

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

# 博士論文概要

## 論文題目

Controlled Connection of Cubic Siloxanes for  
Precise Synthesis of Silica-Based Nanomaterials

シリカ系ナノ構造体の精密合成に向けた  
かご型シロキサン<sup>1</sup>の連結制御

申請者

Shohei	SAITO
齋藤	祥平

応用化学専攻 無機合成化学研究

2018年12月

シリカ系材料は粒子状やシート状、三次元多孔質構造など多様な形態をとり得ることから触媒や分離・吸着剤など様々な用途に利用されている。シリカ系材料の機能や物性はシロキサン ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ) 結合で構成される骨格構造に大きく依存する。しかし、ゼオライト合成やゾル-ゲル法にみられる無定形シリカ合成においては、シロキサン結合形成を制御する感覚はなく、無機合成化学の観点からシロキサン結合形成反応を制御することは重要な課題である。前述のように、従来合成されてきたシリカ系材料においては、ケイ素アルコキシドやケイ酸ナトリウムなどのシリカ源を加水分解・重縮合する手法（ゾル-ゲル法）や水熱合成法が広く利用されている。これらの手法は、用いるシリカ源の種類や反応温度、溶媒、pHなどの諸条件の調節により簡便に材料形態や組成を制御することが可能であるが、ゼオライト合成では結晶成長プロセスに制限され、ボトムアップアプローチによる無機合成は困難である。また、ゾル-ゲル法ではアモルファスなシロキサン骨格が形成されるのが殆どで、構造制御性に乏しい。このように分子レベルでの合成技術が未発達である理由は、用いるシリカ源の重縮合挙動の制御が困難であることに起因する。

モノケイ酸（塩）やオリゴケイ酸（塩）などのシリカ前駆体をビルディングブロックとしてその分子構造を予め設計するアプローチは、上記の問題点を克服する手法として注目される。シリカ系のビルディングブロックとして種々の化合物が存在するが、本論文では立方体状のシロキサン骨格で構成されるかご型シロキサンに着目した。かご型シロキサンは剛直な骨格や頂点に様々な官能基が導入可能などの特徴を有し、ゼオライト構造の二次構造単位の一つでもあることから、シリカ系多孔体やハイブリッド材料のビルディングブロックとして利用されている。しかしながら、かご型シロキサンを用いてシリカ骨格を構築する際に、立方体構造の頂点官能基を単純に連結させると、頂点の反応性の制御が困難であるためその分子配列はランダムな構造になっているのが現状である。

本論文では、シロキサン骨格が精密に制御されたシリカ系材料をボトムアップ的に合成することを目的に、立方体状かご型シロキサンの連結を高度に制御する手法を述べた。具体的には、8個ある頂点のうち特定の頂点にシロキサン結合形成が可能な官能基を配置し、かご型シロキサンの特定の頂点を選択的かつ段階的に反応させることで複数のかご型シロキサンが連結したシロキサン系分子を合成した。

本論文は全5章から構成されている。

第1章では、本論文の背景となるシリカ系材料の合成法について、オリゴシロキサンをビルディングブロックとしたシリカ系材料合成に関する従来の知見、特に合成の方法論を総括した。はじめに種々のオリゴシロキサン化合物をビルディングブロックとして利用した例についてまとめ、ビルディングブロック設計の重要性について述べた。次に、かご型シロキサンをビルディングブロックとして利

