

●オキセタニル基を有するカゴ型シルセスキオキサン (OX-Q₈) の合成と物性

新事業企画推進部 新事業企画グループ 大池 さやか 鈴木 浩

光重合性基であるオキセタニル基(OX基)を有し、カゴ型構造より構成されるシルセスキオキサンQ₈体(OX-Q₈)の合成およびQ₈体の光硬化型材料への応用について検討した。さらに、ランダム型MQ樹脂(OX-MQ)との物性比較を行った。

ジメチルシリル基で末端封止したカゴ型構造 [HMe₂SiO_{3/2}]₈と3-エチル-3-アリルオキシメチルオキセタンを白金触媒下でヒドロシリレーションさせることによりOX-Q₈を合成した。²⁹Si NMR分析より、得られた生成物は規則正しいカゴ型構造をとっていることが支持された。さらに、MALDI-MS分析において観測されたメインピークがOX-Q₈の分子量とよく一致したことより、得られた生成物が[Si₈O₁₂]からなるQ₈体であることが明らかとなった。

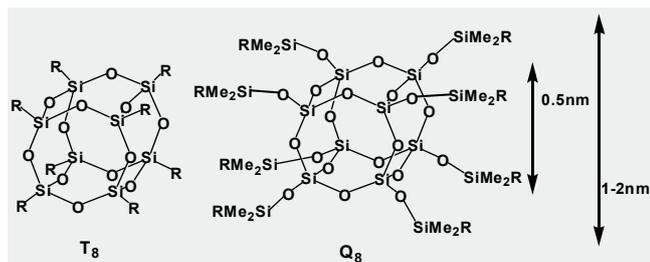
また、OX-Q₈と同様の組成を有するランダム型OX-MQ樹脂を合成して光硬化させ、カゴ型OX-Q₈光硬化物と物性を比較したところ、硬度や耐熱性などの巨視的評価においては、両者間でほとんど差が見られなかった。

1 緒言

近年、有機材料・無機材料それぞれの特徴を併せ持った革新的材料の開発に注目が集まっている。当社ではそのような新規材料の開発を目指し、これまでにさまざまなシルセスキオキサン(以下SQと略記する)¹⁾²⁾の合成に取り組んできた。

SQとは、3官能の加水分解性基を有する有機シラン、たとえばトリアルコキシシランなどの加水分解・重縮合反応により合成され、実験式[SiO_{3/2}]で表されるT単位の骨格構造を有するシロキサン系のネットワーク状ポリマー(T型レジン)である。これらは無機化合物のシリカとは異なり、有機溶剤に可溶であること、官能基を導入できることなどさまざまな利点を有する。

一方、近年ではSQの一種である、T₈³⁾やQ₈⁴⁻⁶⁾体にも注目が集まっている。これらは下図に示すような8量体のカゴ型構造からなるSQである。分子の中心に位置するSQのコア部分は、無機シリカの最小ユニット(コア骨格の1辺は約0.5nm)と見なすことができ、有機官能基を導入した際の分子の1辺は約数nmとなる。このナノサイズの分子構造を制御することにより、これら分子を重合することで得られる樹脂膜の性質をも制御できるのではないかと期待されている。



当社ではこれまでに、オキセタニル基(以下OX基と略記する)やアクリロイル基などさまざまな官能基を有するSQを合成してきたが、これらはすべてランダム型やカゴ型など様々な構造から成る混合物であり、カゴ型構造単一から成る樹脂(T₈)ではない。T₈体の合成は、低収率・高コストであり、また単離が困難であるため、当社ではこれまで積極的な研究は控えてきた⁷⁻⁹⁾。

そこで本研究では、T₈よりも低コスト・高収率で合成することができるQ₈を用いてOX基を有する新規な有機-無機ハイブリッド材料の合成を目指すこととした。また、ランダム構造SQとの物性を比較し、構造制御を行うことによる優位性を検討した。

OX基を有するQ₈体(OX-Q₈)はSi-Hを有するQ₈(以下OHSと略記する)を出発原料とし、白金触媒を用いて3-エチル-3-アリルオキシメチルオキセタン(以下ALOXと略記する)とヒドロシリレーションさせることにより合成に成功した。さらに、これにカチオン系光開始剤を添加しUV照射することで透明で高硬度な膜を形成することができた。また、OX-Q₈と同様の組成を有し、1官能シランと4官能シランを加水分解・重縮合して得られる共重縮合物である、ランダム型のOX-MQを合成し硬化膜を得て、OX-Q₈のそれと物性比較を行った。

2 実験

2.1 試薬

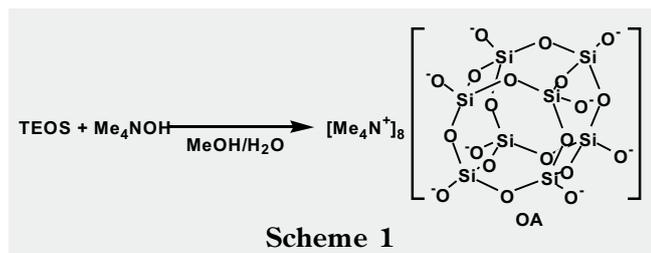
本研究で用いた試薬を以下に示す。

水酸化テトラメチルアンモニウム(以下Me₄NOHと略記)水溶液(25%): アルドリッチ社製品。ジメチルクロロシラン: 東京化成工業(株)製品。ALOX: 東亜合成(株)製品。メタノール、トルエン: 和光純薬工業(株)製品。2-プロパノール: 三井化学(株)製品。テトラエトキシシラン(以下TEOSと略記する): 多摩化学工業(株)製品。1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン白金(0)触媒(Pt(dvs))2.1-2.4%キシレン溶液: Gelest社製品。

