个目的在于提供与以往具有多面体结构的倍半硅氧烷相比、硅数少至6个、低成本且耐热性优异的在主链中导入有梯型倍半硅氧烷的聚合物。

[0012] 用于解决技术问题的手段

[0013] 用于实现上述目的的具体手段如下。

[0014] [1]一种硅化合物,其具有下述通式(I)所示的结构单元。

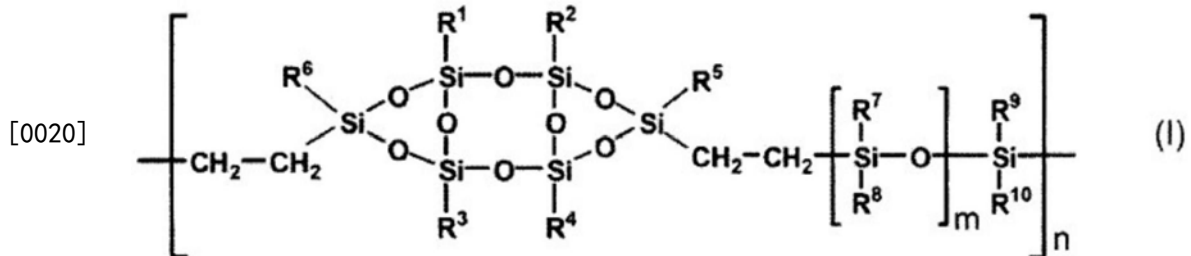
[0015] [化学式编号1]



[0017] [通式(I)中,m表示1~30的整数,n表示使得重均分子量为5,000~1,000,000的数字,R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基,R<sup>5</sup>及R<sup>6</sup>各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基,R<sup>7</sup>~R<sup>10</sup>各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基,n个结构单元中,m,R<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>的组合可以全部相同,也可以一部分或全部不同。]

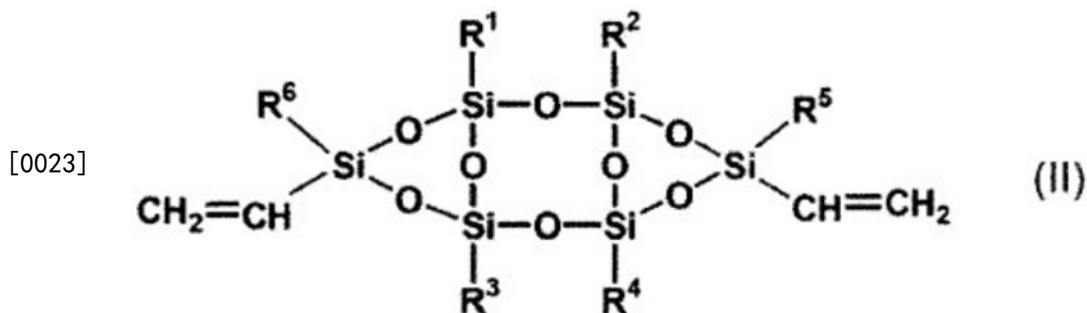
[0018] [2]一种硅化合物的制造方法,其为具有下述通式(I)所示的结构单元的硅化合物的制造方法,其包含使用下述通式(II)所示的化合物进行制造的工序。

[0019] [化学式编号2]



[0021] [通式(I)中,m表示1~30的整数,n表示使得重均分子量为5,000~1,000,000的数字,R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基,R<sup>5</sup>及R<sup>6</sup>各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基,R<sup>7</sup>~R<sup>10</sup>各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基,n个结构单元中,m,R<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>的组合可以全部相同,也可以一部分或全部不同。]

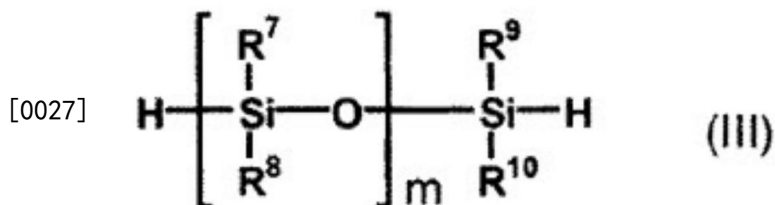
[0022] [化学式编号3]



[0024] [通式(II)中,R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基,R<sup>5</sup>及R<sup>6</sup>各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基。]

[0025] [3]上述[2]所述的硅化合物的制造方法,其包含使用下述通式(III)所示的化合物进行制造的工序。

[0026] [化学式编号4]



[0028] [通式(III)中,  $m$ 表示1~30的整数,  $\text{R}^7 \sim \text{R}^{10}$ 各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基。]

[0029] 发明效果

[0030] 根据本发明的一个实施方式, 能够提供为低成本且耐热性优异的主链导入有梯型倍半硅氧烷的聚合物。

### 附图说明

[0031] 图1为通式(Z)所示的化合物的3种几何异构体的 $^1\text{H}$  NMR光谱。

[0032] 图2为通式(Z)所示的化合物的3种几何异构体的 $^{13}\text{C}$  NMR光谱。

[0033] 图3为通式(Z)所示的化合物的3种几何异构体的 $^{13}\text{C}$  NMR光谱放大图。

[0034] 图4为通式(Z)所示的化合物的3种几何异构体的 $^{29}\text{Si}$  NMR光谱。

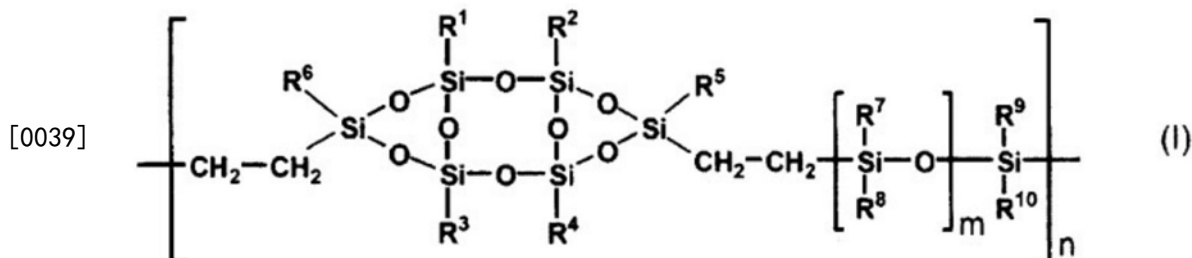
### 具体实施方式

[0035] 以下对本发明的一个实施方式进行说明, 但本发明并不受以下示例所限定。

[0036] “硅化合物”

[0037] 一个实施方式的硅化合物的特征在于, 其具有下述通式(I)所示的结构单元。

[0038] [化学式编号5]



