

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年1月2日(02.01.2020)



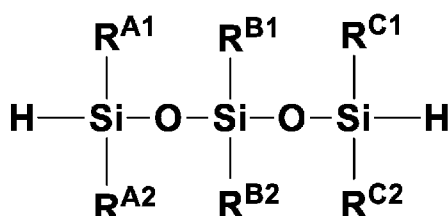
(10) 国際公開番号

WO 2020/003734 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 7/21 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C08G 77/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/017873
- (22) 国際出願日: 2019年4月26日(26.04.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-123090 2018年6月28日(28.06.2018) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY)
- [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 靖(SATO, Yasushi); 〒3058560 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 洲瀬 啓太(FUCHISE, Keita); 〒3058560 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 五十嵐 正安(IGARASHI, Masayasu); 〒3058560 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 佐藤 一彦(SATO, Kazuhiko); 〒3058560 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CYCLIC SILOXANE COMPOUND, AND CYCLIC SILOXANE COMPOUND

(54) 発明の名称: 環状シロキサン化合物の製造方法、及び環状シロキサン化合物



(1)

(57) Abstract: A method for producing a cyclic siloxane compound having at least one cyclic skeleton, which comprises a step wherein a compound represented by formula (1) is reacted with an alcohol compound or a silicon compound having at least two hydroxy groups or alkoxy groups in the presence of a boron catalyst and/or a transition metal hydride complex catalyst, thereby forming a cyclic skeleton by means of an -Si-O- bond. (In formula (1), each of R^{A1} , R^{A2} , R^{C1} and R^{C2} independently represents an atom or group selected from the group consisting of a hydrogen atom, an alkyl group and the like; and each of R^{B1} and R^{B2} independently represents a group selected from the group consisting of an alkyl group, an aryl group and the like. Incidentally, a combination of R^{A1} and R^{A2} , and a combination of R^{C1} and R^{C2} are not the same as a combination of R^{B1} and R^{B2} .)

(57) 要約: 下記式(1)で表される化合物と、アルコール化合物又は少なくとも2個のヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を有するケイ素化合物とを、ホウ素触媒及び／又は遷移金属ヒドリド錯体触媒の存在下で反応させ、-Si-O-結合により環骨格を形成する工程を含む、前記環骨格を少なくとも1つ有する環状シロキサン化合物の製造方法。(式(1)中、 R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{C1} 及び R^{C2} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基等からなる群より選ばれるいずれかであり、 R^{B1} 及び R^{B2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基等からなる群より選ばれるいずれかである。ただし、 R^{A1} 及び R^{A2} の組み合わせ並びに R^{C1} 及び R^{C2} の組み合わせと R^{B1} 及び R^{B2} の組み合わせとは、互いに同一でない。)

[続葉有]

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.);
〒1066123 東京都港区六本木 6 - 1 0 -
1 六本木ヒルズ森タワー 23 階 T M I
総合法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

環状シロキサン化合物の製造方法、及び環状シロキサン化合物

技術分野

[0001] 本発明は、環状シロキサン化合物の製造方法、及び環状シロキサン化合物に関する。

背景技術

[0002] ポリシロキサンに代表されるシロキサン化合物は、オイル、ゴム、レジン等の形態で、建築、電気、自動車、医療、生活用品等、産業上のさまざまな分野で利用される機能性化学品及び材料である。そのようなシロキサン化合物の高機能化及び高性能化を図るためには、熱的安定性等に優れた環状シロキサン構造を有する化合物を効率的に製造する方法及び／又はより高機能及び高性能な環状シロキサン化合物の開発も重要な課題である。

[0003] 一般的な環状シロキサンの製造方法としては、（A）クロロシラン類を加水分解させる方法（例えば、特許文献1及び2並びに非特許文献1及び2）、及び（B）クロロシラン類とシラノール類を塩基存在下で反応させる方法（例えば、特許文献3並びに非特許文献3及び4）等が知られている。

[0004] 一方、シクロテトラシロキサンの対角位のケイ素原子同士をオキシシリレンオキシ基で結合した構造の化合物は、5個のケイ素原子を有する2環式5量体（ビシクロ[3. 3. 3]ペンタシロキサン）であり、分子内に2個のシクロテトラシロキサン骨格を有する。そのため、当該2環式5量体化合物は、単純なシクロテトラシロキサン化合物よりも優れた熱安定性等の物性を有することが期待される。そのような2環式5量体化合物としては、フェニル基及び／又はメチル基等の置換基を有する化合物が知られている。それらの製造方法としては、（C）クロロシラン類とシラノール類を塩基存在下で反応させる方法（例えば、特許文献4並びに非特許文献4及び5）、及び（D）2環式オリゴシランのビシクロ[1. 1. 1]ペンタシランを酸化剤（m-

クロロ過安息香酸）と反応させる方法（非特許文献6）等が報告されていた。

[0005] また、環状シロキサンの製造方法としては、（E）1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサンと、ジフェニルシランジオールとから、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート触媒の存在下で反応させることにより、環状4量体を得る方法が知られている（例えば、特許文献5及び非特許文献7）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特公昭63-28893号公報
特許文献2：特開平07-285974号公報
特許文献3：特開平08-157487号公報
特許文献4：米国特許第3145225号明細書
特許文献5：米国第2013/79539号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：有機ケイ素化合物の化学、206頁、化学同人（1972）
非特許文献2：Organosilicon Chemistry, p.48, Walter de Gruyter (1986)
非特許文献3：Silicon, 6, 21(2014)
非特許文献4：J. Gen. Chem. USSR, 54, 306 (1984)
非特許文献5：Z. Anorg. Allg. Chem., 636, 1212 (2010)
非特許文献6：Chem. Commun., 54, 268 (2018)
非特許文献7：Angewandte Chemie International Edition, 56, 8706 (2017)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、前記の従来の製造方法は、下記の点で課題を有する。

（1）クロロシラン類を原料とする場合には、それらの加水分解で腐食作用がある塩化水素が生じやすいために原料化合物の取り扱いが容易でない。シ

ランジオールを反応させる際にも、腐食性の塩化水素及びその塩が生成するため、原料の保管及び／又は反応の容器、廃棄物の処理等に特別な注意が必要である（方法A、B、及びC）。

（2）2環式オリゴシランを原料とする場合は、原料化合物の製造が容易でなく、酸化反応でも高価な酸化剤が必要である（方法D）。また、環状シロキサン骨格を含む高分子系化合物は、熱的安定性及び機械的特性等にすぐれた機能材料への応用が期待されるが、これまで製造されていなかった。

（3）特許文献5、及び非特許文献7の方法では、塩化水素が発生せず、高価な酸化剤を必要としないものの、目的物のシロキサン化合物の収率が低い。

これらのことから、従来技術の課題を解決できる、工業的により有利な方法が求められていた。

[0009] 本発明は、環状骨格を有するシロキサン化合物の効率的かつ選択的な製造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

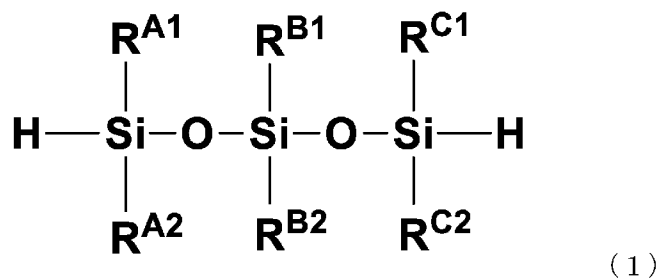
[0010] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、所定の化合物を所定の触媒の存在下で反応させることによって、環状シロキサン化合物を効率よく製造できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0011] すなわち、この出願は以下の発明を提供するものである。

[1]

下記式（1）で表される化合物と、アルコール化合物又は少なくとも2個のヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を有するケイ素化合物とを、ホウ素触媒及び／又は遷移金属ヒドリド錯体触媒の存在下で反応させ、 $-Si-O-$ 結合により環骨格を形成する工程を含む、前記環骨格を少なくとも1つ有する環状シロキサン化合物の製造方法。

[化1]



(式(1)中、 R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{C1} 及び R^{C2} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、アルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

R^{B1} 及び R^{B2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、 $-\text{OSi}(\text{R}^{\text{X1}})(\text{R}^{\text{X2}})\text{H}$ 基(R^{X1} 及び R^{X2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。)からなる群より選ばれるいずれかである。

ただし、 R^{A1} 及び R^{A2} の組み合わせ並びに R^{C1} 及び R^{C2} の組み合わせと R^{B1} 及び R^{B2} の組み合わせとは、互いに同一でない。)

[2]

R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{C1} 及び R^{C2} が、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、及び、アルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

R^{B1} 及び R^{B2} が、それぞれ独立して、アリール基、及び、 $-\text{OSi}(\text{R}^{\text{X1}})(\text{R}^{\text{X2}})\text{H}$ 基(R^{X1} 及び R^{X2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。)からなる群より選ばれるいずれかである、[1]に記載の製造方法。

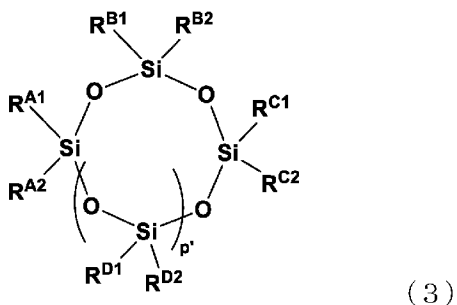
[3]

前記環状シロキサン化合物が、前記環骨格を1つ有する化合物である、[1]に記載の製造方法。

[4]

前記環骨格を1つ有する化合物が、下記式(3)で表される化合物である、[3]に記載の製造方法。

[化2]



(式(3)中、 R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{C1} 及び R^{C2} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、アルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

R^{B1} 及び R^{B2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、 $-\text{OSi}(R^{X1})(R^{X2})\text{H}$ 基(R^{X1} 及び R^{X2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。)からなる群より選ばれるいずれかであり、

R^{D1} 及び R^{D2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、及びシロキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

p' は、0以上の整数である。

ただし、 R^{A1} 及び R^{A2} の組み合わせ並びに R^{C1} 及び R^{C2} の組み合わせと R^{B1} 及び R^{B2} の組み合わせとは、互いに同一でない。)

[5]

前記環状シロキサン化合物が、前記環骨格内のケイ素原子間で形成される架橋環を少なくとも1つ含む、2以上の環から構成される化合物であり、

前記環骨格を形成する工程において、前記式(1)で表される化合物(式(1)中、 R^{B1} 及び R^{B2} の少なくとも一方は、 $-\text{OSi}(R^{X1})(R^{X2})\text{H}$ 基である。)と、少なくとも3個のヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を有するケイ素化合物とを反応させる、[1]に記載の製造方法。

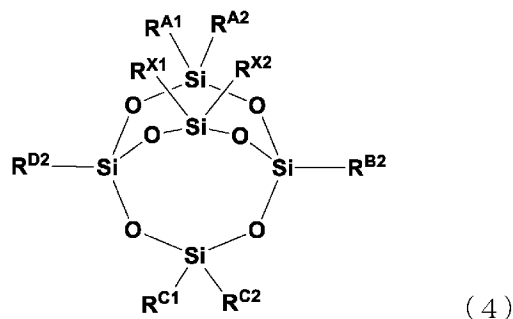
[6]

前記環骨格内のケイ素原子間で形成される架橋環を少なくとも1つ含む、

2以上の環から構成される化合物が、下記式（4）で表される化合物であり、

少なくとも3個のヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を有するケイ素化合物が、式（A1-1）で表される化合物である、[5]に記載の製造方法。

[化3]

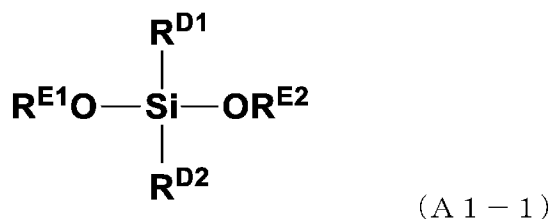


（式（4）中、 R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{C1} 及び R^{C2} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、アルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

R^{B2} は、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、 $-OSi(R^{X1})(R^{X2})H$ 基（ R^{X1} 及び R^{X2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。）からなる群より選ばれるいずれかであり、

R^{D2} は、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、及びシロキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

[化4]



（式（A1-1）中、 R^{D1} は、アルコキシ基であり、

R^{D2} は、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、及びシロキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

R^{E1} 及び R^{E2} は、アルキル基である。）

[7]

前記環状シロキサン化合物が、前記環骨格内のケイ素原子間で形成される架橋環を少なくとも1つ含む、2以上の環から構成される化合物であり、

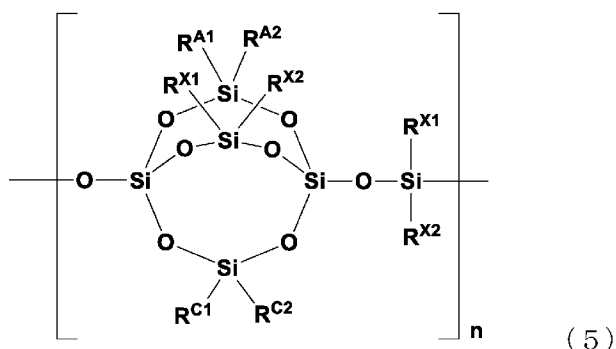
前記環骨格を形成する工程において、前記式(1)で表される化合物(式(1)中、 R^{B1} 及び R^{B2} は、 $-OSi(R^{X1})(R^{X2})H$ 基である。)と、少なくとも4個のヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を有するケイ素化合物とを反応させる、[1]に記載の製造方法。

[8]

前記環骨格内のケイ素原子間で形成される架橋環を少なくとも1つ含む、2以上の環から構成される化合物が、下記式(5)で表される構造を有する化合物であり、

少なくとも4個のヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を有するケイ素化合物が、式(A1-2)で表される化合物である、[7]に記載の製造方法。

[化5]

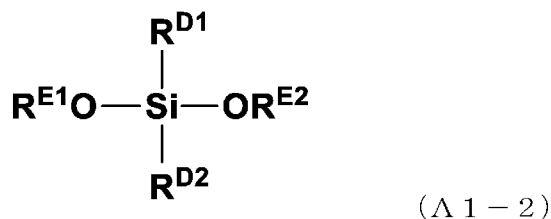


(式(5)中、 R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{C1} 及び R^{C2} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、アルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

R^{X1} 及び R^{X2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかであり、

n は、2以上の整数である。)

[化6]



(式 (A 1 - 2) 中、 R^{D1} 及び R^{D2} は、アルコキシ基であり、 R^{E1} 及び R^{E2} は、アルキル基である。)

[9]

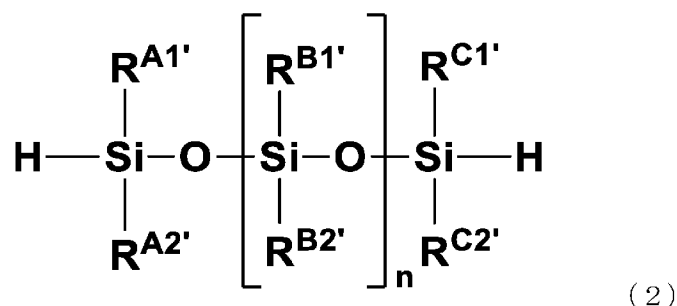
前記環状シロキサン化合物が、少なくとも 1 つのスピロ環を含む、2 以上の環から構成される化合物であり、

前記式 (1) における R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{C1} 及び R^{C2} は、それぞれ独立して、アルコキシ基であり、 R^{B1} 及び R^{B2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及び、アルケニル基からなる群より選ばれるいずれかであり、

前記式 (1) で表される化合物と、少なくとも 2 個のヒドロキシ基を有するシラン化合物とを、遷移金属ヒドリド錯体触媒の存在下で反応させ、さらに下記式 (2) で表される化合物をホウ素触媒の存在下で反応させる工程を含む、

[1] に記載の製造方法。

[化7]



(式 (2) 中、 $\text{R}^{\text{A1}'}$ 、 $\text{R}^{\text{A2}'}$ 、 $\text{R}^{\text{C1}'}$ 及び $\text{R}^{\text{C2}'}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、アルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

$\text{R}^{\text{B1}'}$ 及び $\text{R}^{\text{B2}'}$ は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル

基、及び、 $-\text{OSi}(\text{R}^{\text{X1}'}) (\text{R}^{\text{X2}'}) \text{H}$ 基 ($\text{R}^{\text{X1}'}$ 及び $\text{R}^{\text{X2}'}$ は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。) からなる群より選ばれるいずれかであり、

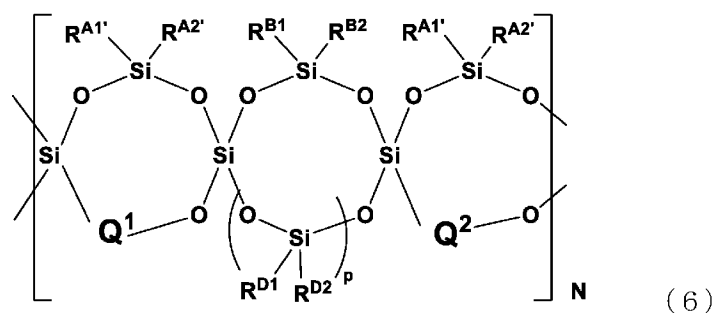
n は、1 以上の整数である。

ただし、 $\text{R}^{\text{A1}'}$ 及び $\text{R}^{\text{A2}'}$ の組み合わせ並びに $\text{R}^{\text{C1}'}$ 及び $\text{R}^{\text{C2}'}$ の組み合わせと $\text{R}^{\text{B1}'}$ 及び $\text{R}^{\text{B2}'}$ の組み合わせとは、互いに同一でない。))

[10]

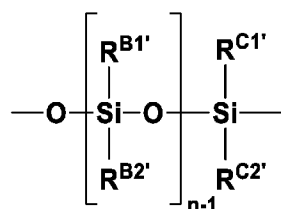
前記少なくとも 1 つのスピロ環を含む、2 以上の環から構成される化合物が、下記式 (6) で表される構造を有する化合物である、[9] に記載の製造方法。

