

(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2017-145229

(P2017-145229A)

(43) 公開日 平成29年8月24日(2017.8.24)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>C07F</b> 7/21 (2006.01)		C07F	7/21	4H039
C07B 61/00 (2006.01)		C07B	61/00 300	4H049

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2016-30294 (P2016-30294)  
 (22) 出願日 平成28年2月19日 (2016.2.19)

(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

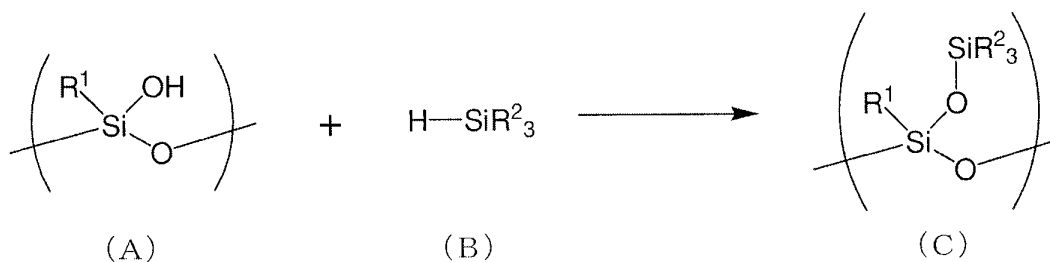
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ルイス酸を用いた環状シロキサンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】環状シロキサン中のシラノール基を簡易的に修飾し得る新たな反応を見出し、有用な環状シロキサンを効率良く製造することができる環状シロキサンの製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】ルイス酸の存在下、下記式(A)で表される構造を環の構成単位として含む環状シロキサンと下記式(B)で表されるヒドロシランを反応させることにより、シリル化された有用な式(C)で表される構造を環の構成単位として含む環状シロキサンを効率良く製造することができる。



10

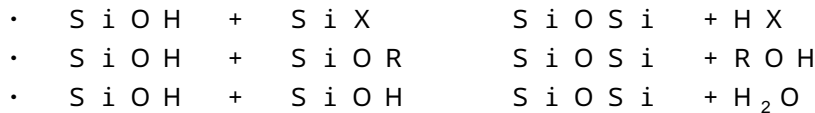
(式(A)~(C)中、R<sup>1</sup>はそれぞれ独立して炭素数1~12の炭化水素基を、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1~12の炭化水素基を表す。)

【選択図】なし

20



、シラノール (SiOH) 等との縮合反応によって、シロキサン結合を容易に形成できることが知られている。



また、最近では  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  等のようなルイス酸を用い、ヒドロシラン化合物 ( $-\text{SiH}$ ) とメトキシシラン化合物等とを縮合させてシロキサン結合を形成する方法が提案されている (特許文献 1、非特許文献 1 参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】米国特許第 2004/0127668 号明細書

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献 1】S. Rubinsztajn, J. A. Cella, Polym. Prepr. 2004, 45, 635 - 636.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

活性ケイ素種の加水分解・脱水縮合によって生成するシロキサン化合物の中には、シラノール基 (Si-OH) が残存したものがあがるが、このシラノール基を簡易的に修飾して有用な官能基を導入することができれば、シロキサン化合物の可能性を広げる重要な技術になり得る。

本発明は、シロキサン化合物の 1 つである環状シロキサン中のシラノール基を簡易的に修飾し得る新たな反応を見出し、有用な環状シロキサンを効率良く製造することができる環状シロキサンの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