[0040] 通式(I)中,  $m$ 表示1~30的整数,  $n$ 表示使得重均分子量为5,000~1,000,000的数字,  $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基,  $\text{R}^5$ 及 $\text{R}^6$ 各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基,  $\text{R}^7 \sim \text{R}^{10}$ 各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基,  $n$ 个结构单元中,  $m$ 、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ 的组合可以全部相同, 也可以一部分或全部不同。

[0041] 通式(I)中,  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及 $\text{R}^4$ 各自独立地表示烷基或芳基, 优选是碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基。

[0042]  $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 所示的烷基优选碳数为1~8、更优选碳数为1~4、可以具有直链或支链、还可以是非环式或环式。

[0043]  $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 所示的芳基优选碳数为6~14、更优选碳数为6~8。在该碳数的范围内, 芳基还可以在形成碳环的至少1个碳原子上键合有具有直链或支链的烷基。

[0044] 作为 $R^1 \sim R^4$ ,可各自独立地举出例如甲基、乙基、异丁基、环己基、异辛基、苯基、烷基取代苯基等,优选是碳数为6~8的未取代或取代的苯基。

[0045] 通式(I)中, $R^5$ 及 $R^6$ 各自独立地表示烷基或芳基,优选是碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基。

[0046]  $R^5$ 及 $R^6$ 所示的烷基优选碳数为1~8、更优选碳数为1~4、可以具有直链或支链、还可以是非环式或环式。

[0047]  $R^5$ 及 $R^6$ 所示的芳基优选碳数为6~14、更优选碳数为6~8。在该碳数的范围内,芳基还可以在形成碳环的至少1个碳原子上键合有具有直链或支链的烷基。

[0048] 作为 $R^5$ 及 $R^6$ ,可以各自独立地举出例如甲基、乙基、异丁基、环己基、异辛基、苯基、烷基取代苯基等,优选是碳数为1~4的烷基、碳数为6~8的未取代或取代的苯基。

[0049] 通式(I)中, $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 及 $R^{10}$ 各自独立地表示烷基或芳基,优选是碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基。

[0050]  $R^7 \sim R^{10}$ 所示的烷基优选碳数为1~8、更优选碳数为1~4、可以具有直链或支链、还可以是非环式或环式。

[0051]  $R^7 \sim R^{10}$ 所示的芳基优选碳数为6~14、更优选碳数为6~8。在该碳数的范围内,芳基还可以在形成碳环的至少1个碳原子上键合有具有直链或支链的烷基。

[0052] 作为 $R^7 \sim R^{10}$ ,可以各自独立地举出例如甲基、乙基、异丁基、环己基、异辛基、苯基、烷基取代苯基等,优选是碳数为1~4的烷基、碳数为6~8的未取代或取代的苯基。

[0053]  $n$ 优选是使得重均分子量为5,000~1,000,000的数。

[0054]  $n$ 小、重均分子量小于5,000时,5%热重减少温度降低,难以获得超过400°C的耐热性。另外,当重均分子量超过1,000,000时,相容性降低,难以作为组合物的原料进行使用。从耐热性和相容性的观点出发, $n$ 更优选是使得重均分子量达到3,000~500,000的数字、进一步优选是使得重均分子量达到4,000~100,000的数字。

[0055]  $m$ 优选是1~30的整数。

[0056] 连接梯型倍半硅氧烷之间的硅氧烷主链作为软链段,在高温时会剧烈地运动。另一方面,梯型倍半硅氧烷之间的凝聚性强,在分子间或分子内,凝聚力发挥作用。因此认为,通过软链段连接梯型倍半硅氧烷而成的高分子主链在高温时进行特异性的分子链运动,由此一个实施方式的聚合物的耐热性提高。但是,当 $m$ 超过30时,由于梯型倍半硅氧烷对硅氧烷主链的影响变小,因此耐热性的效果显著减少。使耐热性提高的特异性分子链运动更优选 $m$ 为1~25、进一步优选 $m$ 为1~20。

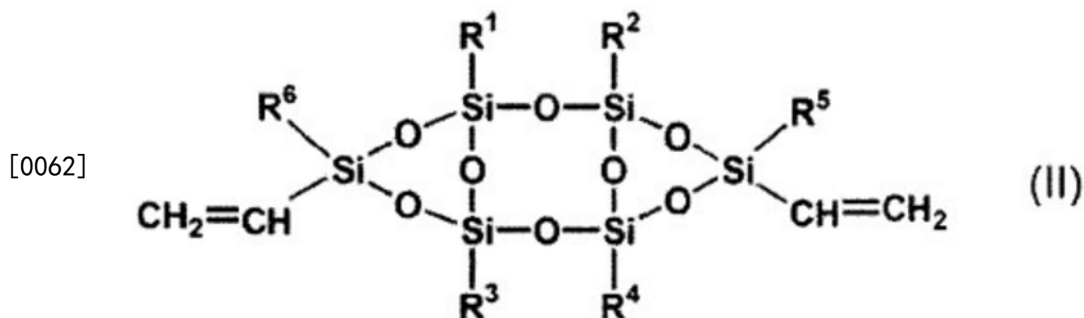
[0057] 通式(I)的 $n$ 个结构单元中,各结构单元之间的 $R^1 \sim R^{10}$ 的组合及 $m$ 可以全部相同,也可以一部分或全部不同。

[0058] “硅化合物的制造方法”

[0059] 以下对具有通式(I)所示的结构单元的硅化合物的制造方法之一例进行说明。此外,具有通式(I)所示的结构单元的硅化合物并不限定于利用以下制造方法制得的化合物。

[0060] 作为具有通式(I)所示的结构单元的硅化合物的制造方法,优选包含使用下述通式(II)所示的化合物进行制造的工序。进而,优选包含使用下述通式(III)所示的化合物进行制造的工序。更优选包含使通式(II)所示的化合物与通式(III)所示的化合物发生反应的工序。

[0061] [化学式编号6]



[0063] 通式(II)中,  $R^1 \sim R^4$ 各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基,  $R^5$ 及 $R^6$ 各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基。

[0064] 通式(II)中,  $R^1 \sim R^4$ 各自独立地表示烷基或芳基, 优选是碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基。

[0065]  $R^1 \sim R^4$ 所示的烷基优选碳数为1~8、更优选碳数为1~4、可以具有直链或支链、还可以是非环式或环式。

[0066]  $R^1 \sim R^4$ 所示的芳基优选碳数为6~14、更优选碳数为6~8。在该碳数的范围内, 芳基还可以在形成碳环的至少1个碳原子上键合有具有直链或支链的烷基。