用した従来研究、特に分子設計の観点からアプローチした従来研究をまとめ、本研究成果の位置づけ、特徴、意義を述べた。

第2章では、かご型シロキサン特定の頂点にシロキサン結合形成可能な Si-H 基、Si-O'Bu 基を導入し、その合成過程および生成物の反応性について述べた。Si-H 基、Si-O'Bu 基はそれぞれシロキサン結合形成が可能である。これらの官能基を併せ持つかご型シロキサンを合成し、各官能基を選択的に反応させることができれば、かご型シロキサンを特定の頂点で連結することが可能になる。しかしながら、生成物の安定性等の問題によりそのような化合物の合成は困難であった。本章では、8 頂点に Si-H 基を持つかご型シロキサン ( $H_8Si_8O_{12}$ ) に対して  $Et_2NOH$  触媒存在下で 'BuOH を反応させることで、Si-H 基と 'BuOH の脱水素反応により  $(^tBuO)_nH_{8-n}Si_8O_{12}$  ( $n = 1, 2, 7$ ) を合成した。 $Et_2NOH$  触媒存在下で Si-H 基が容易に大気中の  $H_2O$  により加水分解・縮合するので、反応溶液を酸性イオン交換樹脂で処理することにより  $Et_2NOH$  を除去し、大気中でも安定に  $(^tBuO)_nH_{8-n}Si_8O_{12}$  を得ることに成功した。各生成物の合成はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で精製後、単離した各生成物の  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{29}Si$  NMR により確認した。 $(^tBuO)_7HSi_8O_{12}$  を用いて Si-H 基、Si-O'Bu 基のシロキサン結合形成能を調査した。 $(^tBuO)_7HSi_8O_{12}$  を  $Et_2NOH$  触媒存在下で  $H_2O$  と反応させた結果、Si-H 基のみを Si-OH 基へ変換することに成功し、その Si-OH 基の脱水縮合により選択的にかご型シロキサンを連結することを可能にした。さらに、 $(^tBuO)_7HSi_8O_{12}$  を  $BiCl_3$  触媒存在下でクロロシラン類 (ジメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン) と反応させたところ、脱塩化アルキル反応により Si-O'Bu 基のみをシリル基の導入やかご型シロキサンの連結に利用することに成功した。以上により、Si-H 基と Si-O'Bu 基を併せ持つ  $(^tBuO)_7HSi_8O_{12}$  はそれぞれの官能基を選択的に反応させることで、かご型シロキサンを特定の頂点で連結させることが可能であることを明らかにした。

第3章では、特定の二頂点でかご型シロキサンを連結する手法による環状化合物の合成法の開発について述べた。かご型シロキサンの二頂点を修飾する際には三種類の位置異性体が存在する。第2章において、かご型シロキサンの二頂点に Si-O'Bu 基を持つ化合物の合成を報告したが、それらの位置選択性を制御することは困難であった。種々のジオールを検討した結果、かご型シロキサンの修飾剤として 2,2'-(*o*-phenylenedioxy)diethanol が有効であることを明らかにした。水酸基と Si-H 基の脱水素反応により形成される SiOC 結合が加水分解・縮合反応によるシロキサン結合形成に利用可能であるため、上記ジオールを修飾剤として利用した。 $H_8Si_8O_{12}$  に対して  $Et_2NOH$  触媒存在下でジオールを 1 当量反応させた結果、かご型シロキサンの隣接した二頂点を SiOC 結合で修飾した化合物 ( $[o-C_6H_4(OC_2H_4O)_2]H_6Si_8O_{12}$ ) を得ることに成功した。 $[o-C_6H_4(OC_2H_4O)_2]H_6Si_8O_{12}$  の合成は GPC を用いて単離した後、 $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{29}Si$  NMR により確認した。1,8-オクタジオール、1,3-bis(2-hydroxyethoxy)benzene など他のジオール化合物を用いた

場合に得られた生成物のほとんどは、かご型シロキサンをジオールが分子間で架橋した生成物であり、種々のジオール中で 2,2'-(*o*-Phenylenedioxy)diethanol がかご型シロキサンの隣接二頂点を修飾するのに有用であることを明らかにした。隣接した二頂点を SiOC 結合で修飾した化合物は、SiOC 結合の加水分解・縮合反応により環状にかご型シロキサンを連結するのに有効であると考えられる。 $[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_2]\text{H}_6\text{Si}_8\text{O}_{12}$  の Si-H 基が加水分解・縮合の条件下で不安定であったので、Si-H 基を Si-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> 基に変換後に SiOC 結合の加水分解・縮合反応を行った。その結果、3、4、5 個のかご型シロキサンが環状に連結した化合物 (cyclic-(R<sub>6</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>13</sub>)<sub>n</sub>; n = 3, 4, 5) を得ることに成功した。合成した環状化合物のなかでも、cyclic-(R<sub>6</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>13</sub>)<sub>n</sub> (n = 3, 4) は A 型ゼオライトと類似した空孔 (6 員環、8 員環) を持ちながら、有機溶媒に可溶であるなどの特徴を示した。