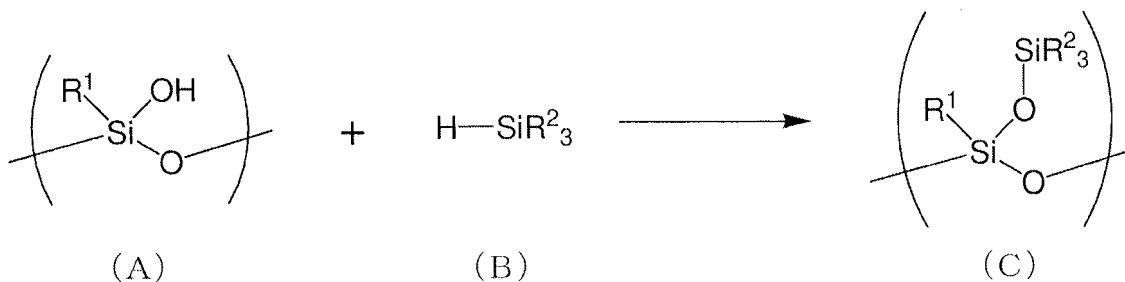
本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ルイス酸の存在下で、環状シロキサン中のシラノール基とヒドロシランとが反応し、シリル化された有用な環状シロキサンを効率良く製造することができることを見出し、本発明を完成させた。

【0008】

即ち、本発明は以下の通りである。

< 1 > ルイス酸の存在下、下記式 (A) で表される構造を環の構成単位として含む環状シロキサンと下記式 (B) で表されるヒドロシランを反応させて下記式 (C) で表される構造を環の構成単位として含む環状シロキサンを生成する修飾工程を含むことを特徴とする、環状シロキサンの製造方法。

【化 1】



(式 (A) ~ (C) 中、 $\text{R}^1$  はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を、 $\text{R}^2$  はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表す。)

< 2 > 前記ルイス酸が、ハロゲン化インジウム ( $\text{InX}_3$ ) である、請求項 1 に記載の環状シロキサンの製造方法。

< 3 > 下記式 (C) で表される構造を環の構成単位として含む重合数 3 ~ 6 の環状シロ

10

20

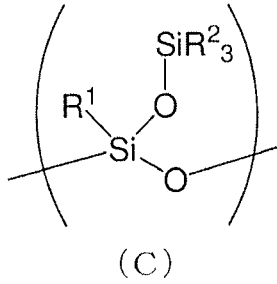
30

40

50

キサンの。

【化 2】



10

(式(C)中、 $R^1$ はそれぞれ独立して炭素数1~12の炭化水素基を、 $R^2$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1~12の炭化水素基を表す。)

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、有用な環状シロキサンを効率良く製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

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。

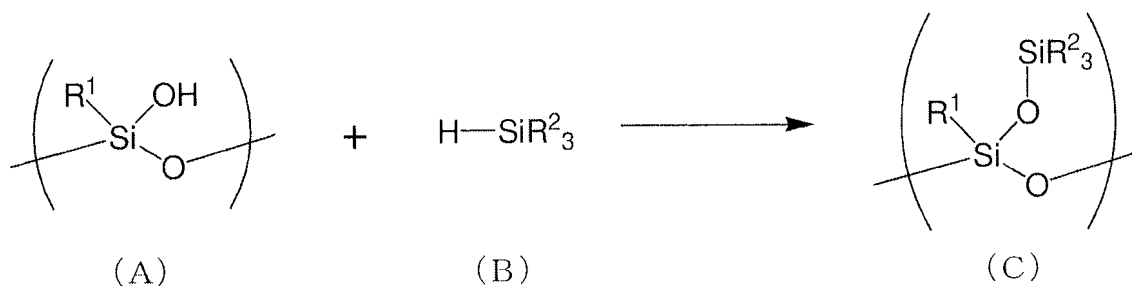
20

【0011】

<環状シロキサンの製造方法>

本発明の一態様である環状シロキサンの製造方法(以下、「本発明の製造方法」と略す場合がある。)は、ルイス酸の存在下、下記式(A)で表される構造を環の構成単位として含む環状シロキサンと下記式(B)で表されるヒドロシランを反応させて下記式(C)で表される構造を環の構成単位として含む環状シロキサンを生成する修飾工程(以下、「修飾工程」と略す場合がある。)を含むことを特徴とする。

【化 3】



30

(式(A)~(C)中、 $R^1$ はそれぞれ独立して炭素数1~12の炭化水素基を、 $R^2$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1~12の炭化水素基を表す。)

