

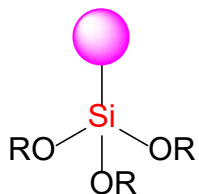
オルトケイ酸とそのオリゴマーの単離、および、 分子構造が制御されたポリシロキサン の簡便な精密合成法の開発

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

主任研究員 五十嵐 正安

従来技術

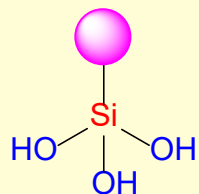
アルコキシシラン
クロロシラン



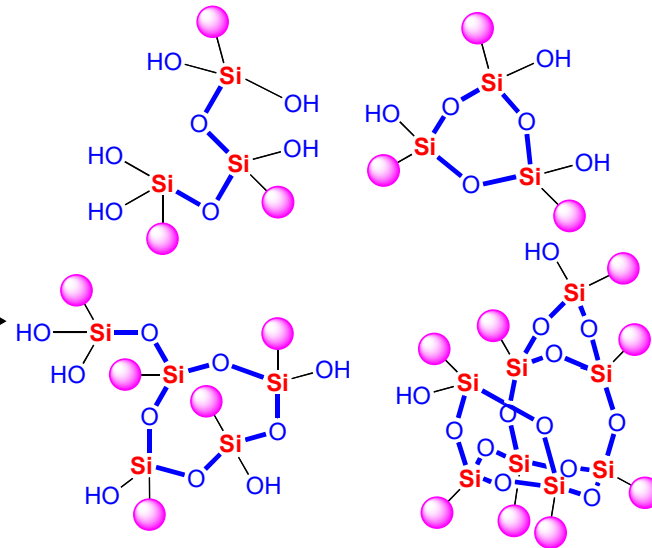
加水分解

不安定
単離困難

シラノール



脱水縮合

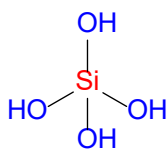


複雑な混合物

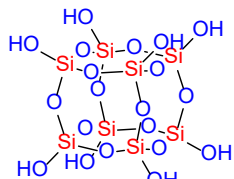
研究開発の階層図

シラノールの単離

オルトケイ酸



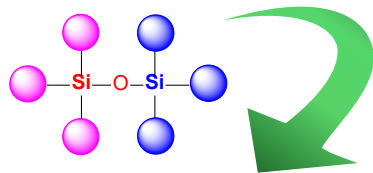
かご型8量体



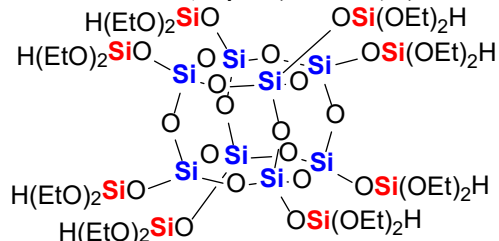
ビルディングブロック化

ビルディングブロックの合成と
そのための反応開発

触媒・反応開発



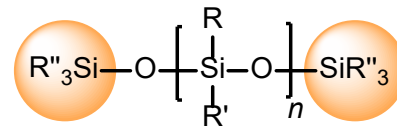
ビルディングブロック



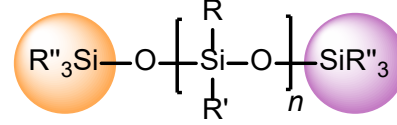
ポリシロキサン化

ポリシロキサンの
精密重合反応の開発

対称型



非対称型

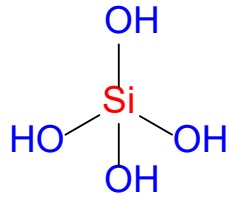


分子量分散 (D)
1.10~1.12

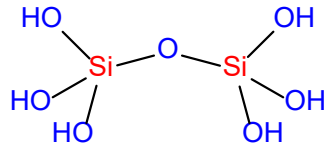
部材化

超高性能・高機能
有機ケイ素部材

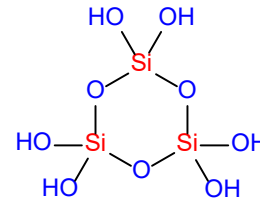
・無水条件によるオルトケイ酸とその2量体、環状3量体、環状4量体の合成・単離



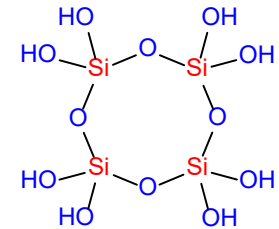
オルトケイ酸



2量体

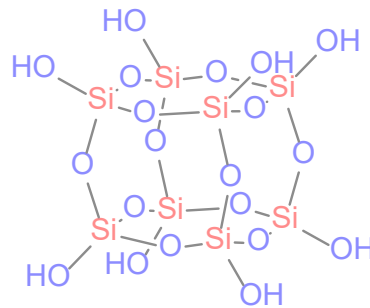


環状3量体

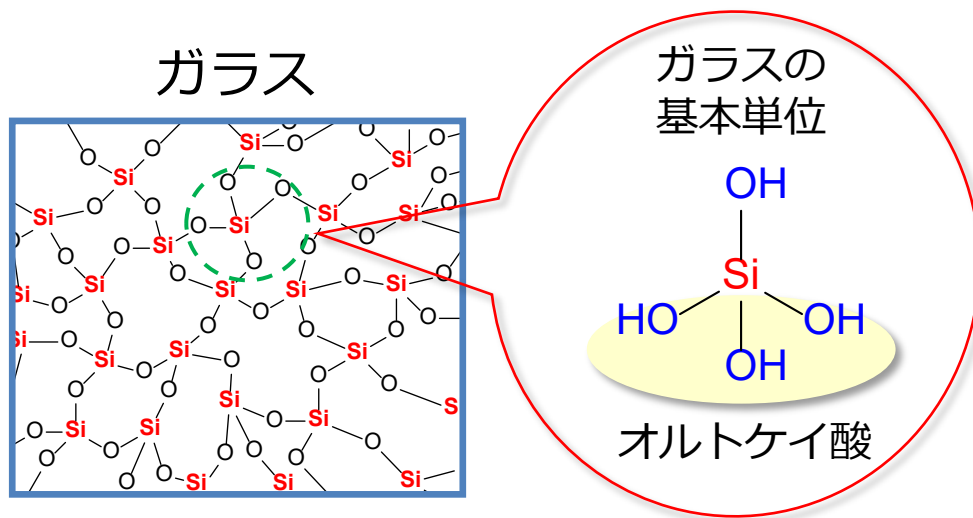


環状4量体

・シリケートのカチオン交換によるオルトケイ酸のかご型8量体(Q₈H₈)の合成・単離

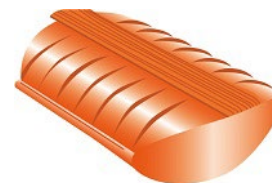


かご型8量体(Q₈H₈)



有機ケイ素材料

シリコーンレジンの基本単位



調理器具



LED封止剤

無機材料（触媒、吸着材料など）

ゼオライトの基本単位

イオン交換・吸着

石油改質触媒

植物・人体

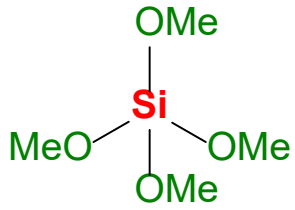
稲

生体

ケイ素成分
乾燥重量の10%

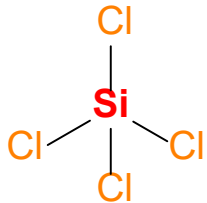
骨組織再生
バイオマテリアル

テトラ
アルコキシシラン



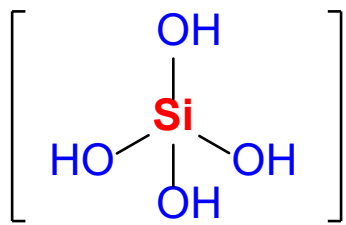
または

四塩化ケイ素



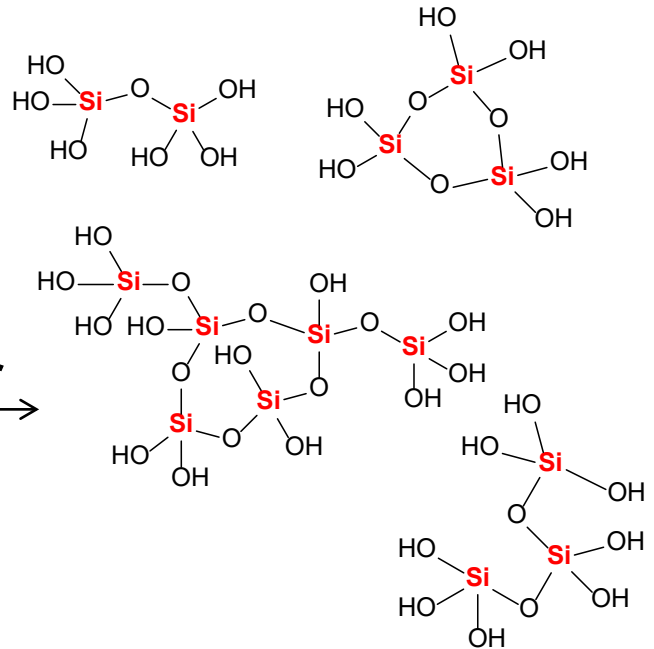
水との反応
(加水分解)

オルトケイ酸



短時間存在

瞬時に
脱水縮合



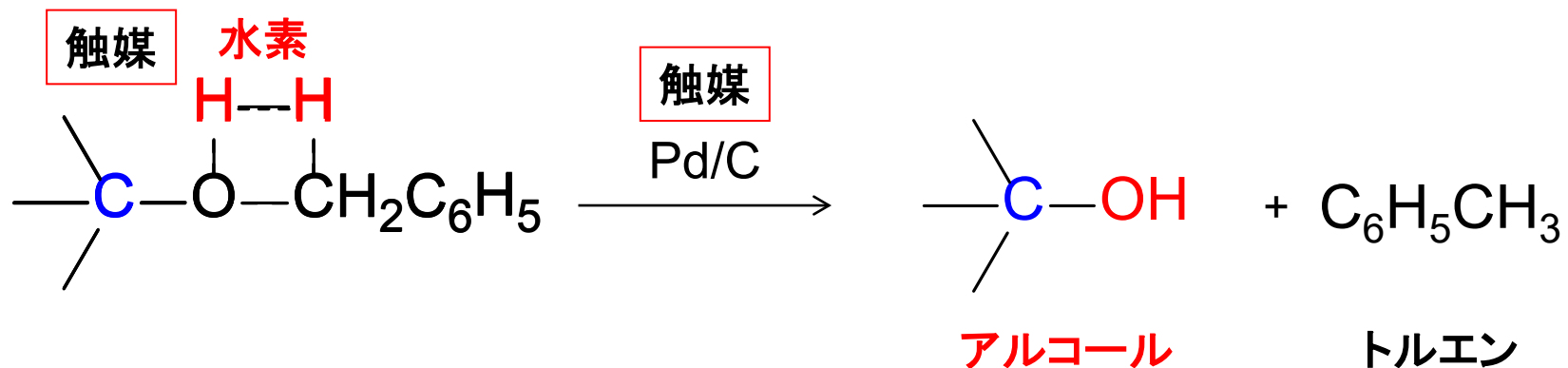
種類無限

さらなる
脱水縮合

ガラス(シリカ)

オルトケイ酸を単離できない

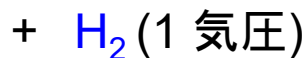
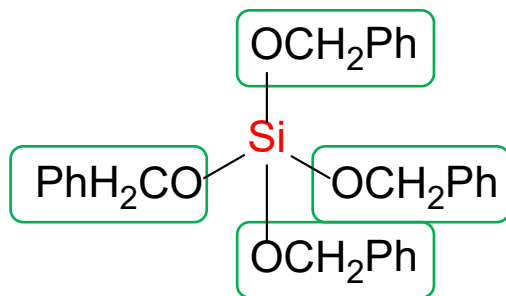
水が存在することが不安定な要因ではないか？