[0067] 作为 $R^1 \sim R^4$ , 可以各自独立地举出例如甲基、乙基、异丁基、环己基、异辛基、苯基、烷基取代苯基等, 优选是碳数为6~8的未取代或取代的苯基。

[0068] 通式(II)中,  $R^5$ 及 $R^6$ 各自独立地表示烷基或芳基, 优选是碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基。

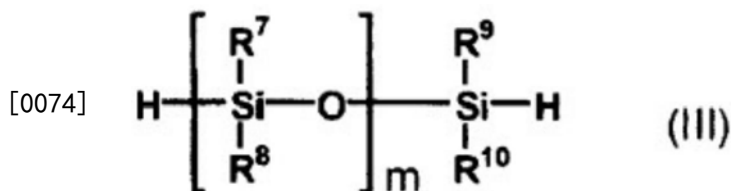
[0069]  $R^5$ 及 $R^6$ 所示的烷基优选碳数为1~8、更优选碳数为1~4、可以具有直链或支链、还可以是非环式或环式。

[0070]  $R^5$ 及 $R^6$ 所示的芳基优选碳数为6~14、更优选碳数为6~8。在该碳数的范围内, 芳基还可以在形成碳环的至少1个碳原子上键合有具有直链或支链的烷基。

[0071] 作为 $R^5$ 及 $R^6$ , 可以各自独立地举出例如甲基、乙基、异丁基、环己基、异辛基、苯基、烷基取代苯基等, 优选是碳数为1~4的烷基、碳数为6~8的未取代或取代的苯基。

[0072] 具有通式(I)所示的结构单元的硅化合物的制造方法中, 通式(II)所示的化合物可以从上述 $R^1 \sim R^6$ 的组合不同的多个化合物中使用至少1种或者组合使用2种以上。

[0073] [化学式编号7]



[0075] 通式(III)中,  $m$ 表示1~30的整数,  $R^7 \sim R^{10}$ 各自独立地表示碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基。

[0076] 通式(III)中,  $R^7 \sim R^{10}$ 各自独立地表示烷基或芳基, 优选是碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基。

[0077]  $R^7 \sim R^{10}$ 所示的烷基优选碳数为1~8、更优选碳数为1~4、可以具有直链或支链、还

可以是非环式或环式。

[0078]  $R^7 \sim R^{10}$ 所示的芳基优选碳数为6~14、更优选碳数为6~8。在该碳数的范围内,芳基还可以在形成碳环的至少1个碳原子上键合有具有直链或支链的烷基。

[0079] 作为 $R^7 \sim R^{10}$ ,可以各自独立地举出例如甲基、乙基、异丁基、环己基、异辛基、苯基、烷基取代苯基等,优选是碳数为1~4的烷基、碳数为6~8的未取代或烷基取代的苯基。

[0080]  $m$ 宜为1~30的整数。为了使提高耐热性的特异性分子链运动发挥作用, $m$ 更优选为1~25、 $m$ 进一步优选为1~20。

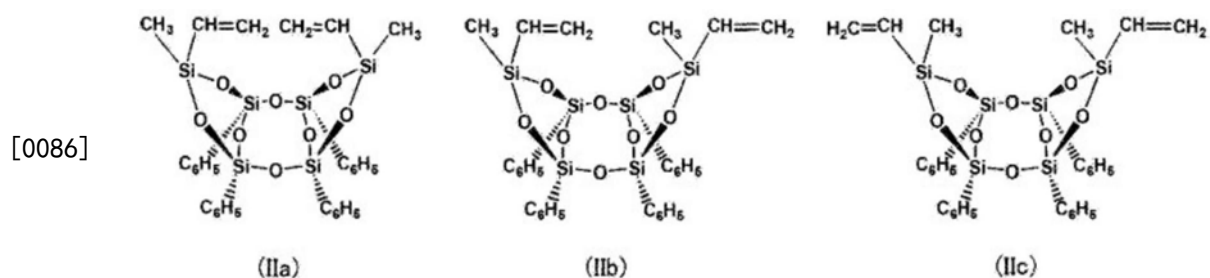
[0081] 在具有通式(I)所示的结构单元的硅化合物的制造方法中,通式(III)所示的化合物可以从上述 $R^7 \sim R^{10}$ 及 $m$ 的组合不同的多个化合物中使用至少1种或者组合使用2种以上。

[0082] 使用通式(II)所示的化合物及通式(III)所示的化合物中的至少一者制造具有通式(I)所示的结构单元的硅化合物时,优选在溶剂中进行反应。所使用的溶剂并无特别限定,具体地可举出甲苯、乙基苯、二甲苯、己烷、庚烷、甲乙酮、甲基异丁基酮、环戊酮、四氢呋喃、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乙酸乙酯、乙酸异丁酯等。

[0083] 使用通式(II)所示的化合物及通式(III)所示的化合物中的至少一者制造具有通式(I)所示的结构单元的硅化合物时,优选使用铂系催化剂。作为铂系催化剂,例如可举出氯铂酸、氯铂酸与醇、醛、酮等的催化剂、铂-烯烃络合物、铂-羰基乙烯基甲基络合物(Ossko催化剂)、铂-二乙烯基四甲基硅氧烷络合物(Karstedt催化剂)、铂-环乙烯基甲基硅氧烷络合物、铂-辛醛络合物、为铂-膦络合物的 $Pt[P(C_6H_5)_3]_4$ 、 $PtCl[P(C_6H_5)_3]_3$ 、 $Pt[P(C_4H_9)_3]_4$ 、为铂-亚磷酸盐络合物的 $Pt[P(OC_6H_5)_3]_4$ 、 $Pt(OC_4H_9)_3]_4$ 、二羰基二氯铂等。

[0084] 通式(II)所示的化合物具有几何异构体。具体地说,有乙烯基彼此位于朝向内侧的位置的情况、乙烯基彼此位于朝向外侧的位置的情况、乙烯基的一个位于朝向内侧的位置而其余位于朝向外侧的位置的情况。例如,通式(II)中 $R^1 \sim R^4$ 为苯基( $C_6H_5$ )、 $R^5$ 、 $R^6$ 为甲基( $CH_3$ )时,认为有下述所示的3种几何异构体。在具有通式(I)所示的结构单元的硅化合物的制造方法中,通式(II)所示的化合物可以单独地使用这些异构体中的任一种,也可组合使用2种或3种。

[0085] [化学式编号8]