[化8]



(式 (6) 中、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立して以下の構造：

[化9]



($\text{R}^{\text{B1}'}$ 、 $\text{R}^{\text{B2}'}$ は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、 $-\text{OSi}(\text{R}^{\text{X1}'}) (\text{R}^{\text{X2}'}) \text{H}$ 基 ($\text{R}^{\text{X1}'}$ 及び $\text{R}^{\text{X2}'}$ は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。) からなる群より選ばれるいずれかであり、 $\text{R}^{\text{C1}'}$ 、 $\text{R}^{\text{C2}'}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、アルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、 n は 1 以上の整数である

。)で表され、

R^{B1} 及び R^{B2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、 $-\text{OSi}(R^{X1})(R^{X2})\text{H}$ 基 (R^{X1} 及び R^{X2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。)からなる群より選ばれるいずれかであり、

R^{D1} 及び R^{D2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、及びシロキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

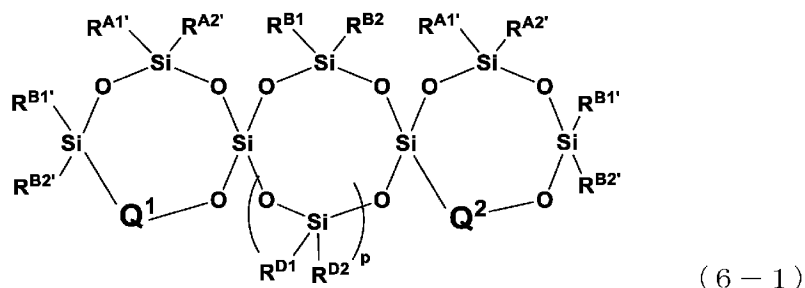
$R^{A1'}$ 及び $R^{A2'}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、アルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

p 及び N は、1以上の整数である。)

[11]

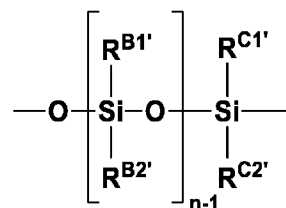
前記式(6)で表される構造を有する化合物が、下記式(6-1)で表される化合物である、[10]に記載の製造方法。

[化10]



(式(6-1)中、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立して以下の構造：

[化11]



で表され、

R^{B1} 及び R^{B2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル

基、及び、 $-\text{OSi}(\text{R}^{\text{X1}})(\text{R}^{\text{X2}})\text{H}$ 基 (R^{X1} 及び R^{X2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。) からなる群より選ばれるいずれかであり、

R^{D1} 及び R^{D2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、及びシロキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

$\text{R}^{\text{A1'}}$ 及び $\text{R}^{\text{A2'}}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、アルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

$\text{R}^{\text{B1'}}$ 及び $\text{R}^{\text{B2'}}$ は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、 $-\text{OSi}(\text{R}^{\text{X1'}})(\text{R}^{\text{X2'}})\text{H}$ 基 ($\text{R}^{\text{X1'}}$ 及び $\text{R}^{\text{X2'}}$ は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。) からなる群より選ばれるいずれかであり、

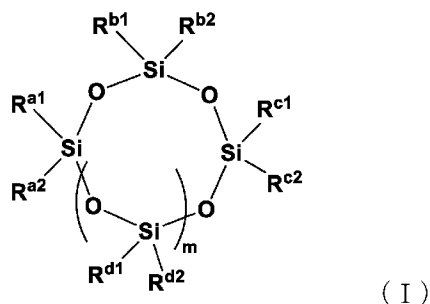
$\text{R}^{\text{C1'}}$ 及び $\text{R}^{\text{C2'}}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、アルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

p 及び n は、1以上の整数である。)

[12]

下記式(1)で表される、環状シロキサン化合物。

[化12]



(式(1)中、 R^{a1} 、 R^{a2} 、 R^{c1} 及び R^{c2} は、それぞれ独立して、アルコキシ基であり、

R^{b1} 、 R^{b2} 、 R^{d1} 及び R^{d2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、

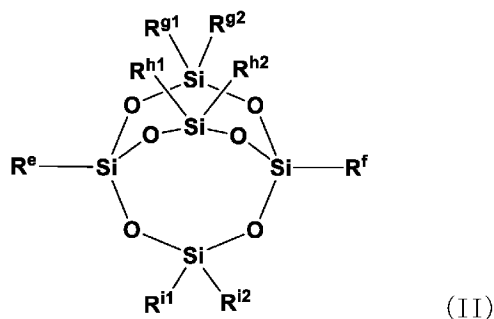
及び、アルケニル基からなる群より選ばれるいずれかであり、

mは、0～2のいずれかの整数である。)

[13]

下記式 (II) で表される、環状シロキサン化合物。

[化13]



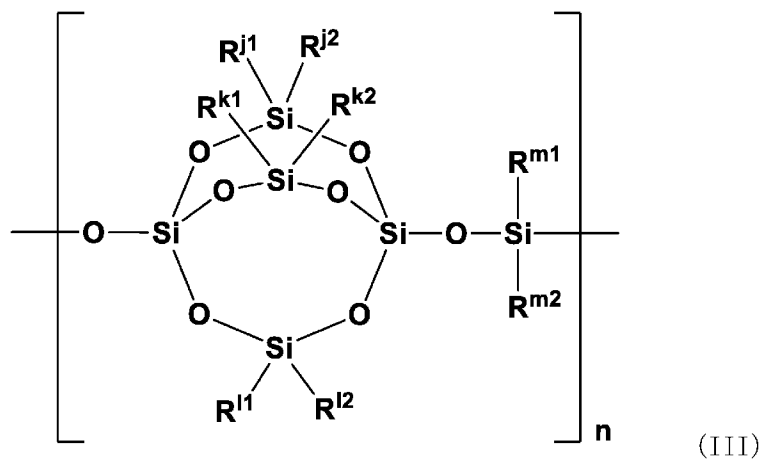
(式 (II) 中、 R^e は、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、及び、シロキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

R^f 、 R^{g1} 、 R^{g2} 、 R^{h1} 、 R^{h2} 、 R^{i1} 、及び R^{i2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及び、アルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。)

[14]

下記式 (III) で表される構造を有する、環状シロキサン化合物。

[化14]



(式 (III) 中、 R^{j1} 、 R^{j2} 、 R^{k1} 、 R^{k2} 、 R^{l1} 、 R^{l2} 、 R^{m1} 、及び R^{m2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及び、アルケニル基からなる群より

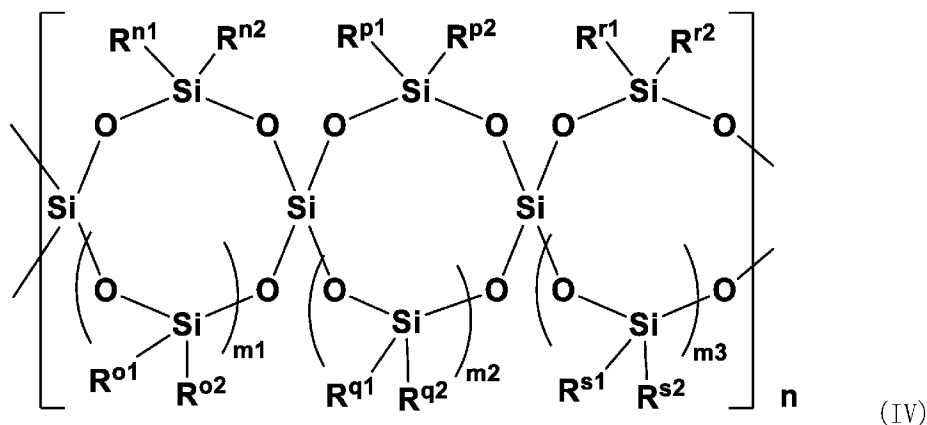
選ばれるいずれかであり、

n は、2 以上の整数である。)

[1 5]

下記式 (IV) で表される構造を有する、環状シロキサン化合物。

[化15]



(式 (IV) 中、 R^{n1} 、 R^{n2} 、 R^{o1} 、 R^{o2} 、 R^{p1} 、 R^{p2} 、 R^{q1} 、 R^{q2} 、 R^{r1} 、 R^{r2} 、 R^{s1} 、及び R^{s2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及び、アルケニル基からなる群より選ばれるいずれかであり、

$m1$ 、 $m2$ 、 $m3$ は、それぞれ独立して、1 又は 2 の整数であり、

n は、1 以上の整数である。

ただし、 R^{n1} 及び R^{n2} の組み合わせ並びに R^{r1} 及び R^{r2} の組み合わせと、 R^{p1} 及び R^{p2} の組み合わせとは、互いに同一でない。)

発明の効果

[0012] 本発明によると、環状シロキサン化合物の効率的な製造方法、その製造方法により得られた新規な環状シロキサン化合物、その化合物を含む組成物、並びにその組成物を含む耐熱性材料を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]化合物12の ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMRのスペクトルデータを示す図である

。

[図2]化合物16の ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMRのスペクトルデータを示す図である

。

[図3]窒素雰囲気下で示差走査熱量分析により化合物16の熱物性を測定した結果を示す図である。

[図4]空気雰囲気下で示差走査熱量分析により化合物16の熱物性を測定した結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。なお、本明細書において、「～」を用いてその前後に数値又は物性値を挟んで表現する場合、その前後の値を含むものとして用いる。例えば「1～100」との数値範囲の表記は、その上限値「100」及び下限値「1」の双方を包含するものとする。また、他の数値範囲の表記も同様である。

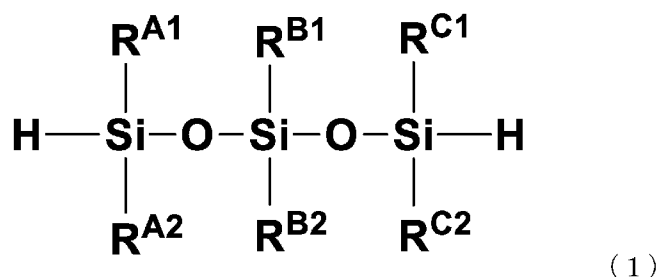
[0015] [環状シロキサン化合物の製造方法]

本発明の製造方法は、下記式(1)で表される化合物と、アルコール化合物又は少なくとも2個のヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を有するケイ素化合物とを、ホウ素触媒及び／又は遷移金属ヒドリド錯体触媒の存在下で反応させ、 —Si—O— 結合により環骨格を形成する工程を含む、前記環骨格を少なくとも1つ有する環状シロキサン化合物の製造方法である。

[0016] (式(1)で表される化合物)

本発明の製造方法における式(1)で表される化合物は、下記で表される。

[0017] [化16]



[0018] 式(1)中、 R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{C1} 及び R^{C2} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、アルコキシ基からなる群より

選ばれるいずれかであり、

R^{B1} 及び R^{B2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、 $-OSi(R^{X1})(R^{X2})H$ 基 (R^{X1} 及び R^{X2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。) からなる群より選ばれるいずれかである。

ただし、 R^{A1} 及び R^{A2} の組み合わせ並びに R^{C1} 及び R^{C2} の組み合わせと R^{B1} 及び R^{B2} の組み合わせとは、互いに同一でない。

[0019] 式 (1) における、 R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{C1} 及び R^{C2} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、及び、アルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、 R^{B1} 及び R^{B2} は、それぞれ独立して、アリール基、及び、 $-OSi(R^{X1})(R^{X2})H$ 基 (R^{X1} 及び R^{X2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。) からなる群より選ばれるいずれかであることが好ましい。

[0020] 式 (1) におけるアルキル基としては、例えば、炭素数 1 ~ 10 の、直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、又はこれらの組み合わせの基を挙げることができ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、シクロプロピルメチル基、ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、及びシクロヘキシル基が挙げられる。これらの中でも、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、及びヘキシル基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、及びプロピル基であり、さらに好ましくはメチル基、及びエチル基である。

[0021] 式 (1) におけるアルケニル基としては、例えば、炭素数 1 ~ 10 の、直鎖状又は分岐状のアルケニル基を挙げることができ、具体的には、ビニル基、アリル基、及びブテニル基が挙げられる。これらの中でも、好ましくは、

ビニル基である。

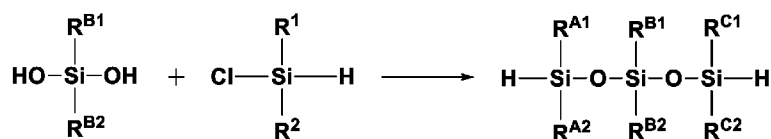
[0022] 式(1)におけるアルコキシ基としては、例えば、炭素数1～10のアルコキシ基を挙げることができ、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、*sec*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、2,2-ジメチルプロピルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、2-メチルペンチルオキシ基、及び2-エチルヘキシルオキシ基が挙げられる。これらの中でも、好ましくは、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、*sec*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、及びイソブチルオキシ基であり、より好ましくは、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、及びイソプロピルオキシ基であり、さらに好ましくは、メトキシ基、及びエトキシ基である。

[0023] 式(1)におけるアリール基としては、例えば、炭素数6～10のアリール基を挙げることができ、具体的には、フェニル基、及びナフチル基が挙げられる。これらの中でも、好ましくは、フェニル基である。

[0024] 式(1)で表される化合物は、有機合成手法を用いて合成することにより得ることができ、例えば、特許文献4：米国特許第3145225号明細書、非特許文献4：J. Gen. Chem. USSR, 54, 306(1984)、非特許文献5：Z. Anorg. Allg. Chem., 636, 1212(2010)、ACS Catal., 7, 1836 (2017)を参照して製造することができる。

具体的には、以下に示すようにシランジオールとクロロシランとを塩基の存在下で反応させることにより得ることができる。

[0025] [化17]

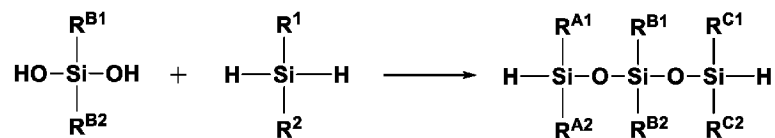


(シランジオールにおける $\text{R}^{\text{B}1}$ 及び $\text{R}^{\text{B}2}$ は、式(1)における $\text{R}^{\text{B}1}$ 及び $\text{R}^{\text{B}2}$ と同義である。クロロシランにおける R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子

、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、アルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかである。)

[0026] また、具体的には、 R^{A1} 及び R^{A2} の少なくとも一方、並びに、 R^{C1} 及び R^{C2} の少なくとも一方が水素原子であるとき、以下に示すようにシランジオールとシランとを遷移金属及び必要に応じて配位子の存在下で反応させることにより得ることもできる。

[0027] [化18]



(シランジオールにおける R^{B1} 及び R^{B2} は、式(1)における R^{B1} 及び R^{B2} と同義である。シランにおける R^1 及び R^2 の少なくとも一方は、水素原子であり、もう一方は、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、アルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかである。)

[0028] (アルコール化合物)

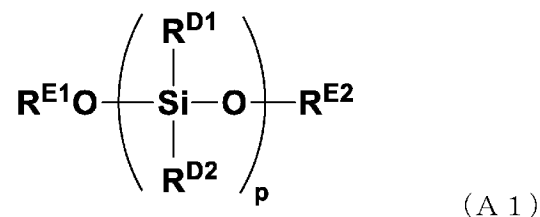
本発明の製造方法におけるアルコール化合物は、少なくとも1つのヒドロキシ基を有するアルコールであればよく、1価アルコールの他、2価アルコール、3価アルコールであってもよい。アルコール化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、メチルシクロヘキサノール、シクロヘキサノール、及びベンジルアルコール等が挙げられる。これらの中でも、好ましくは、ベンジルアルコールである。

[0029] (少なくとも2個のヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を有するケイ素化合物)

本発明の製造方法における少なくとも2個のヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を有するケイ素化合物は、少なくとも2個の、ケイ素原子とヒドロキシ基との結合(Si-OH)を含むケイ素化合物、又は、少なくとも2個の、ケイ素原子とアルコキシ基との結合(Si-OR)を有するケイ素化合物である。

[0030] 少なくとも2個のヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を有するケイ素化合物は、好ましくは下記式(A1)で表される。

[0031] [化19]

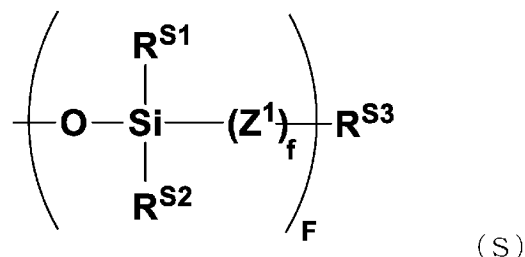


[0032] 式 (A 1) 中、 R^{D1} 及び R^{D2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、及びシロキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、 R^{E1} 及び R^{E2} は、互いに同一であり、水素原子又はアルキル基であり、 p は 1 以上の整数である。

[0033] 上記シロキシ基とは、 $-\text{O}-\text{Si}-$ 結合を少なくとも一つ含む鎖状又は分岐状の一価の基である。ここで、シロキシ基に含まれる少なくとも一つの $-\text{O}-\text{Si}-$ は、当該 $-\text{O}-\text{Si}-$ 中の酸素原子を介して式 (A 1) 中のケイ素原子に結合する。

上記シロキシ基として、具体的には、下記に示すシロキシ基 (S) (以下、「シロキシ基 (S)」と表記する。) が好適に挙げられる。

[0034] [化20]



[0035] 上記シロキシ基 (S) 中、 R^{S1} 及び R^{S2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、及びシロキシ基 (S) からなる群より選ばれるいずれかであり、 Z^1 は、任意の二価の有機基であり、 R^{S3} は、任意の一価の有機基である。 f は、0 又は 1 であり、 F は、1 以上の整数である。 F の上限は、特に制限されないが、通常 1000 であり、好ましくは 100 であり、より好ましくは 50 である。