OHS: 長谷川らの報告¹⁰⁻¹²⁾を参考にして合成した。3-エチル-3-[3-(エトキシジメチル)プロポキシメチル]オキセタン(以下EDMSOXと略記する): ジメチルエトキシシランと、ALOXのヒドロシリル化反応により合成した。

2.2 合成

2.2.1 Octakis(tetramethylammonium)pentacyclo[9.5.1.1.^{3,9}1^{5,15}.1^{7,13}]octasiloxane-1,3,5,7,9,11,13,15-octakis(iloxide) hydrate (OA)の合成¹⁰⁾¹¹⁾

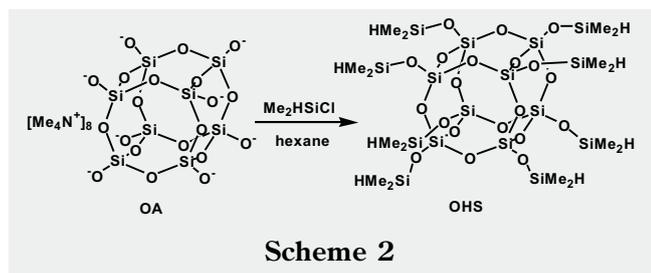


TEOSとMe₄NOHを1:1で反応させることで{(Me₄N)⁸⁺-[Si₈O₂₀]}(以下OAと略記する)を合成した(**Scheme 1**)。

500mlの反応器に25% Me₄NOH水溶液(145.8g, 400mmol)とメタノール(100ml)を仕込んだ。室温でフラスコ内をかき混ぜながら、TEOS(104.2g, 400mmol)およびメタノール(75ml)の混合溶液を滴下し、その後一晩静置させて無色透明の溶液としてOAを得た。

2.2.2 Octakis(dimethylsiloxy)octasilsesquioxane (OHS)¹⁾²⁾の合成

上記で調製したOAメタノール溶液にジメチルクロロシランを作用させ、ジメチルシリル基で末端封止することでOHSを合成した(**Scheme 2**)。



1Lの反応器内を窒素雰囲気下にし、ジメチルクロロシラン(94.6g, 800mmol)とヘキサン(300ml)を仕込んだ。0℃でフラスコ内をかき混ぜながら、OAメタノール溶液を滴下した。そのまま数時間反応させた後、ヘキサン層を分取し無水硫酸マグネシウムで脱水した。エバポレーターで脱溶し白色粉末としてOHSを得た。収量42.4g。収率84%。

¹H NMR (270MHz, CDCl₃, ppm): δ 0.23 (s, 48H, CH₃-Si);

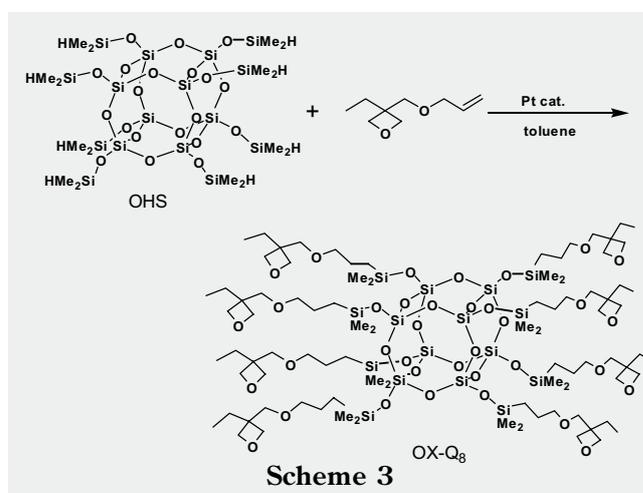
4.71 (m, 8H, H-Si)

²⁹Si NMR (79.3MHz, C₆D₆, ppm): δ -107.58 (s, SiO₂);

-0.87 (s, SiMe₂OX)

2.2.3 OX-Q₈の合成

ALOXとOHSとのヒドロシリル化反応を利用してOX-Q₈を合成した(**Scheme 3**)。



200ml反応器内を窒素雰囲気にし、OHS(15.2g, 15mmol)とトルエン(40ml)を仕込み、60℃に加熱した。そこへALOX(3.7g, 23.4mmol)を加え、容器内をかき混ぜながらPt(dvs)2.1-2.4%キシレン溶液を6μl加えた。その後ALOX(20.7g, 132.6mmol)を滴下した。数時間反応させた後、水を加えた。トルエン溶液に無水硫酸マグネシウムを加えて脱水し、ろ過した。ろ液に活性炭を加えて同様にろ過した。過剰のALOXおよびトルエンを減圧下で留去し、無色透明液体としてOX-Q₈を得た。収量27.8g。収率82%。粘度 2120mPa·s (25℃)。

¹H NMR (270MHz, CDCl₃, ppm): δ 0.12 (s, 6H, CH₃-Si);

0.57 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂Si); 0.86 (t, 3H, CH₃CH₂C-);

1.56 (m, 2H, -CH₂CH₂CH₂Si); 1.73 (q, 2H, CH₃CH₂C-);

3.38 (t, 2H, CH₂CH₂CH₂Si); 3.50 (s, 2H, -CH₂-O-CH₂CH₂);

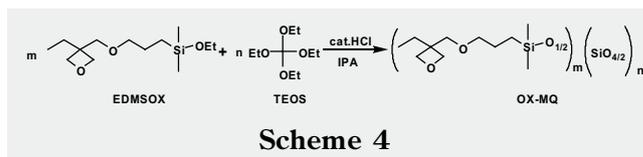
4.35 (d, 4H, -CH₂-oxetane); 4.42 (d, 4H, -CH₂-oxetane)。