本発明者らは、シロキサン化合物、特に環状シロキサン中のシラノール基を簡易的に修飾し得る方法を求め鋭意検討を重ねた結果、ルイス酸の存在下で、環状シロキサン中のシラノール基とヒドロシランとが反応し、シリル化された有用な環状シロ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。

40

以下、「式(A)で表される構造を環の構成単位として含む環状シロキサン」、「式(B)で表されるヒドロシラン」、「式(C)で表される構造を環の構成単位として含む環状シロキサン」等について詳細に説明する。

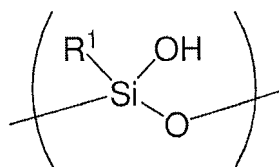
【0012】

式(A)で表される構造を環の構成単位として含む環状シロキサンは、式(A)で表される構造を少なくとも1つ含むものであれば、式(A)で表される構造以外の構造を環の構成単位を含むものであってもよく、また式(A)で表される構造の具体的種類とその数

50

、重合数、幾何構造 (cis、trans 等) 等も特に限定されず、目的とする環状シロキサンの応じて適宜選択されるべきである。

【化 4】



(A)

R<sup>1</sup> はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表しているが、「炭化水素基」とは、直鎖状の飽和炭化水素基に限られず、炭素 - 炭素不飽和結合、分岐構造、環状構造のそれぞれを有していてもよいことを意味する。

R<sup>1</sup> の炭化水素基の炭素数は、好ましくは 10 以下、より好ましくは 6 以下である。

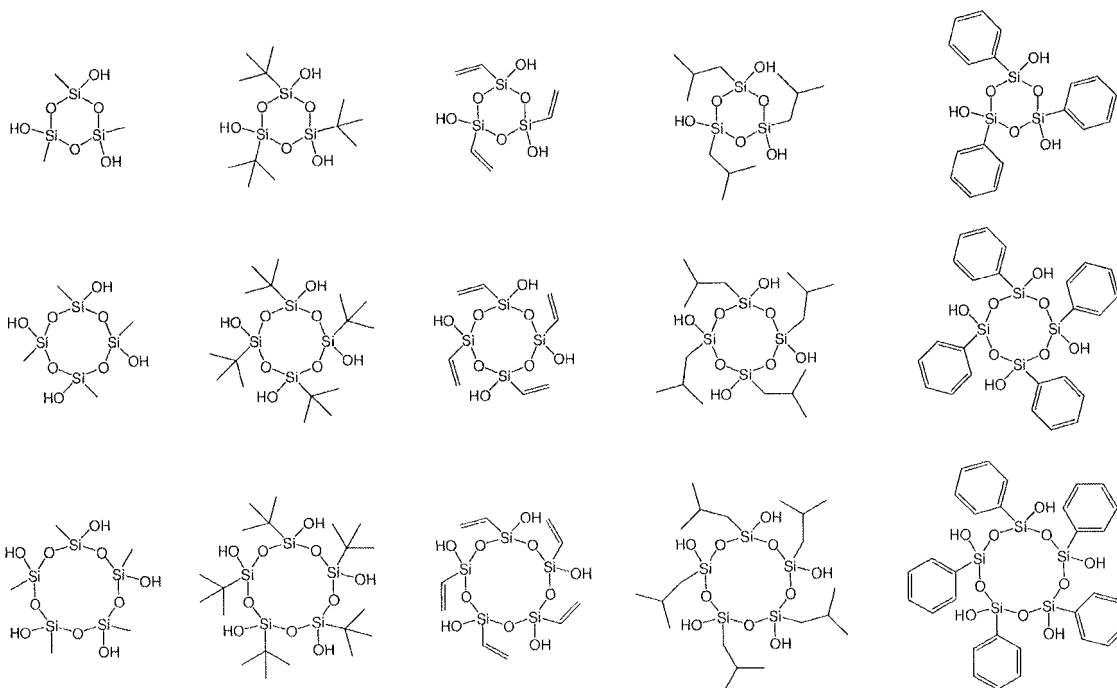
R<sup>1</sup> としては、メチル基 (-CH<sub>3</sub>, -Me)、エチル基 (-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -Et)、ビニル基 (-CH=CH<sub>2</sub>)、n-プロピル基 (-<sup>n</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -<sup>n</sup>Pr)、i-プロピル基 (-<sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -<sup>i</sup>Pr)、アリル基 (-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)、n-ブチル基 (-<sup>n</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -<sup>n</sup>Bu)、i-ブチル基 (-<sup>i</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -<sup>i</sup>Bu)、t-ブチル基 (-<sup>t</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -<sup>t</sup>Bu)、n-ペンチル基 (-<sup>n</sup>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)、n-ヘキシル基 (-<sup>n</sup>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, -<sup>n</sup>Hex)、シクロヘキシル基 (-<sup>c</sup>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, -Cy)、フェニル基 (-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -Ph)、ナフチル基 (-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, -Naph) 等が挙げられる。