Z^1 の任意の二価の有機基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、及びブチレン基等の炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基；フェニレ

ン基、及びナフチレン基等の炭素数6～10のアリーレン基； $-Si(R^{S1'})(R^{S2'})-$ （ $R^{S1'}$ 及び $R^{S2'}$ は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及びアルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかである）；並びにこれらを組み合わせた基；が挙げられる。

R^{S3} の任意の一価の有機基としては、例えば、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基が挙げられる。

[0036] 式(A1)中の R^{E1} 及び R^{E2} がいずれも水素原子であるとき、 R^{D1} 及び R^{D2} としては、好ましくは、アルキル基、アリール基又はアルケニル基であり、より好ましくは、アルキル基又はアリール基である。

[0037] p は、1～2のいずれかの整数であることが好ましい。

[0038] 式(A1)及びシロキシ基(S)における、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及びアルコキシ基としては、式(1)における、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及びアルコキシ基と同様の基を例示することができ、同様の好ましい基を挙げることができる。

[0039] (ホウ素触媒)

本発明の製造方法において使用されるホウ素触媒としては、ホウ素を含むものであれば特に制限されず、例えば、トリフェニルボラン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、トリス（2，3，4，5-テトラフルオロフェニル）ボラン、トリス（2，4，6-トリフルオロフェニル）ボラン、トリス（2，3-ジフルオロフェニル）ボラン、トリス（2-フルオロフェニル）ボラン、トリス〔3，5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ボラン、トリス〔4-（トリフルオロメチル）フェニル〕ボラン、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリス（トリフルオロメチル）ボラン、ジフェニルフルオロボラン、及びビス（ペンタフルオロフェニル）クロロボランが挙げられる。これらの中でも、好ましくは、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランである。

[0040] (遷移金属ヒドリド錯体触媒)

本発明の製造方法において使用される遷移金属ヒドリド錯体触媒としては

、遷移金属原子と水素原子との結合を有する錯体であれば特に制限されない。

遷移金属としては、例えば、銅、鉄、ロジウム、イリジウム、レニウム、タングステン、プラチナ、パラジウム、マンガン、コバルト、ニッケル、クロム、モリブデン、及びルテニウムが挙げられる。これらの中でも好ましくは銅及びルテニウムである。

遷移金属ヒドリド錯体には、ヒドリド以外の配位子が配位していてもよく、当該配位子としては、例えば、2, 2'-ビピリジン、1, 10-フェナントロリン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、トリフェニルホスフィン、及び2-(ジシクロヘキシルホスフィノ)ビフェニル、一酸化炭素、シクロペンタジエンが挙げられる。

[0041] また、本発明の製造方法においては、遷移金属ヒドリド錯体が存在する系に別途配位子を添加してもよい。別途添加する配位子としては、上述した配位子に加え、キサントホス、1, 3-ビスジフェニルホスフィノプロパン、1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノ)メチルエタン)等を挙げることができる。

[0042] 本発明の製造方法における、ホウ素触媒又は遷移金属ヒドリド錯体触媒の使用量は、特に制限されないが、式(1)で表される化合物の物質質量に対し、通常0.001~1.0当量であり、好ましくは0.005~0.50当量であり、より好ましくは0.01~0.10当量である。

[0043] 本発明の製造方法は溶媒の有無にかかわらず実施できる。溶媒を用いる場合には、アセトニトリル、プロピオニトリル及びベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；アセトン及びメチルエチルケトン等のケトン系溶媒；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル及びジブチルエーテル等のエーテル系溶媒；ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；等、原料と反応するものを除いた各種の溶媒が使用可能である。溶媒は、1種単独で、又は、2種以上を混合して用いることもできる。

本発明の製造方法における反応を気相で行う場合、窒素等の不活性ガスを

原料及び溶媒に混合して反応を行うこともできる。

[0044] 溶媒を用いて反応を行う場合、目的とする生成物の種類によっては、触媒の種類、原料及び／又は生成物の溶解度、及び反応の選択性等の観点から、溶媒を適切に選択することが好ましい。

本発明の製造方法において、 $-Si-O-$ 結合により環骨格を形成する反応を円滑に進行させる観点から溶媒を用いて反応を行うことが好ましい。

本発明の製造方法における溶媒は、触媒としてホウ素触媒を用いるとき、好ましくはケトン系溶媒、エーテル系溶媒、及び芳香族炭化水素系溶媒である。

また、本発明の製造方法における溶媒は、反応を円滑に進行させる観点から、好ましくは芳香族炭化水素系溶媒であり、より好ましくはトルエンである。

[0045] 溶媒の使用量は、式（１）で表される化合物と、アルコール化合物又は少なくとも２個のヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を有するケイ素化合物との合計が、 $0.01 \sim 5 \text{ mol/L}$ となるようにすることが好ましく、 $0.05 \sim 1 \text{ mol/L}$ となるようにすることがより好ましく、 $0.05 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ となるようにすることがさらに好ましい。

[0046] 本発明の製造方法において、式（１）で表される化合物と、アルコール化合物又は少なくとも２個のヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を有するケイ素化合物との物質比は、式（１）で表される化合物の物質量に対し、アルコール化合物又は少なくとも２個のヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を有するケイ素化合物を $0.1 \sim 10$ 当量とすることが好ましく、 $0.5 \sim 3$ 当量とすることがより好ましく、 $0.7 \sim 1.5$ 当量とすることがさらに好ましく、 $0.8 \sim 1.2$ 当量とすることがよりさらに好ましく、 $0.9 \sim 1.1$ 当量とすることがさらに好ましい。

[0047] 本発明の製造方法における反応は、反応温度及び／又は反応圧力に応じて、液相又は気相状態で行うことができる。また、反応装置の形態としては、バッチ型、フロー型等、従来知られている各種形態で行うことができる。

反応温度は、通常 -30°C 以上、好ましくは $-20\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-10\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-10\sim 150^{\circ}\text{C}$ である。

反応圧力は、通常 $0.1\sim 100$ 気圧、好ましくは $0.1\sim 50$ 気圧、より好ましくは $0.1\sim 20$ 気圧、さらに好ましくは $0.1\sim 10$ 気圧である。

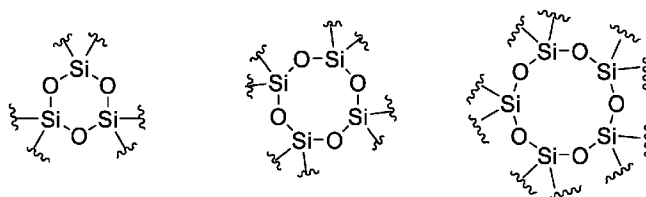
反応時間は、原料及び／又は触媒の量、反応温度、反応装置の形態等に応じて適宜調整すればよく、通常 $0.1\sim 1000$ 時間、好ましくは $0.1\sim 800$ 時間、より好ましくは $0.1\sim 500$ 時間程度である。

[0048] 本発明の製造方法における反応は、密閉系の反応装置でも進行するが、反応装置を開放系にして、反応生成物を反応系外に連続的に除去することにより、反応をより効率的に進行させることもできる。

[0049] 本発明の製造方法によって生成した環状シロキサン化合物は、適宜の精製を行って単離することができ、当該精製は、蒸留、再結晶、再沈殿、クロマトグラフィー等の有機化学上通常用いられる手段により容易に達せられる。

[0050] 本発明の製造方法において、 $-\text{Si}-\text{O}-$ 結合により環骨格を形成する工程とは、具体的には以下の環骨格を形成する工程を指す。

[0051] [化21]



[0052] 本発明の製造方法により得られる環状シロキサン化合物は、 $-\text{Si}-\text{O}-$ 結合により形成される環骨格を少なくとも1つ有する。環状シロキサン化合物は、上記で示した環骨格の波線で示した結合位置においてさらに $-\text{Si}-\text{O}-$ 結合を形成することによって、2以上の環骨格を含んでいてもよい。

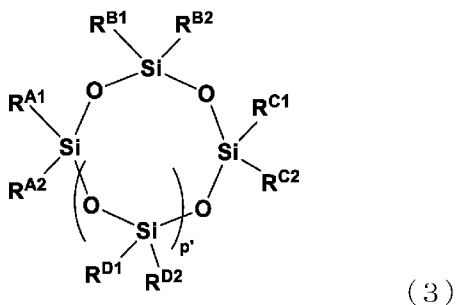
ここで、環状シロキサン化合物が2以上の環骨格を含むとき、環状シロキサン化合物は、環骨格内のケイ素原子間で形成される架橋環を有する化合物、又は、環骨格内のケイ素原子の少なくとも1つがスピロ原子となってスピロ環を有する化合物である。

すなわち、本発明の製造方法により得られる環状シロキサン化合物は、1) $-Si-O-$ 結合により形成される環骨格を1つ有する化合物（以下、環状シロキサン化合物Aともいう。）、2) 環骨格内のケイ素原子間で $-Si-O-$ 結合により形成される架橋を少なくとも1つ含む、2以上の環から構成される化合物（以下、環状シロキサン化合物Bともいう。）、及び、3) $-Si-O-$ 結合により形成される少なくとも1つのスピロ環を含む、2以上の環から構成される化合物（以下、環状シロキサン化合物Cともいう。）である。

[0053] <1) $-Si-O-$ 結合により形成される環骨格を1つ有する化合物>

環状シロキサン化合物Aは、好ましくは、下記式(3)で表される。

[0054] [化22]



[0055] 式(3)における、 R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{B1} 、 R^{B2} 、 R^{C1} 、 R^{C2} 、 R^{D1} 及び R^{D2} は、式(1)及び式(A1)における、 R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{B1} 、 R^{B2} 、 R^{C1} 、 R^{C2} 、 R^{D1} 及び R^{D2} と同義である。 p' は、0以上の整数である。 p' の上限は、10であり、好ましくは5であり、より好ましくは2である。

[0056] 式(3)中 p' が0である化合物は、式(1)で表される化合物と、アルコール化合物とを、反応させることにより、得ることができる。

式(3)中 p' が1以上である化合物は、式(1)で表される化合物と、少なくとも2個のヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を有するケイ素化合物、好ましくは式(A1)で表される化合物とを、反応させることにより、得ることができる。

このとき、式(1)中の R^{B1} 及び R^{B2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及び、アルケニル基からなる群より選ばれるいずれかであるこ

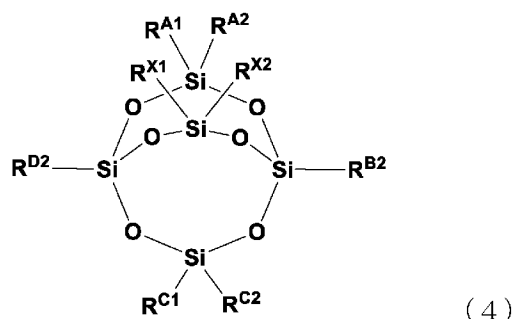
とが好ましい。

[0057] <2> 環骨格内のケイ素原子間で—Si—O—結合により形成される架橋を少なくとも1つ含む、2以上の環から構成される化合物>

環状シロキサン化合物Bを製造するとき、式(1)で表される化合物中の R^{B1} 及び R^{B2} の少なくとも一方は、 $-\text{OSi}(R^{X1})(R^{X2})\text{H}$ 基(R^{X1} 及び R^{X2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。)である。また、式(1)で表される化合物と反応させる化合物は、少なくとも3個のヒドロキシ基又はアルコキシ基を有するケイ素化合物である。

[0058] 環状シロキサン化合物Bは、好ましくは、下記式(4)で表される化合物又は式(5)で表される構造を有する化合物である。

[0059] [化23]

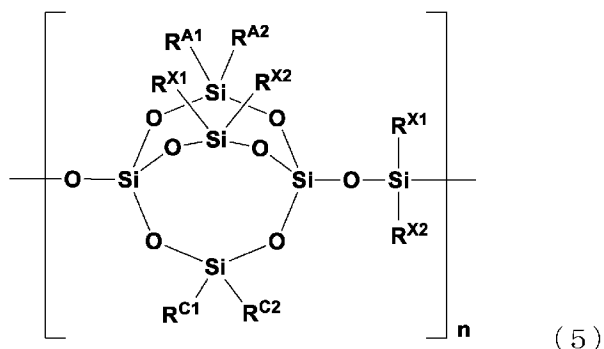


[0060] 式(4)中、 R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{B2} 、 R^{C1} 、 R^{C2} 、 R^{D2} 、 R^{X1} 及び R^{X2} は、式(1)及び式(A1)における、 R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{B2} 、 R^{C1} 、 R^{C2} 、 R^{D2} 、 R^{X1} 及び R^{X2} と同義である。

式(4)で表される化合物を製造するとき、式(1)中の R^{B1} は、 $-\text{OSi}(R^{X1})(R^{X2})\text{H}$ 基(R^{X1} 及び R^{X2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。)であり、式(A1)中の、 R^{D1} はアルコキシ基であり、 R^{E1} 及び R^{E2} はアルキル基であり、 p は1であることが好ましい。

[0061]

[化24]



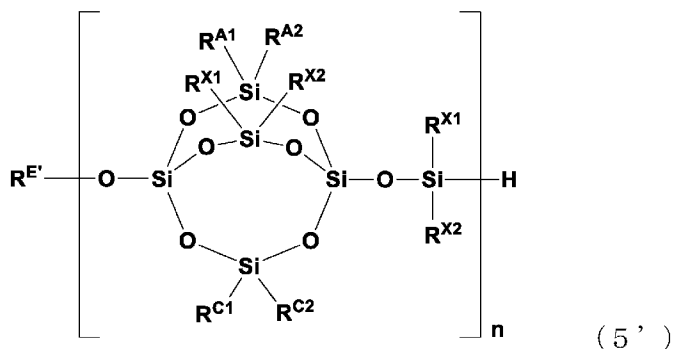
[0062] 式(5)中、 R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{C1} 、 R^{C2} 、 R^{X1} 及び R^{X2} は、式(1)及び式(A1)における、 R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{C1} 、 R^{C2} 、 R^{X1} 及び R^{X2} と同義であり、 n は、2以上の整数である。 n の上限は、特に制限されないが、通常10000であり、好ましくは5000であり、より好ましくは1000である。

式(5)で表される構造を有する化合物を製造するとき、式(1)中の R^{B1} 及び R^{B2} は、 $-\text{OSi}(R^{X1})(R^{X2})\text{H}$ 基であり、式(A1)中の、 R^{D1} 及び R^{D2} はアルコキシ基であり、 R^{E1} 及び R^{E2} はアルキル基であり、 p は1であることが好ましい。

[0063] 式(5)で表される構造を有する化合物は、両末端が結合して、式(5)で表される構造を構成単位とする環状ポリマーとなっていることが好ましい。

また、式(5)で表される構造を有する化合物の末端は、下記式(5')で表されるように、水素又は $R^{E'}$ ($R^{E'}$ はアルキル基である。)であってもよい。

[0064] [化25]



[0065] また、さらに式（5'）中の末端、すなわち、 $-\text{OSi}(\text{R}^{\text{X1}})(\text{R}^{\text{X2}})\text{H}$ における $\text{Si}-\text{H}$ 及び $-\text{OR}^{\text{E}}$ が修飾され、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、又はシロキシ基等に修飾されていてもよい。

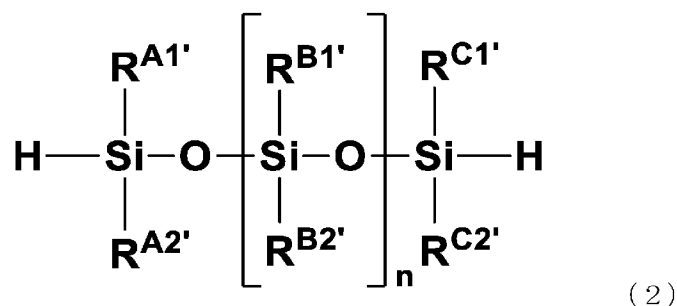
ここで、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、及びシロキシ基は、式（1）及び式（A1）における、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、及びシロキシ基と同様の基を例示することができ、同様の好ましい基を挙げることができる。

[0066] <3） $-\text{Si}-\text{O}-$ 結合により形成される少なくとも1つのスピロ環を含む、2以上の環から構成される化合物>

環状シロキサン化合物Cを製造するとき、式（1）における、 R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{C1} 及び R^{C2} は、それぞれ独立して、アルコキシ基であり、 R^{B1} 及び R^{B2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及び、アルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。

また、環状シロキサン化合物Cを製造するとき、前記式（1）で表される化合物と、少なくとも2個のヒドロキシ基を有するシラン化合物とを、遷移金属ヒドリド錯体触媒の存在下で反応させ、さらに下記式（2）で表される化合物をホウ素触媒の存在下で反応させる工程を含む。

[0067] [化26]



[0068] 式（2）中、 $\text{R}^{\text{A1}'}$ 、 $\text{R}^{\text{A2}'}$ 、 $\text{R}^{\text{C1}'}$ 、及び $\text{R}^{\text{C2}'}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及びアルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

$\text{R}^{\text{B1}'}$ 及び $\text{R}^{\text{B2}'}$ は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、 $-\text{OSi}(\text{R}^{\text{X1}'})(\text{R}^{\text{X2}'})\text{H}$ 基（ $\text{R}^{\text{X1}'}$ 及び $\text{R}^{\text{X2}'}$ は、それぞれ独立して、

アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。) からなる群より選ばれるいずれかであり、

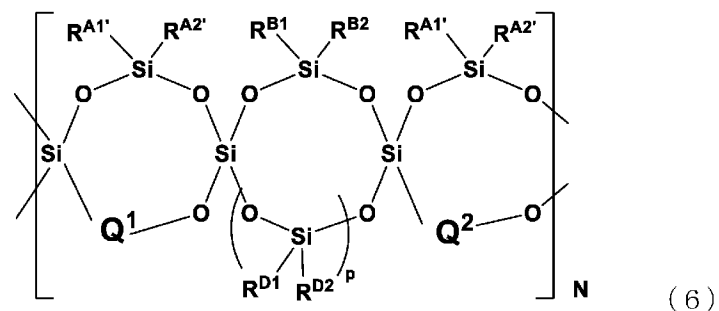
n は、1 以上の整数である。n の上限は、10 であり、好ましくは5 であり、より好ましくは2 である。