²⁹Si NMR (79.3MHz, C₆D₆, ppm): δ -107.86 (s, O₃SiO₂SiMe₂OX);

13.63 (s, O₂SiMe₂OX)

2.2.4 OX-MQの合成

酸性条件下でEDMSOXおよびTEOSを1:1のモル比で反応させ、加水分解・共重縮合させることでOX-MQを合成した(**Scheme 4**)。



500ml反応器にEDMSOX(19.5g, 75mmol)、TEOS(15.6g, 75mmol)および2-プロパノール(43.0g)を仕込んだ。反応器内を室温をかき混ぜながら0.1%塩酸(5.5g, 1.5mmol)および水(6.8g, 375mmol)を滴下した。その後23±2℃、50±5% RHの恒温槽で一晩反応させた後、減圧下で溶媒を留去し、無色透明の液体を得た。

収量21.6g。収率102%。粘度 1400mPa・s (25℃)。

^1H NMR (270Hz, CDCl_3 , ppm): δ 0.12 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-Si}$);
0.57 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$); 0.85 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C-}$);
1.70 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$); 1.73 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C-}$);
3.38 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$); 3.50 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2$);
4.35 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{-oxetane}$).

2.3 機器分析

GPCは東ソー(株)製[ポンプ:CCPS.カラムオープン:CD-8011, カラム:TSK-GEL(G4000HXL+G2000HXL), RI検出器:RI8012, 溶離液:THF 1mL/min, 40℃]を、IRスペクトルはPerkinElmer社製spectrum 100を、熱分析はセイコーインスツル(株)製示差熱重量同時測定装置TG/DTA 220Uをそれぞれ用いた。 ^1H NMRは日本電子(株)製EX 270型を、 ^{29}Si NMRはEX400型を用いた。 ^1H NMRは、重クロロホルム中の残留プロトンを基準物質とし $\delta = 7.24\text{ppm}$ とした。また ^{29}Si NMRでは基準物質としてTMS ($\delta = 0\text{ppm}$)を用いた。

2.4 UV硬化試験

UV硬化試験における、鉛筆硬度やユニバーサル硬度測定用試験片は以下の条件で作製した。

鉛筆硬度試験用試験片の作製

装置: アイグラフィックス(株)製コンベアー形紫外線硬化装置UB062-5B

照射器: コールドミラー空冷、集光型、シャッター式

光源、高さ: 80W/cm 集光型高圧水銀灯、10cm

コンベアスピード: 10m/min

カチオン系光開始剤: ジアリールヨードニウム塩(OX系樹脂に対して1.5%配合)

養生: $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $50 \pm 5\%$ RHの恒温室内で24時間以上

ユニバーサル硬度用試験片の作製

装置: アイグラフィックス(株)製紫外線硬化装置UB032-5B

照射器: コールドミラー空冷、平行光、回転シャッター式

光源、高さ: 60W/cm 紫外硬化用水銀ランプ、30cm

カチオン系光開始剤: ジアリールヨードニウム塩(OX系樹脂に対して1.5%配合)

養生: $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $50 \pm 5\%$ RHの恒温室内で24時間以上

2.5 ユニバーサル硬度測定試験

装置: (株)フィッシャーインストルメンツ社製 H100C

測定条件: 最大荷重 1mN/20sec

2.6 動的粘弾性試験

動的粘弾性測定用試験片は以下の条件で作製した。

試験片作製

厚さ1mmのゴムシートを、幅5mm、長さ60mmの大きさにく

りぬいた。PETフィルムを貼ったガラス板を用意し、その上にゴムシートの型枠を乗せて密着させ、樹脂を流し入れた。PETフィルムを貼ったガラス板で挟み、UV照射機で両面を3分ずつ照射し、PETフィルム、ガラスおよびゴム枠をはずしてさらに両面を3分ずつ照射した。

硬化条件

装置: アイグラフィックス(株)製 紫外線硬化装置UB032-5B

照射器: コールドミラー空冷、平行光、回転シャッター式

光源、高さ: 60W/cm 紫外硬化用水銀ランプ、30cm

カチオン系光開始剤: ジアリールヨードニウム塩(OX系樹脂に対して1.5%配合)

動的粘弾性測定条件

測定装置: DMS6100(セイコーインスツル(株)製)

測定温度: $110 \sim 300^\circ\text{C}$ ($2^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温)

測定周波数: 1Hz

3 結果および考察

3.1 同定

3.1.1 OHSの合成と同定

OAをジメチルシリル基で末端封止することでOHSを得た(Scheme 2)。OHSのIR, ^1H NMR, ^{29}Si NMRおよびGPCの結果をFig. 1-4に示す。