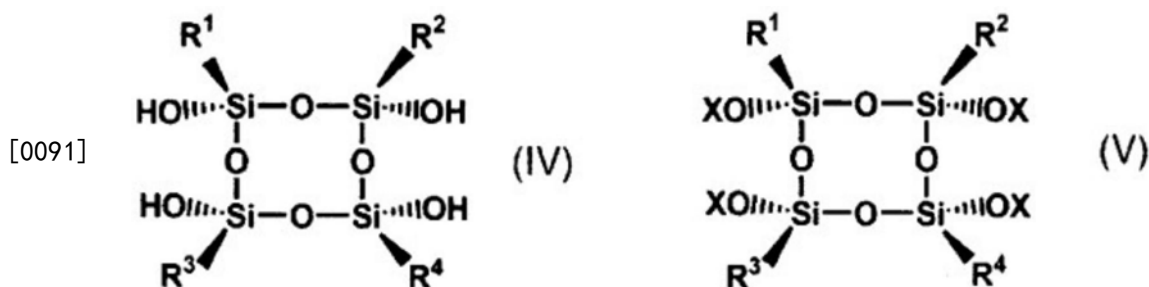


[0087] “通式(II)所示的化合物的制造方法”

[0088] 以下对通式(II)所示的化合物的制造方法之一例进行说明。此外,通式(II)所示的化合物并非限定于利用以下制造方法制得的化合物。

[0089] 通式(II)所示的化合物的制造中,例如可以使用下述通式(IV)所示的化合物及下述通式(V)所示的化合物中的至少一者。

[0090] [化学式编号9]



[0092] 通式(IV)中,  $R^1 \sim R^4$ 各自独立地表示烷基或芳基。

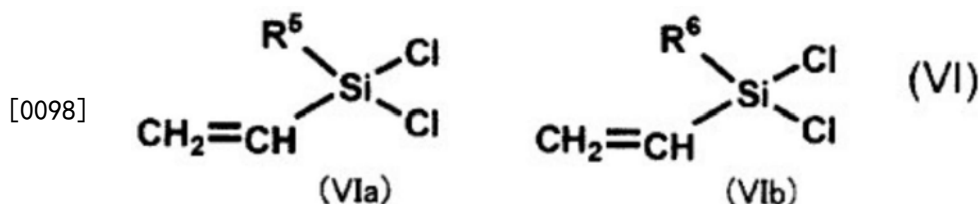
[0093] 通式(V)中,  $R^1 \sim R^4$ 各自独立地表示烷基或芳基, X表示1价金属元素, 4个X可以全部相同、也可以一部分或全部不同。

[0094] 通式(IV)及通式(V)中,  $R^1 \sim R^4$ 是作为通式(II)所示的化合物中的 $R^1 \sim R^4$ 而被导入的基团, 详细情况如上述通式(II)中说明的那样。

[0095] 通式(V)中, X表示1价金属元素, 优选是选自Li、Na、K中的金属元素, 4个X可以全部相同、也可以一部分或全部不同。

[0096] 通式(V)所示的化合物中, OX基的朝向例如优选如Angewandte Chemie International Edition、(2016), 55, 9336~9339中说明的那样是相对于硅氧烷环为相同方向。通式(IV)所示的化合物的OH基也同样地优选是相同方向。这是为了使下述通式(VI)所示的硅化合物作用于这些化合物来制造通式(II)所示的化合物。

[0097] [化学式编号10]



[0099] 通式(VI)中,  $R^5$ 及 $R^6$ 各自独立地表示烷基或芳基。

[0100] 通式(VI)中,  $R^5$ 及 $R^6$ 是作为通式(II)所示的化合物中的 $R^5$ 及 $R^6$ 而被导入的基团, 详细情况如上述通式(II)中说明的那样。

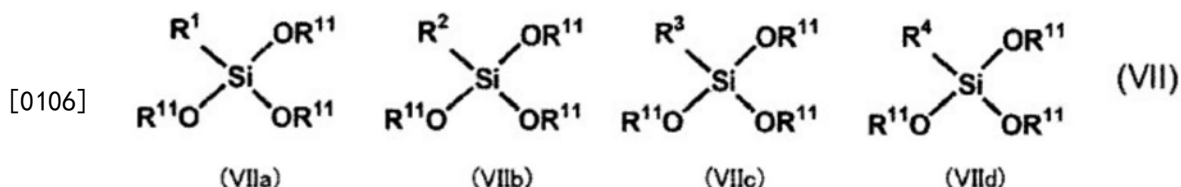
[0101] 通式(IV)所示的化合物及通式(V)所示的化合物中的至少1者与通式(VI)所示的化合物优选在三乙基胺等碱的存在下、在溶剂中发生反应。使用的溶剂并无特别限定, 具体地可举出甲苯、乙基苯、二甲苯、己烷、庚烷、甲乙酮、甲基异丁基酮、环戊酮、四氢呋喃、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乙酸乙酯、乙酸异丁酯等。

[0102] 通式(IV)所示的化合物及通式(V)所示的化合物可以通过将分别具有3个水解性基团的有机硅烷化合物水解、进行缩合而获得。

[0103] 例如, 通过使具有3个水解性基团的有机硅烷化合物与X(OH)所示的碱发生反应, 可以获得通式(V)所示的化合物。这里, X表示1价金属元素。进而, 通过使通式(V)所示的化合物与盐酸等酸发生反应, 可以获得通式(VI)所示的化合物。

[0104] 作为一例, 通式(V)所示的化合物可以使用下述通式(VII)所示的化合物进行制造。

[0105] [化学式编号11]



[0107] 通式 (VII) 中,  $R^1 \sim R^4$  各自独立地表示烷基或芳基,  $R^{11}$  表示烷基。

[0108] 通式 (VII) 中,  $R^1 \sim R^4$  是作为通式 (V) 中  $R^1 \sim R^4$  而被导入、进而作为通式 (II) 所示的化合物中的  $R^1 \sim R^4$  而被导入的基团, 详细情况如上述通式 (II) 中说明的那样。

[0109] 通式 (VII) 中,  $R^{11}$  优选是碳数为 1~8 的烷基、更优选是碳数为 1~4 的烷基。具体地可举出甲基、乙基、异丁基。

[0110] 由通式 (VII) 所示的化合物制造通式 (V) 所示的化合物时, 为了促进反应, 可以使用碱。碱并无特别限定, 可以使用 X(OH) 所示的碱性化合物, 具体地可举出氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等。

[0111] 通式 (V) 所示的化合物优选在水及碱的存在下、在溶剂中使通式 (VII) 所示的化合物发生反应来获得。所使用的溶剂并无特别限定, 具体地可举出甲苯、乙基苯、二甲苯、己烷、庚烷、2-丙醇、甲乙酮、甲基异丁基酮、环戊酮、四氢呋喃、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乙酸乙酯、乙酸异丁酯等。