ただし、 $R^{A1'}$ 及び $R^{A2'}$ の組み合わせ並びに $R^{C1'}$ 及び $R^{C2'}$ の組み合わせと $R^{B1'}$ 及び $R^{B2'}$ の組み合わせとは、互いに同一でない。

[0069] 式(2)における、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及びアルコキシ基としては、式(1)における、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及びアルコキシ基と同様の基を例示することができ、同様の好ましい基を挙げることができる。

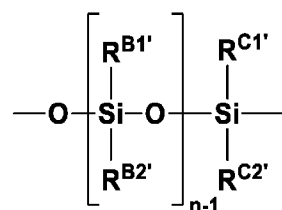
[0070] 環状シロキサン化合物Cは、好ましくは下記式(6)で表される構造を有する。

[0071] [化27]



[0072] 式(6)中、Nは1以上の整数であり、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立して下記の構造で表される。

[0073] [化28]

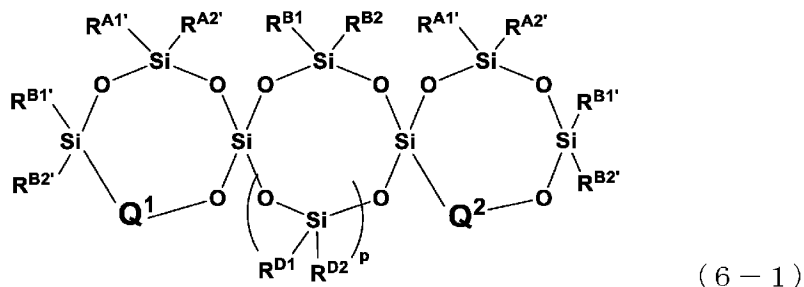


[0074] 式(6)中、 R^{B1} 、 R^{B2} 、 R^{D1} 、 R^{D2} 、 $R^{A1'}$ 、 $R^{A2'}$ 、 $R^{B1'}$ 、 $R^{B2'}$ 、 $R^{C1'}$ 、 $R^{C2'}$ 、p及びnは、式(1)、式(A1)及び式(2)における、 R^{B1} 、 R^{B2} 、 R^{D1} 、 R^{D2} 、 $R^{A1'}$ 、 $R^{A2'}$ 、 $R^{B1'}$ 、 $R^{B2'}$ 、 $R^{C1'}$ 、 $R^{C2'}$ 、p及びnと同義である。

[0075] 式(6)で表される化合物を製造するとき、式(A1)中の R^{E1} 及び R^{E2} は、水素原子である。

[0076] 式(6)中のNが1であるとき、式(6)で表される構造を有する化合物は、好ましくは式(6-1)で表される。

[0077] [化29]



[0078] 式(6-1)中、 R^{B1} 、 R^{B2} 、 R^{D1} 、 R^{D2} 、 $R^{A1'}$ 、 $R^{A2'}$ 、 $R^{B1'}$ 、 $R^{B2'}$ 、 Q^1 及び Q^2 は、式(1)、式(A1)、式(2)及び式(6)における、 R^{B1} 、 R^{B2} 、 R^{D1} 、 R^{D2} 、 $R^{A1'}$ 、 $R^{A2'}$ 、 $R^{B1'}$ 、 $R^{B2'}$ 、 Q^1 及び Q^2 と同義である。

[0079] 式(6)中のNが2以上であるとき、式(2)中の $R^{B1'}$ 及び $R^{B2'}$ (ここで、nが2以上であるとき、式(2)中の $R^{B1'}$ 及び $R^{B2'}$ の少なくとも1つの組み合わせ)は、共に $-OSi(R^{X1'})(R^{X2'})H$ 基である。

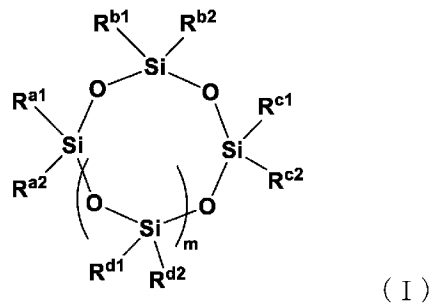
[0080] 式(6)で表される構造におけるNが2以上のとき、両末端は、式(6-1)で示されるように、 $>Si(R^{B1'})(R^{B2'})$ で表される構造であってもよく、両末端同士が一緒になってスピロ環を形成していてもよい。すなわち、両末端同士が一緒になってスピロ環を形成するとき、複数のスピロ環から構成されるマクロ環が形成される。

[0081] [環状シロキサン化合物]

本発明の製造方法により、環状シロキサン化合物を提供できる。

本発明の環状シロキサン化合物としては、例えば、下記式(1)で表される化合物が挙げられる。

[化30]



[0082] 式 (I) 中、 R^{a1} 、 R^{a2} 、 R^{c1} 及び R^{c2} は、それぞれ独立して、アルコキシ基であり、

R^{b1} 、 R^{b2} 、 R^{d1} 及び R^{d2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及び、アルケニル基からなる群より選ばれるいずれかであり、

m は、0～2 のいずれかの整数である。

[0083] 式 (I) における、アルコキシ基、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基としては、式 (I) における、アルコキシ基、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基と同様の基を例示することができ、同様の好ましい基を挙げることができる。

[0084] 式 (I) で表される化合物としては、具体的には以下の表 1 に示す置換基の組み合わせを有する化合物が挙げられる。

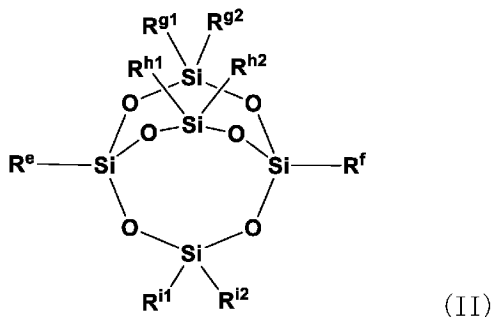
[0085]

[表1]

R ^{e1}	R ^{a2}	R ^{b1}	R ^{b2}	R ^{c1}	R ^{c2}	R ^{d1}	R ^{d2}	m	備考
メトキシ基	メトキシ基	フェニル基	フェニル基	メトキシ基	メトキシ基	—	—	0	
エトキシ基	エトキシ基	フェニル基	フェニル基	エトキシ基	エトキシ基	—	—	0	
メトキシ基	メトキシ基	フェニル基	フェニル基	メトキシ基	メトキシ基	フェニル基	フェニル基	1	
エトキシ基	エトキシ基	フェニル基	フェニル基	エトキシ基	エトキシ基	フェニル基	フェニル基	1	化合物13
メトキシ基	メトキシ基	フェニル基	フェニル基	メトキシ基	メトキシ基	メチル基	メチル基	1	
メトキシ基	メトキシ基	フェニル基	フェニル基	メトキシ基	メトキシ基	エチル基	エチル基	1	
メトキシ基	メトキシ基	フェニル基	フェニル基	メトキシ基	メトキシ基	ビニル基	メチル基	1	
エトキシ基	エトキシ基	フェニル基	フェニル基	エトキシ基	エトキシ基	エチル基	エチル基	1	
エトキシ基	エトキシ基	フェニル基	フェニル基	エトキシ基	エトキシ基	ビニル基	メチル基	1	
メトキシ基	メトキシ基	フェニル基	フェニル基	メトキシ基	メトキシ基	シクロプロピル基	シクロプロピル基	1	
エトキシ基	エトキシ基	フェニル基	フェニル基	エトキシ基	エトキシ基	シクロプロピル基	シクロプロピル基	1	
メトキシ基	メトキシ基	フェニル基	フェニル基	メトキシ基	メトキシ基	シクロペンチル基	シクロペンチル基	1	
エトキシ基	エトキシ基	フェニル基	フェニル基	エトキシ基	エトキシ基	シクロペンチル基	シクロペンチル基	1	
メトキシ基	メトキシ基	フェニル基	フェニル基	メトキシ基	メトキシ基	シクロヘキシル基	シクロヘキシル基	1	
エトキシ基	エトキシ基	フェニル基	フェニル基	エトキシ基	エトキシ基	シクロヘキシル基	シクロヘキシル基	1	
エトキシ基	エトキシ基	フェニル基	フェニル基	エトキシ基	エトキシ基	フェニル基	メチル基	1	
エトキシ基	エトキシ基	フェニル基	メチル基	エトキシ基	エトキシ基	フェニル基	メチル基	1	
エトキシ基	エトキシ基	フェニル基	メチル基	エトキシ基	エトキシ基	ビニル基	メチル基	1	
エトキシ基	エトキシ基	メチル基	メチル基	エトキシ基	エトキシ基	フェニル基	メチル基	1	
メトキシ基	メトキシ基	フェニル基	フェニル基	メトキシ基	メトキシ基	フェニル基	フェニル基	2	
エトキシ基	エトキシ基	フェニル基	フェニル基	エトキシ基	エトキシ基	フェニル基	フェニル基	2	
エトキシ基	エトキシ基	フェニル基	フェニル基	エトキシ基	エトキシ基	メチル基	メチル基	2	
エトキシ基	エトキシ基	フェニル基	フェニル基	エトキシ基	エトキシ基	フェニル基	メチル基	2	

[0086] 本発明の環状シロキサン化合物としては、例えば、下記式 (II) で表される化合物が挙げられる。

[0087] [化31]



[0088] 式 (II) 中、R^eは、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、及び、シロキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

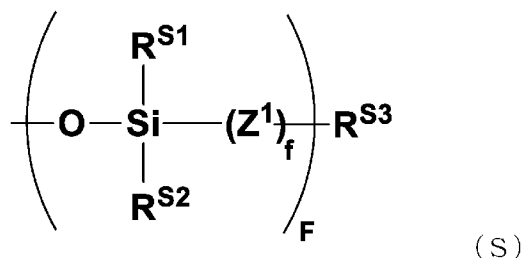
R^f、R^{g1}、R^{g2}、R^{h1}、R^{h2}、Rⁱ¹、及びRⁱ²は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。

[0089] 上記シロキシ基とは、—O—Si—結合を少なくとも一つ含む鎖状又は分岐状の基である。ここで、シロキシ基に含まれる少なくとも一つの—O—S

i-は、当該-O-S i-中の酸素原子を介して式(A 1)中のケイ素原子に結合する。

上記シロキシ基として、具体的には、下記に示すシロキシ基(S)が好適に挙げられる。

[0090] [化32]



[0091] 上記シロキシ基(S)中、R^{S1}及びR^{S2}は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、及びシロキシ基(S)からなる群より選ばれるいずれかであり、Z¹は、任意の二価の有機基であり、及びR^{S3}は、任意の一価の有機基である。fは、0又は1であり、Fは、1以上の整数である。Fの上限は、特に制限されないが、通常1000であり、好ましくは100であり、より好ましくは50である。

Z¹の任意の二価の有機基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、及びブチレン基等の炭素数1~10のアルキレン基；フェニレン基、及びナフチレン基等の炭素数6~10のアリーレン基；-Si(R^{S1'})(R^{S2'})- (R^{S1'}及びR^{S2'}は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及びアルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかである；並びにこれらを組み合わせた基；が挙げられる。

R^{S3}の任意の一価の有機基としては、例えば、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及びアルコキシ基が挙げられる。

[0092] 式(II)における、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及びアルコキシ基としては、式(1)における、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及びアルコキシ基と同様の基を例示することができ、同様の好ましい基を挙げることができる。

[0093] 式(II)で表される化合物としては、具体的には以下の表2に示す置換基

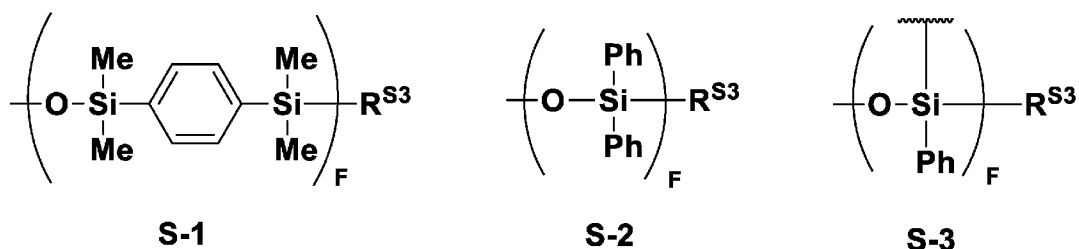
の組み合わせを有する化合物が挙げられる。

[0094] [表2]

R ^e	R ^f	R ^{g1}	R ^{g2}	R ^{h1}	R ^{h2}	R ⁱ¹	R ⁱ²	備考
フェニル基	フェニル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	
—OSi(Ph) ₃	フェニル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	化合物11
フェニル基	フェニル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	
—OSi(Ph) ₃	フェニル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	
メチル基	フェニル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	
エチル基	フェニル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	
エチル基	フェニル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	
シクロペンチル基	フェニル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	
シクロペンチル基	フェニル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	
ビニル基	フェニル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	
ビニル基	フェニル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	
—OSi(Me) ₃	フェニル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	
—OSi(Me) ₃	フェニル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	
—OSi(Et) ₃	フェニル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	
—OSi(Et) ₃	フェニル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	
—OSi(OSiMe ₃) ₃	フェニル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	
—OSi(OSiMe ₃) ₃	フェニル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	
—OSi(OSiEt ₃) ₃	フェニル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	
—OSi(OSiEt ₃) ₃	フェニル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	
—OSi(Me) ₂ (t-Bu)	フェニル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	
—OSi(Me) ₂ (t-Bu)	フェニル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	
S-1	フェニル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	
S-1	フェニル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	
S-2	フェニル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	
S-2	フェニル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	
S-3	フェニル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	
S-3	フェニル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	

[0095] 表中、S-1、S-2、及びS-3は、それぞれ下記式で表される。

[0096] [化33]



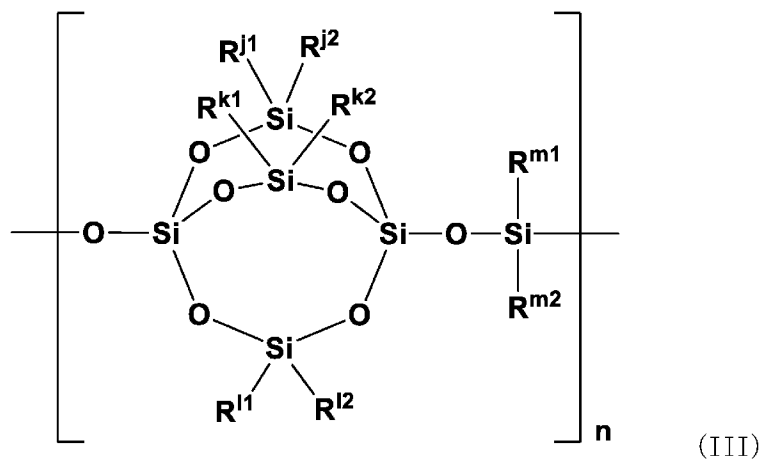
[0097] S-1、S-2、及びS-3中の、R^{S3}及びFは、シロキシ基（S）におけるR^{S3}及びFと同義である。

S-3中の波線は、別の式S-3で表される基への結合を表す。

[0098] 本発明の環状シロキサン化合物としては、例えば、下記式（III）で表される構造を有する化合物が挙げられる。

[0099]

[化34]



[0100] 式 (III) 中、 R^{j1} 、 R^{j2} 、 R^{k1} 、 R^{k2} 、 R^{l1} 、 R^{l2} 、 R^{m1} 、及び R^{m2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及び、アルケニル基からなる群より選ばれるいずれかであり、

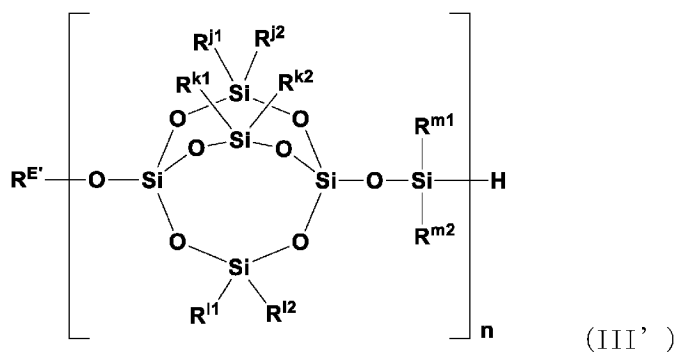
n は、2 以上の整数である。

[0101] 式 (III) における、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基としては、式 (1) における、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基と同様の基を例示することができ、同様の好ましい基を挙げることができる。

[0102] 式 (III) で表される構造を有する化合物は、両末端が結合して、式 (III) で表される構造を構成単位とする環状ポリマーとなっていることが好ましい。

また、式 (III) で表される構造を有する化合物の末端は、下記式 (III') で表されるように、水素又は $R^{E'}$ ($R^{E'}$ はアルキル基である。) であってもよい。

[0103] [化35]



[0104] また、さらに式 (III') 中の末端、すなわち、 $-\text{OSi}(\text{R}^{\text{m}1})(\text{R}^{\text{m}2})\text{H}$ における $\text{Si}-\text{H}$ 及び $-\text{OR}^{\text{E}}$ が修飾され、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、又はシロキシ基等に修飾されていてもよい。

ここで、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、及びシロキシ基は、式 (1) 及び式 (A1) における、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、及びシロキシ基と同様の基を例示することができ、同様の好ましい基を挙げることができる。