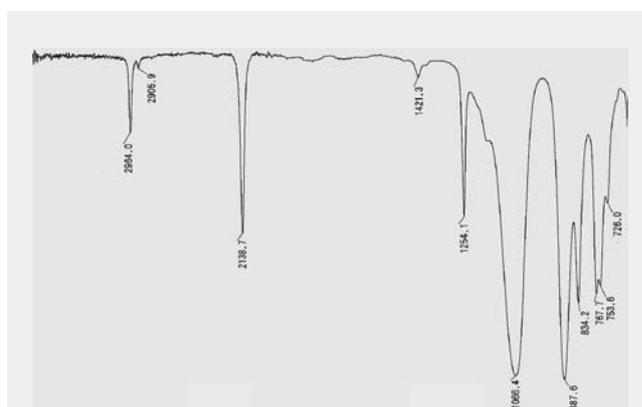


Fig. 1 IR Spectrum of OHS

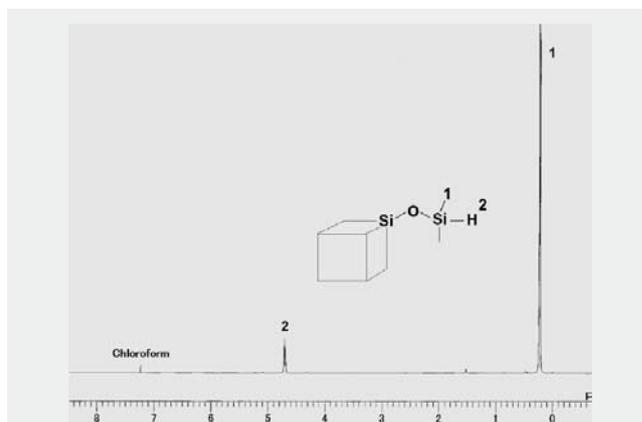


Fig. 2 ^1H NMR spectrum of OHS

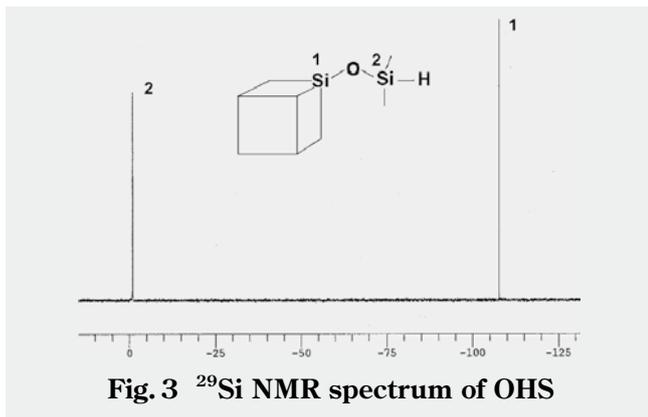


Fig. 3 ^{29}Si NMR spectrum of OHS

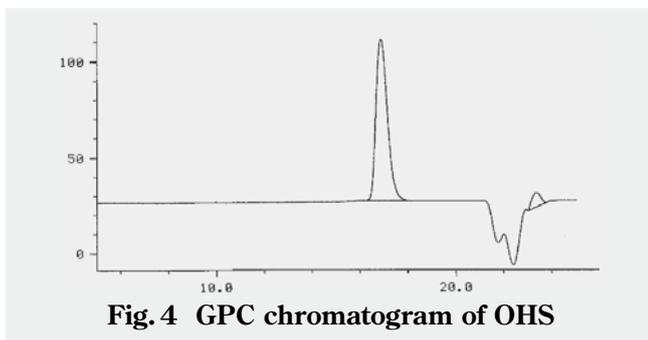


Fig. 4 GPC chromatogram of OHS

IRスペクトル(Fig. 1)において、Si-O-Si由来の吸収が 1066cm^{-1} に検出された。さらに、 1254cm^{-1} にはSi-CH₃に帰属される吸収を、 2138cm^{-1} にはSi-Hに帰属される吸収をそれぞれ観測した。 ^1H NMR(Fig. 2)では、4.7ppmにSi-Hに由来するシグナルが、0.2ppmにはSi-CH₃に由来するシグナルがそれぞれプロトン比1:6.0で認められた。これらの結果はScheme 2のOHSの構造を支持している。またこれ以外のシグナルが観測されなかったことより、不純物はほとんど存在していないことが明らかとなった。 ^{29}Si NMR(Fig. 3)では-107.6ppmにカゴ型骨格内のSi(OSi≡)₄に由来するシグナルを、-0.9ppmには末端のSiMe₂Hに由来するシグナルをそれぞれ観測した。一般的に、Q構造ケイ素は-105ppmから-115ppm付近¹³⁾に、M構造のケイ素は-20ppmから10ppm付近¹⁴⁾に検出される。よってこのシグナルはそれぞれ、カゴ型骨格内のSi(OSi≡)₄、末端のSiMe₂Hに帰属されると考えられる。今回得られた生成物は、Q構造ケイ素由来の-100ppm付近のシグナルが1本しか観測されず、さらにこのシグナルの形状が非常に鋭かったことより、同一環境の規則正しいQ構造であることがわかった。よって、単一のカゴ型骨格で構成されていることが明らかとなった。また、GPCの結果(Fig. 4)では一本の鋭いピークを観測した。GPC測定結果より求めたOHSの分子量(ポリスチレン換算)は、数平均分子量(M_n)が1010、重量平均分子量(M_w)が1040、分子量分布(M_w/M_n)は1.02であった。OHSの理論分子量は1017である。GPCで求めた分子量はポリスチレン換算ではあるが、OHSの理論分子量とほぼ一致していることがわかる。10量体であるQ₁₀体の理論分子量は1270であり、GPCで得られた分子量とは大きく異なることより、今回得られた生成物はQ₈カゴ型構造のOHSであると同定した。

3.1.2 OX-Q₈の合成と同定

ALOXとOHSとの、白金触媒を用いたヒドロシリレーション反応によりOX-Q₈を合成した(Scheme 3)。OX-Q₈は無色透明の液体であり、トルエン、THF、アルコール等汎用の有機溶媒に可溶であった。一方、水には不溶であった。OX-Q₈のIR, ^1H NMR, ^{29}Si NMR, GPCおよびMALDI-MSの結果をFig. 5-9に示す。