式 (A) で表される構造を環の構成単位として含む環状シロキサンの重合数は、通常 3 以上、好ましくは 4 以上であり、通常 6 以下、好ましくは 5 以下である。

【0013】

式 (A) で表される構造を環の構成単位として含む環状シロキサンとしては、下記式で表されるものが挙げられる。

【化 5】



【0014】

式 (B) で表されるヒドロシランの具体的種類は、特に限定されず、目的とする環状シロキサンに依りて適宜選択されるべきである。なお、式 (B) で表されるヒドロシランは、1 種類に限られず、2 種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【化6】



(B)

R<sup>2</sup>はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～12の炭化水素基を表しているが、「炭化水素基」とは、R<sup>1</sup>の場合と同義である。

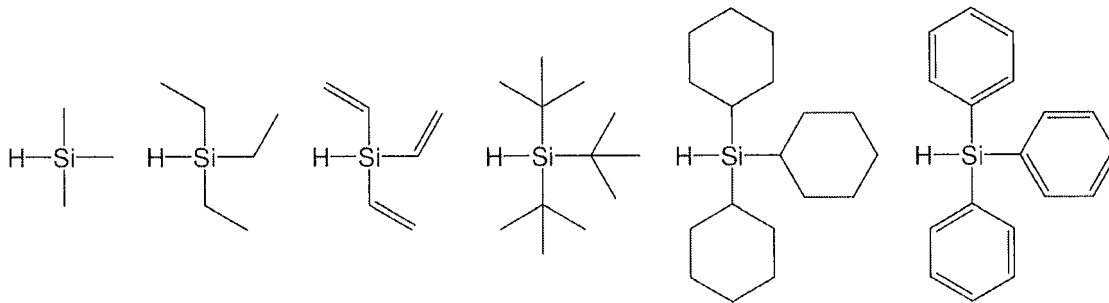
R<sup>2</sup>が炭化水素基である場合の炭素数は、好ましくは6以下、より好ましくは4以下である。

R<sup>2</sup>としては、水素原子、メチル基(-CH<sub>3</sub>, -Me)、エチル基(-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -Et)、ビニル基(-CH=CH<sub>2</sub>)、n-プロピル基(-<sup>n</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -<sup>n</sup>Pr)、i-プロピル基(-<sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -<sup>i</sup>Pr)、アリル基(-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)、n-ブチル基(-<sup>n</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -<sup>n</sup>Bu)、t-ブチル基(-<sup>t</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -<sup>t</sup>Bu)、n-ペンチル基(-<sup>n</sup>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)、n-ヘキシル基(-<sup>n</sup>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, -<sup>n</sup>Hex)、シクロヘキシル基(-<sup>c</sup>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, -Cy)、フェニル基(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -Ph)、ナフチル基(-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, -Naph)等が挙げられる。