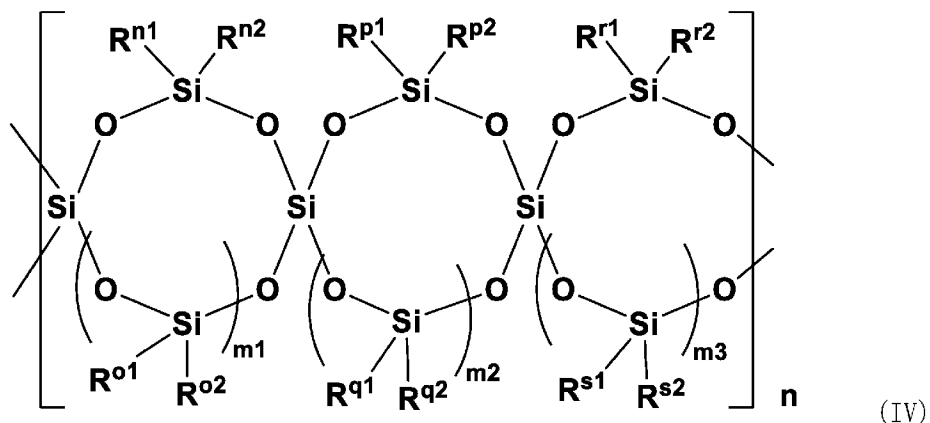
[0105] 式 (III) で表される構造を有する化合物としては、具体的には以下の表 3 に示す置換基の組み合わせを有する化合物が挙げられる。

[0106] [表3]

$\text{R}^{\text{I}1}$	$\text{R}^{\text{I}2}$	$\text{R}^{\text{K}1}$	$\text{R}^{\text{K}2}$	$\text{R}^{\text{I}1}$	$\text{R}^{\text{I}2}$	$\text{R}^{\text{m}1}$	$\text{R}^{\text{m}2}$	備考
メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	化合物12
メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	エチル基	エチル基	
メチル基	メチル基	エチル基	エチル基	メチル基	メチル基	メチル基	メチル基	
メチル基	メチル基	エチル基	エチル基	メチル基	メチル基	エチル基	エチル基	
エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	メチル基	メチル基	
エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	
エチル基	エチル基	メチル基	メチル基	エチル基	エチル基	エチル基	エチル基	
エチル基	エチル基	メチル基	メチル基	エチル基	エチル基	メチル基	メチル基	
フェニル基	フェニル基	フェニル基	フェニル基	フェニル基	フェニル基	フェニル基	フェニル基	
フェニル基	フェニル基	フェニル基	フェニル基	フェニル基	フェニル基	メチル基	メチル基	
フェニル基	フェニル基	フェニル基	フェニル基	フェニル基	フェニル基	エチル基	エチル基	
フェニル基	フェニル基	フェニル基	フェニル基	フェニル基	フェニル基	メチル基	メチル基	
フェニル基	フェニル基	フェニル基	フェニル基	フェニル基	フェニル基	エチル基	エチル基	
フェニル基	フェニル基	メチル基	メチル基	フェニル基	フェニル基	フェニル基	フェニル基	
フェニル基	フェニル基	エチル基	エチル基	フェニル基	フェニル基	フェニル基	フェニル基	
フェニル基	フェニル基	メチル基	メチル基	フェニル基	フェニル基	メチル基	メチル基	
フェニル基	フェニル基	エチル基	エチル基	フェニル基	フェニル基	エチル基	エチル基	

[0107] 本発明の環状シロキサン化合物としては、例えば、下記式 (IV) で表される構造を有する化合物が挙げられる。

[0108] [化36]



[0109] 式 (IV) 中、 R^{n1} 、 R^{n2} 、 R^{o1} 、 R^{o2} 、 R^{p1} 、 R^{p2} 、 R^{q1} 、 R^{q2} 、 R^{r1} 、 R^{r2} 、 R^{s1} 、及び R^{s2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかであり、

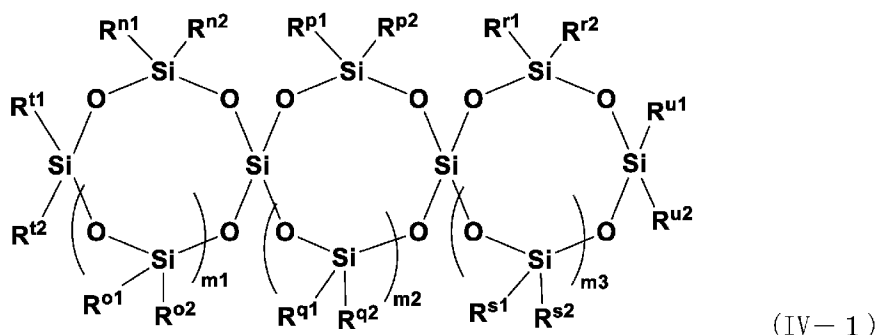
$m1$ 、 $m2$ 、 $m3$ は、それぞれ独立して、1又は2の整数であり、

n は、1以上の整数である。

ただし、 R^{n1} 及び R^{n2} の組み合わせ並びに R^{r1} 及び R^{r2} の組み合わせと、 R^{p1} 及び R^{p2} の組み合わせとは、互いに同一でない。

[0110] 式 (IV) 中の n が1であるとき、式 (IV) で表される構造を有する化合物は、好ましくは式 (IV-1) で表される。

[0111] [化37]



[0112] 式 (IV-1) 中、 R^{n1} 、 R^{n2} 、 R^{o1} 、 R^{o2} 、 R^{p1} 、 R^{p2} 、 R^{q1} 、 R^{q2} 、 R^{r1} 、 R^{r2} 、 R^{s1} 、 R^{s2} 、 R^{t1} 、 R^{t2} 、 R^{u1} 、及び R^{u2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかであり、

$m1$ 、 $m2$ 、 $m3$ は、それぞれ独立して、1又は2の整数であり、

n は、1以上の整数である。

ただし、 R^{n1} 及び R^{n2} の組み合わせ並びに R^{r1} 及び R^{r2} の組み合わせと、 R^{p1} 及び R^{p2} の組み合わせとは、互いに同一でない。

R^{t1} 、 R^{t2} 、 R^{u1} 、及び R^{u2} は、好ましくはアリール基であり、より好ましくはフェニル基である。

[0113] 式 (IV) 及び式 (IV-1) における、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基としては、式 (1) における、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基と同様の基を例示することができ、同様の好ましい基を挙げることができる。

[0114] 式(IV)で表される構造を有する化合物における n が2以上のとき、両末端は、式(IV-1)で示されるように、 $>Si(R^{t1})(R^{t2})$ 又は $>Si(R^{u1})(R^{u2})$ で表される構造であってもよく、両末端同士が一緒になってスピロ環を形成していてもよい。すなわち、両末端同士が一緒になってスピロ環を形成するとき、複数のスピロ環から構成されるマクロ環が形成される。

[0115] 式(IV)で表される構造を有する化合物としては、具体的には以下の表4～表6に示す置換基の組み合わせを有する化合物が挙げられる。

[0116]

[表4]

[illegible]

[0117]

[表5]

[illegible]

解しても塩化水素のような腐食性化合物を発生しないため、安全性が高く、入手も容易である。

(2) 反応の共生成物は水素及び／又は炭化水素であり、塩化水素のような強い腐食性化合物は生成しない。

(3) 室温程度の温和な条件で反応が進行し、高収率で環状シロキサン化合物を得られる。

(4) 新規な環状シロキサン化合物を製造できる。

(5) 低分子系化合物だけでなく、高分子系化合物も製造することができる。

(6) 高分子系の環状シロキサン化合物は熱安定性が高く、当該環状シロキサン化合物含む組成物を新規な耐熱性材料として使用できる。

実施例

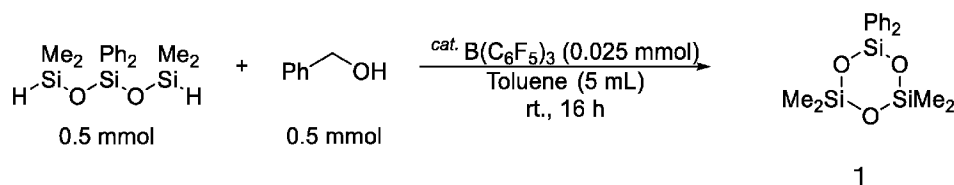
[0121] 次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0122] 原料であるトリシロキサン化合物は、特許文献4：米国特許第3 1 4 5 2 2 5号明細書、非特許文献4：J. Gen. Chem. USSR, 54, 306(1984)、非特許文献5：Z. Anorg. Allg. Chem., 636, 1212(2010)、ACS Catal., 7, 1836 (2017)を参照して製造した。

その他の試薬については市販のものを使用した。

[0123] [実施例1] 化合物1の合成

[化38]

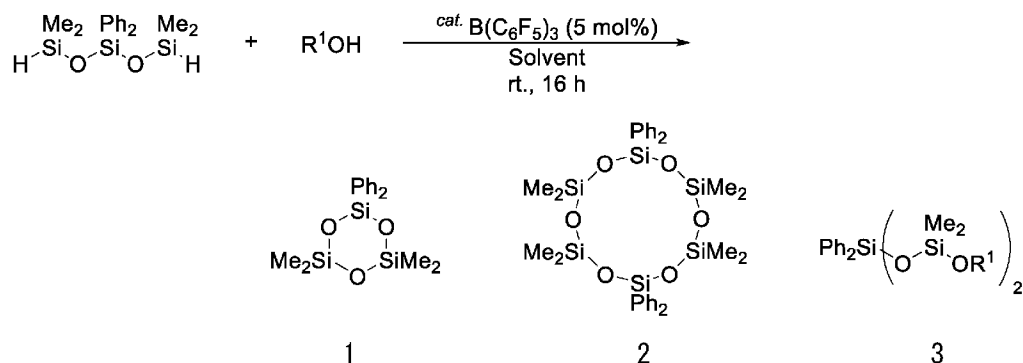


[0124] ビス(ジメチルシロキシ)ジフェニルシラン(166 mg, 0.5 mmol)、ベンジルアルコール(54 mg, 0.5 mmol)、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(13 mg, 0.025 mmol)、トルエン(5 mL)を試験管に加え、アルゴン雰囲気下、25℃で16時間反応させた。反応終了後、エヴァポレーターで溶媒を除去

し、リサイクル分取装置を用い、化合物1を精製した。化合物1であることは、 ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMRを用いて同定した。化合物1の単離収率は82%であった。

[0125] [実施例2] 化合物1の合成の反応条件の検討

[化39]



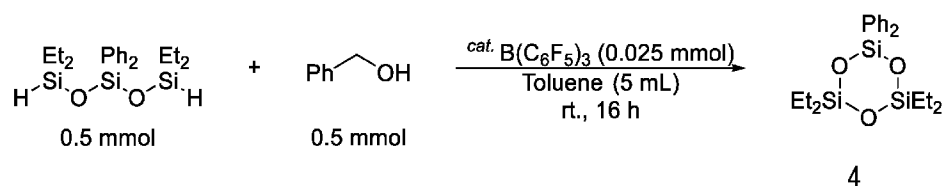
[0126] アルコール R^1OH の種類、溶媒の種類を表1に示すものを用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。結果を表7に示す。なお、収率はNMRから求めた収率であり、化合物1以外の化合物2及び3は上記に示すとおりである。

[0127] [表7]

entry	R^1OH	Solvent	Yield (%)		
			1	2	3
1	MeOH	Toluene	68	0	trace
2	EtOH	Toluene	71	0	0
3	i PrOH	Toluene	61	0	trace
4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	Toluene	82	trace	8
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	CH_2Cl_2	33	trace	0
6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	CH_3CN	0	0	0
7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	^nHex	49	4	8

[0128] [実施例3]

[化40]

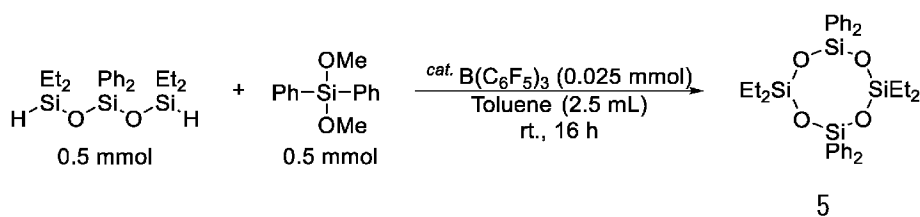


[0129] ビス(ジエチルシロキシ)ジフェニルシラン(194 mg, 0.5 mmol)、ベンジ

ルアルコール(54 mg, 0.5 mmol)、トリス (ペンタフルオロフェニル)ボラン(13 mg, 0.025 mmol)、トルエン(5 mL)を試験管に加え、アルゴン雰囲気下、25℃で16時間反応させた。反応終了後、エヴァポレーターで溶媒を除去し、リサイクル分取装置を用い目的化合物4を精製した。化合物4であることは、 ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMRを用いて同定した。化合物4の単離収率は77%であった。

[0130] [実施例4] 化合物5の合成

[化41]



[0131] ビス (ジエチルシロキシ) ジフェニルシラン(194 mg, 0.5 mmol)、ジメトキシジフェニルシラン(122 mg, 0.5 mmol)、トリス (ペンタフルオロフェニル)ボラン (13 mg, 0.025 mmol)、トルエン (5 mL)を試験管に加え、アルゴン雰囲気下、25℃で16時間反応させた。反応終了後、エヴァポレーターで溶媒を除去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用い目的化合物5を精製した。化合物5であることは、 ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMRを用いて同定した。化合物5の単離収率は89%であった。

[0132] 化合物5の ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMRスペクトルにおけるピーク位置は以下のとおりであった。

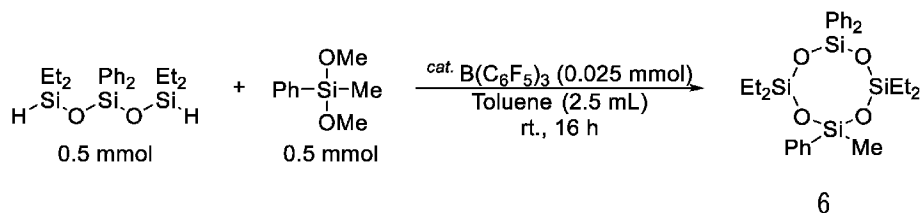
^1H NMR (600 MHz, benzene- d_6): δ :7.20–7.84, 0.96, 0.68.

$^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ NMR (151 MHz, benzene- d_6): δ :136.5, 134.9, 130.8, 128.5, 7.9, 7.1.

$^{29}\text{Si}[^1\text{H}]$ NMR (119 MHz, benzene- d_6): δ -15.4, -45.0.

[0133] [実施例5] 化合物6の合成

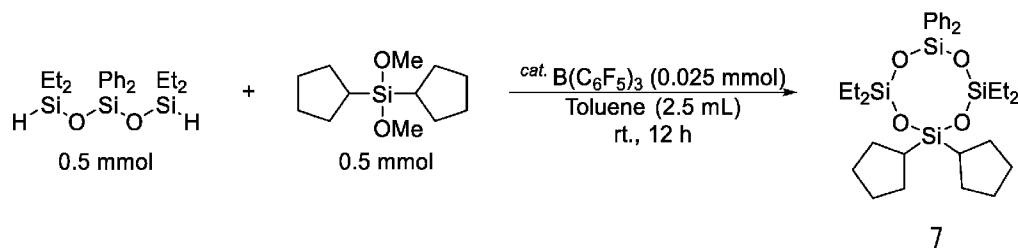
[化42]



[0134] ビス（ジエチルシロキシ）ジフェニルシラン(194 mg, 0.5 mmol)、ジメトキシメチルフェニルシラン(91 mg, 0.5 mmol)、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン(13 mg, 0.025 mmol)、トルエン(5 mL)を試験管に加え、アルゴン雰囲気下、25℃で16時間反応させた。反応終了後、エヴァポレーターで溶媒を除去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用い目的化合物6を精製した。化合物6であることは、 ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMRを用いて同定した。化合物6の単離収率は89%であった。

[0135] [実施例6] 化合物7の合成

[化43]



[0136] ビス（ジエチルシロキシ）ジフェニルシラン(194 mg, 0.5 mmol)、ジメトキシジシクロペンチルシラン(114 mg, 0.5 mmol)、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン (13 mg, 0.025 mmol)、トルエン (2.5 mL)を試験管に加え、アルゴン雰囲気下、25℃で12時間反応させた。反応終了後、エヴァポレーターで溶媒を除去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用い目的化合物7を精製し、化合物の同定を ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMRを用いて行った。化合物7の単離収率は93%であった。

[0137] 化合物7の ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMRスペクトルにおけるピーク位置は以下のとおりであった。

^1H NMR (600 MHz, benzene- d_6): δ : 7.84–7.86 (m), 7.18–7.24 (m), 1.79–1.

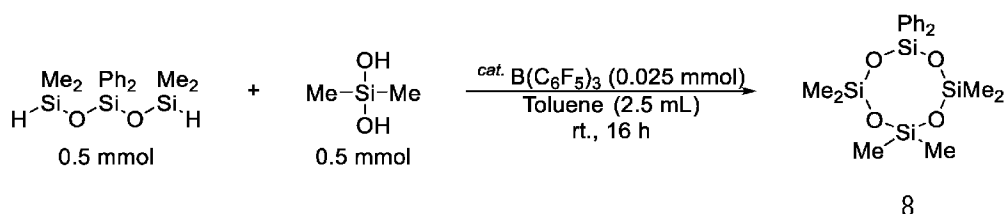
83 (m), 1.56–1.65 (m), 1.48–1.53 (m), 1.25 (t), 0.70 (q).

$^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ NMR (151 MHz, benzene- d_6): δ : 137.0, 134.9, 130.6, 128.7, 28.4, 27.8, 26.2, 8.1, 7.3.

$^{29}\text{Si}[^1\text{H}]$ NMR (119 MHz, benzene- d_6): δ -18.8, -22.6, -46.6.