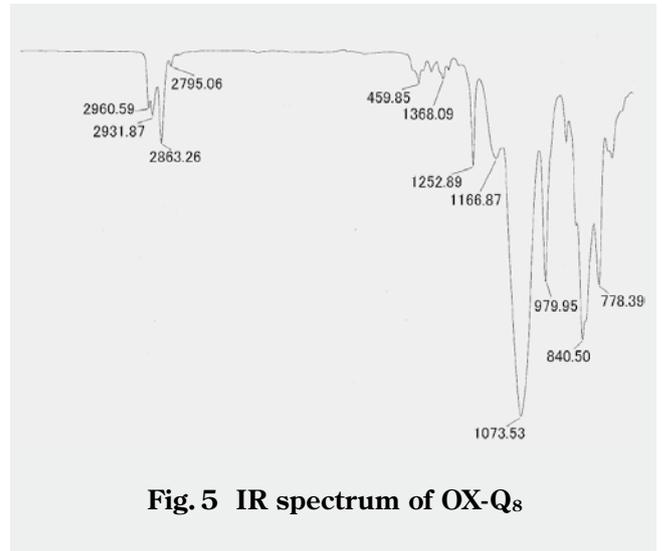


Fig. 5 IR spectrum of OX-Q₈

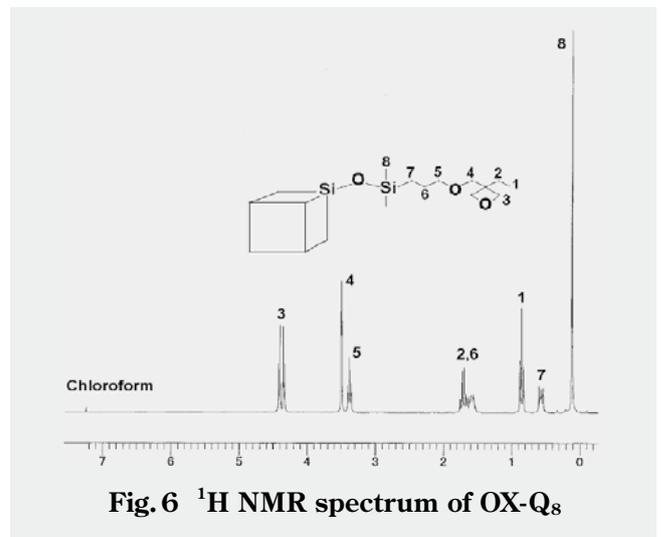


Fig. 6 ^1H NMR spectrum of OX-Q₈

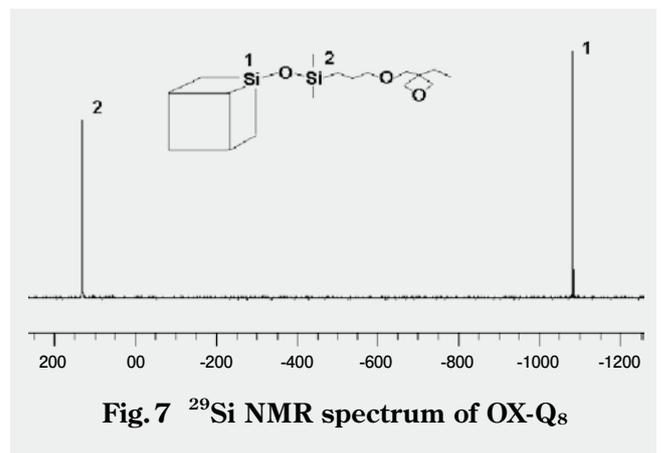


Fig. 7 ^{29}Si NMR spectrum of OX-Q₈

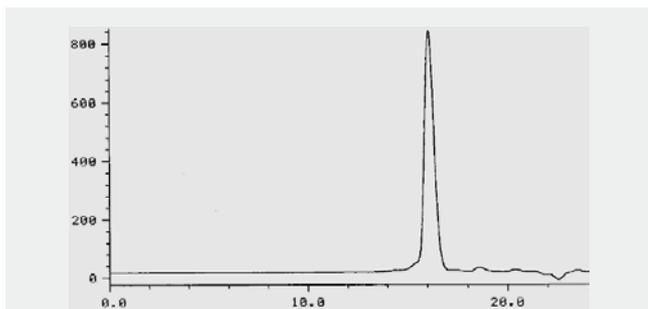


Fig. 8 GPC chromatogram of OX-Q₈

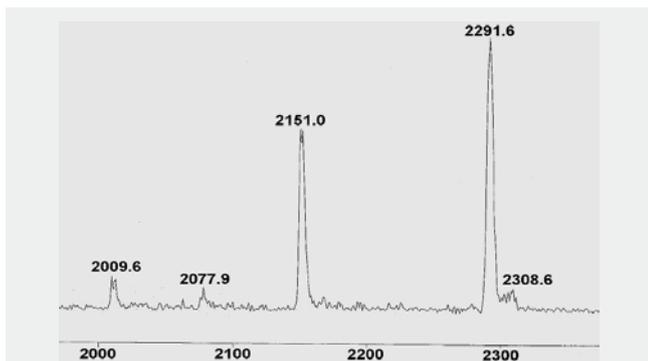
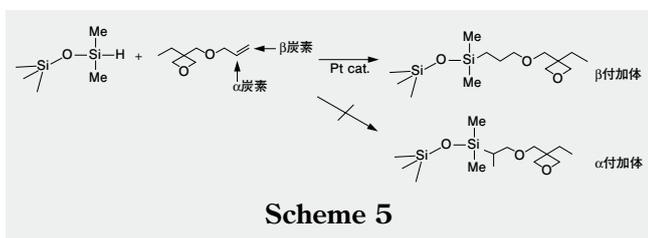