[0112] 通式 (IV) 所示的化合物优选在水及酸的存在下、在溶剂中使通式 (V) 所示的化合物发生反应来获得。通式 (IV) 所示的化合物易于溶解于溶剂, 所使用的溶剂虽无限制, 具体地可举出甲苯、乙基苯、二甲苯、己烷、庚烷、2-丙醇、甲乙酮、甲基异丁基酮、环戊酮、四氢呋喃、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乙酸乙酯、乙酸异丁酯等。

[0113] 实施例

[0114] 以下利用实施例更为具体地说明本发明, 但本发明并不限于这些实施例。

[0115] 所得化合物的结构及纯度使用  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR 及  $^{29}\text{Si}$  NMR 的 NMR 来确定。 $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR 及  $^{29}\text{Si}$  NMR 的测定条件分别如下。

[0116] ( $^1\text{H}$  NMR)

[0117] 机型: Avance300 (Bruker 制)

[0118] 观测核:  $^1\text{H}$

[0119] 共振频率: 300MHz

[0120] 测定温度:  $25^\circ\text{C}$

[0121] ( $^{13}\text{C}$  NMR)

[0122] 机型: Avance300 (Bruker 制)

[0123] 观测核:  $^1\text{H}$

[0124] 共振频率: 75MHz

[0125] 测定温度:  $25^\circ\text{C}$

[0126] ( $^{29}\text{Si}$  NMR)

[0127] 机型: Avance300 (Bruker 制)

[0128] 共振频率: 60MHz

[0129] 测定温度:  $40^\circ\text{C}$

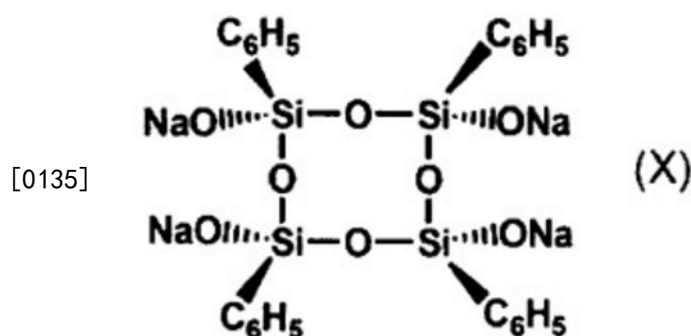
[0130] (通式 (X) 所示的化合物的合成)

[0131] 按照以下顺序合成下述通式(X)所示的化合物。通式(X)中,C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>表示苯基(以下的各式中也相同)。对于没有特别说明的成分,使用和光纯药工业株式会社制的试剂,相同表述的成分在所有实施例中用相同的成分(以下相同)。

[0132] 在500mL的茄形烧瓶中加入经粉碎的氢氧化钠6.00g、精制水2.71g、2-丙醇117.61g。一边利用磁力搅拌器剧烈地搅拌,一边慢慢滴加苯基三甲氧基硅烷(信越化学工业株式会社制“KBM-103”)29.98g。在此状态下继续搅拌时,烧瓶内容物先变得均匀透明化之后变成白浊。在18小时后,利用桐山漏斗将内容物过滤,滤取白色固体。利用己烷洗涤该固体之后,进行减压干燥,结果获得白色粉末状的固体24.71g。通式(X)所示的化合物的结构利用NMR确定。

[0133] <sup>1</sup>H NMR (300MHz、DMSO-d<sub>6</sub>) δ=7.76 (br、8H)、7.20 (br、12H)。<sup>13</sup>C NMR (75MHz、DMSO-d<sub>6</sub>) δ=145.45、135.35、127.21。<sup>29</sup>Si NMR (60MHz、DMSO-d<sub>6</sub>) δ=-67.77。

[0134] [化学式编号12]



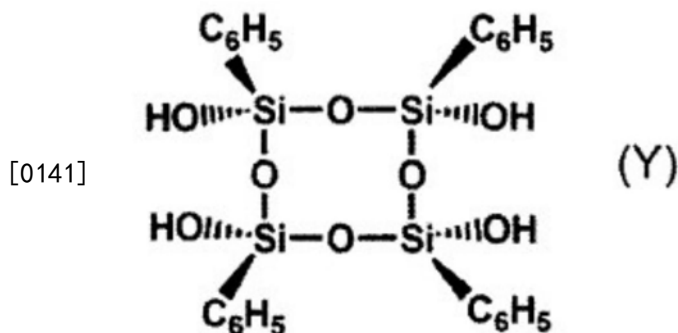
[0136] (通式(Y)所示的化合物的合成)

[0137] 按照以下顺序合成下述通式(Y)所示的化合物。

[0138] 在1L茄形烧瓶中加入上述通式(X)所示的化合物8.53g、四氢呋喃85mL,浸入冰水浴中,利用磁力搅拌器进行搅拌。在塑料瓶中称取1N盐酸溶液48.81g、精制水448.24g,浸入冰水浴中进行冷却。用5分钟的时间将该盐酸溶液加入至上述茄形烧瓶中。在此状态下搅拌10分钟后,慢慢加入饱和碳酸氢钠溶液,一边用PH试纸评价PH一边进行中和。加入乙酸乙酯180mL,将内容物移至分液漏斗中,剧烈地振荡。将水性下层除去,在上层中添加精制水100mL进行分液后除去下层,将该操作重复3次之后,在上层中添加无水硫酸钠。利用滤纸将硫酸钠除去,利用旋转蒸发仪、进而油泵进行减压干燥,获得白色晶体5.48g。通式(Y)所示的化合物的结构用NMR确定。

[0139] <sup>1</sup>H NMR (300MHz、THF-d<sub>8</sub>) δ=7.64~7.57 (m、8H)、7.40~7.32 (m、4H) 7.27~7.20 (m、8H)、6.61 (s、4H)。<sup>13</sup>C NMR (75MHz、THF-d<sub>8</sub>) δ=135.35、135.22、130.64、128.36。<sup>29</sup>Si NMR (60MHz、THF-d<sub>8</sub>) δ=-71.86。

[0140] [化学式编号13]