[0138] [実施例 7] 化合物8の合成

[化44]



[0139] ビス (ジメチルシロキシ) ジフェニルシラン (166 mg, 0.5 mmol)、ジメチルシランジオール (46 mg, 0.5 mmol)、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン (13 mg, 0.025 mmol)、トルエン (2.5 mL) を試験管に加え、アルゴン雰囲気下、25℃で16時間反応させた。反応終了後、エヴァポレーターで溶媒を除去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用い目的化合物8を精製した。化合物8の同定を ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMRを用いて行った。化合物8の単離収率は77%であった。

[0140] 化合物8の ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMRスペクトルにおけるピーク位置は以下のとおりであった。

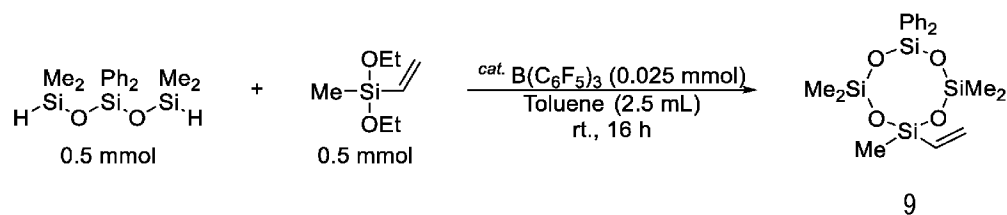
^1H NMR (600 MHz, benzene- d_6): δ : 7.83–7.84 (m), 7.19–7.23 (m), 0.21 (s), 0.17 (s).

$^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ NMR (151 MHz, benzene- d_6): δ : 136.6, 134.9, 130.7, 128.5, 1.31, 1.28.

$^{29}\text{Si}[^1\text{H}]$ NMR (119 MHz, benzene- d_6): δ -17.5, -18.5, -45.7.

[0141] [実施例 8] 化合物9の合成

[化45]



[0142] ビス（ジメチルシロキシ）ジフェニルシラン(166 mg, 0.5 mmol)、ジエトキシメチルビニルシラン(80 mg, 0.5 mmol)、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン（13 mg, 0.025 mmol）、トルエン（2.5 mL）を試験管に加え、アルゴン雰囲気下、25℃で16時間反応させた。反応終了後、エヴァポレーターで溶媒を除去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用い目的化合物9を精製した。化合物9であることは、¹H NMR, ¹³C NMR, ²⁹Si NMRを用いて同定した。化合物9の単離収率は78%であった。

[0143] 化合物9の¹H NMR, ¹³C NMR, ²⁹Si NMRスペクトルにおけるピーク位置は以下のとおりであった。

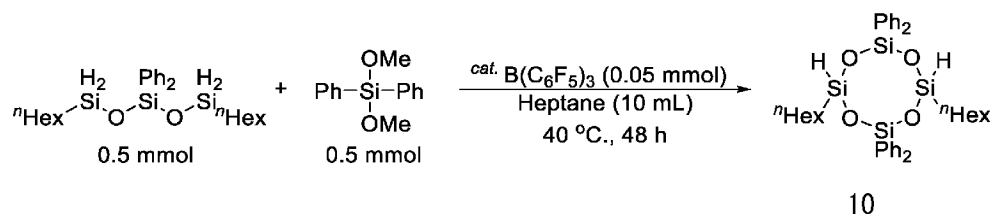
¹H NMR (600 MHz, benzene-d₆): δ: 7.81–7.84 (m), 7.16–7.23 (m), 6.08–6.14 (m), 5.86–5.91 (m), 0.25 (s), 0.21 (d).

¹³C[¹H] NMR (151 MHz, benzene-d₆): δ: 137.0, 136.5 (d), 134.9 (d), 134.0, 130.7 (d), 128.5 (d), 1.3, -0.3.

²⁹Si[¹H] NMR (119 MHz, benzene-d₆): δ: -16.9, -32.9, -45.6.

[0144] [実施例9] 化合物10の合成

[化46]



[0145] ビス（ヘキシルシロキシ）ジフェニルシラン(222 mg, 0.5 mmol)、ジメトキシジフェニルシラン(122 mg, 0.5 mmol)、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン(13 mg, 0.025 mmol)、トルエン（2.5 mL）を試験管に加え、アルゴン雰囲気下、40℃、48時間反応させた。反応終了後、ヘキサン(10 mL)と

アセトトリル(15 mL)を反応溶液に加え、ヘキサン層を抽出し、エヴァポレーターで溶媒を除去し、ODSシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用い目的化合物10を精製した。化合物10であることを、 ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMRを用いて同定した。化合物10の単離収率は66%であった。

[0146] 化合物10の¹H NMR, ¹³C NMR, ²⁹Si NMRスペクトルにおけるピーク位置は以下のとおりであった。

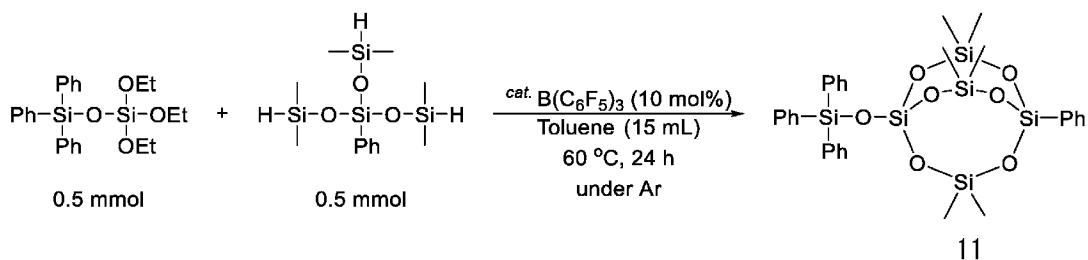
¹H NMR (600 MHz, benzene-d₆): δ: 7.81–7.83 (m), 7.17–7.21 (m), 5.29 (d), 1.36–1.45 (m), 1.07–1.24 (m), 0.82–0.90 (m), 0.68–0.75 (m).

¹³C[¹H] NMR (151 MHz, benzene-d₆): δ:135.6, 135.5, 135.3, 135.0, 134.9, 134.95, 130.9, 128.6, 33.1 (d), 32.2 (d), 23.2 (d), 22.4 (d), 17.4 (d), 14.7 (d).

²⁹Si[¹H] NMR (119 MHz, benzene-d₆): δ -30.8 (d), -42.8 (d).

[0147] [実施例 10] 化合物11の合成

[化,47]



[0148] トリフェニルシロキシトリエトキシシラン(219 mg, 0.5 mmol)、トリス(ジメチルシロキ)フェニルシラン(165 mg, 0.5 mmol)、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(26 mg, 0.05 mmol)、トルエン(15 mL)を試験管に加え、アルゴン雰囲気下、60℃で24時間反応させた。反応終了後、エヴァポレーターで溶媒を除去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用い目的化合物11を精製した。化合物11であることを、¹H NMR, ¹³C NMR, ²⁹Si NMRを用いて同定した。化合物11の単離収率は30%であった。

[0149] ^1H NMR (600 MHz, benzene- d_6): δ 7.86–7.88, 7.82–8.84, 7.18–7.20, 0.22

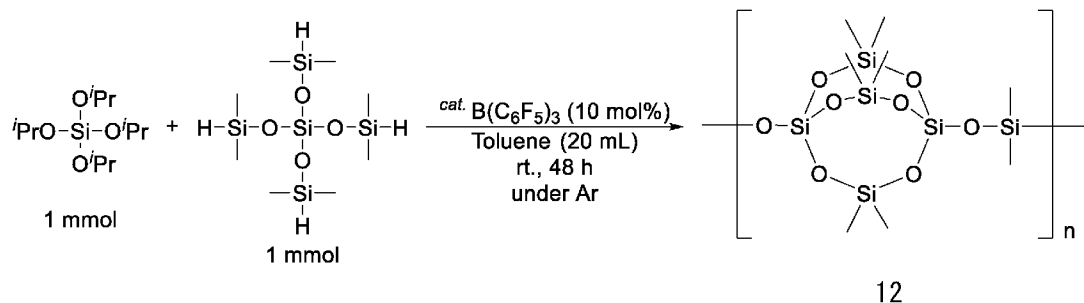
¹³C[¹H] NMR (151 MHz, benzene-*d*₆): δ 136.0, 135.98, 134.8, 132.4, 131.

2, 130.6, 128.5, 128.4, 0.8.

^{29}Si [^1H] NMR (119 MHz, benzene- d_6): δ -12.0, -17.5, -72.4, -101.3.

[0150] [実施例 1 1] 化合物12の合成

[化48]

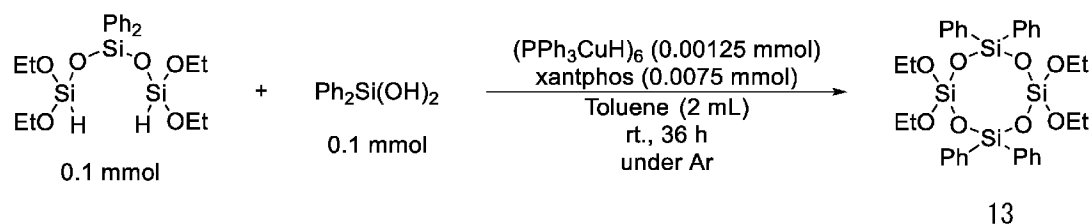


[0151] テトライソプロポキシシラン(264 mg, 1 mmol)、テトラキス(ジメチルシロキシ)シラン(329 mg, 1 mmol)、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(51 mg, 0.1 mmol)、トルエン(20 mL)を試験管に加え、アルゴン雰囲気下、室温で48時間反応させた。反応終了後、エヴァポレーターで溶媒を除去し、アルミナを用い目的化合物12を精製した。化合物12であることを ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMRを用いて同定した。また、得られた化合物12についてGPCを測定した結果、数平均分子量(M_n)8810以上の高分子であり、且つ、示差走査熱量分析により熱物性を測定した結果、5%重量減少度が436℃であることがわかった。

図1に、 ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMRのスペクトルデータを示す。

[0152] [実施例 1 2] 化合物13の合成

[化49]



[0153] ビス(ジエトキシシロキシ)ジフェニルシラン(45 mg, 0.1 mmol)、ジフェニルシランジオール(22 mg, 0.1 mmol)、水素化(トリフェニルホスフィン)銅へキサマー(2.5 mg, 0.00125 mmol)、キサントホス(xantphos, 4.3 mg, 0.0075

mmol)、トルエン (2 mL)を試験管に加え、アルゴン雰囲気下、25℃で36時間反応させた。化合物13の収率は86%であった。

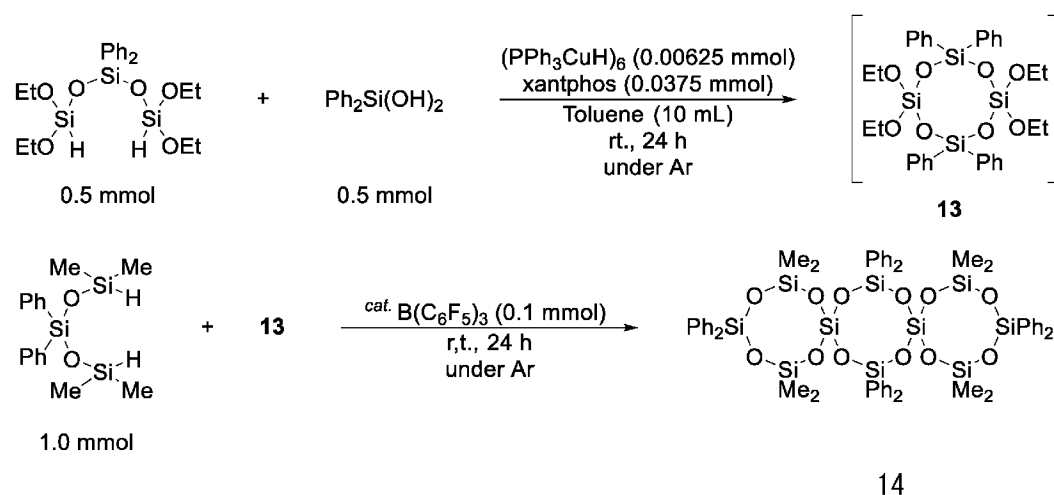
化合物13の収率はフェニルトリメチルシラン(30 mg, 0.2 mmol)を内部標準として用いた²⁹Si NMRにより求めた。

²⁹Si NMRスペクトルにおけるピーク位置は以下のとおりであった。

²⁹Si[¹H] NMR (119 MHz, benzene-d₆): δ -44.2, -93.8.

[0154] [実施例 13] 化合物14の合成

[化50]



[0155] ビス(ジエトキシシロキシ)ジフェニルシラン(226.4 mg, 0.5 mmol)、ジフェニルシランジオール(108.2 mg, 0.5 mmol)、水素化(トリフェニルホスフィン)銅ヘキサマー(12.3 mg, 0.00625 mmol)、キサントホス(xantphos, 21.7 mg, 0.0375 mmol)、トルエン(10 mL)を試験管に加え、アルゴン雰囲気下、25℃で24時間反応させた。反応後、ビス(ジメチルシロキシ)ジフェニルシラン(332.6 mg, 1.0 mmol)とトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(52 mg, 0.1 mmol)とを試験管に加え、アルゴン雰囲気下、25℃、24時間反応させた。反応終了後、エヴァポレーターで溶媒を除去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用い目的化合物14を精製した。化合物14を、¹H NMR, ¹³C NMR, ²⁹Si NMRを用いて同定した。化合物14の単離収率は73%であった。

[0156] 化合物14の¹H NMR, ¹³C NMR, ²⁹Si NMRスペクトルにおけるピーク位置は以下のとおりであった。

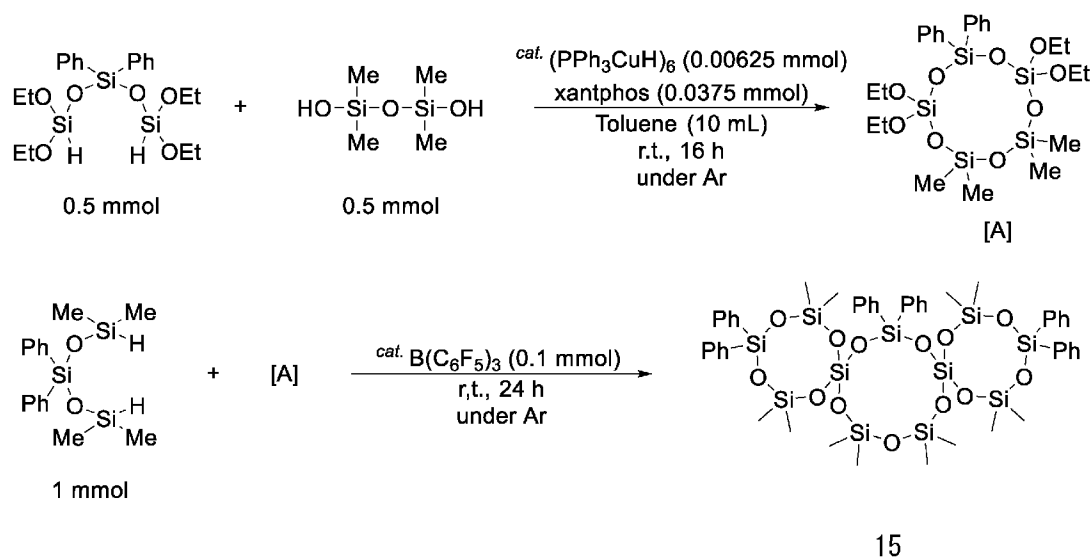
^1H NMR (600 MHz, THF- d_8): δ 7.39–7.42, 7.16–7.20, 7.06–7.11, –0.20.

^{13}C [^1H] NMR (151 MHz, THF- d_8): δ 136.98, 136.97, 135.8, 135.5, 131.5, 131.3, 129.1, 129.0, 1.0.

^{29}Si [^1H] NMR (119 MHz, THF- d_8): δ –17.7, –46.4, –47.5, –108.8.

[0157] [実施例 1 4] 化合物15の合成

[化51]



[0158] ビス(ジエトキシシロキシ)ジフェニルシラン(226.4 mg, 0.5 mmol)、テトラメチルジシロキサンジオール(83.2 mg, 0.5 mmol)、水素化(トリフェニルホスフィン)銅ヘキサマー(12.3 mg, 0.00625 mmol)、キサントホス(xantphos, 21.7 mg, 0.0375 mmol)、トルエン(10 mL)を試験管に加え、アルゴン雰囲気下、25℃で16時間反応させた。反応後、ビス(ジメチルシロキシ)ジフェニルシラン(332.6 mg, 1.0 mmol)とトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(52 mg, 0.1 mmol)を試験管に加え、アルゴン雰囲気下、25℃、24時間反応させた。反応終了後、エヴァポレーターで溶媒を除去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用い目的化合物15を精製した。化合物15を ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMRを用いて同定した。化合物15の単離収率は55%であった。

[0159] 化合物15の ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMRスペクトルにおけるピーク位置は以下のとおりであった。

^1H NMR (600 MHz, THF- d_8): δ 7.92–7.94 (m), 7.78–7.82 (m), 7.16–7.22 (

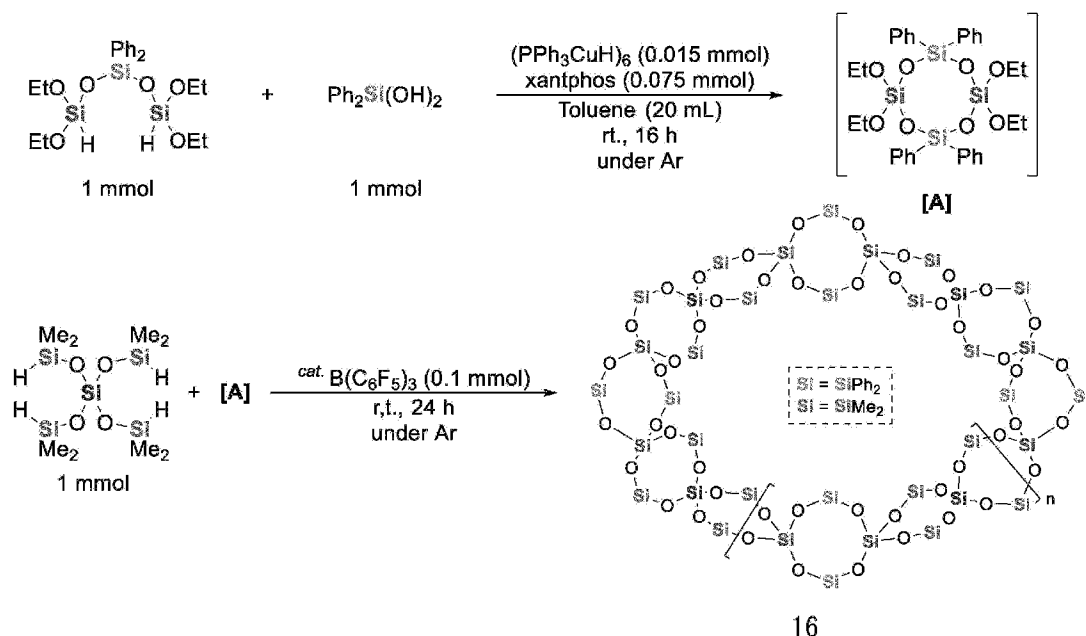
m), 0.21 (d), 0.13 (s).