Fig. 9 MALDI-MS spectrum of OX-Q₈

IRスペクトル(Fig. 5)では、980cm⁻¹にオキセタン環に帰属される吸収が、1070cm⁻¹付近にはSi-O-Si結合に由来する吸収が、1253cm⁻¹にはSi-CH₃に帰属される吸収がそれぞれ観測された。また、OHSで見られたSi-Hに由来するシグナル(2138cm⁻¹)が完全に消失しており、Si-Hがヒドロシリレーション反応によって消滅したことが支持された。¹H NMRの結果(Fig. 6)においても、4.7ppmに見られたSi-Hに帰属されるシグナルが完全に消失しており、かつALOX由来のオレフィンが消失し、代わって0.6ppm、1.5ppm付近にメチレンプロトンが観測されたため、ヒドロシリレーション反応が良好に進行したことが明らかとなった。また、オキセタン環プロトンに由来するピークが4.3-4.4ppmに、エーテル酸素に隣接するプロトンが3.3-3.5ppmに、Si-CH₃に由来するシグナルが0.2ppmにそれぞれプロトン比4.1:4.0:6.1で検出されたことより、Scheme 3に示したように、ジメチルシリル基のSi-HとALOXが1:1で反応したことが支持された。またこれら以外のシグナルが観測されなかったため、不純物はほとんど存在しないと考えられる。さらに¹H NMRの結果では、OHSのSi-HとALOXのα炭素との反応により得られるα付加体の存在は確認されず、本研究で得られたOX-Q₈はβ付加体単独であることがわかった(Scheme 5)。



Scheme 5

また²⁹Si NMR(Fig. 7)においては、カゴ状骨格構造内Si(OSi≡)₄に帰属されるピークが-107.86ppmに、OSiMe₂OXに帰属されるピークが13.63ppmに観測され、この2種類のピークしか見られなかった。

さらに、GPC測定(Fig. 8)では1本の鋭いピークを観測し、これから求めたOX-Q₈の分子量(ポリスチレン換算)は、数平均分子量(M_n)が1,970、重量平均分子量(M_w)は2,090、分子量分布(M_w/M_n)は1.06であった。OX-Q₈の理論分子量は2267.8であり、GPCで求めた分子量とほぼ一致していた。また、MALDI-MSスペクトル(Fig. 9)において観測されたメインピーク(2,291.6)は、イオン化に用いたヨウ化ナトリウムのナトリウムイオンがOX-Q₈に付加した分子量(2,267.8+23)と一致していた。これらの結果より、Scheme 3のようにOHSのカゴ型構造が維持されたままOX基が導入されたことが明らかとなった。

3.1.3 OX-MQの合成と同定

OX-Q₈との物性を比較するため、OX-Q₈と同様の組成から成るランダム型構造OX-MQを合成し検討を行った(Scheme 4)。

得られたOX-MQは無色透明の粘性液体であり、THF、トルエン、アルコール等種々の汎用溶媒に可溶であったが、水に不溶であった。OX-MQの²⁹Si NMR、GPC、IRおよび¹H NMRの結果をFig. 10-13に示す。

