日本化学会 第105春季年会 (2025)

かご型シルセスキオキサンの二量化による AB_2 型モノマーの合成と高分子化

（京工繊大院工芸）○山口 直輝・長嶋 夏秋・井本 裕顕・中 建介

Synthesis and polymerization of an AB_2-type monomer by dimerization of cage silsesquioxane

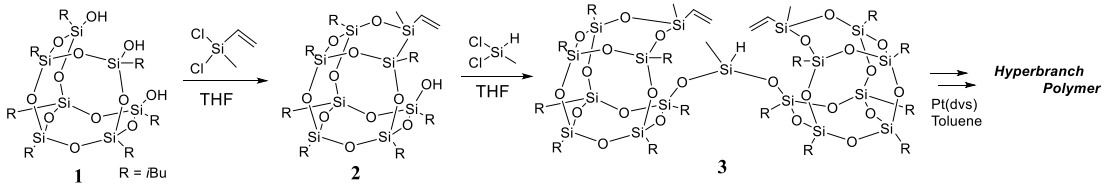
(*Grad. Sch. Sci. Tech., Kyoto Inst. Tech*) ○Naoki Yamaguchi, Cashew Nagashima, Hiroaki Imoto, Kensuke Naka

Cage silsesquioxane, denoted as polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), is an organic-inorganic hybrid molecule having properties that cannot be achieved with commodity polymers. In this study, a hyperbranched polymer was synthesized by hydrosilylation polymerization from AB_2 dimer with controlled structures, capping two reaction points with dichlorosilane and linking the remaining one intermoleculaly. Then, hyeperbranched polymer and cyclic compound were obtained from AB_2-type dimer with multiple isomers, and the hyperbranched polymer showed higher thermal stability than the cyclic compound.

Keywords : Cage silsesquioxane; Organic-inorganic hybrid; Hyperbranch polymer

かご型シルセスキオキサン(POSS)は有機・無機ハイブリッド分子であり、これを主鎖に持つポリマーは汎用ポリマーでは実現できない物性を達成することができる。中でも頂点の 1 つが欠けた不完全 POSS は反応点を 3 つ持っているため、官能基修飾が容易であり、短工程でのハイパーブランチポリマーの合成が可能となる。当研究室では 3 つの反応点にヒドロシリル基を導入して反応パートナーを 1 分子内に組み込んだ AB_3 型モノマーを合成し、優れた熱特性を示すハイパーブランチポリマーが得られることが分かっている[1)]。また、不完全 POSS の 3 つのシラノール基のうち 2 つをジクロロシランでキャッピングし、残りをヒドロシリル基に変換することによって、AB 型モノマーが得られ、ヒドロシリル化重合により構造が明確に定義されたホモポリマーが得られている[2)]。

そこで本研究では、ヘプタイソブチル POSS トリシラノール(**1**)の 2 つのシラノール基をジクロロシランでキャッピングした(**2**)を得た後、残りの 1 つを分子間で架橋することで構造制御された新規 AB_2 型ダイマー(**3**)を合成し、ヒドロシリル化重合によってハイパーブランチポリマーを得た(**Scheme 1**)。モノマー合成時に、**3** において複数の異性体が得られることが分かった。また、重合時にはハイパーブランチポリマーと環状化合物が得られ、ハイパーブランチポリマーは環状化合物よりも優れた熱特性を示すことが明らかとなった。



Scheme 1. Synthesis and polymerization of an AB_2-type monomer.

1) S.Yuasa, H. Imoto, K. Naka, *Polym. J.* **2018**, *50*, 879.

2) T. Nakano, H. Imoto, K. Naka, *Inorg. Chem. Front.* **2024**, *11*, 1781.

© The Chemical Society of Japan