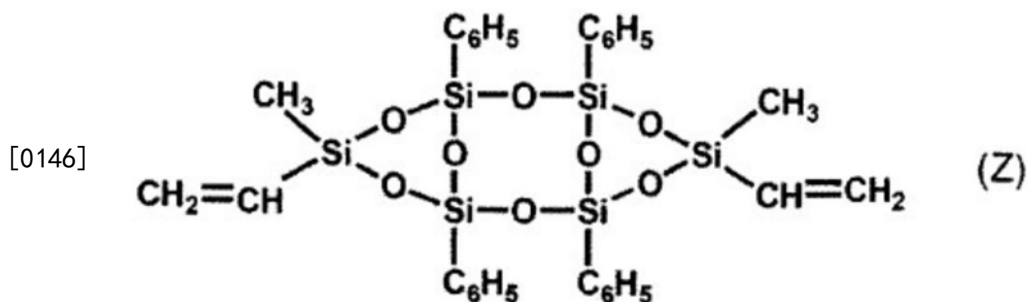


[0142] (通式(Z)所示的化合物的合成)

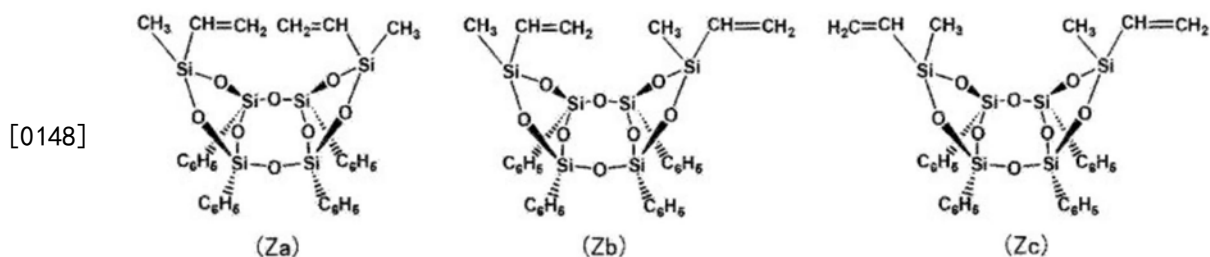
[0143] 按照以下顺序合成下述通式(Z)所示的化合物。

[0144] 在具备蛇形冷凝管、滴液漏斗的200mL的3口烧瓶中加入上述通式(Y)所示的化合物8.01g, 置换成氮环境气体。添加四氢呋喃80mL进行搅拌, 结果发生溶解, 变为透明溶液。在冰水浴中冷却至0℃。在另外的200mL中添加二氯甲基乙基硅烷(东京化成工业株式会社制) 4.40g、三乙基胺(和光纯药工业株式会社制) 6.00g、四氢呋喃80mL, 制备透明溶液, 移至滴液漏斗。一边用约1小时的时间在冰水浴中进行冷却, 一边慢慢地滴加透明溶液。滴加后, 直接在冰水浴中进行冷却, 同时搅拌30分钟, 之后从冰水浴取出。接着, 浸到油浴中进行加热, 回流10小时。从油浴中取出, 放冷, 添加饱和氯化铵水溶液50mL、乙酸乙酯80mL, 将内容物移至分液漏斗。进行分液之后将下层水层除去, 利用精制水50mL洗涤上层2次, 利用无水硫酸钠进行干燥。利用滤纸滤去硫酸钠, 利用旋转蒸发器将溶剂蒸馏除去, 进而利用油泵进行减压干燥, 获得粘性液体12.11g。在该液体中添加己烷10mL并剧烈地振荡, 在2500转/分钟的条件下进行离心分离, 将上清液移至烧瓶。进而, 在剩下的粘性液体中添加己烷10mL并剧烈地振荡, 在2500转/分钟的条件下进行离心分离, 将上清液合并到先前的烧瓶中。利用旋转蒸发器将溶剂蒸馏除去, 获得粘性液体7.22g。添加甲醇20mL并剧烈地振荡, 在2500转/分钟的条件下进行离心分离, 将上清液除去。进而, 利用甲醇4mL洗涤2次之后, 利用油泵进行减压干燥, 获得白色晶体1.97g。通式(Z)所示的化合物利用NMR确定为3种几何异构体的混合物。以下示出所推测的异构体的结构。

[0145] [化学式编号14]



[0147] [化学式编号15]



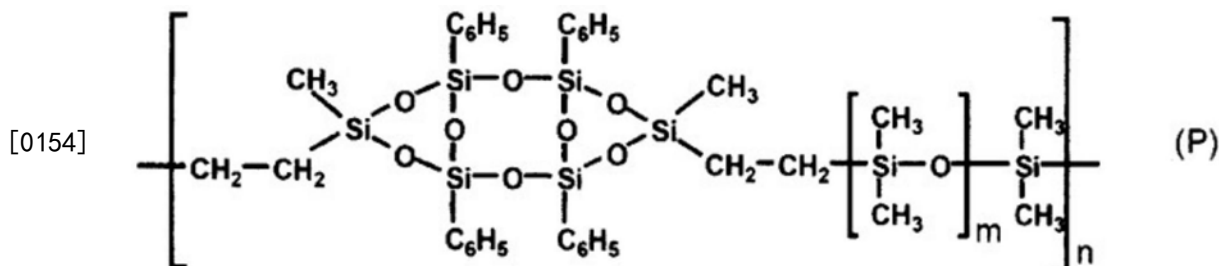
[0149] 将所得的通式(Z)所示的化合物的<sup>1</sup>H NMR光谱示于图1,将<sup>13</sup>C NMR光谱示于图2,将其放大图示于图3,将<sup>29</sup>Si NMR的NMR光谱示于图4。图1、图2、图4中,下部分的图是光谱整体图,上部分的图是其局部放大图。

[0150] (具有通式(P)所示的结构单元的硅化合物、m=2的合成)

[0151] 按照以下顺序合成具有下述通式(P)所示的结构单元的硅化合物(m=2)。

[0152] 在30mL的两口烧瓶中称量0.678g的利用上述方法获得的通式(Z)所示的化合物,具备蛇形冷凝器,形成氮气环境。利用注射器加入甲苯8mL、1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷(东京化成工业株式会社制)0.332mL、铂(0)-2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙烯基环四硅氧烷络合物溶液0.030mL。在回流条件下加热12小时,利用蒸发仪将溶剂蒸馏除去,利用油泵进行减压干燥,获得浅褐色透明液体0.99g。使用YMC Tecnos株式会社制LC-forte/R,将上述薄褐色透明液体以0.75g量的GPC进行分取,获得0.40g无色固体。重均分子量为10,400。

[0153] [化学式编号16]



[0155] <比较例1>

[0156] 作为比较例1,使用耐热性有机硅油的甲基苯基聚硅氧烷(信越化学工业株式会社制“KF-54”)。

[0157] (5%热重减少温度的比较)