【0015】

式(B)で表されるヒドロシランとしては、下記式で表されるものが挙げられる。

【化7】



【0016】

式(B)で表されるヒドロシランの使用量(仕込量)は、式(A)で表される構造を環の構成単位として含む環状シロキサンのシラノール基に対して物質量換算で、通常1倍以上、好ましくは1.1倍以上、より好ましくは1.15倍以上であり、通常2倍以下、好ましくは1.5倍以下、より好ましくは1.3倍以下である。上記範囲内であると、より効率良く環状シロキサンを製造することができる。

【0017】

修飾工程は、ルイス酸の存在下、下記式(A)で表される構造を環の構成単位として含む環状シロキサンと下記式(B)で表されるヒドロシランを反応させて下記式(C)で表される構造を環の構成単位として含む環状シロキサンを生成する工程であるが、ルイス酸の具体的種類は特に限定されず、公知のものを適宜選択することができる。

ルイス酸としては、ハロゲン化インジウム(InX<sub>3</sub>)が好ましく、より具体的には三塩化インジウム(InCl<sub>3</sub>)、三臭化インジウム(InBr<sub>3</sub>)、三ヨウ化インジウム(InI<sub>3</sub>)が挙げられ、三塩化インジウムが特に好ましい。なお、ルイス酸は、1種類に限られず、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

【0018】

修飾工程におけるルイス酸の使用量(仕込量)は、式(A)で表される構造を環の構成単位として含む環状シロキサンに対して、通常10mol%以上、好ましくは15mol%以上、より好ましくは20mol%以上であり、通常50mol%以下、好ましくは40mol%以下、より好ましくは30mol%以下である。上記範囲内であると、より効率良く環状シロキサンを製造することができる。

10

20

30

40

50

## 【0019】

修飾工程は、通常溶媒を使用するものである。溶媒の種類としては、アセトニトリル（ $\text{CH}_3\text{CN}$ ）等のニトリル系有機溶媒；クロロホルム（ $\text{CHCl}_3$ ）、塩化メチレン（ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ）等のハロゲン系有機溶媒；ジエチルエーテル（ $\text{EtOEt}$ ）、テトラヒドロフラン（ $\text{THF}$ ）等のエーテル系有機溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒等が挙げられる。これらの中でも、アセトニトリルが特に好ましい。

## 【0020】

修飾工程における反応温度、反応時間等の反応条件は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。

反応温度は、通常24 以上、好ましくは80 以上であり、通常100 以下、好ましくは90 以下である。上記範囲内であれば、有機ケイ素化合物をより収率良く製造することができる。

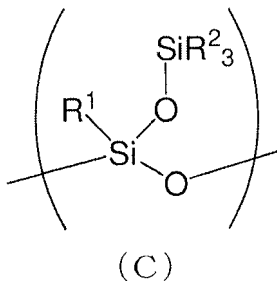
反応時間は、通常1時間以上、好ましくは1.5時間以上であり、通常4時間以下、好ましくは3時間以下である。

雰囲気ガスは、空気であっても、或いは窒素（ $\text{N}_2$ ）、アルゴン（ $\text{Ar}$ ）等の不活性ガスであってもよいが、不活性ガスを使用することが特に好ましい。

## 【0021】

式（C）で表される構造を環の構成単位として含む環状シロキサンは、式（C）で表される構造を少なくとも1つ含むものであればよく、式（A）で表される構造を環の構成単位として含む環状シロキサンのシラノール基の全てが修飾されていなくてもよい。