$^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ NMR (151 MHz, THF-d_8): δ 136.98, 136.97, 135.8, 135.5, 131.5, 131.3, 129.1, 129.0, 1.1 (d), 0.9.

$^{29}\text{Si}[^1\text{H}]$ NMR (119 MHz, THF-d_8): δ -15.7, -19.1, -44.9, -46.0, -107.2.

[0160] [実施例 15] 化合物16の合成

[化52]



[0161] ビス(ジエトキシシロキシ)ジフェニルシラン(452.8 mg, 1 mmol)、ジフェニルシランジオール(216.3 mg, 1 mmol)、水素化(トリフェニルホスフィン)銅ヘキサマー(24.6 mg, 0.0125 mmol)、キサントホス(xantphos, 43.4 mg, 0.075 mmol)、トルエン(20 mL)を試験管に加え、アルゴン雰囲気下、25℃、16時間反応させた。反応後、テトラキス(ジメチルシロキシ)シラン(328.7 mg, 1.0 mmol)とトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(52 mg, 0.1 mmol)を試験管に加え、アルゴン雰囲気下、25℃、24時間反応させた。反応終了後、ヘキサン(10 mL)を反応溶液に加え、シリンジフィルターを用い濾過した。濾液を濃縮後、トルエン(10 mL)を加え希釈した溶液を、アルミナ(2 g)を使用し、濾過した。濾液を濃縮し、化合物16(875mg)を得た。化合物16の分析は、 ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMR, GPC, DSCを用い行い、H, C, Si NMRより成長末端に $\text{Si}(\text{OEt})_2$ 基を持たないポリマーであり、大環状スピロシロキサンポリマーこ

とが示唆された。

図2に、 ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMRのスペクトルデータを示す。

また、図3に窒素雰囲気下で示差走査熱量分析により熱物性を測定した結果を示す。図4に空気雰囲気下で示差走査熱量分析により熱物性を測定した結果を示す。

産業上の利用可能性

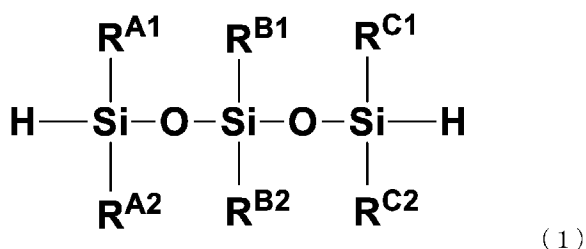
[0162] 本発明の製造方法により、機能性化学品、材料として有用な環状シロキサン化合物をより効率的かつ安全に製造できるとともに、新規な環状シロキサン化合物及びその用途を提供できるため、本発明の利用価値は高く、その工業的意義は多大である。

請求の範囲

[請求項1]

下記式（１）で表される化合物と、アルコール化合物又は少なくとも２個のヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を有するケイ素化合物とを、ホウ素触媒及び／又は遷移金属ヒドリド錯体触媒の存在下で反応させ、 $-Si-O-$ 結合により環骨格を形成する工程を含む、前記環骨格を少なくとも１つ有する環状シロキサン化合物の製造方法。

[化1]



（式（１）中、 R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{C1} 及び R^{C2} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、アルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

R^{B1} 及び R^{B2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、 $-OSi(R^{X1})(R^{X2})H$ 基（ R^{X1} 及び R^{X2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。）からなる群より選ばれるいずれかである。

ただし、 R^{A1} 及び R^{A2} の組み合わせ並びに R^{C1} 及び R^{C2} の組み合わせと R^{B1} 及び R^{B2} の組み合わせとは、互いに同一でない。）

[請求項2]

R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{C1} 及び R^{C2} が、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、及び、アルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

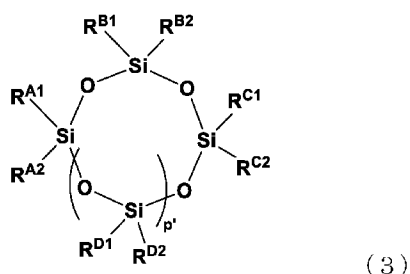
R^{B1} 及び R^{B2} が、それぞれ独立して、アリール基、及び、 $-OSi(R^{X1})(R^{X2})H$ 基（ R^{X1} 及び R^{X2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。）からなる群より選ばれるいずれかである、請求項１に記載の製造

方法。

[請求項3] 前記環状シロキサン化合物が、前記環骨格を1つ有する化合物である、請求項1に記載の製造方法。

[請求項4] 前記環骨格を1つ有する化合物が、下記式(3)で表される化合物である、請求項3に記載の製造方法。

[化2]



(式(3)中、 R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{C1} 及び R^{C2} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、アルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

R^{B1} 及び R^{B2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、 $-OSi(R^{X1})(R^{X2})H$ 基(R^{X1} 及び R^{X2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。)からなる群より選ばれるいずれかであり、

R^{D1} 及び R^{D2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、及びシロキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

p' は、0以上の整数である。

ただし、 R^{A1} 及び R^{A2} の組み合わせ並びに R^{C1} 及び R^{C2} の組み合わせと R^{B1} 及び R^{B2} の組み合わせとは、互いに同一でない。)

[請求項5] 前記環状シロキサン化合物が、前記環骨格内のケイ素原子間で形成される架橋環を少なくとも1つ含む、2以上の環から構成される化合物であり、

前記環骨格を形成する工程において、前記式(1)で表される化合

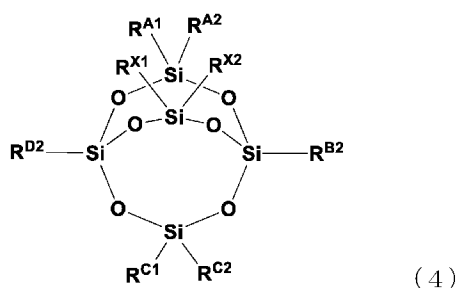
物（式（１）中、 R^{B1} 及び R^{B2} の少なくとも一方は、 $-OSi(R^{X1})(R^{X2})H$ 基である。）と、少なくとも３個のヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を有するケイ素化合物とを反応させる、請求項１に記載の製造方法。

[請求項6]

前記環骨格内のケイ素原子間で形成される架橋環を少なくとも１つ含む、２以上の環から構成される化合物が、下記式（４）で表される化合物であり、

少なくとも３個のヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を有するケイ素化合物が、式（Ａ１－１）で表される化合物である、請求項５に記載の製造方法。

[化3]

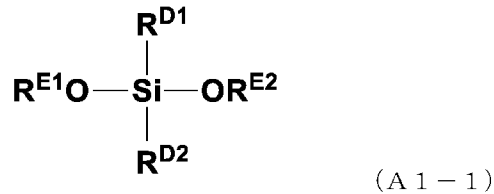


（式（４）中、 R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{C1} 及び R^{C2} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、アルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

R^{B2} は、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、 $-OSi(R^{X1})(R^{X2})H$ 基（ R^{X1} 及び R^{X2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。）からなる群より選ばれるいずれかであり、

R^{D2} は、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、及びシロキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

[化4]



(式 (A1-1) 中、 R^{D1} は、アルコキシ基であり、

R^{D2} は、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、及びシロキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

R^{E1} 及び R^{E2} は、アルキル基である。)

[請求項7]

前記環状シロキサン化合物が、前記環骨格内のケイ素原子間で形成される架橋環を少なくとも1つ含む、2以上の環から構成される化合物であり、

前記環骨格を形成する工程において、前記式(1)で表される化合物(式(1)中、 R^{B1} 及び R^{B2} は、 $-OSi(R^{X1})(R^{X2})H$ 基である。

)と、少なくとも4個のヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を有するケイ素化合物とを反応させる、

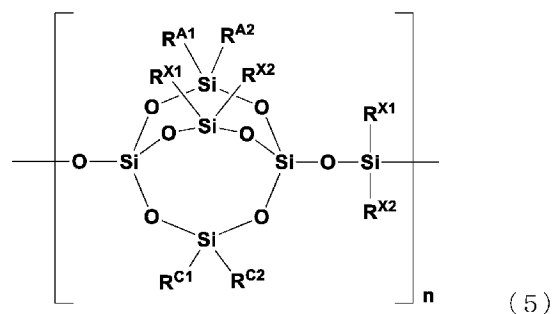
請求項1に記載の製造方法。

[請求項8]

前記環骨格内のケイ素原子間で形成される架橋環を少なくとも1つ含む、2以上の環から構成される化合物が、下記式(5)で表される構造を有する化合物であり、

少なくとも4個のヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を有するケイ素化合物が、式(A1-2)で表される化合物である、請求項7に記載の製造方法。

[化5]

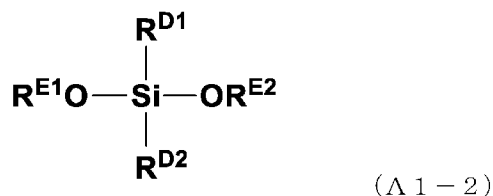


(式(5)中、 R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{C1} 及び R^{C2} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、アルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

R^{X1} 及び R^{X2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかであり、

n は、2以上の整数である。)

[化6]



(式(A1-2)中、 R^{D1} 及び R^{D2} は、アルコキシ基であり、 R^{E1} 及び R^{E2} は、アルキル基である。)

[請求項9]

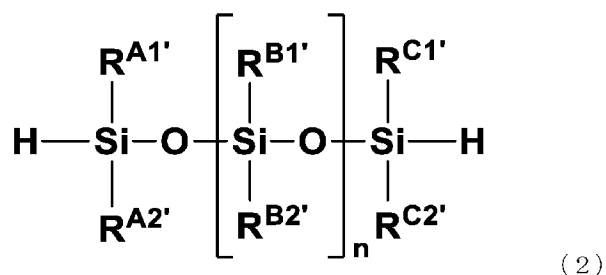
前記環状シロキサン化合物が、少なくとも1つのスピロ環を含む、2以上の環から構成される化合物であり、

前記式(1)における R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{C1} 及び R^{C2} は、それぞれ独立して、アルコキシ基であり、 R^{B1} 及び R^{B2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及び、アルケニル基からなる群より選ばれるいずれかであり、

前記式(1)で表される化合物と、少なくとも2個のヒドロキシ基を有するシラン化合物とを、遷移金属ヒドリド錯体触媒の存在下で反応させ、さらに下記式(2)で表される化合物をホウ素触媒の存在下で反応させる工程を含む、

請求項1に記載の製造方法。

[化7]



(式(2)中、 $R^{A1'}$ 、 $R^{A2'}$ 、 $R^{C1'}$ 及び $R^{C2'}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、アルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

$R^{B1'}$ 及び $R^{B2'}$ は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、 $-\text{OSi}(R^{X1'})(R^{X2'})\text{H}$ 基($R^{X1'}$ 及び $R^{X2'}$ は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。)からなる群より選ばれるいずれかであり、

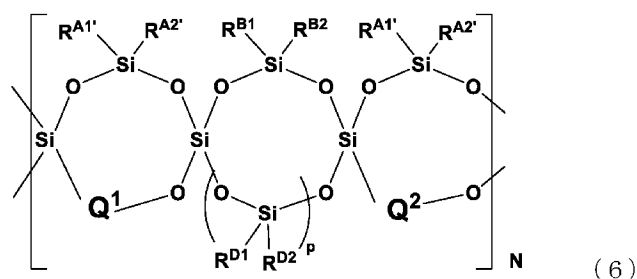
n は、1以上の整数である。

ただし、 $R^{A1'}$ 及び $R^{A2'}$ の組み合わせ並びに $R^{C1'}$ 及び $R^{C2'}$ の組み合わせと $R^{B1'}$ 及び $R^{B2'}$ の組み合わせとは、互いに同一でない。)

[請求項10]

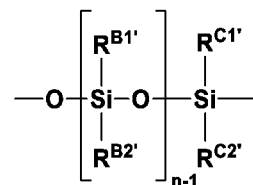
前記少なくとも1つのスピロ環を含む、2以上の環から構成される化合物が、下記式(6)で表される構造を有する化合物である、請求項9に記載の製造方法。

[化8]



(式(6)中、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立して以下の構造:

[化9]



($R^{B1'}$ 、 $R^{B2'}$ は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、 $-\text{OSi}(R^{X1'})(R^{X2'})\text{H}$ 基($R^{X1'}$ 及び $R^{X2'}$ は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる

群より選ばれるいずれかである。) からなる群より選ばれるいずれかであり、 $R^{C1'}$ 、 $R^{C2'}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、アルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、 n は 1 以上の整数である。) で表され、

R^{B1} 及び R^{B2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、 $-OSi(R^{X1})(R^{X2})H$ 基 (R^{X1} 及び R^{X2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。) からなる群より選ばれるいずれかであり、

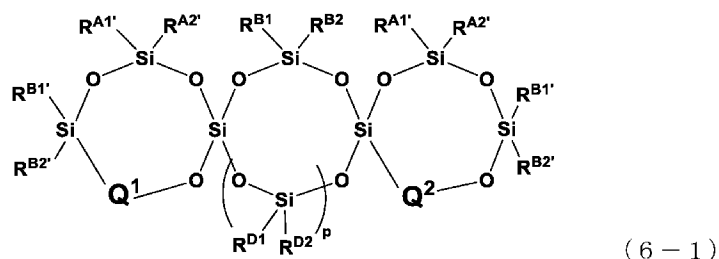
R^{D1} 及び R^{D2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、及びシロキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

$R^{A1'}$ 及び $R^{A2'}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、アルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

p 及び N は、1 以上の整数である。)

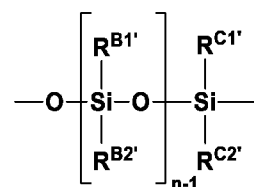
[請求項11] 前記式 (6) で表される構造を有する化合物が、下記式 (6-1) で表される化合物である、請求項 10 に記載の製造方法。

[化10]



(式 (6-1) 中、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立して以下の構造：

[化11]



で表され、

R^{B1} 及び R^{B2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、 $-OSi(R^{X1})(R^{X2})H$ 基 (R^{X1} 及び R^{X2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。) からなる群より選ばれるいずれかであり、

R^{D1} 及び R^{D2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、及びシロキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

$R^{A1'}$ 及び $R^{A2'}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、アルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

$R^{B1'}$ 及び $R^{B2'}$ は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、 $-OSi(R^{X1'})(R^{X2'})H$ 基 ($R^{X1'}$ 及び $R^{X2'}$ は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及びアルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。) からなる群より選ばれるいずれかであり、

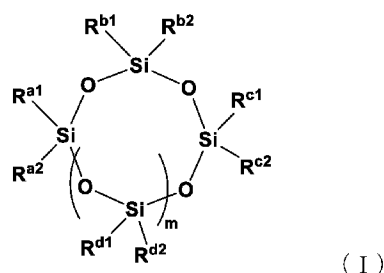
$R^{C1'}$ 及び $R^{C2'}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、アルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

p 及び n は、1 以上の整数である。)

[請求項12]

下記式 (I) で表される、環状シロキサン化合物。

[化12]



(式 (I) 中、 R^{a1} 、 R^{a2} 、 R^{c1} 及び R^{c2} は、それぞれ独立して、アル

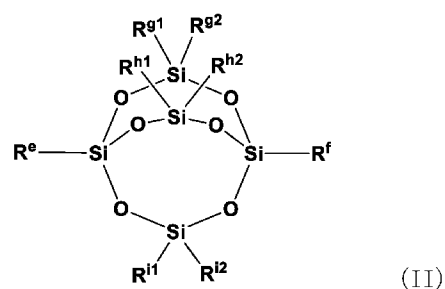
コキシ基であり、

R^{b1} 、 R^{b2} 、 R^{d1} 及び R^{d2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及び、アルケニル基からなる群より選ばれるいずれかであり、

m は、0～2のいずれかの整数である。）

[請求項13] 下記式 (II) で表される、環状シロキサン化合物。

[化13]

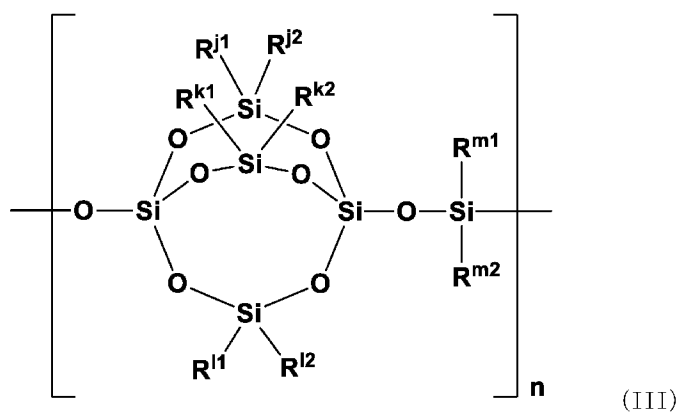


(式 (II) 中、 R^e は、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、及び、シロキシ基からなる群より選ばれるいずれかであり、