[0158] 作为耐热性的评价方法,对加热时的5%热重减少温度进行了比较。使用株式会社岛津制作所制的差示热/热重同时测定装置“DHG-60H”、在氮气环境下、升温速度为10L/min的条件下进行测定,记录5%热重减少温度。将结果示于表1。

[0159] 表1

项目	5%热重减少温度 [°C]
实施例 1 m = 2	465.9
比较例 1 -	346.2

[0161] 本申请的公开与2017年5月31日申请的日本特愿2017-108038号所记载的主题相关,通过引用将它们的全部公开内容援引至此。

[0162] 需要注意的是,除了已经叙述的之外,在不脱离本发明的新且有利的特征的情况

下,也可以对上述实施方式加以各种修正或变更。因此,这种所有的修正或变更均包含在所附的权利要求书中。

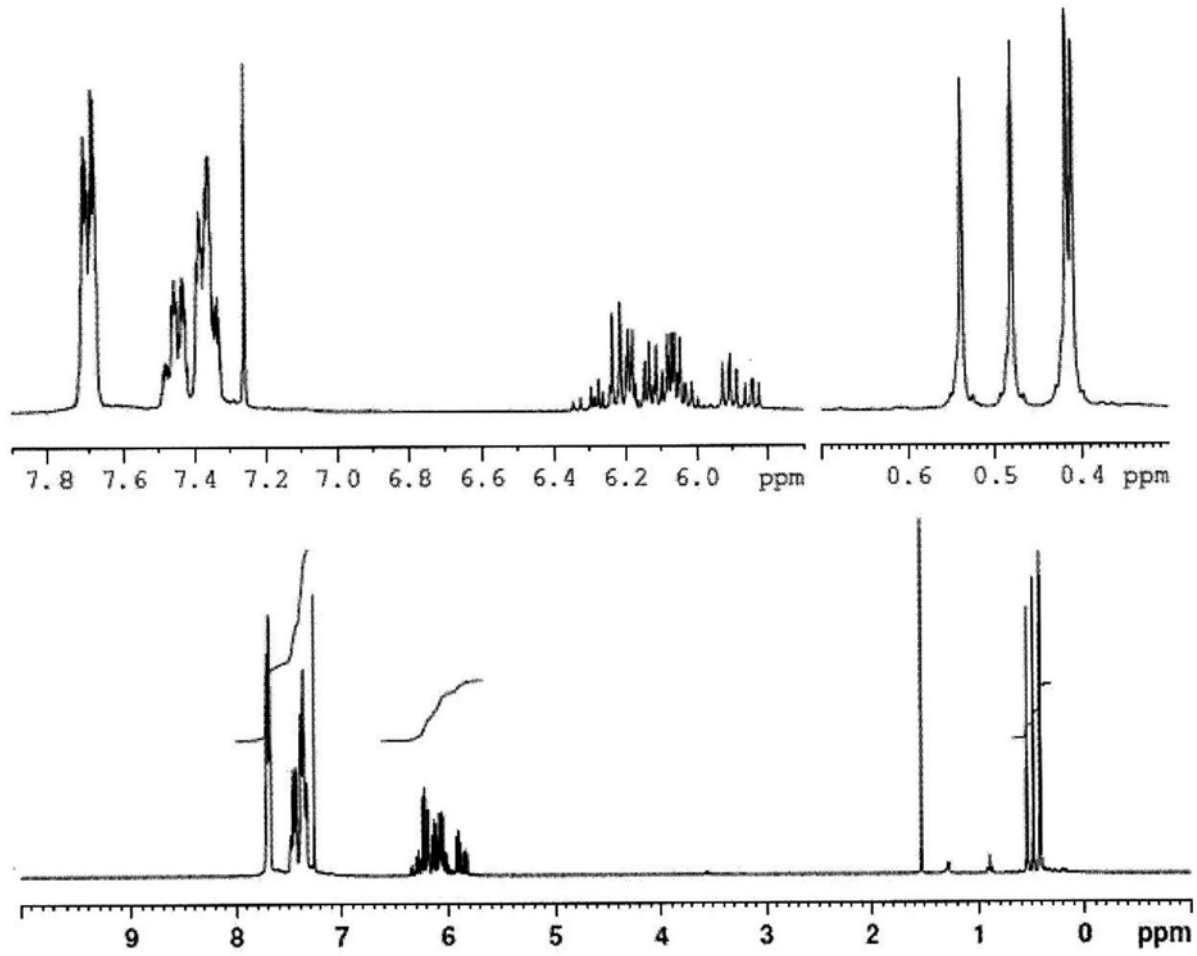


图1

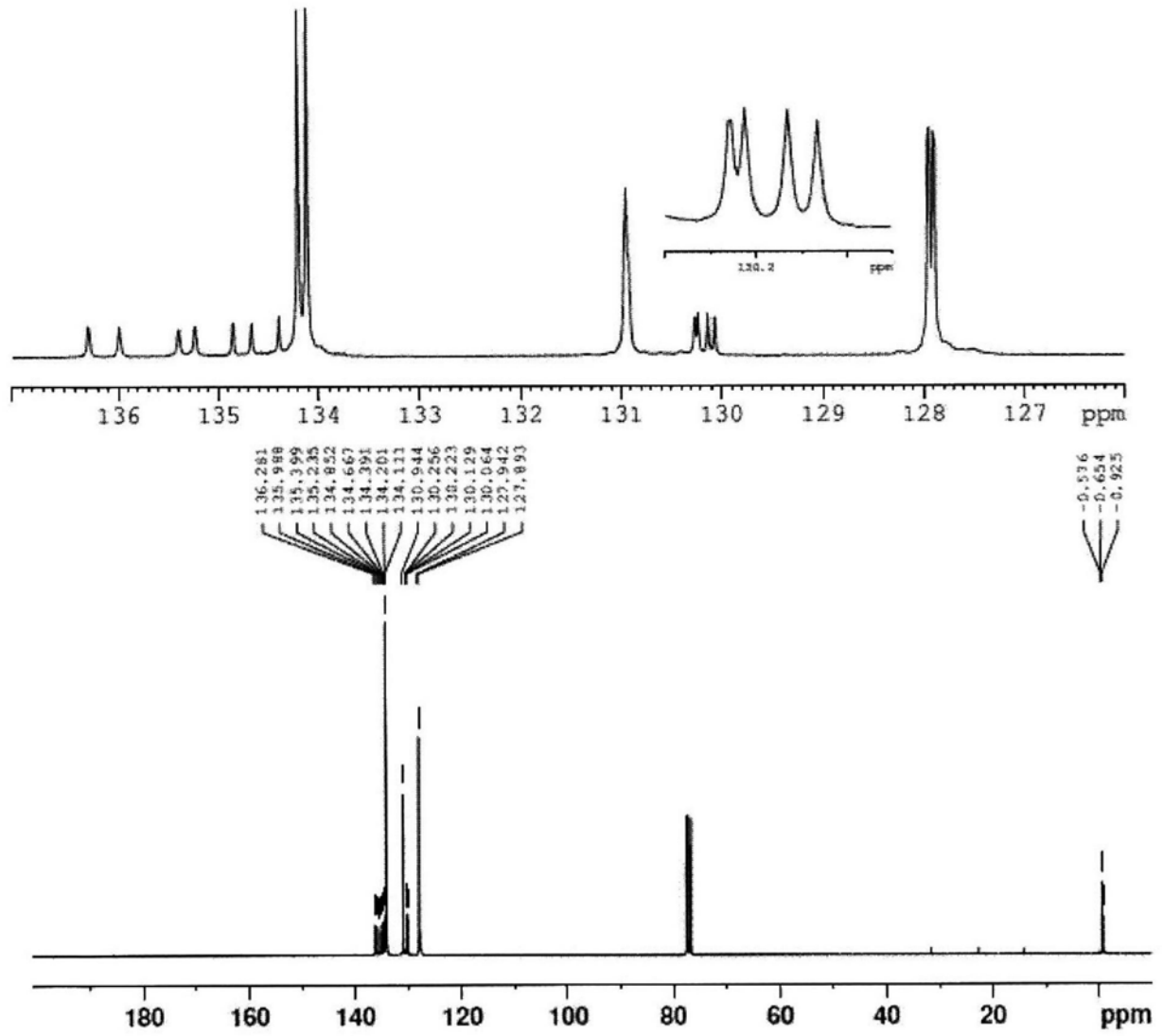


图2

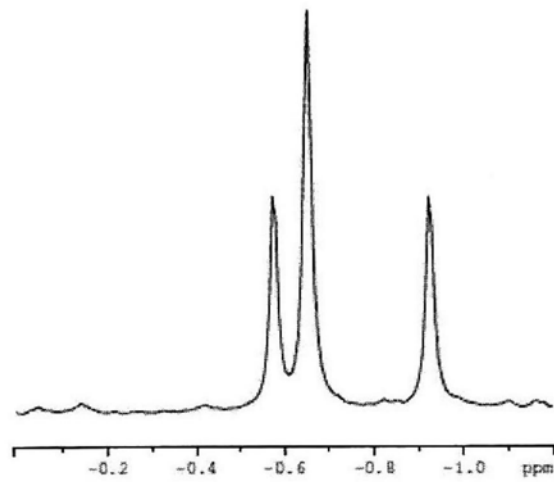


图3

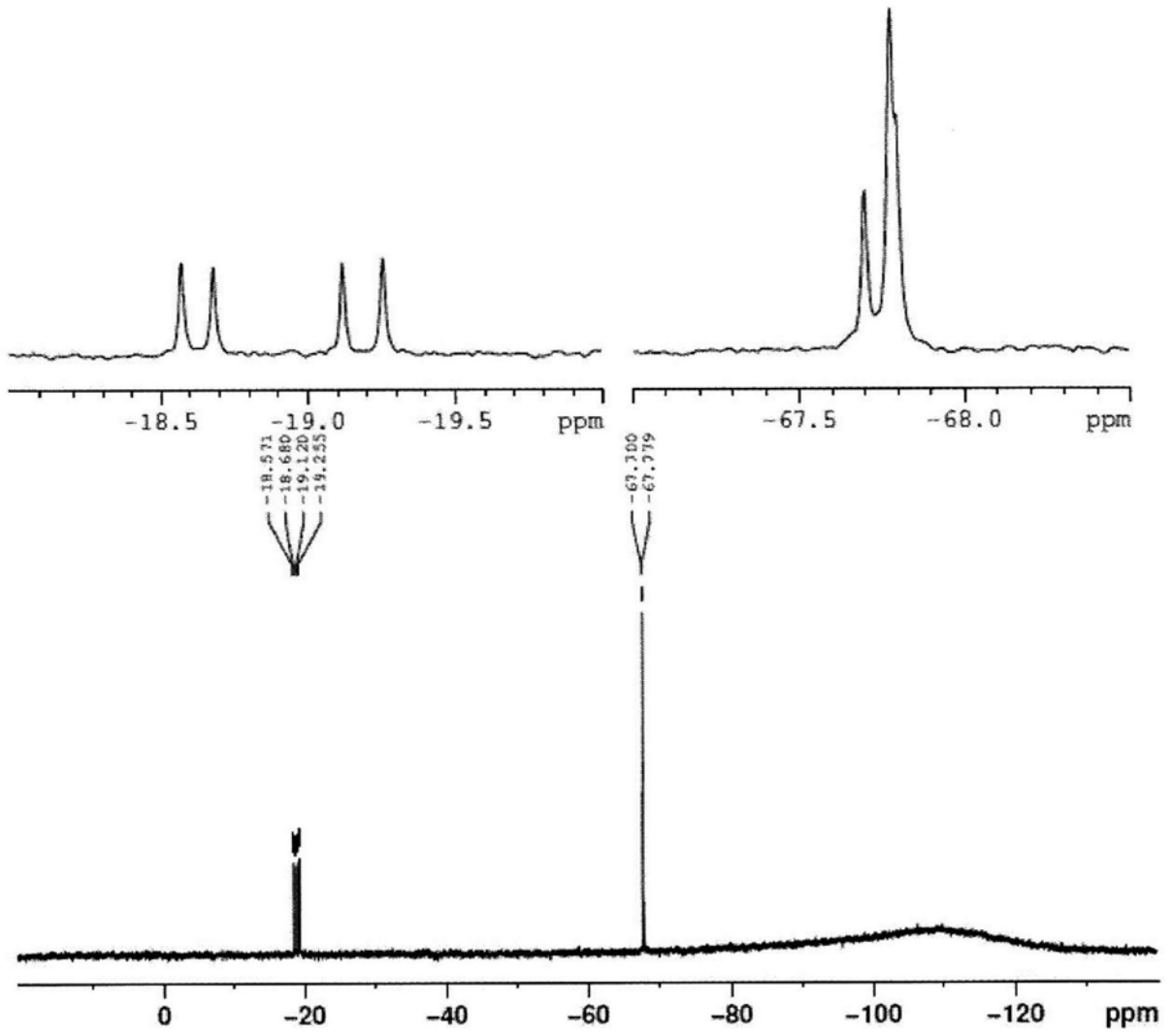


图4