## 【化8】



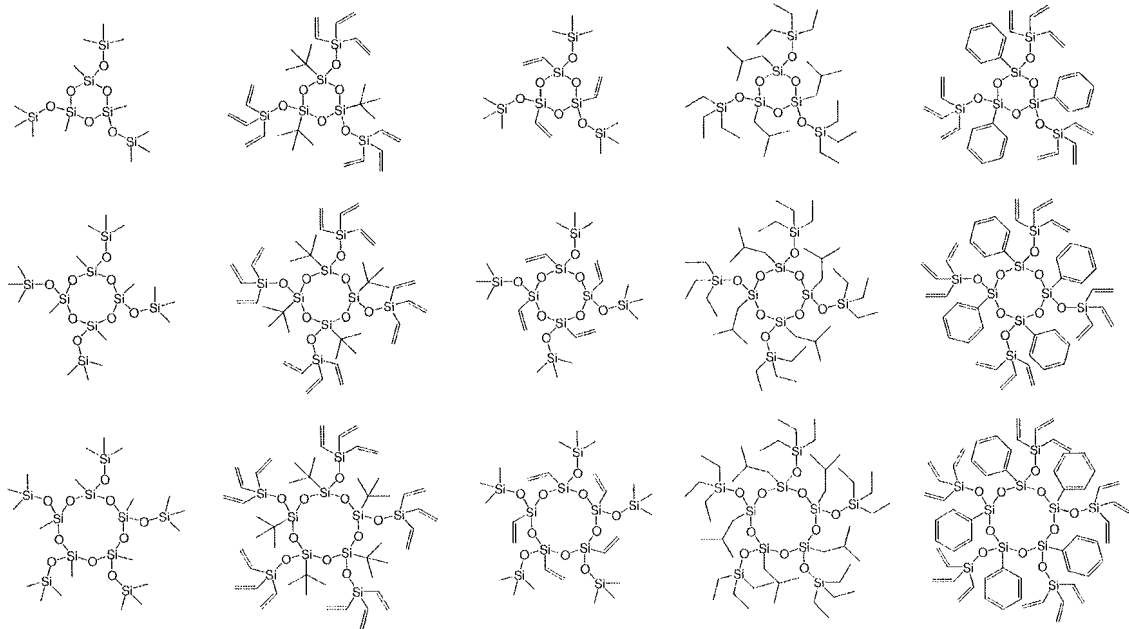
式（C）で表される構造を環の構成単位として含む環状シロキサンとしては、下記式で表されるものが挙げられる。

10

20

30

## 【化9】



10

## 【実施例】

20

## 【0022】

以下に実施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。

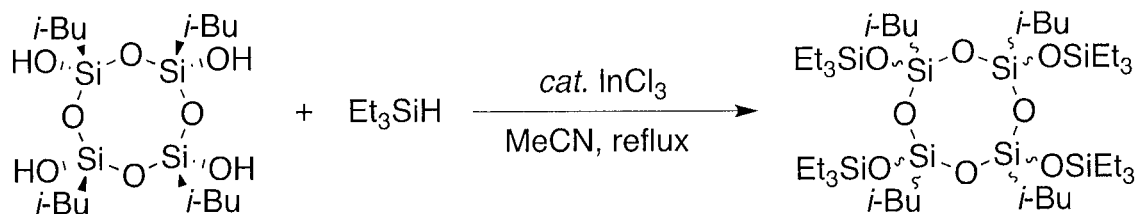
## 【0023】

## &lt; 実施例 1 &gt;

アルゴン雰囲気下、撹拌子を収めた50mL二口ナスフラスコに $\text{InCl}_3$  (74mg, 0.33mmol)、 $\text{MeCN}$  (8mL)、 $\text{Et}_3\text{SiH}$  (780 $\mu\text{L}$ , 4.89mmol)を加え、撹拌させた後、*i*-ブチル基を有する $\text{T}_4$ のシルセスキオキサン (*i*- $\text{BuT}_4\text{OH}$ , 472mg, 1.00mmol)を加え、加熱還流を2時間行った。反応終了後、減圧下で溶媒を除いた後、ヘキサンを加え $\text{Celite}$  (登録商標)ろ過を行って $\text{InCl}_3$ を取り除き、ロータリーエバポレーターにて溶媒を留去して、目的物を異性体混合物として得た (収量: 888mg, 収率: 97%)。

30

## 【化10】



40

## 【産業上の利用可能性】

## 【0024】

本発明の製造方法によって製造された環状シロキサンは、高耐熱性材料、耐紫外線材料、低誘電率材料、等として利用することができる。

---

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) 4H039 CA92 CD10

4H049 VN01 VP03 VP04 VQ87 VT08 VT25