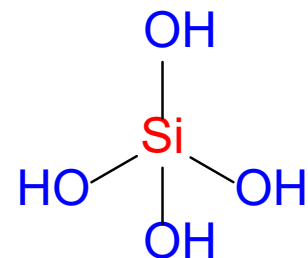
この反応はSi-OHの合成に応用できるのではないか？

有機合成に用いられる触媒反応を無機合成に応用

ベンジル保護

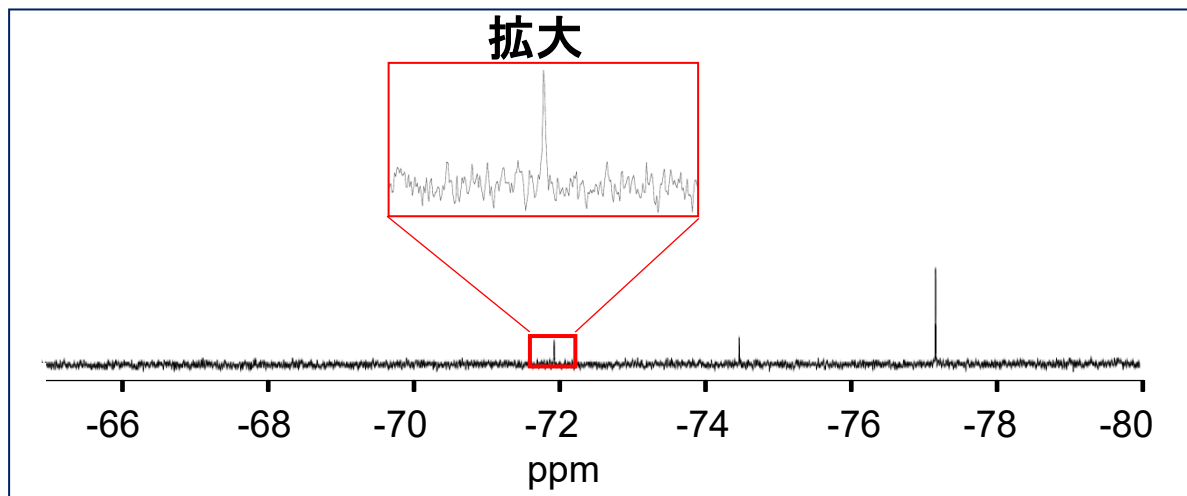


オルトケイ酸

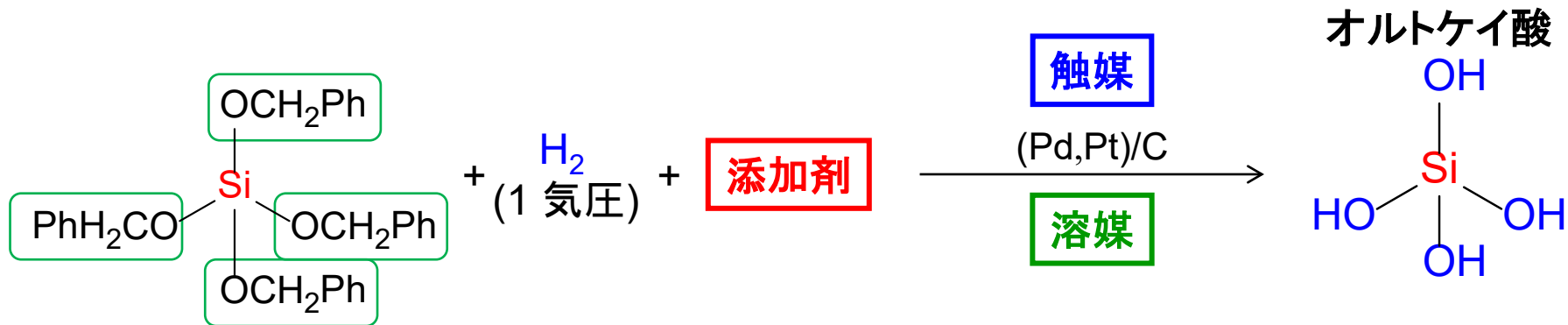


収率1.2%

²⁹Si NMR スペクトル



ごく僅かだがオルトケイ酸の生成を確認



触媒探索

・ Pd/Ptの混合系が効果的

溶媒探索

・ 極性溶媒、特にシラノールと水素結合を形成可能な溶媒が良い？



・ ジメチルアセトアミドが効果的

添加剤探索

・ 触媒からごく微量の酸が生成し、重合を促進しているのではないか？

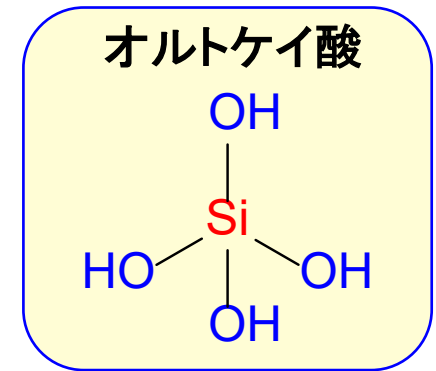
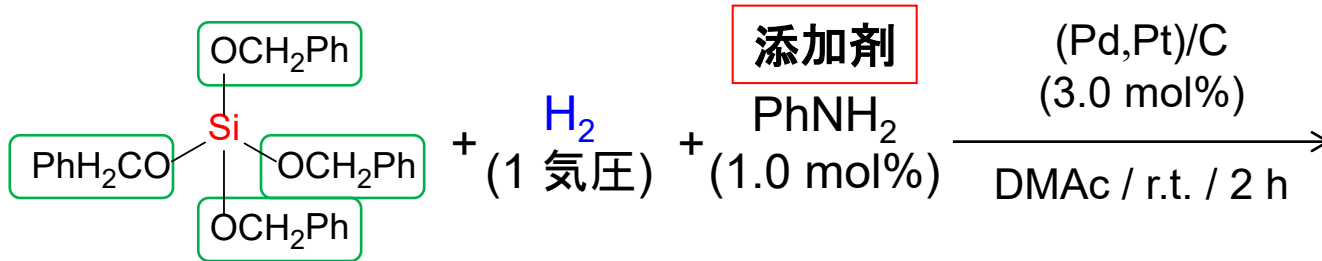


・ 塩基を添加する事で重合を抑制

	触媒	溶媒	添加剤	収率 (%)
1	Pd/C	THF	—	0
2	Pd(OH) ₂ /C	THF	—	0
3	(Pd, Pt)/C	THF	—	1.2
4	(Pd, Pt)/C	CH ₃ CN	—	0.3
5	(Pd, Pt)/C	DMAc	極性大	1.3
6	(Pd, Pt)/C	DMSO	—	0
7	(Pd, Pt)/C	DMAc	Ph ₃ N	塩基性大 6.7
8	(Pd, Pt)/C	DMAc	Ph ₂ NH	7.8
9	(Pd, Pt)/C	DMAc	PhNH ₂	9.6

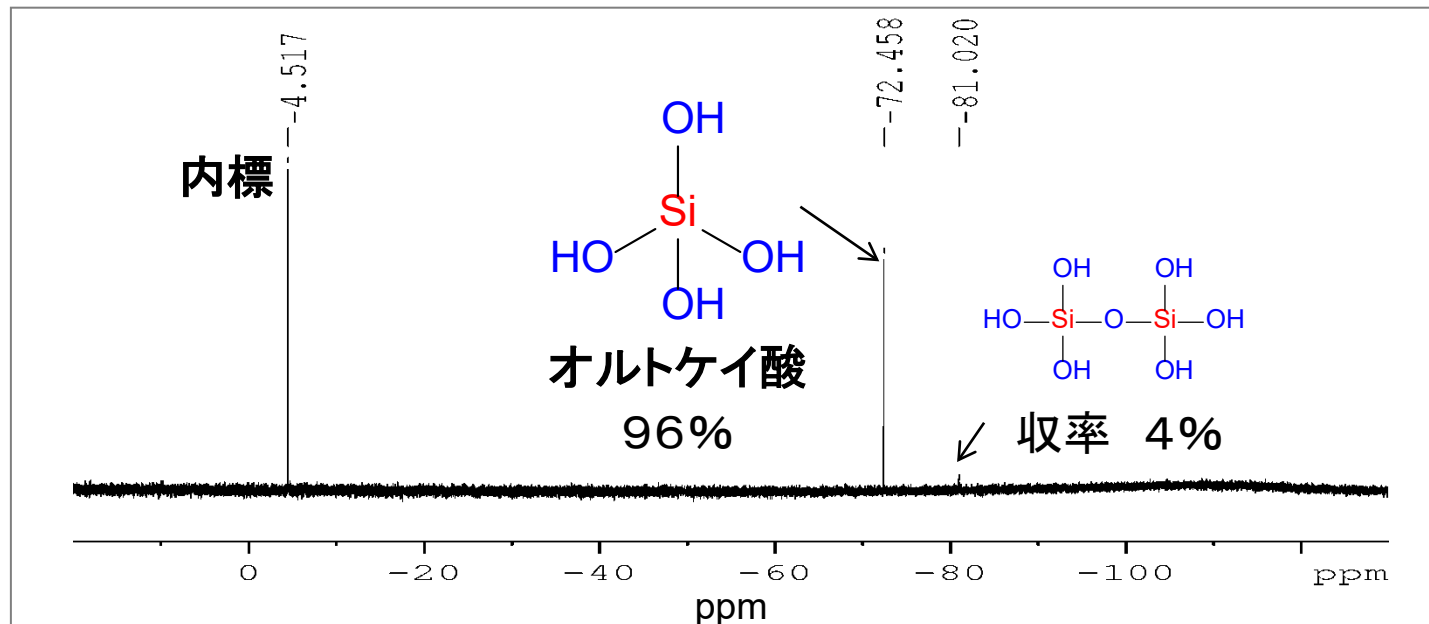
触媒、添加剤と溶媒を工夫

ベンジル保護

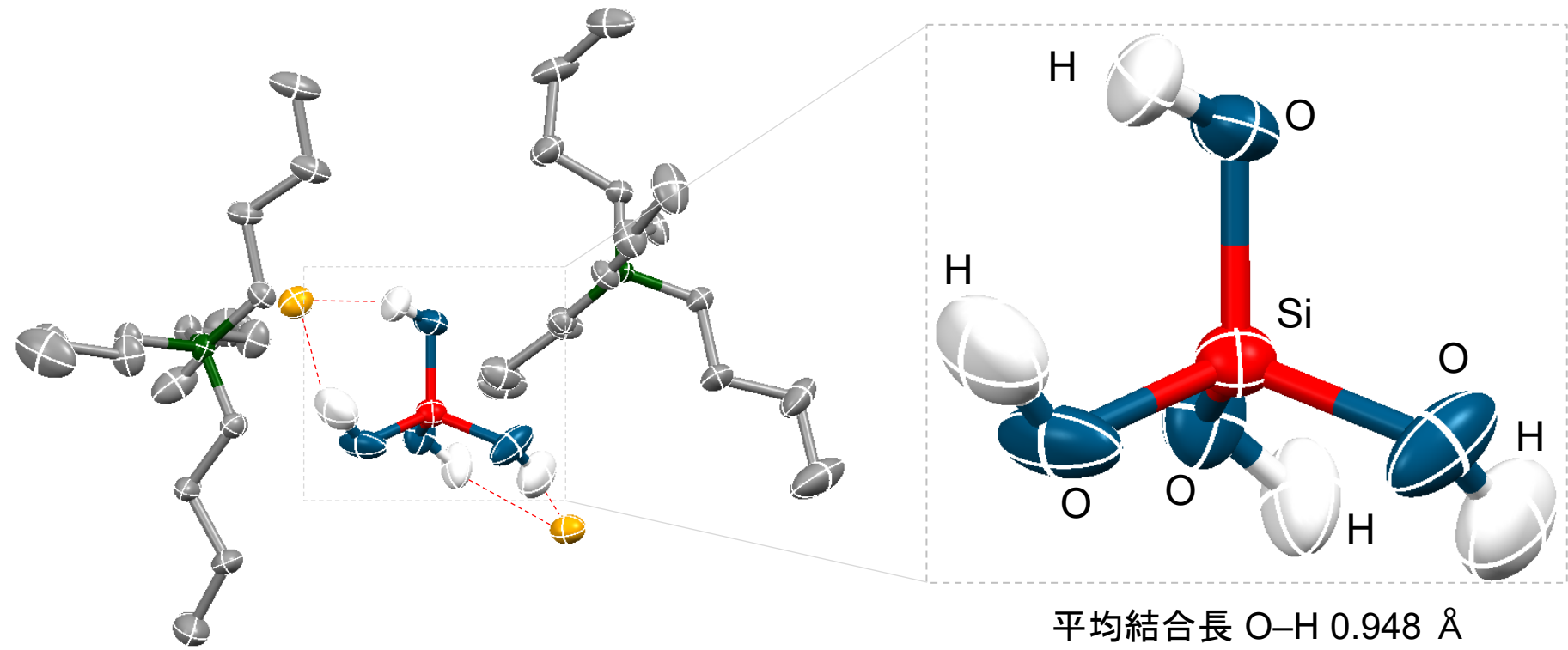


96%

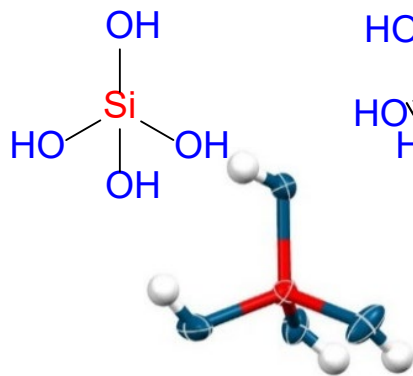
²⁹Si NMR スペクトル



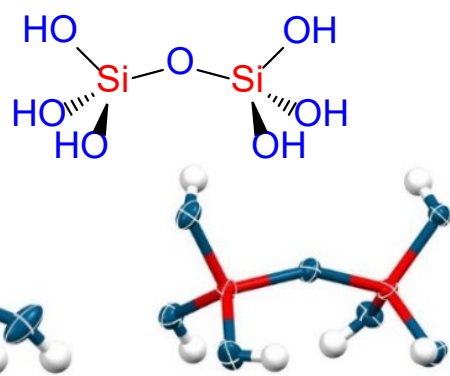
オルトケイ酸を高収率で合成することに成功



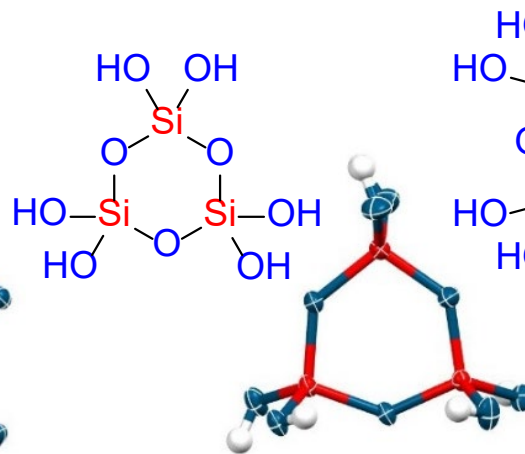
水素の位置を特定し、より詳細な分子構造を明らかにした。



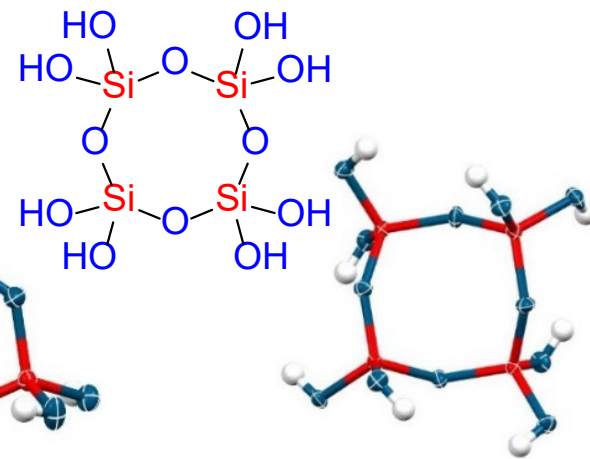
オルトケイ酸
収率 **96%**



2量体
収率 **96%**



環状3量体
収率 **95%**

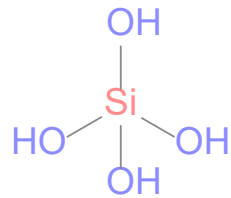


環状4量体
収率 **42%**

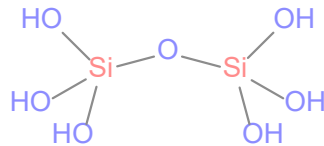
Nature Communications **8**, 140 (2017).