第 4 章では、金属原子で架橋することによる、かご型シロキサンの連結制御について述べた。金属種でかご型シロキサンを架橋することで、金属元素に基づく機能発現が期待できる。まず、1 頂点に Si-OH 基を有するかご型シロキサン (<sup>i</sup>Bu<sub>7</sub>(HO)Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub>) を合成し、四塩化チタンと反応させることで Ti を中心に分岐状に 4 個のかご型シロキサンを修飾した化合物 ((<sup>i</sup>Bu<sub>7</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>13</sub>)<sub>4</sub>Ti) を合成した。<sup>i</sup>Bu<sub>7</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>13</sub>)<sub>4</sub>Ti を単結晶として得ることに成功し、その X 線構造解析により Ti を中心とした四面体状の分子構造をとることを確認した。さらに、その分子配列内のシロキサンユニットはかご型シロキサンの立方体構造が波状に湾曲した配列となっていることも明らかにした。また、<sup>i</sup>Bu<sub>7</sub>(HO)Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub> と反応させる金属種をシクロペンタジエニルトリクロロチタンとした際には、Ti を中心に 3 個のかご型シロキサンを修飾した化合物の合成が可能であり、中心金属種に対するかご型シロキサンの数の制御が可能であった。さらに、<sup>i</sup>Bu<sub>7</sub>(HO)Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub> を四塩化ゲルマニウムと反応させた結果、Ge に対して 4 個のかご型シロキサンを修飾した化合物の合成が可能であり、Ti 以外の中心元素の導入も可能であった。

第 5 章では、本論文の成果を総括し、今後の展望等を述べた。本論文では、かご型シロキサンの特定の頂点に Si-OR 基や Si-OH 基などを導入することで、分岐状や環状にかご型シロキサンを連結することに成功した。このような合成を通して得られたかご型シロキサンの反応性に関する知見は、かご型シロキサンの連結を制御するだけでなく様々なシリカ材料、分子の反応性の制御に通ずるものであり、新しいシリカ骨格の構築および設計に大きく貢献すると考えられる。さらには、第 4 章で述べたようなシリカ骨格への異種金属の導入などにより、様々な分野への展開が期待できる。

