

ケイ素官能性ヤヌス型オクタシルセスキオキサンの合成、構造および性質

(相模中研) ○田中 陵二

Syntheses, Structures, and Properties of Sila-functional Janus-type Octasilsesquioxanes (Sagami Chemical Research Institute) ○Ryoji Tanaka

By the reactions of perchlorocyclotetrasiloxane with *all-cis* tetra-*iso*-butyl- or tetraphenyl-cyclotetrasiloxanetetraols, chlorine-substituted Janus-type T_8 s ($R_4Cl_4Si_8O_{12}$, ($R = \text{Ph}$ (**3a**), *iso*-Bu (**3b**))) were obtained. In the crystal structure of **3a**, all Si-C and Si-Cl bonds were observed to spread at the maximum angle from the center of T_8 cage. On the other hand, for the *iso*-butyl compound **3b**, two polymorphs having different *iso*-butyl group conformations depending on the crystallization conditions have appeared. These compounds were highly reactive and could convert chlorine atoms on the silsesquioxane skeleton to other inorganic functional groups such as hydroxyl groups. The crystal structure of Janus-tetraol **4a**, showed a unique assembly structure due to intermolecular hydrogen bonds, and many solvent molecules were contained in the intermolecular voids.

Keywords : Siloxane; Silsesquioxane; Janus Particle; Functionalization; Silanol

オクタシルセスキオキサン (T_8) は 8 官能性の擬球状 (O_h 対称) 骨格を有し、有機基の官能性と無機骨格の安定性を利用し機能性材料への応用が展開されている。一方、粒子の両面に異種官能性を持つヤヌス型粒子は特異な集合状態を発現し、ダウンサイジング分子の凝集・表面吸着挙動には興味を持たれる。本研究では、 T_8 骨格の両面にそれぞれ有機・無機官能性を付与したケイ素官能性ヤヌス型 T_8 を調査した。

全シス型のテトラオール **1a** ($R = \text{Ph}$)、**1b** ($R = \text{iso-Bu}$) に対し、全クロロ環状テトラシロキサン **2** を作用させると、低収率ながら塩素置換ヤヌス型 T_8 **3a-b** が結晶性固体として単離できた。フェニル体 **3a** の結晶構造は、すべての Si-C および Si-Cl 結合どうしがかご中心から最大角で展開し、 T_8 骨格がヤヌス粒子コアとして理想的であることが確認できた。また、イソブチル体 **3b** では、結晶化条件に応じてイソブチル基の配座の異なる結晶多形が晶出した。**3a-b** はいずれも熱的安定性が高い。

フェニル体 **3a** の加水分解反応により得られたテトラオール **4a** の結晶構造では、分子間水素結合により無限チューブ状の自己集合状態を生じ、分子間の間隙には多くの溶媒分子が含まれていた。これはヤヌス型 T_8 の異種官能性と剛直な骨格構造に起因するものと理解でき、**4a** が分子性ヤヌス粒子として挙動することが示された。