同じ合成法で2量体、環状3量体、環状4量体も単離した

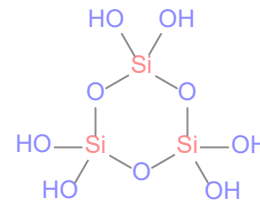
- ・無水条件によるオルトケイ酸とその2量体、環状3量体、環状4量体の合成・単離



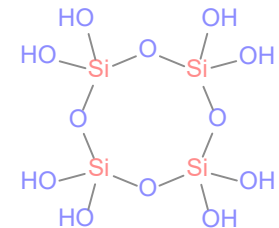
オルトケイ酸



2量体

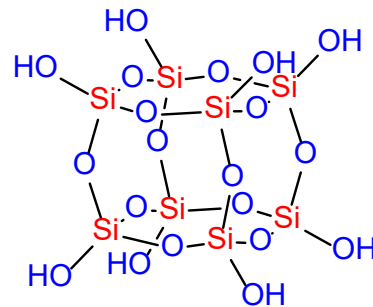


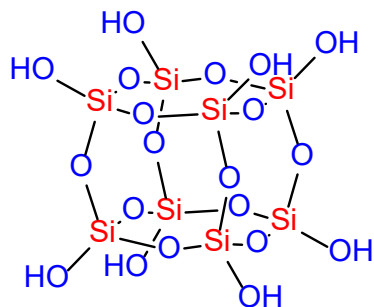
環状3量体



環状4量体

- ・シリケートのカチオン交換によるオルトケイ酸のかご型8量体(Q_8H_8)の合成・単離

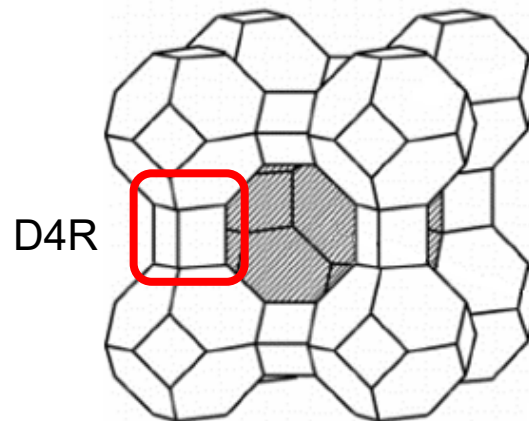
かご型8量体(Q_8H_8)



Q₈H₈ (D4R)

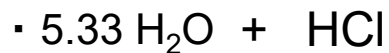
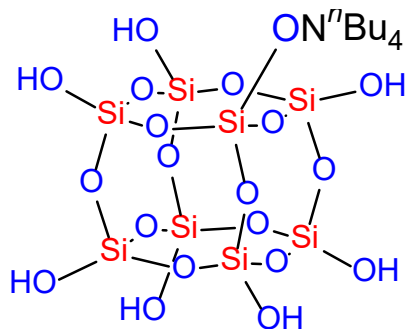
オルトケイ酸のかご型8量体

水や酸、塩基に対して不安定



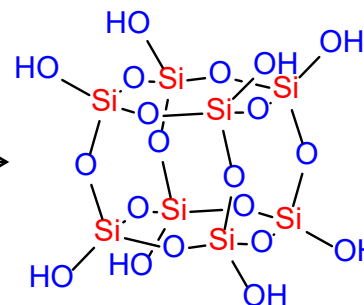
D4R

ゼオライトの部分構造



酸

溶液中で生成を確認



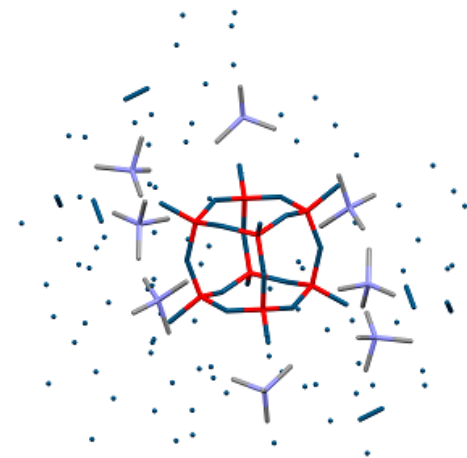
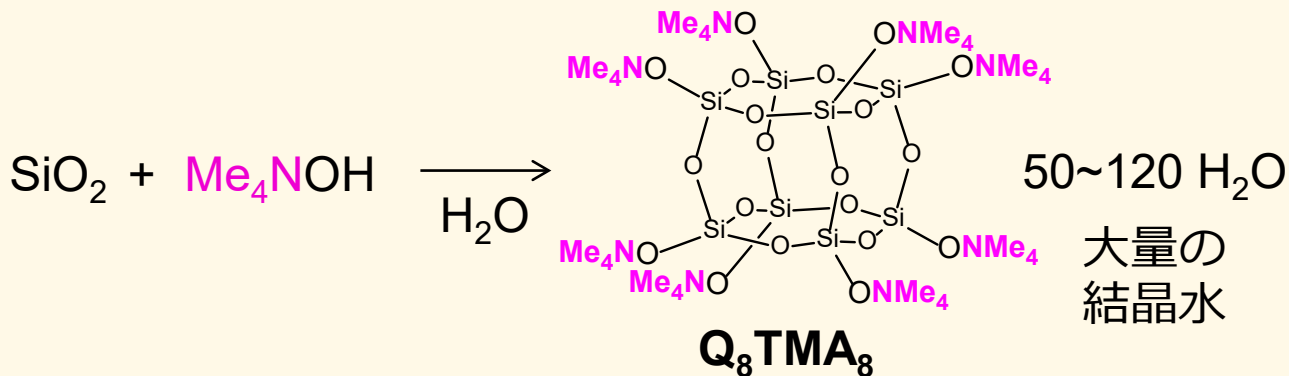
Q₈H₈ (D4R)



Smet, S.; Verlooy, P.; Duerinckx, K.; Breynaert, E.; Taulelle, F.; Martens, J. A. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 5063.

オルトケイ酸のかご型8量体、Q₈H₈の単離例はない

原料のQ₈TMA₈はシリカから定量的に合成できる(無色固体)

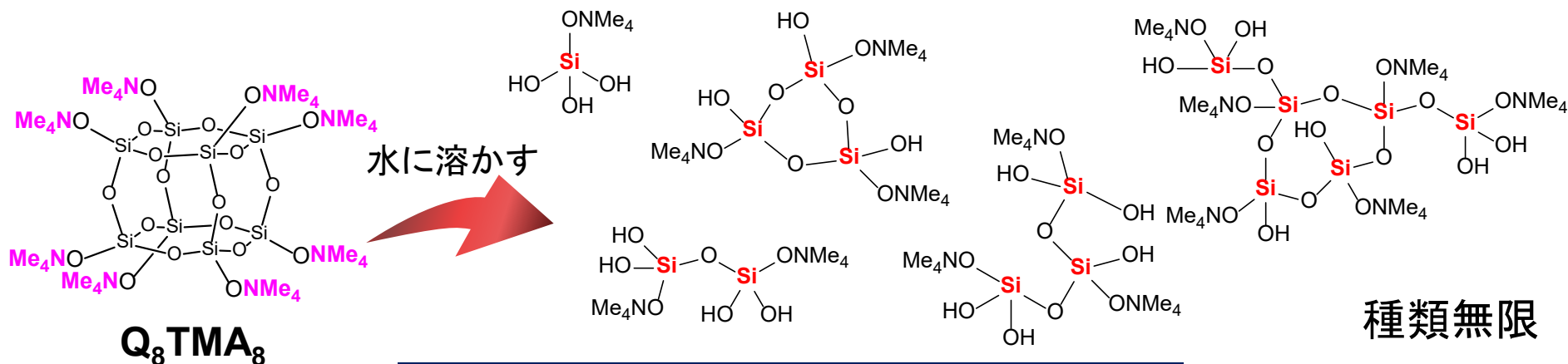


X線結晶構造解析によって構造が明らかにされている

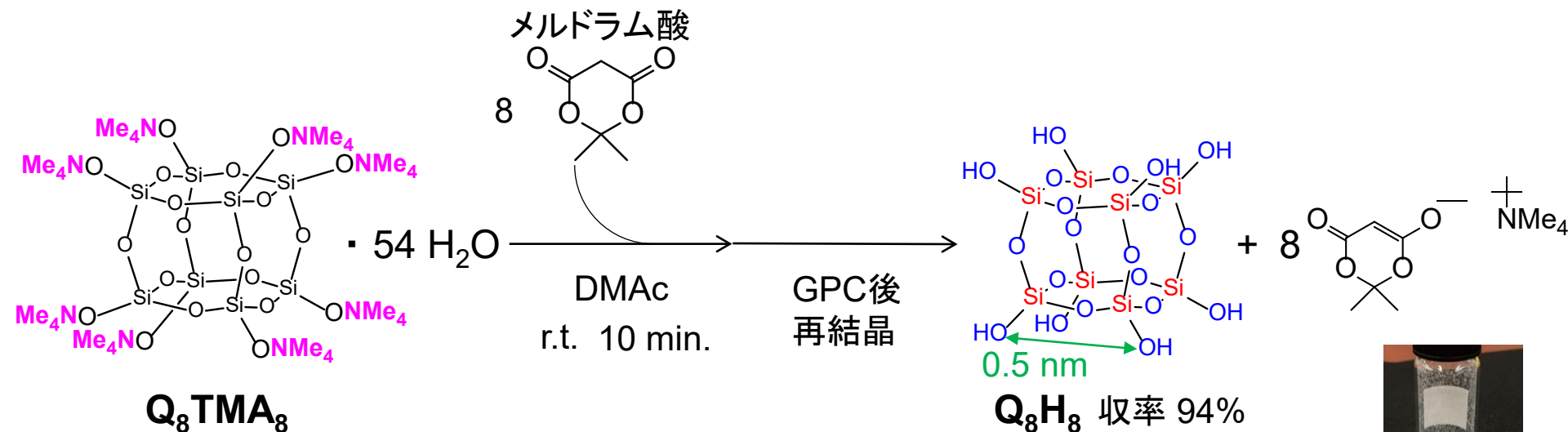
Z. anorg. allg. Chem., 1971, 384, 43.

Q₈TMA₈の性質

水、メタノールに溶解するが、加水分解性が高いため、バラバラになり、さらに重合してしまう。有機溶媒には不溶。強塩基性。



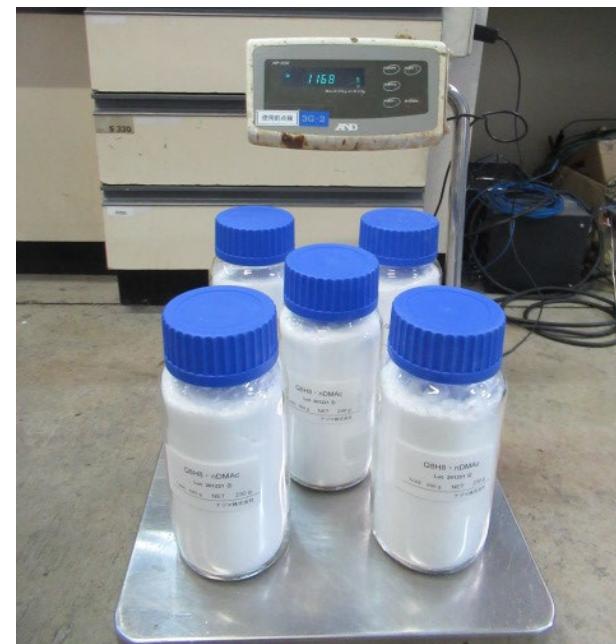
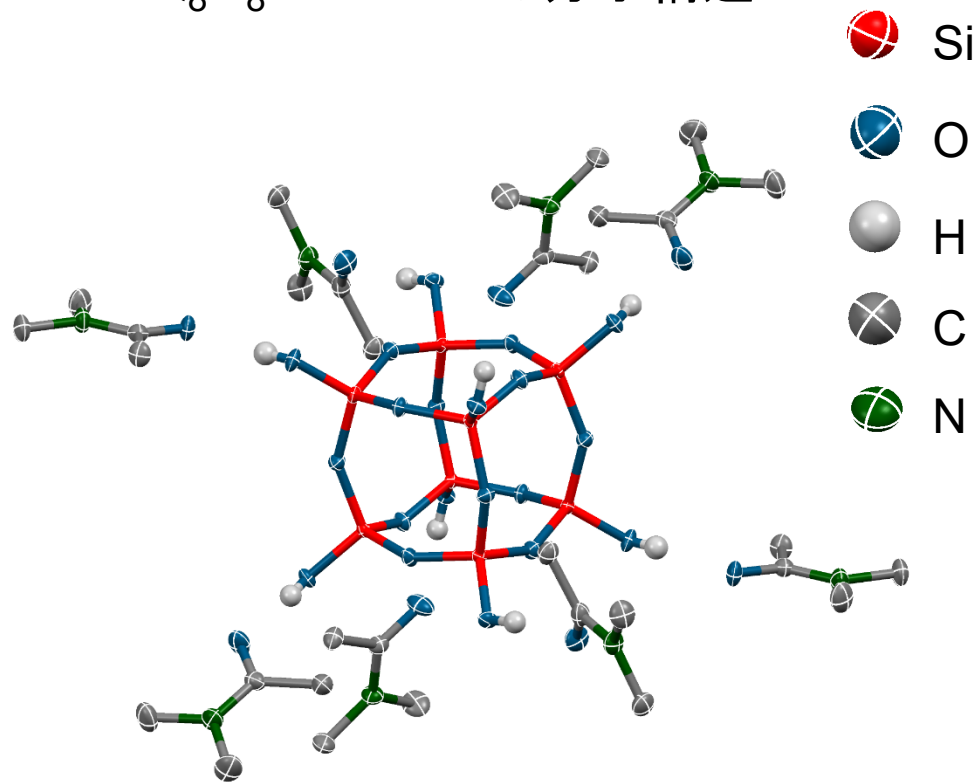
そのままでは材料として使用するの難しい



Chem. Lett., 2018, 47, 1530.