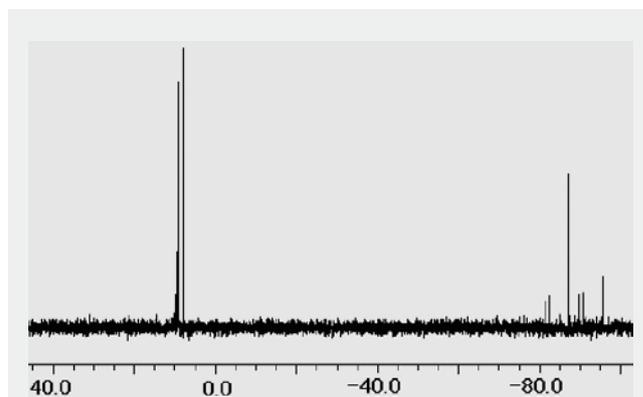


Fig. 10 ²⁹Si NMR spectrum of OX-MQ

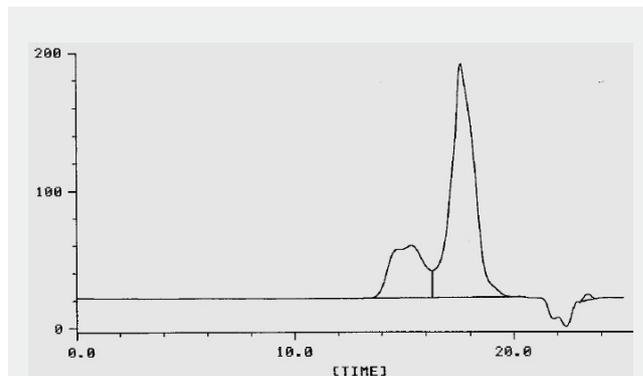


Fig. 11 GPC chromatogram of OX-MQ

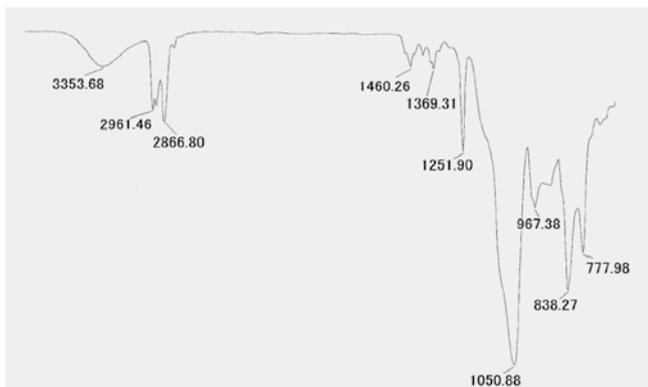


Fig. 12 IR spectrum of OX-MQ

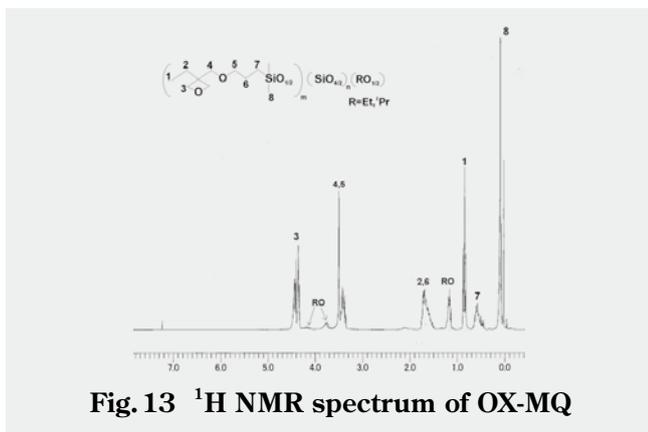


Fig. 13 ¹H NMR spectrum of OX-MQ

²⁹Si NMR (Fig. 10) の結果では、OX-Q₈の結果と大きく異なり何種類ものシグナルが検出された。これは、OX-MQが単一のカゴ型構造ではないということを示している。GPCの結果 (Fig. 11) では、高分子量側にブロードなピーク、そして低分子量側に鋭いピークと、二種類のピークが観測された。これは、EDMSOXとTEOSの組成に偏りがあり、そのため生成物中にさまざまな構造が混在しているためであると推測された。

IRスペクトル (Fig. 12) において、3350cm⁻¹にOH基に由来するブロードなピークを観測した。¹H NMR (Fig. 13) では、1.2ppmにⁱPrOSiのCH₃およびEtOSi基のCH₃に帰属されるピークが検出された。これらの結果より、今回得られた生成物にはアルコキシ基やシラノール基が残存していることが分かった。このような結果は、OX-Q₈にはまったく見られなかった。

以上のように、基礎組成は同一ながら、種々の構造の混成物であるOX-MQを得た。

3.2 光硬化試験

今回合成したOX-Q₈およびOX-MQは、光重合性基であるOX基を有しているためカチオン性光開始剤により開環重合し、OX基同士を架橋させて硬化物を作製することができる材料である。

また、これらは無色透明の粘性液体であり、種々の有機溶剤や有機化合物に可溶であることから、製膜等の加工・成形が容易に行えるという特徴を有している。

そこで、これら樹脂に光カチオン開始剤を配合し光硬化型材

料への応用を検討した。

3.2.1 硬度および熱分析

Table 1に、OX-Q₈およびOX-MQの光硬化物の硬度物性をまとめた。

sample name	Pencil hardness		universal hardness [N/mm ²]	fraction of inorganic content (%)	equivalent of functional group (g/eq)
	glass	PC			
OX-Q ₈	6H	HB	60	34	283
OX-MQ	5H	HB	40	31	317

a) Coated on glass and PC substrate to 20 μm thickness with a bar coater.
 b) Cured with 80W/cm of high pressure Hg lamp at 10 m/min conveyor speed.
 c) Irradiation was effected with UV to obtain a cured film.
 d) According to JIS K 5600-5-4.

いずれの樹脂も光カチオン系開始剤で良好に光硬化し、透明なコーティング膜を形成した。OX-Q₈はOX-MQに比べてやや硬い、6Hという値を示した。ユニバーサル硬度においては60N/mm²と、OX-MQの1.5倍であった。しかしその差はごくわずかであり、硬度の面では両者間に違いはほとんど見られなかった。

次に、OX-Q₈およびOX-MQのTG/DTA結果をTable 2にまとめた。

sample name	Thermostability of cured SQ resin			
	T _{d5} ()		Deficit wt% at 600	
	N ₂	air	N ₂	air
OX-Q ₈	361	287	58.5	60.7
OX-MQ	366	257	60.1	65.2

窒素雰囲気下でのT_{d5}の値はわずかにOX-MQ硬化物の方が高いが、空気中ではOX-Q₈の方が高い値を示していた。600°Cでの重量減少率においては、窒素雰囲気下で約1.6%、空気中で約4.5%、OX-Q₈の方がOX-MQに比べ減少率が小さく、耐熱性に優れているという結果が得られた。この重量減少率の差は、OX-MQとOX-Q₈の無機含率の差(3%)とほぼ一致しており、OX-MQに残存しているシラノール基やアルコキシ基が、加熱によりアルコールや水として脱離している可能性も考えられる。しかし正確な理由は定かではない。