R^f 、 R^{g1} 、 R^{g2} 、 R^{h1} 、 R^{h2} 、 R^{i1} 、及び R^{i2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及び、アルケニル基からなる群より選ばれるいずれかである。）

[請求項14] 下記式 (III) で表される構造を有する、環状シロキサン化合物。

[化14]



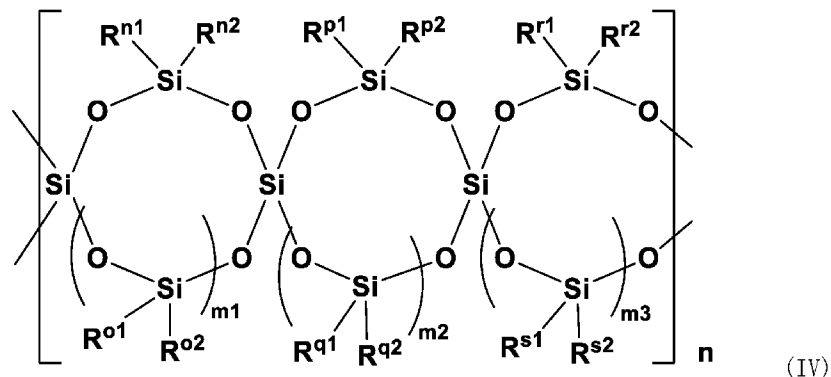
(式 (III) 中、 R^{j1} 、 R^{j2} 、 R^{k1} 、 R^{k2} 、 R^{l1} 、 R^{l2} 、 R^{m1} 、及び R^{m2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及び、アルケニル基

からなる群より選ばれるいずれかであり、

n は、2 以上の整数である。）

[請求項15] 下記式 (IV) で表される構造を有する、環状シロキサン化合物。

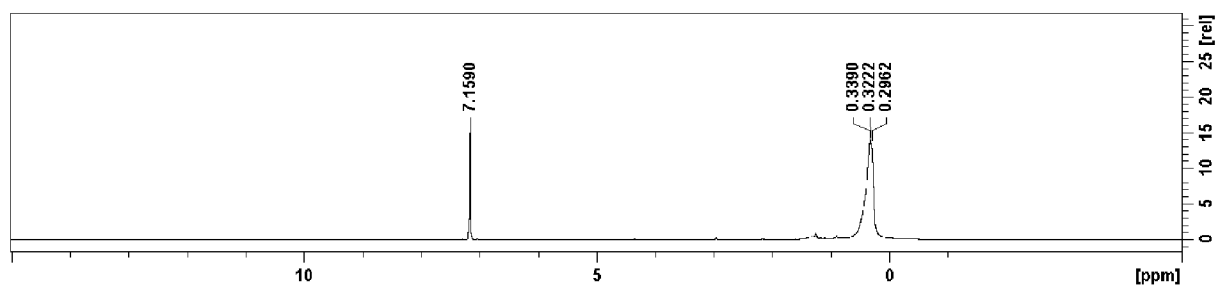
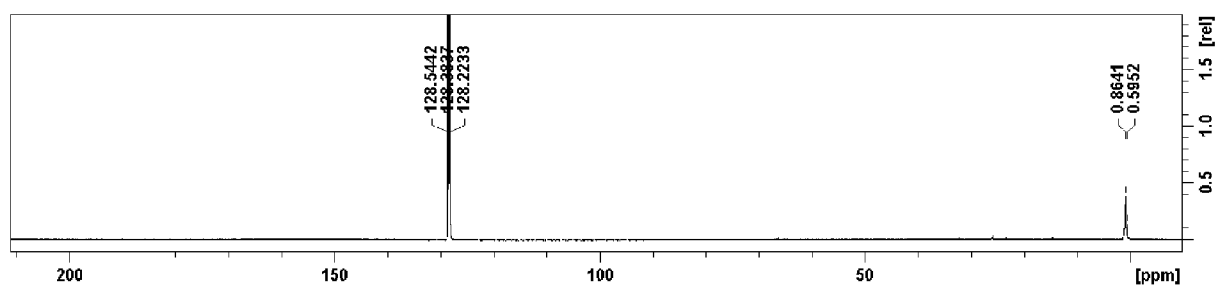
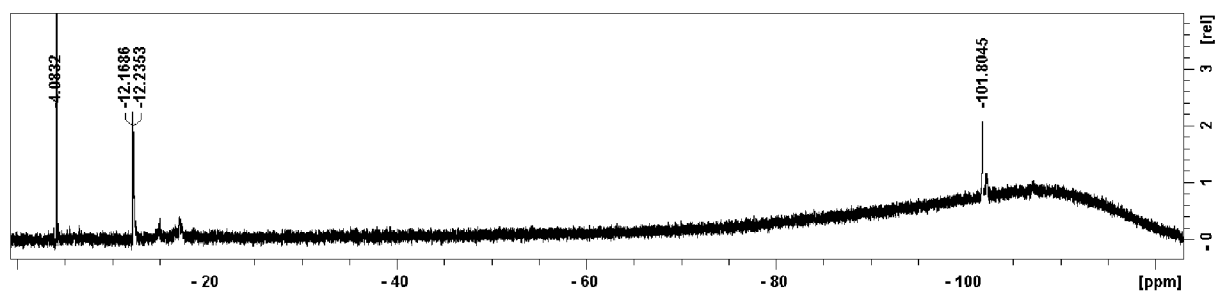
[化15]



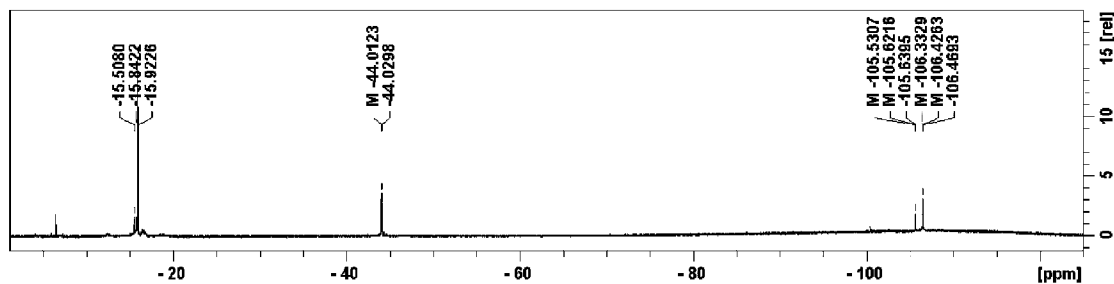
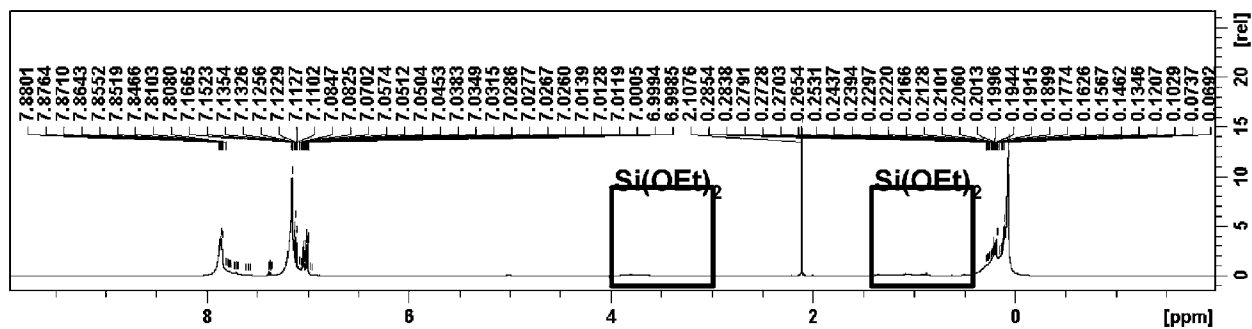
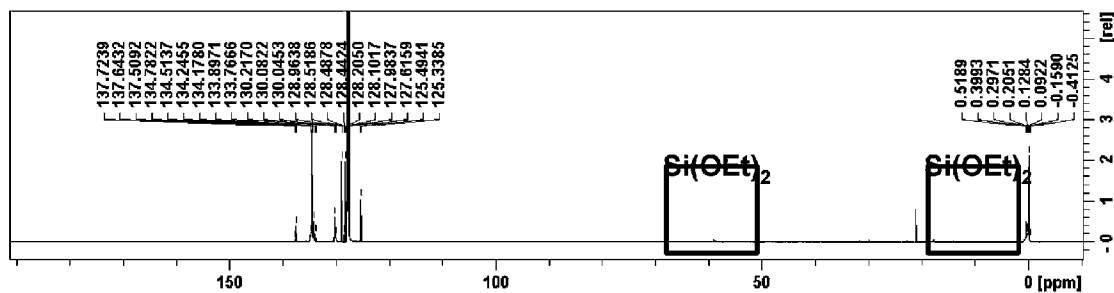
(式 (IV) 中、 R^{n1} 、 R^{n2} 、 R^{o1} 、 R^{o2} 、 R^{p1} 、 R^{p2} 、 R^{q1} 、 R^{q2} 、 R^{r1} 、 R^{r2} 、 R^{s1} 、及び R^{s2} は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、及び、アルケニル基からなる群より選ばれるいずれかであり、 m_1 、 m_2 、 m_3 は、それぞれ独立して、1又は2の整数であり、 n は、1以上の整数である。

ただし、 R^{n1} 及び R^{n2} の組み合わせ並びに R^{r1} 及び R^{r2} の組み合わせと、 R^{p1} 及び R^{p2} の組み合わせとは、互いに同一でない。）

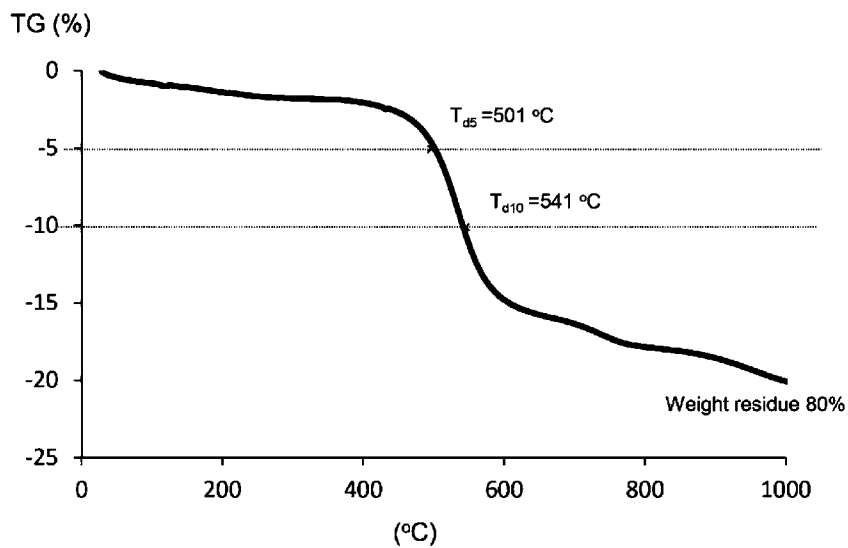
[図1]

H NMR (C_6D_6) : アルミナカラム後C NMR (C_6D_6) : アルミナカラム後Si NMR (C_6D_6) : アルミナカラム後

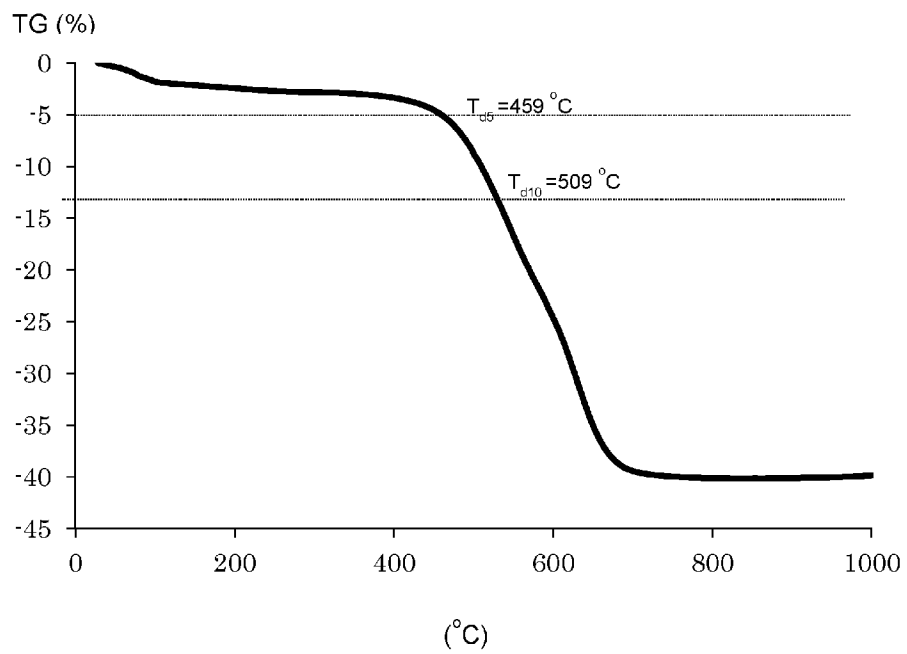
[図2]

Si NMR (C₆D₆): アルミナカラム後H NMR (C₆D₆): アルミナカラム後C NMR (C₆D₆): アルミナカラム後

[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/017873

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C07F7/21 (2006.01) i, C08G77/08 (2006.01) i, C07B61/00 (2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C07F7/21, C08G77/08, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN), CASREACT (STN), JSTplus/JMEDplus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2018/014819 A1 (BEIHANG UNIVERSITY) 25 January 2018, claims, page 4, examples & CN 106220667 A	1-2
X	JP 2014-530205 A (MILLIKEN & COMPANY) 17 November 2014, claims, examples 1, 4, 5, 7 & US 2013/0079539 A1, claims, examples 1, 4, 5, 7 & WO 2013/048938 A1 & EP 2760873 A1 & KR 10-2014-0066778 A & CN 103958534 A	1-4
X	JP 55-18406 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 08 February 1980, claim 1, page 5, upper right column (Family: none)	12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17.07.2019Date of mailing of the international search report
30.07.2019Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/017873

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KIJIMA, Ichiro et al., Alkoxysilanes. VII. Preparation of alkylalkoxysiloxanes, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1971, 44(4), 1106-7	12
X	ANDRIANOV, K. A. et al., Tetrafunctional organocyclosiloxanes, Doklady Akademii Nauk SSSR, 1977, 236(2), 354-7	12
X	US 3145225 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 18 August 1964, claims (in particular, claims 2, 3,), examples & GB 1024023 A & FR 1395229 A	13
X	ZHDANOV, A. A. et al., Condensation of oligoorganosilsesquiazanes with diphenylsilanediol, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, 1981, (8), 1861-5	13
X	WO 2016/186739 A1 (DOW CORNING CORPORATION) 24 November 2016, examples 3, 5 & JP 2018-520099 A & US 2018/0094005 A1 & EP 3298019 A1 & CN 107624080 A	13
X	D'YACHENKO, B. I. et al., Condensation of alkyltriethoxysilanes and dialkyltetraethoxydisiloxanes with diphenyldichlorosilane, Khim. Khim. Tekhnol., Tr. Yubileinoi Konf., Posvyashch. 70-Letiyu Inst., 1972, 236-8	13
A	DE 102005004676 A1 (GOLDSCHMIDT GMBH) 10 August 2006, claims, examples (Family: none)	1-15
A	JP 5-320179 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 03 December 1993, claims, examples (Family: none)	1-15
A	JP 8-176162 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 09 July 1996, claims, examples & US 5420325 A & GB 2291876 A & DE 19527516 A & FR 2723095 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07F7/21(2006.01)i, C08G77/08(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07F7/21, C08G77/08, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN), CASREACT (STN), JSTplus/JMEDplus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2018/014819 A1 (BEIHANG UNIVERSITY) 2018.01.25, 請求の範囲、 第4頁、実施例等参照 & CN 106220667 A	1-2
X	JP 2014-530205 A (ミリケン・アンド・カンパニー) 2014.11.17, 特 許請求の範囲、例1、4、5、7等参照 & US 2013/0079539 A1, Claims, Example 1, 4, 5, 7 & WO 2013/048938 A1 & EP 2760873 A1 & KR 10-2014-0066778 A & CN 103958534 A	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.07.2019

国際調査報告の発送日

30.07.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高橋 直子

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4H

4507

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 55-18406 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 1980.02.08, 請求項1、第5頁右上欄 (ファミリーなし)	12
X	KIJIMA, Ichiro et al., Alkoxysilanes. VII. Preparation of alkylalkoxysiloxanes, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1971, 44(4), 1106-7	12
X	ANDRIANOV, K. A. et al., Tetrafunctional organocyclosiloxanes, Doklady Akademii Nauk SSSR, 1977, 236(2), 354-7	12
X	US 3145225 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 1964.08.18, 特許請求の範囲 (特に請求項2、3)、実施例等 & GB 1024023 A & FR 1395229 A	13
X	ZHDANOV, A. A. et al., Condensation of oligoorganosilsesquiazanes with diphenylsilanediol, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, 1981, (8), 1861-5	13
X	WO 2016/186739 A1 (DOW CORNING CORPORATION) 2016.11.24, 実施例3、5 & JP 2018-520099 A & US 2018/0094005 A1 & EP 3298019 A1 & CN 107624080 A	13
X	D'YACHENKO, B. I. et al., Condensation of alkyltriethoxysilanes and dialkyltetraethoxydisiloxanes with diphenyldichlorosilane, Khim. Khim. Tekhnol., Tr. Yubileinoi Konf., Posvyashch. 70-Letiyu Inst., 1972, 236-8	13
A	DE 102005004676 A1 (GOLDSCHMIDT GMBH) 2006.08.10, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 5-320179 A (信越化学工業株式会社) 1993.12.03, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 8-176162 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 1996.07.09, 特許請求の範囲、実施例等 & US 5420325 A & GB 2291876 A & DE 19527516 A & FR 2723095 A	1-15