“ぎりぎり”プロトン化できる程度の酸性度の低い炭素酸を用い、生成後の縮合を抑制した

Q₈H₈·10DMAcの分子構造

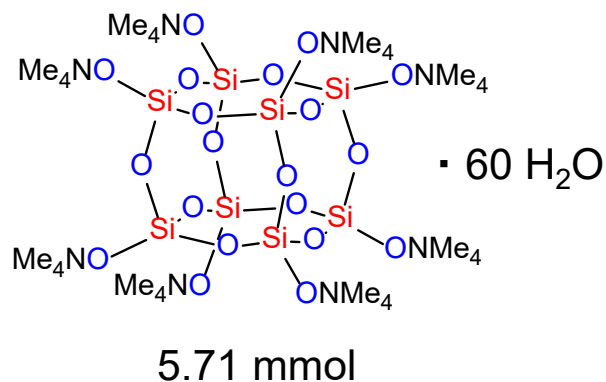


kg/バッチスケールで合成可能

試料提供可能

DMAcとの複合体としてQ₈H₈のX線構造解析を達成

ルートA：従来法(シリケートとクロロシランの反応)

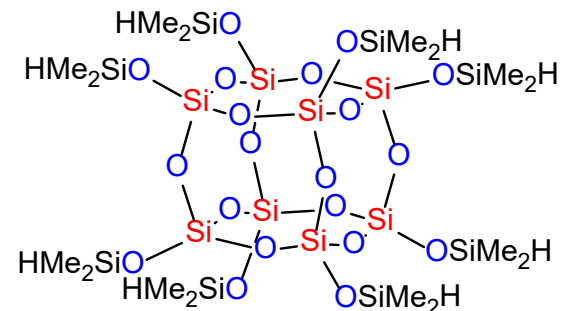


Main Group Metal Chemistry 20 (1997) 514.

Me₂HSiCl
460 mmol
80.6 eq

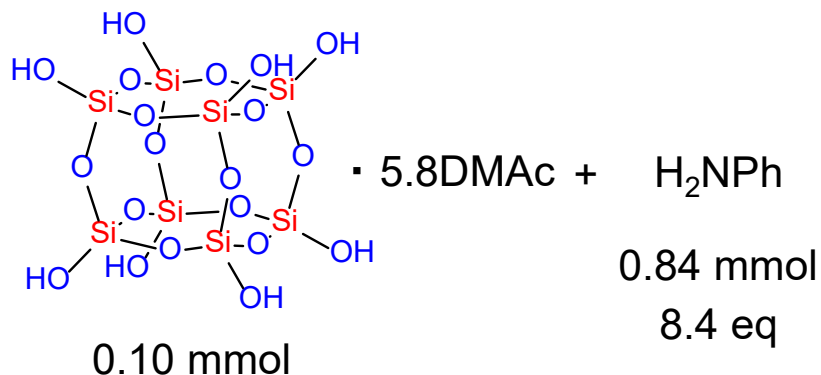
Heptane / DMF
r.t.

単離収率 82.6% (A)



単離収率 77% (B)

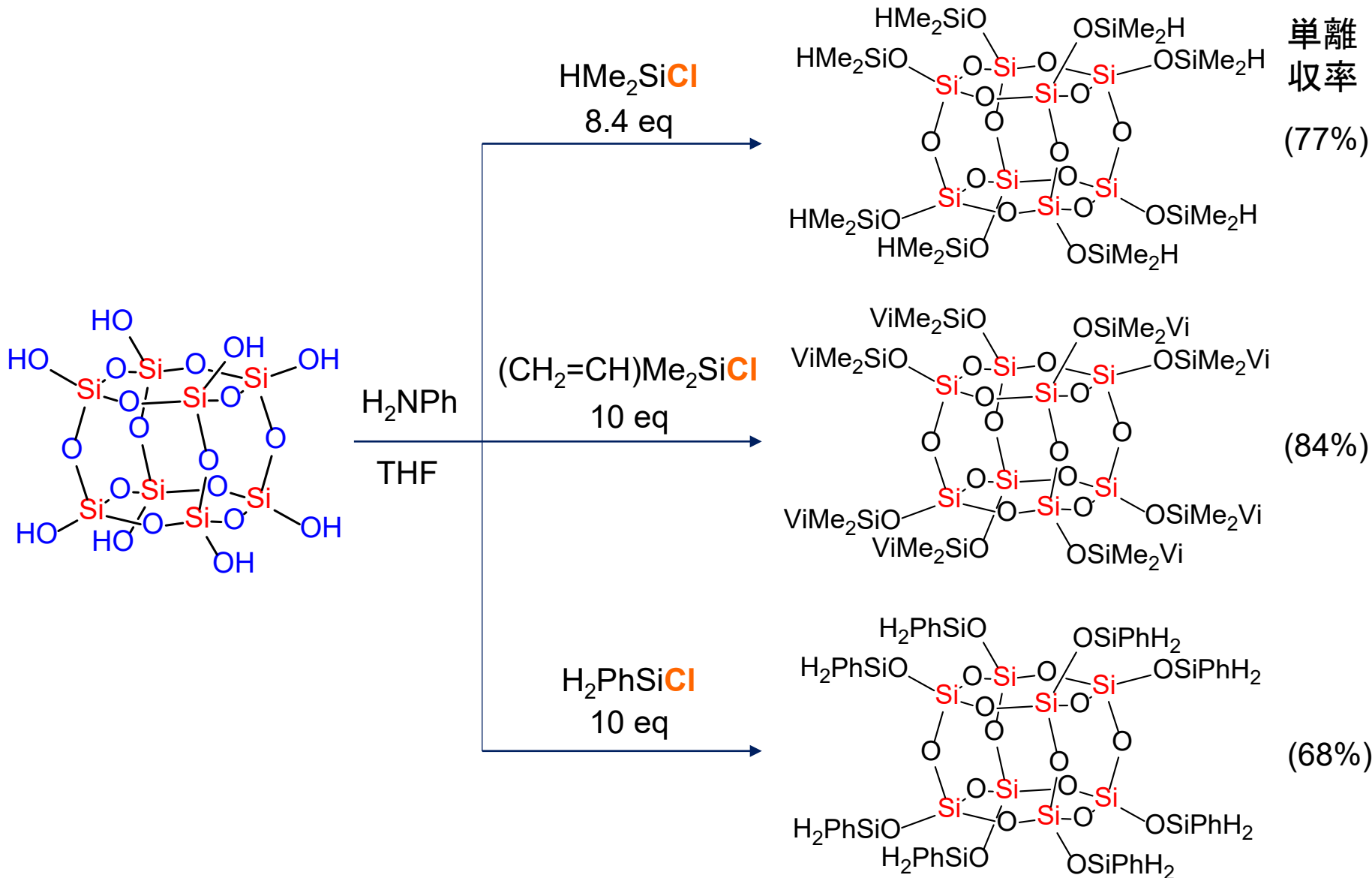
ルートB：Q₈H₈とクロロシランの反応



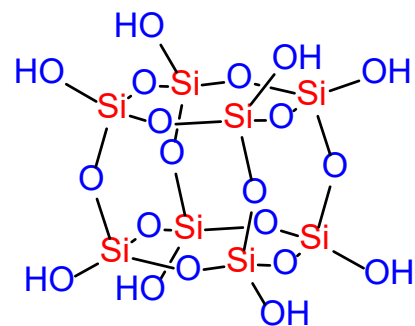
Me₂HSiCl
0.84 mmol
8.4 eq

THF, r.t.

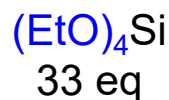
クロロシランの量を大幅に削減することが可能



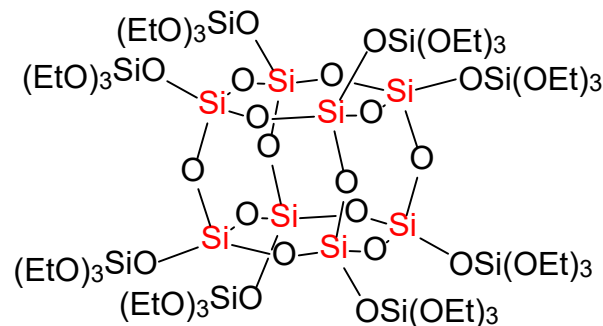
クロロシランを大量消費することなくシロキサンを合成可能



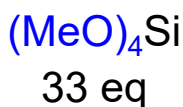
酸触媒



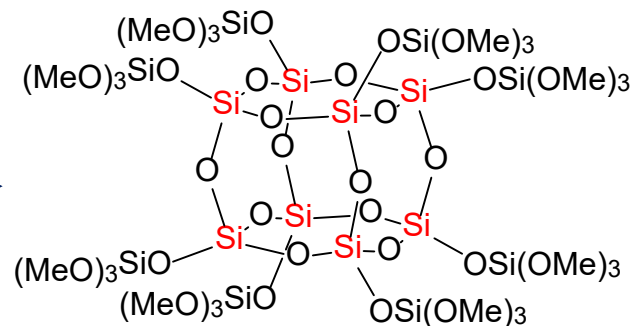
54 h

NMR
収率

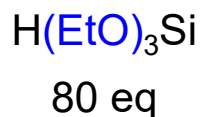
(71%)



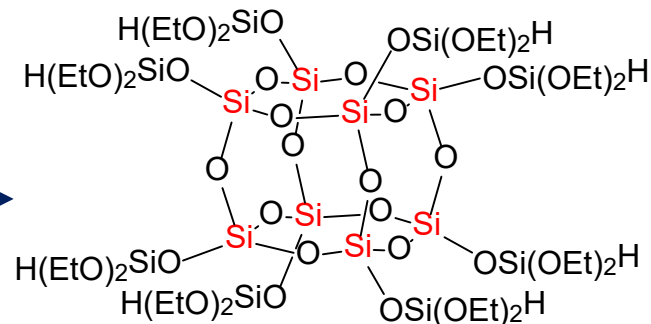
104 h



(92%)



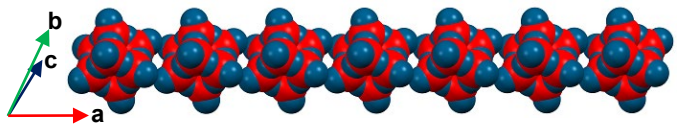
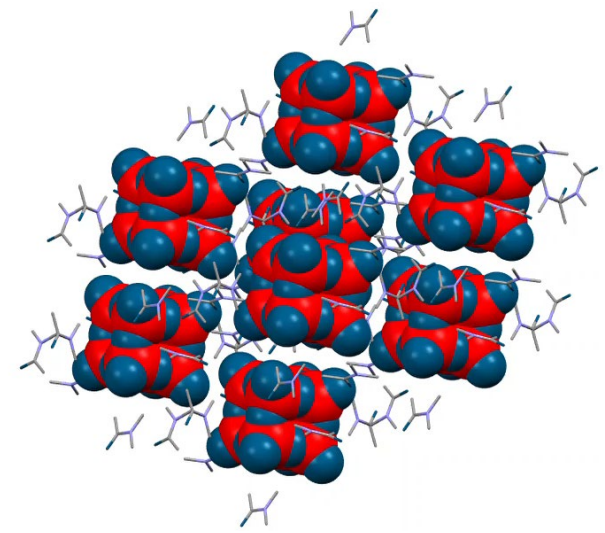
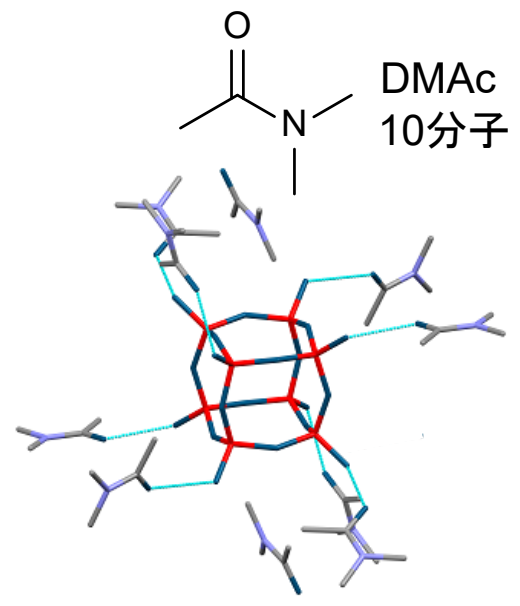
2 h



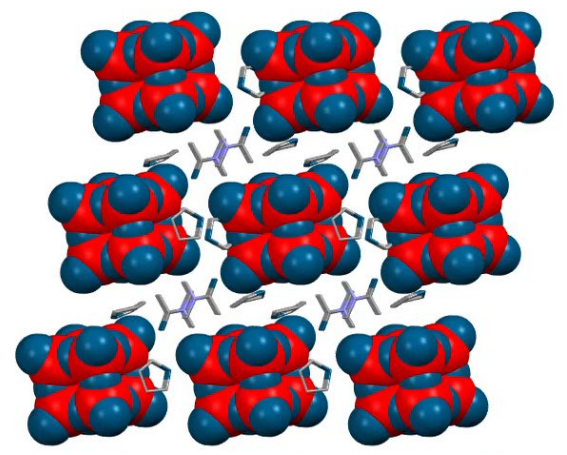
(83%)

Chem. Commun., 2020, **56**, 8218.*Dalton Trans.*, 2021, **50**, 1594.