3.2.2 粘弾性測定

OX-Q₈硬化物およびOX-MQ硬化物の動的粘弾性測定を行った。Fig. 14および15にそれぞれ動的粘弾性測定結果を示した。

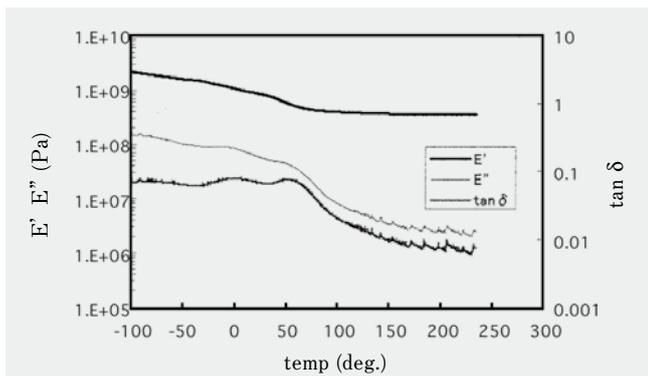


Fig. 14 DMS spectrum of OX-Q₈

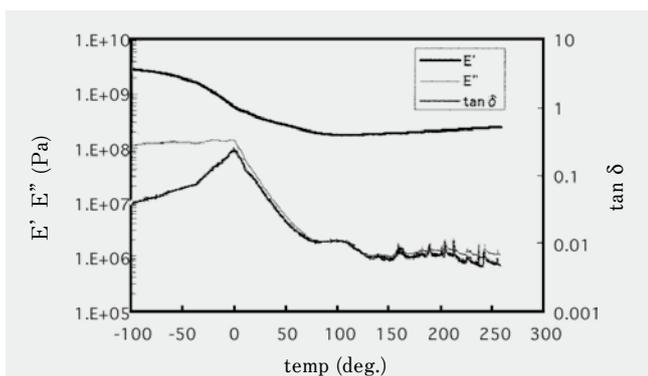


Fig. 15 DMS spectrum of OX-MQ

両樹脂とも、-100°Cから250°Cでは貯蔵弾性率 10^8 以上と高い値を示し、非常に硬い樹脂であることが明らかとなった。ただしOX-MQにおいてE'の低下がOX-Q₈よりも低温域から始まり、またやや低い値まで下がった後、100°C以上で貯蔵弾性率の上昇が観測された。これは、OX-MQに残存しているアルコキシ基やシラノール基が、比較的低温域で可塑剤のように作用した一方、100°C以上の高温域ではシロキサン結合を形成し重合したためであると考えられる。

4 結言

本研究では、無機材料であるシリカ骨格Q₈に、有機材料であるオキシタニル基を導入したハイブリッド材料、OX-Q₈の合成に成功した。²⁹Si NMR スペクトルにおいてQ₈骨格中のSiとオキシタニル基が結合したSiそれぞれに帰属されるピーク2本のみが観測されたこと、さらにMALDI-MSで観測されたメインピークがOX-Q₈にナトリウムイオンが付加した分子量に一致したことより、得られた生成物がカゴ型構造単独で構成されるOX-Q₈体であることが明らかとなった。このOX-Q₈は無色透明の粘性液体であり、無溶剤系で液体として取り扱うことができるほか、THF、トルエン、ヘキサン等の汎用有機溶剤にも可溶であるため取り扱いやすいという特長を有していた。

次に、カゴ型に構造を制御することによる優位性を見出すため、OX-Q₈と同様にオキシタニル基を有するランダム型OX-MQを合成し、光硬化させて両者を比較検討した。今回の結果では、

表面硬度、耐熱性、動的粘弾性のE'、いずれにおいてもOX-Q₈の方がすぐれているという結果であったが、その差はわずかであった。この両者間のわずかな違いは、動的粘弾性で観測されたように、OX-MQにのみ見られる残存アルコキシ基やシラノール基に由来するという可能性が考えられる。しかし、かご型に構造を制御したことによる結果という可能性も否定はできない。よって、構造制御に由来する物性の差を正確に検討するためには、シラノール基やアルコキシ基等、未反応の官能基が残っていないOX-MQの合成が必要であると考えられる。

今回合成したOX-Q₈は、オキシタニル基を有する有機-無機ハイブリッド材料の中でも、ナノサイズで精密に構造制御されたものとしては、おそらく初めての材料である。しかしながら、ランダム型OX-MQと比較した結果、耐熱性や表面硬度などの巨視的評価においては、カゴ型構造に由来する優位性を明確に見出すことはできなかった。すなわち、ナノサイズにおける構造制御の有意性を見出すには、ナノスケールでのアプリケーションを考慮した微視的評価を検討する必要があると考えられる。今後の課題としたい。

引用文献

- 1) H. Matsumoto, M. Unno, and A. Suto, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1574 (2002).
- 2) R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, and T. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 431 (1995).
- 3) P. Agaskar, *Inorg. Chem.*, **30**, 2707 (1991).
- 4) R. M. Laine, *J. Mater. Chem.*, **15**, 3725 (2005).
- 5) J. Choi, S. G. Kim, and R. M. Laine, *Macromolecules*, **37**, 99 (2004).
- 6) C. Zhang and R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6979 (2000).
- 7) 鈴木 浩, 東亜合成研究年報, **3**, 27, (1999).
- 8) 田島 誠太郎, 東亜合成研究年報, **7**, 37, (2004).
- 9) 田内 久仁和, 鈴木 浩, 東亜合成研究年報, **7**, 22, (2004).
- 10) I. Hasegawa, S. Sakka, K. Kuroda, and C. Kato, *J. Mol. Liq.*, **34**, 307 (1987).
- 11) I. Hasegawa and S. Motojima, *J. Organomet. Chem.*, **441**, 373 (1992).
- 12) I. Hasegawa, K. Ino, and H. Ohnishi, *Appl. Organometal. Chem.*, **17**, 287(2003).
- 13) D. Hoebbel, 日特開 平 2-067290 (1990).
- 14) I. Hasegawa, *J. Sol-gel. Sci. Technol.*, **5**, 93 (1995).
- 15) D. Hoebbel, K. Endres, T. Reinert, and I. Pitsch, *J. Non-Cryst. Solic.*, **176**, 179(1994).
- 16) H. Sasaki, J. M. Rudzinski, and T. Kakuchi, *J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem.*, **33**, 1807 (1995).