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 齋藤 祥平 印

(2018 年 2 月 6 日 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
○論文	<u>S. Saito</u> , H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, "Synthesis of Zeolitic Macrocycles Using Site-Selective Condensation of Regioselectively Di-Functionalized Cubic Siloxanes", <i>Inorg. Chem.</i> , <b>57</b> , 14686-14691(October 2018).
○論文	<u>S. Saito</u> , N. Yamasue, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, "Cubic Siloxanes with Both Si-H and Si-O <sup>t</sup> Bu Groups for Site-Selective Siloxane Bond Formation", <i>Chem. Eur. J.</i> , <b>22</b> , 13857-13864 (August 2016).
総説	<u>S. Saito</u> , N. Sato, M. Yoshikawa, A. Shimojima, K. Kuroda, "Siloxane-Based Building Blocks for Molecular Technology (Chapter 6) in Molecular Technology, volume 4 : Synthesis Innovation (Edited by H. Yamamoto and T. Kato)", Wiley-VCH, in press (ISBN:978-3-527-34588-5).
講演	直江 柁希, 岩下大輝, 齋藤祥平, 和田宏明, 下嶋敦, 黒田一幸, "架橋配位子を用いた高配位有機ケイ素骨格の構築", 第57回セラミックス基礎科学討論会, 2F05, 仙台国際センター, 秋田, 2019年1月
講演	川村謙太, 齋藤祥平, 佐藤尚人, 和田宏明, 下嶋敦, 黒田一幸, "かご型シロキサンを有する分岐状メタロシロキサン化合物の合成", 第37回無機高分子研究討論会, 講演#2, 東京理科大学, 東京, 2018年11月.
講演	直江 柁希, 岩下大輝, 齋藤祥平, 和田宏明, 下嶋敦, 黒田一幸, "三座配位子と有機架橋型アルコキシシランを用いた5配位有機ケイ素骨格の構築", 第8回CSJ化学フェスタ2018, P6-024, タワーホール船堀, 東京, 2018年10月.
講演	<u>S. Saito</u> , H. Wada, K. Kuroda, A. Shimojima, "Construction of Zeolite-Like Rings by Site-Selective Condensation of Regioselectively Functionalized Cubic Siloxane", International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2018, OY111, パシフィコ横浜, 横浜, 2018年8月.
講演	<u>S. Saito</u> , H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, "Site-selective Hydrolysis and Condensation of Regioselectively Functionalized Cage-type Siloxanes", The 10th US-Japan Organic-Inorganic Hybrid Materials Workshop, Poster #26, Rutgers University, ニューアーク (USA), 2018年6月.
講演	岩下大輝, 齋藤祥平, 佐藤尚人, 和田宏明, 下嶋敦, 黒田一幸, "三員環を主鎖に有するシロキサンの合成", 第36回無機高分子研究討論会, 講演#10, 東京理科大学, 東京, 2017年11月.
講演	川村謙太, 齋藤祥平, 佐藤尚人, 和田宏明, 下嶋敦, 黒田一幸, "かご型シロキサンを用いた分岐状チタノシロキサン化合物の合成", 第7回CSJ化学フェスタ2017, P5-118, タワーホール船堀, 東京, 2017年10月.

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	齋藤祥平, 和田宏明, 黒田一幸, 下嶋敦, “ジオールを用いた二官能性かご型シロキサンの位置選択的合成と反応性”, 日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム, 1W21, 神戸大学, 兵庫, 2017 年 9 月.
講演	川村謙太, 齋藤祥平, 佐藤尚人, 和田宏明, 下嶋敦, 黒田一幸, “かご型シロキサンを有する分岐状チタノシロキサン化合物の合成”, 日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム, 1W20, 神戸大学, 兵庫, 2017 年 9 月.
講演	岩下大輝, 齋藤祥平, 和田宏明, 下嶋敦, 黒田一幸, “刺激応答性シロキサン材料に向けた三員環シロキサンの開裂/再環化の制御” 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, P9-136, タワーホール船堀, 東京, 2016 年 11 月.
講演	齋藤祥平, 和田宏明, 黒田一幸, 下嶋 敦, “Si-H 基と Si-OR 基を有するかご型シロキサンの段階的な反応によるナノ構造体の合成”, 日本ゾル-ゲル学会第 13 回討論会, 48, 北海道大学, 北海道, 2015 年 11 月.
講演	齋藤祥平, 山末奈央, 和田宏明, 黒田一幸, 下嶋 敦, “二種類の官能基を有するかご型シロキサンにおける位置選択的なシロキサン結合の形成”, 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015, P4-118, タワーホール船堀, 東京, 2015 年 10 月.
講演	齋藤祥平, 山末奈央, 和田宏明, 黒田一幸, 下嶋 敦, “二種類の官能基を有するかご型シロキサンの合成と反応性”, 日本化学会第 95 春季年会, 3A6-16, 日本大学, 千葉, 2015 年 3 月.
講演	齋藤祥平, 和田宏明, 黒田一幸, 下嶋 敦, “ケージ状シロキサンにおける反応サイトの制御”, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム, 1D22, 鹿児島大学, 鹿児島, 2014 年 9 月.