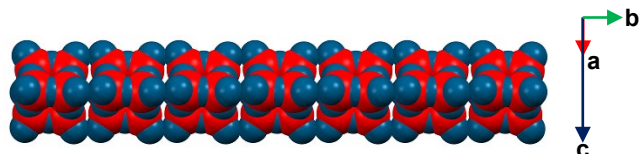
従来は合成が困難なQ単位かご型シロキサン化合物を合成可能



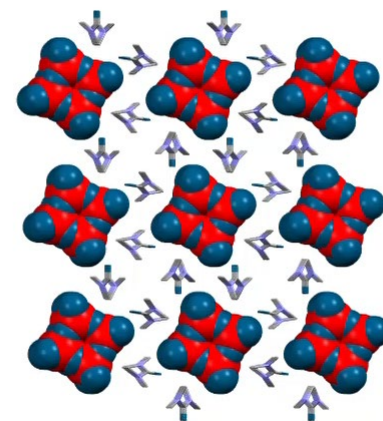
1D-W



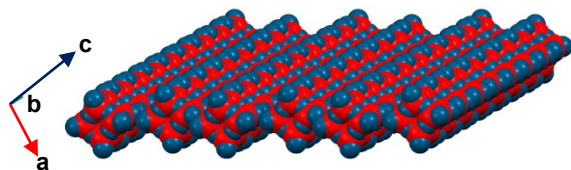
対角の辺で水素結合ネットワーク化された、
1次元ナノワイヤー結晶(1D-W)を得ることができた。



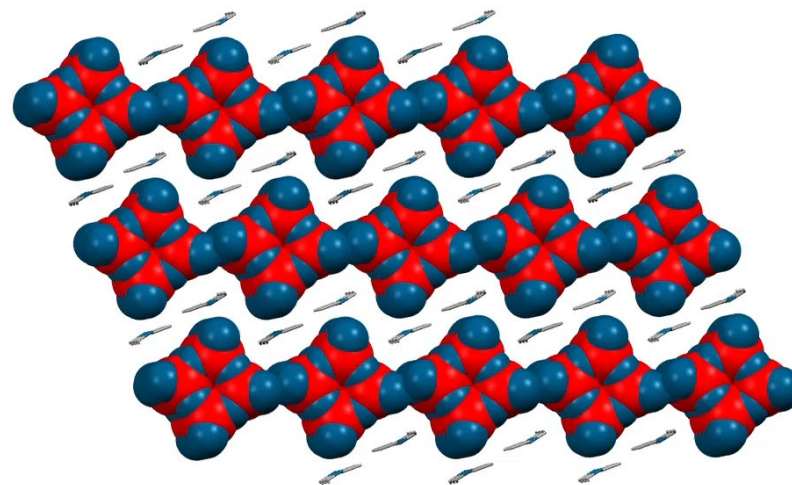
1D-R



1次元ロッド状結晶(1D-R)を得た

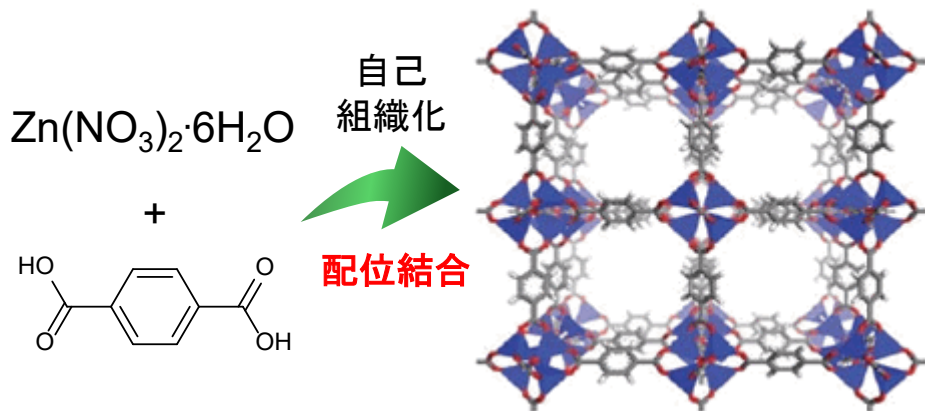


2D-S

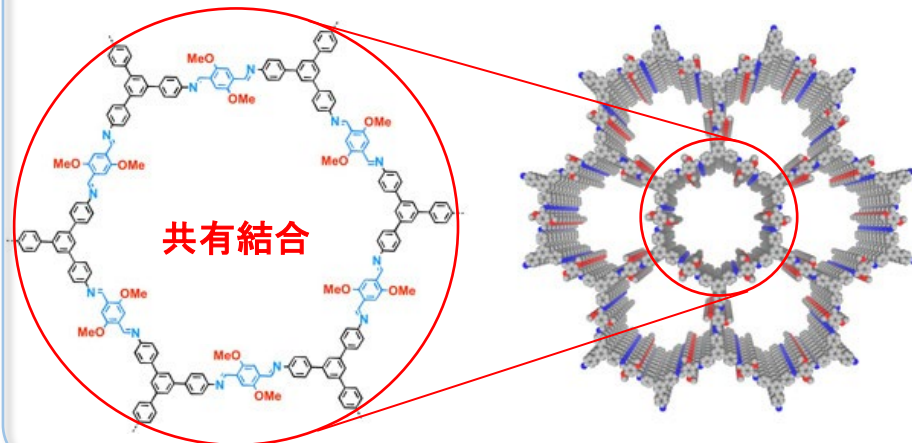


1次元のロッド状が2次元状に水素結合した
2次元シート状結晶 (2D-S) が得られた

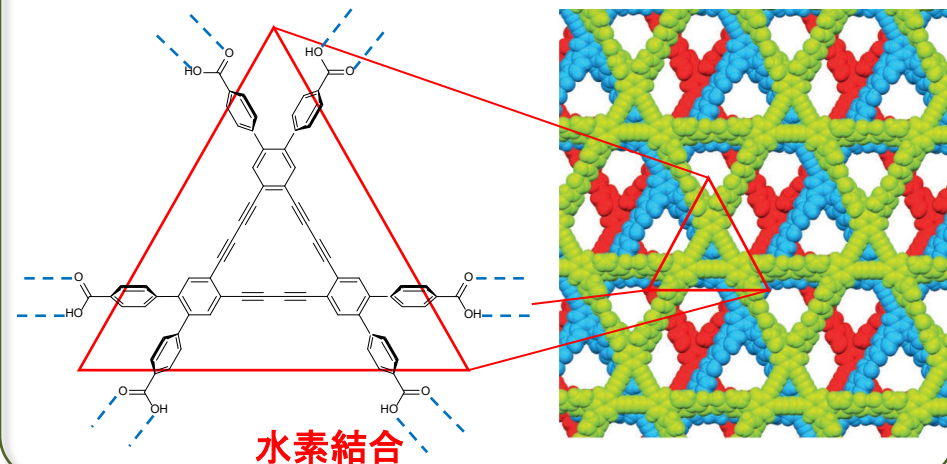
金属有機構造体(MOF)



共有結合性有機構造体(COF)

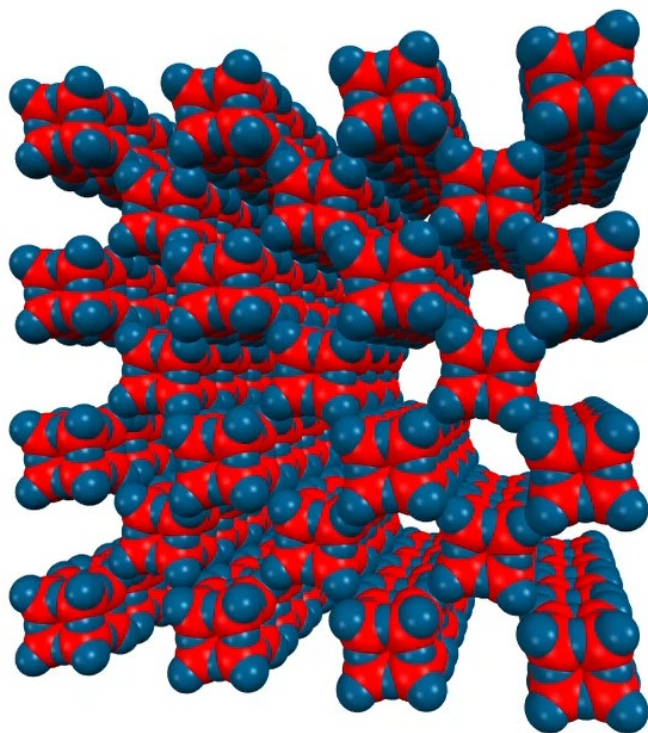


水素結合性有機フレームワーク(HOF)



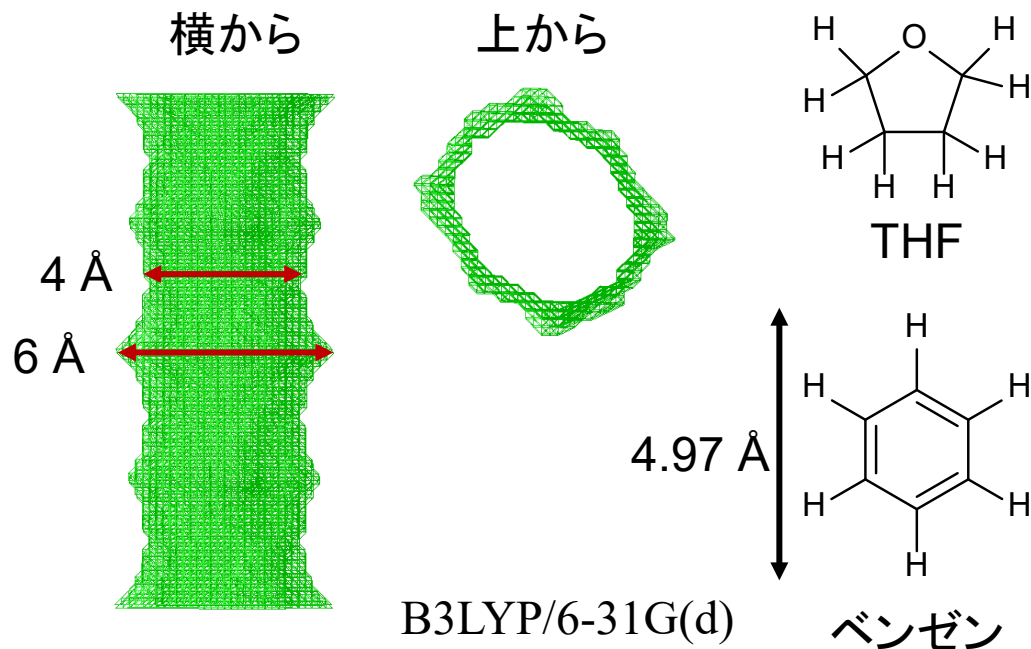
- ・細孔を利用し、様々な材料へ展開。
- ・フレームには有機物が含まれている。多彩な骨格を構築できるが、耐熱性、透明性は高くない。

3次元的に水素結合したナノハニカム結晶(3D-THF)を得ることに成功した



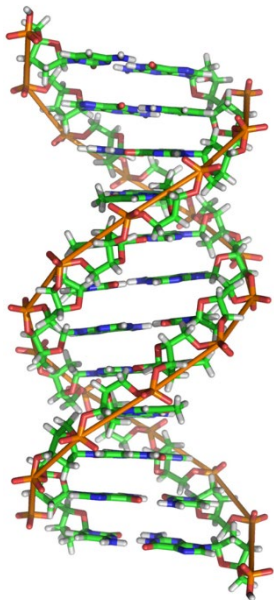
3D-THF

ナノハニカム形状の細孔の形状



THFよりも大きな平面分子であれば、広い部分にパッキングさせて無限にスタックすることができると考えた。

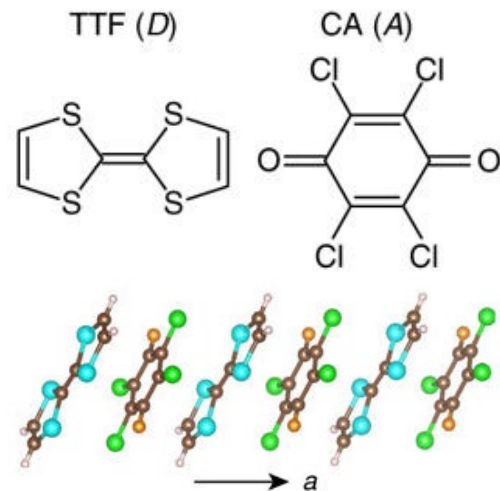
π分子であるベンゼンのスタックを検討した



DNA



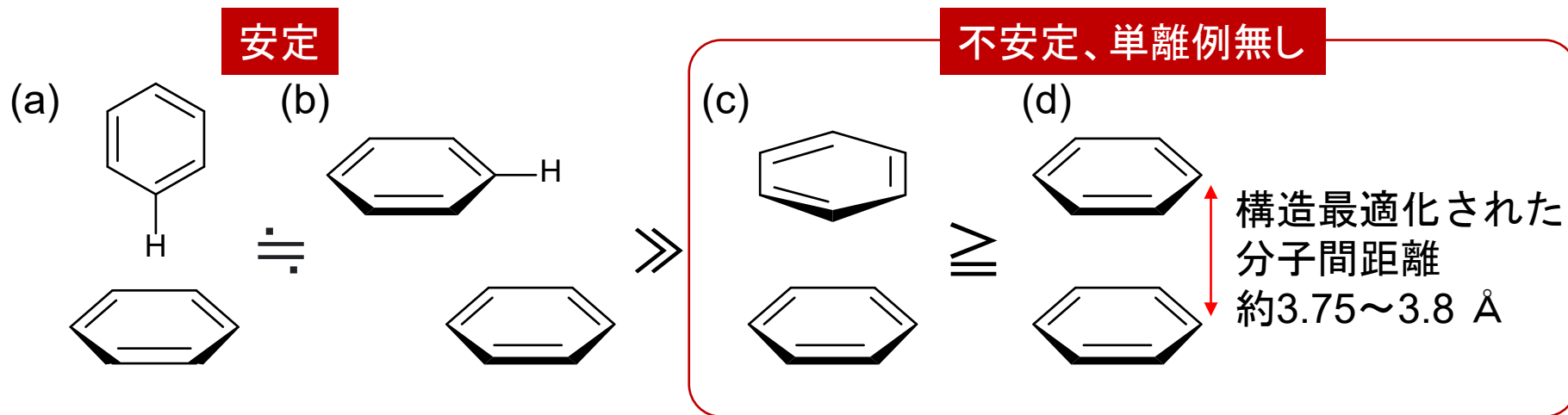
タンパク質



有機超伝導・電荷移動錯体・非線形光学材料

ベンゼンダイマーのジオメトリー

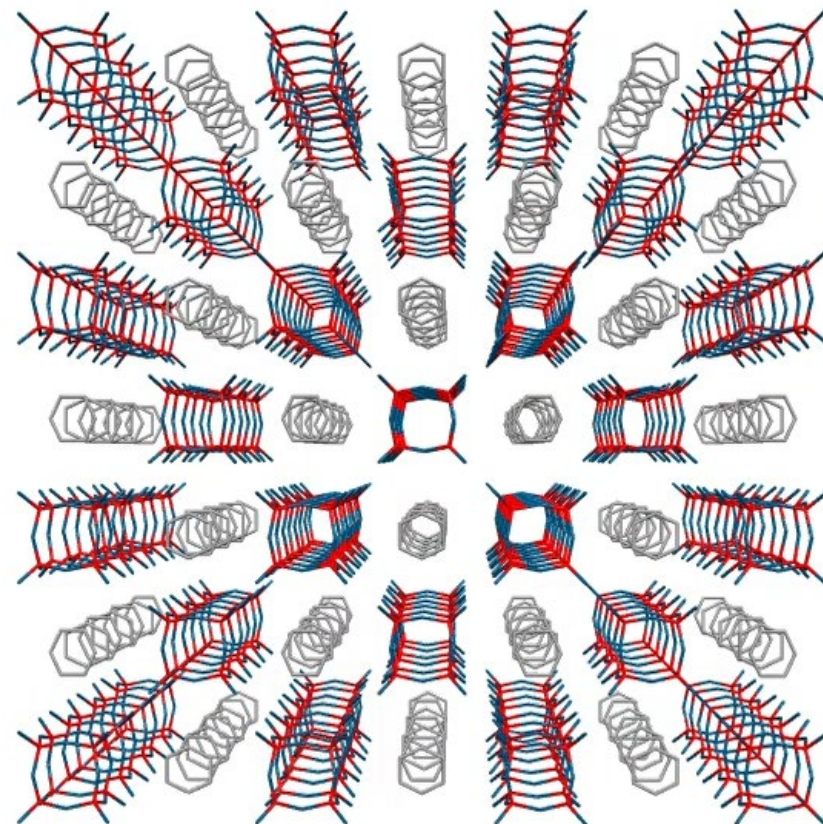
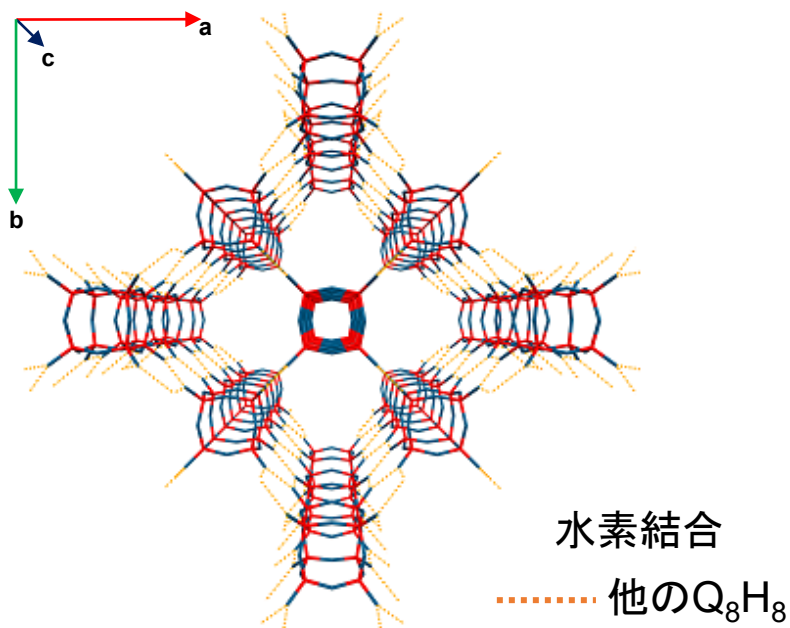
Tsuzuki, S. et. al. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 104.



(a) T-shaped、(b) parallel-displaced、(c) parallel- D_{6d} 、(d) parallel- D_{6h} .

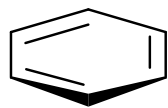
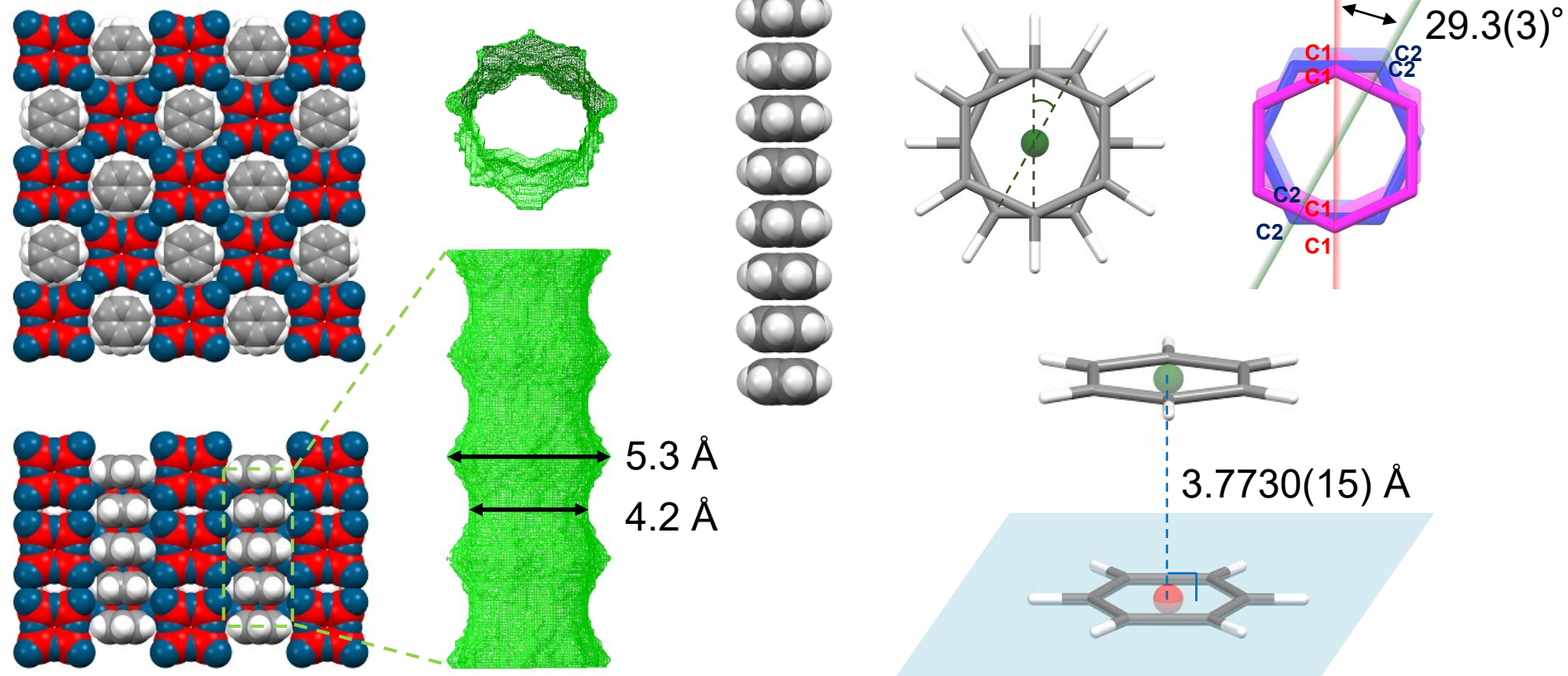
Hydrogen-bonded Inorganic Frameworks (HIFs)

3D-Benzene



Nature Communications, **12**, 7025 (2021).

ナノハニカム形状の細孔にベンゼンがゲスト分子として包摂された結晶(3D-Benzene)を得ることに成功した



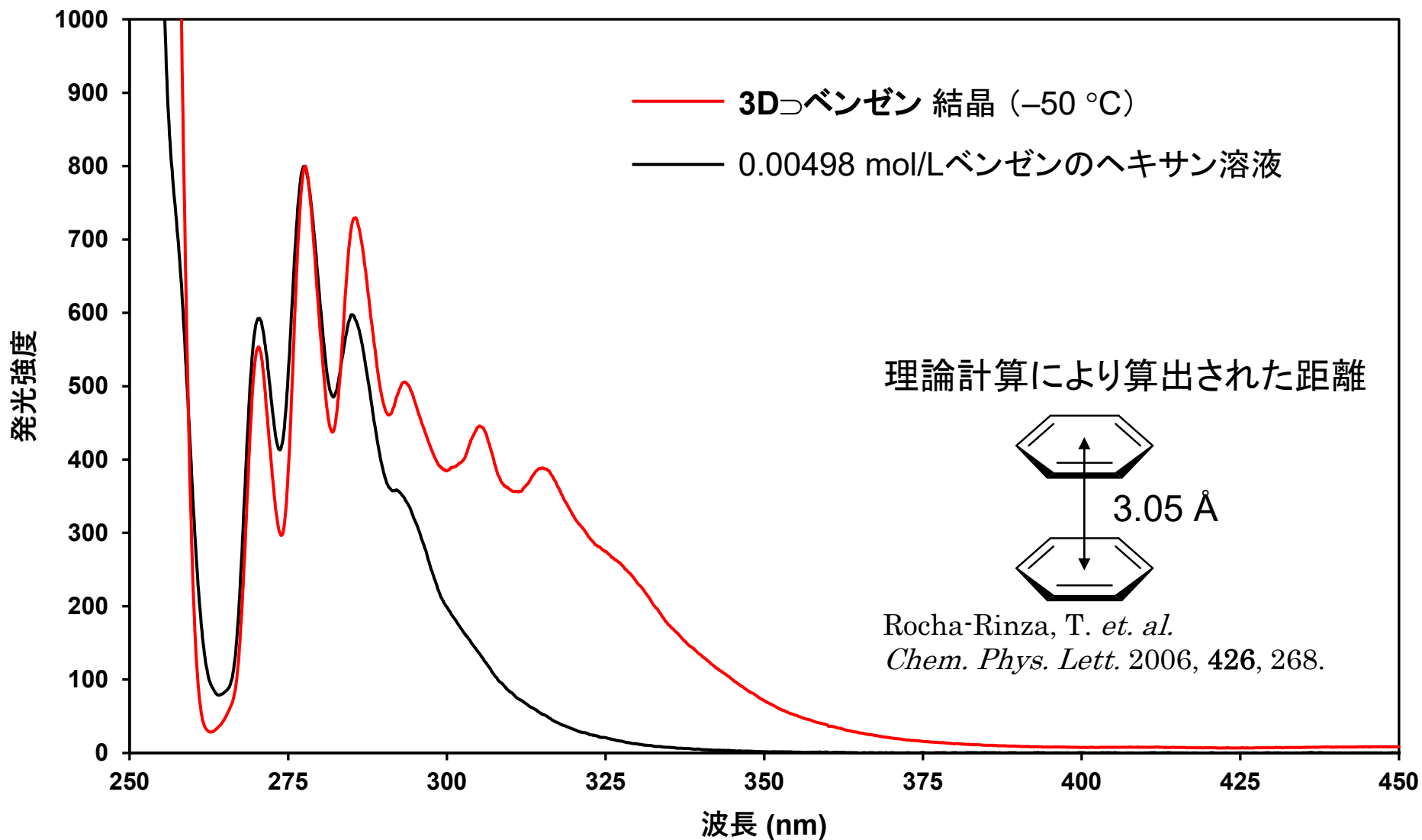
約3.75~3.8 Å



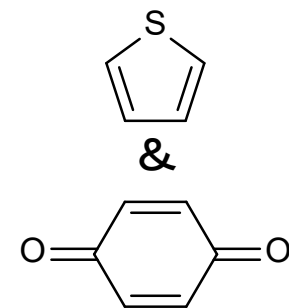
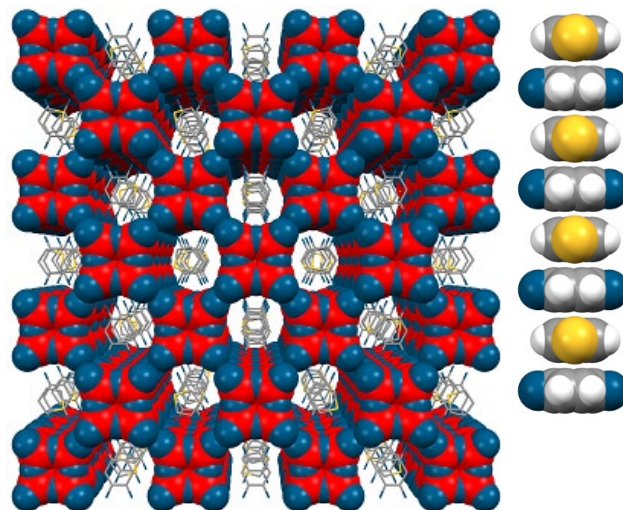
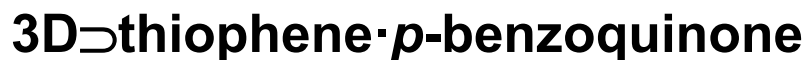
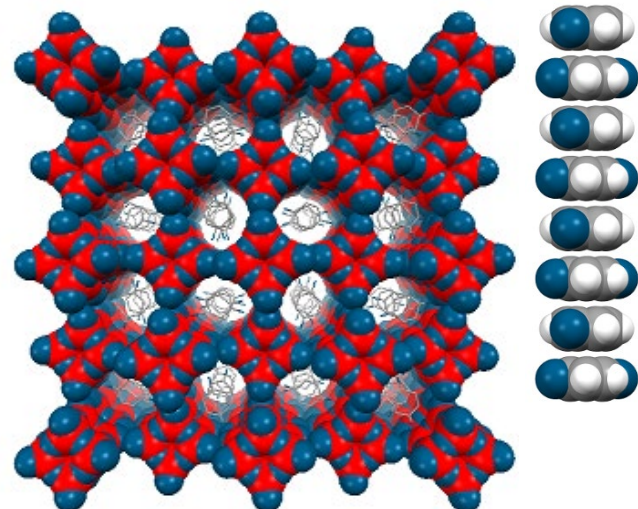
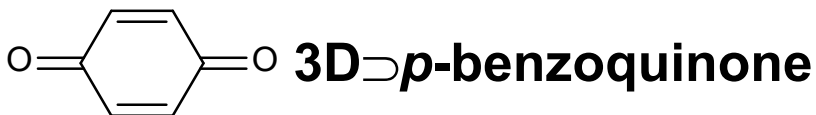
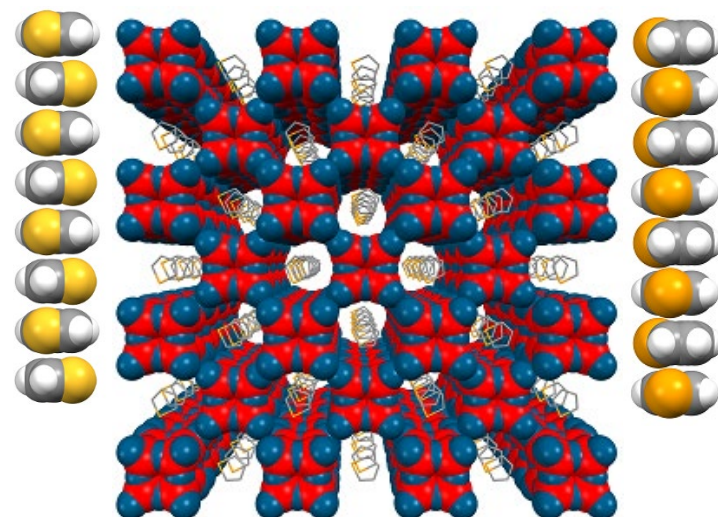
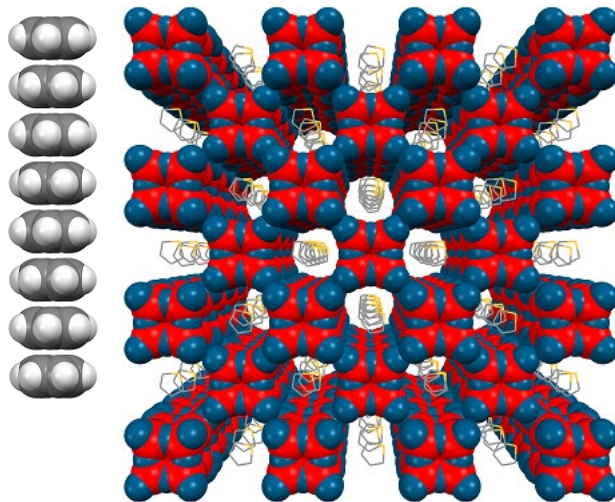
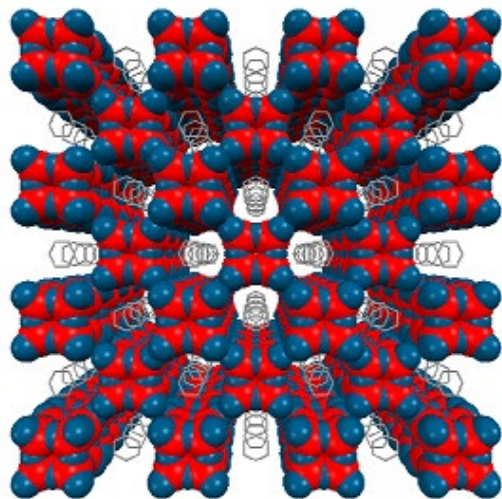
構造最適化された
分子間距離
約3.75~3.8 Å

Tsuzuki, S. *et. al.*
J. Am. Chem. Soc.
2002, **124**, 104.

シリカから構成されるフレームワークを得たことで、世界で初めてparallel π - π スタッキングベンゼンポリマーを作り出し、その構造を明らかにすることに成功した。



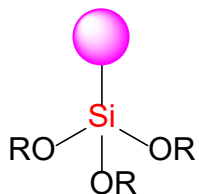
エキシマー発光が観測されたことから、
ベンゼン環同士はある程度接近できることが分かる



交互にパッキング

従来技術

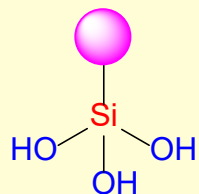
アルコキシシラン
クロロシラン



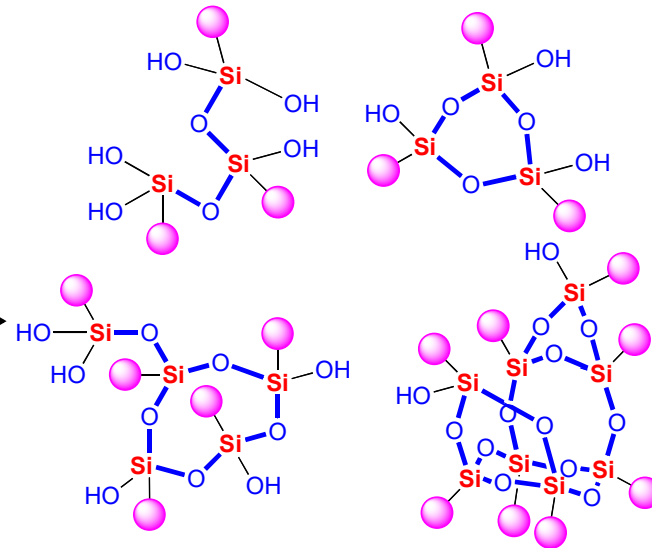
加水分解

不安定
単離困難

シラノール



脱水縮合

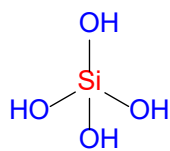


複雑な
混合物

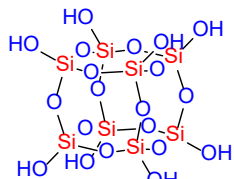
研究開発の階層図

シラノールの単離

オルトケイ酸



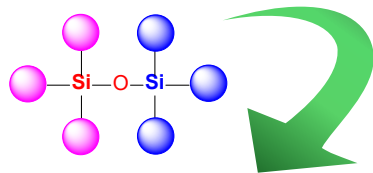
かご型8量体



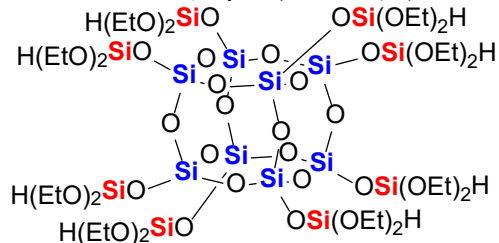
ビルディングブロック化

ビルディングブロックの合成と
そのための反応開発

触媒・反応開発



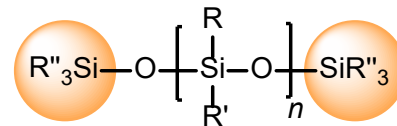
ビルディングブロック



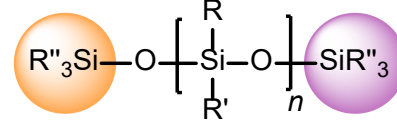
ポリシロキサン化

ポリシロキサンの
精密重合反応の開発

対称型



非対称型



分子量分散 (\mathcal{D})
1.10~1.12

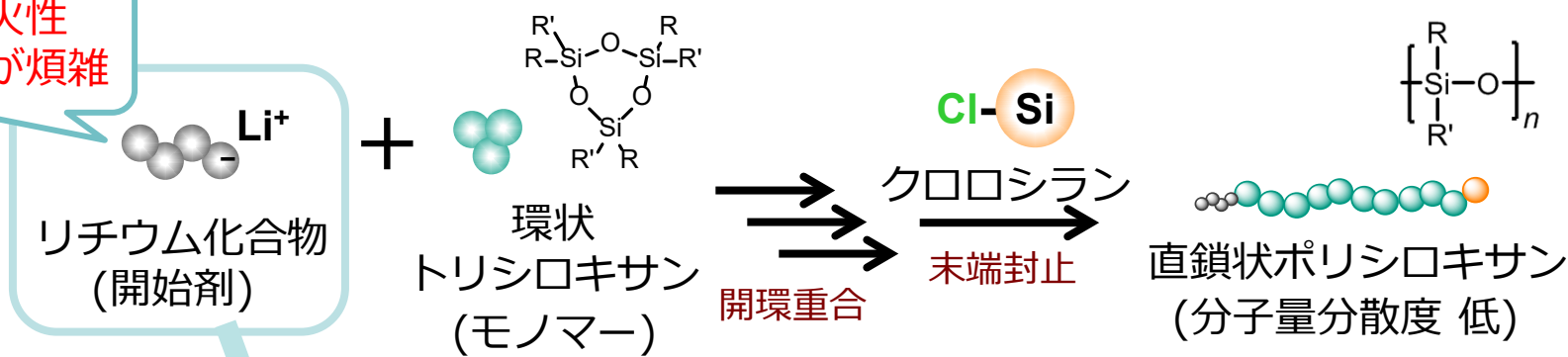
部材化

超高性能・高機能
有機ケイ素部材

従来唯一の方法

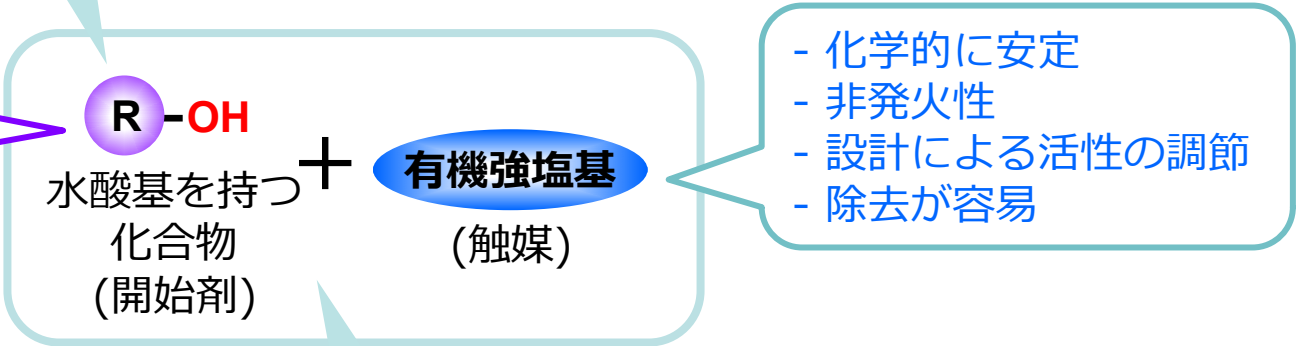
50年ほど前に初報告. しかし,
操作が煩雑かつ合成できるポリマー構造に制限があった.

- 禁水性・発火性
- 合成・取扱が煩雑



着想した新規法

- 化学的に安定
- 合成が容易

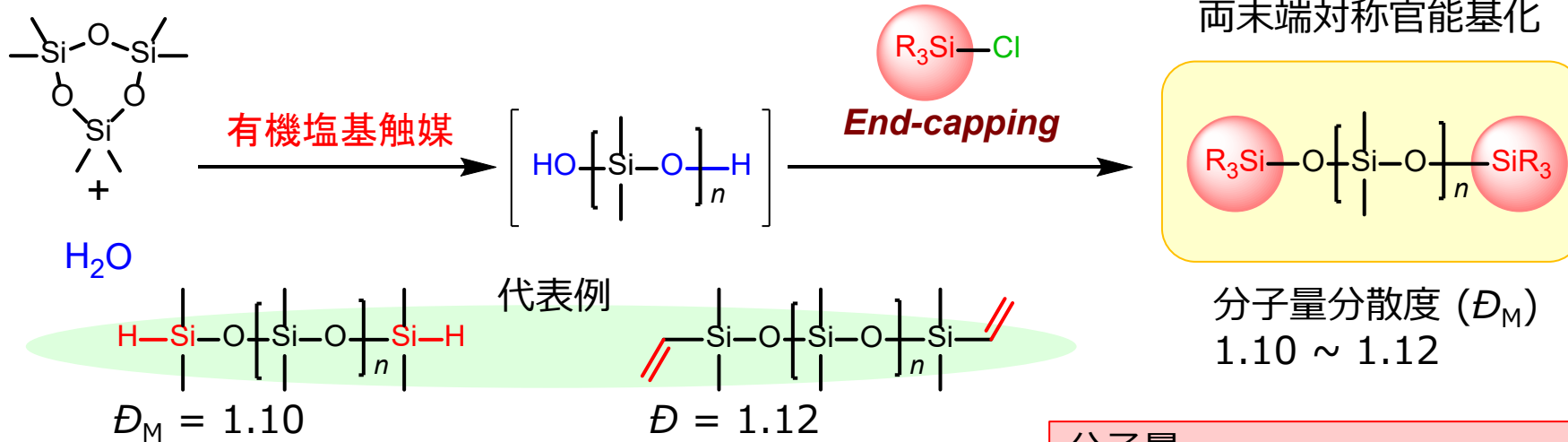


- 化学的に安定
- 非発火性
- 設計による活性の調節
- 除去が容易

開環重合による有機高分子の精密合成において非常に優れた組み合わせ

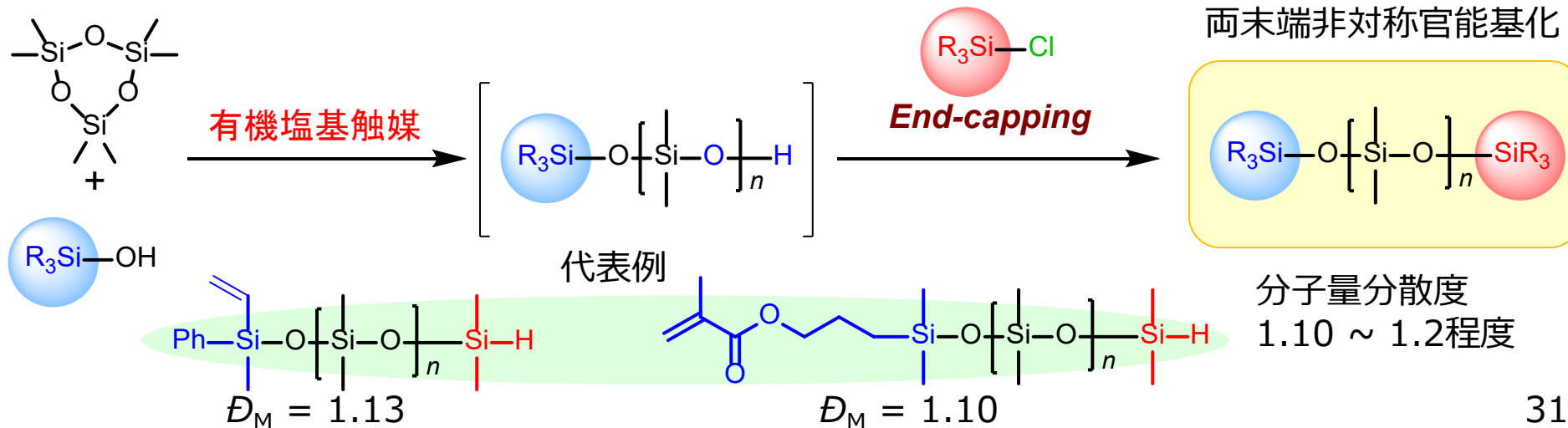


低分散対称官能基化ポリシロキサン

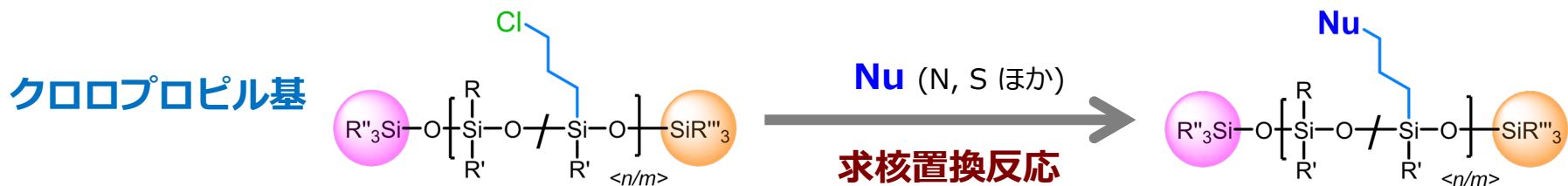
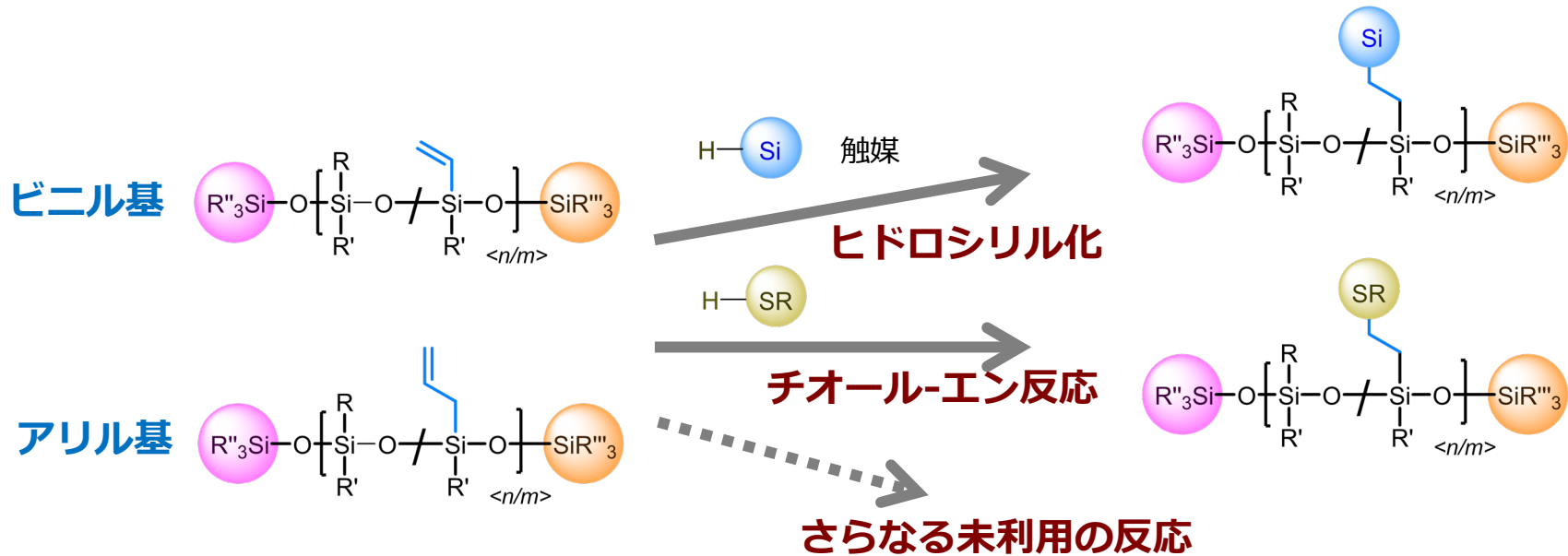


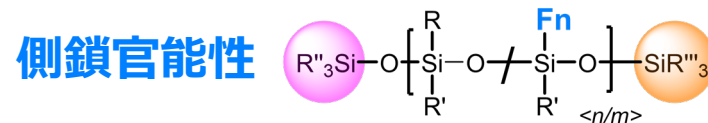
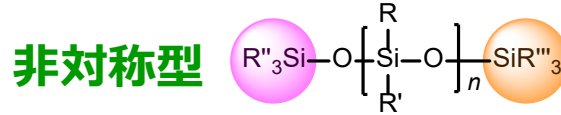
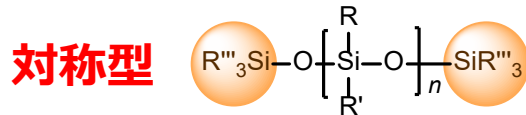
分子量
数千~数万を任意に合成可能

低分散非対称官能基化ポリシロキサン

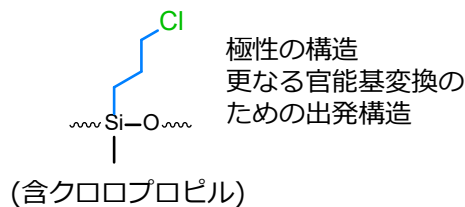
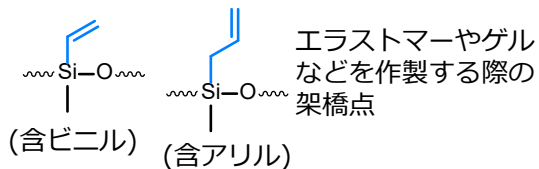
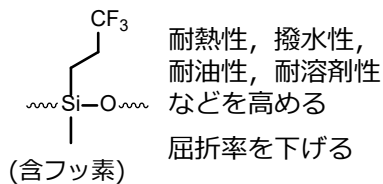
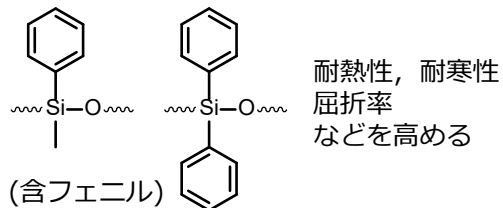
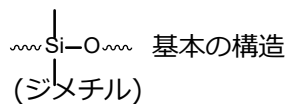


側鎖官能基を利用した結合形成，官能基変換が期待できる。



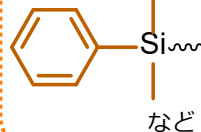
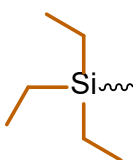


モノマーにより導入できる ポリマーの主鎖構造

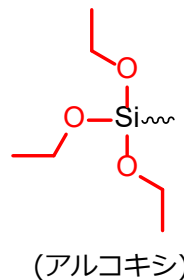
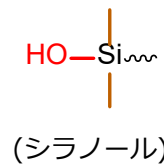
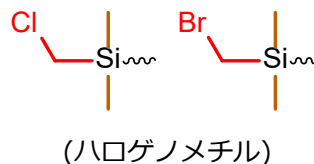
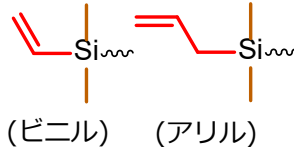
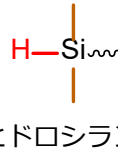


開始剤や末端封止剤より導入できる末端の構造

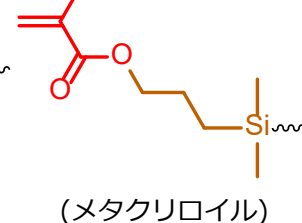
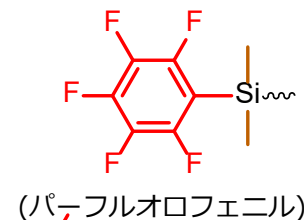
非反応性



反応性



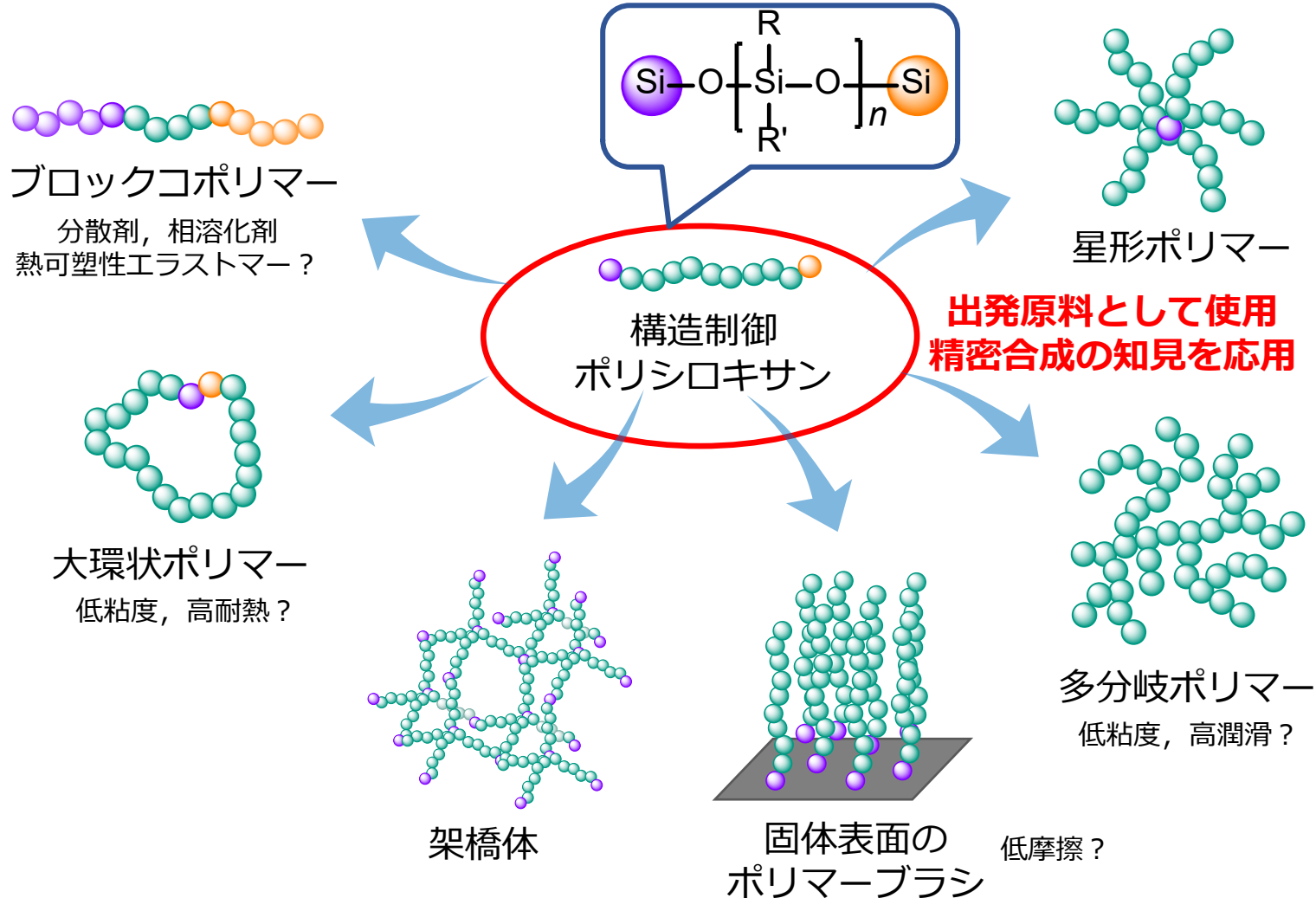
有機化合物, 有機高分子や
無機物 (ガラス, シリカなど) との
複合に有用



有機化合物,
有機高分子
との複合に有用

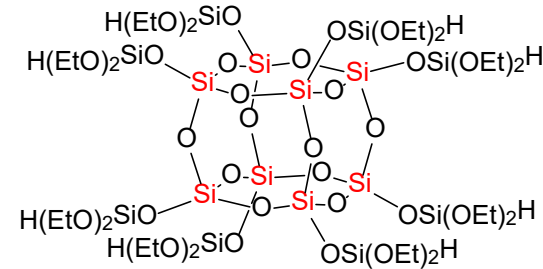
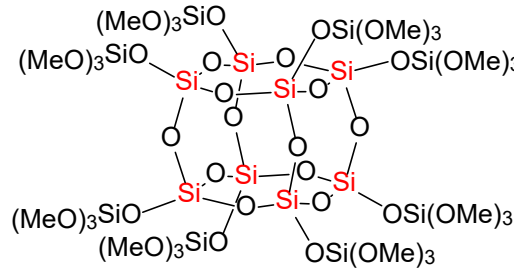
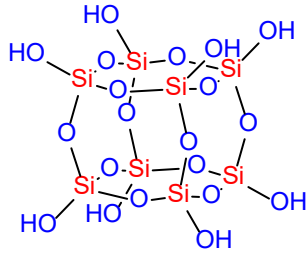
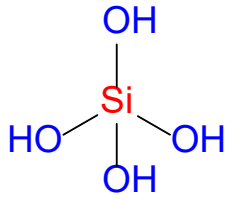
無機物 (ガラス,
シリカなど) との
複合に有用

など



「特殊構造ポリシロキサン前駆体」および「材料前駆体」として活用したい
 →**ポリシロキサンの大量合成, 高効率結合形成反応の開発**
 →**表面修飾反応, 架橋反応**

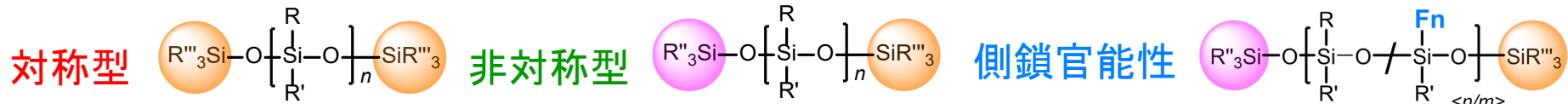
オルトケイ酸とそのオリゴマーの単離 新規ビルディングブロックの合成



オルトケイ酸 かご型8量体(Q₈H₈)

試料提供可能

ポリシロキサン精密合成法開発



謝辞

本発表の研究は、経済産業省未来開拓研究プロジェクト「産業技術研究開発(革新的触媒による化学品製造プロセス技術開発プロジェクト)」(2012~2013)および国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発」(2014~2021)の一環として行われた。