

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

Formation of Crystalline Nanostructured Materials via Self Assembly of Cage Siloxanes

かご型シロキサンの自己集合による
結晶性ナノ構造体の形成

申請者

Naoto	SATO
佐藤	尚人

応用化学専攻 無機合成化学研究

2018年12月

結晶性多孔体は、骨格内に空間を有し、なおかつ原子レベルの構造規則性を有する構造体であり、その細孔は結晶構造により規定された孔径・形状を有する。この特徴から、触媒や分離、吸着においてゲスト種のサイズ・形状に基づいた選択性を示すため、工業的に多く利用されてきた。結晶性多孔体は様々な組成や結合からなるものが作製されており、シロキサン結合からなるゼオライトや、有機配位子と金属イオンの配位結合からなる多孔性配位高分子/金属有機構造体(PCP/MOF)、有機分子からなる共有結合性有機構造体(COF)などが知られている。なかでもゼオライトは、豊富な資源量と高い安定性から有用であり、盛んに利用されている。これらの結晶性多孔体の特性は細孔径や細孔構造に強く依存するため、これらを含めた結晶構造の制御は重要な課題である。しかしながら、ゼオライトは一般に水熱合成条件下で合成されており、その形成過程の制御は困難であることから、所望の結晶構造の自在な構築は依然として困難である。そのため、より設計性の高い合成ルートの開拓が切望されている。

この課題を解決する手段の1つとして、結晶性多孔体の構造単位となる分子をビルディングブロックとして集積することで結晶性多孔体を作製する手法が挙げられる。この手法は分子設計を通じて自在に構造を制御することが可能であると期待される。ゼオライトのビルディングブロックの中でも、ケイ素と酸素からなる多面体型分子であるかご型シロキサンは、合成・官能基修飾の容易さ、構造の剛直性から盛んに用いられてきた。しかしながら、これまでにかご型シロキサンの架橋により得られた構造体の多くはアモルファスであり、結晶性多孔体の作製は未達成である。その原因は、溶液中での架橋反応では分子がランダムに架橋されるからであり、結晶性多孔体の構築に必須な分子の規則配列が形成できないからである。

本論文では、水素結合を用いてかご型シロキサンを自己集合・規則配列させてから分子を架橋することによる結晶性多孔体作製法を提案した。規則配列・架橋に用いる官能基として、シラノール(SiOH)基に着目した。SiOH基は水素結合を形成するとともに、脱水縮合反応やクロロシランとの反応によってシロキサン結合を形成することが可能である。そのため、まずかご型シロキサンにSiOH基を修飾し、SiOH基の水素結合により分子結晶を作製した。次に、分子間でシロキサン結合を形成することで分子結晶を固相重合させ、結晶性構造体を作製した。具体的には、まず二重四員環(Double-four ring, D4R)型シロキサンの8個の頂点にSiMe₂OH基が修飾された分子の結晶化・固相重合法について検討し、結晶性多孔体の作製が可能であることを明らかにした。次に、かご型シロキサンの分子構造が結晶中のSiOH基の配置に与える影響について検討した。さらに、ビルディングブロックアプローチによる電荷の導入についても検討した。

本論文は全5章から構成されている。

第 1 章では、従来の結晶性多孔体とその構造制御に向けたアプローチについてまとめ、本論文の独自性・優位性を示した。まず、ゼオライトや PCP/MOF などの従来作製されてきた結晶性多孔体の分類を示し、各々の特徴と課題を示すとともに、かご型シロキサンを結晶性多孔体作製に用いる意義を明らかにした。さらに、かご型シロキサンを用いた多孔体作製と、その際の多孔体の構造規則性の向上に向けた従来のアプローチを紹介し、その現状と問題点を述べた。

第 2 章では、かご型シロキサンの中で最も単純な構造である D4R 型シロキサンを用いて、その結晶化・固相重合による結晶性多孔体作製法を検討した結果をまとめた。第 2 章第 1 節では、D4R 型シロキサンに SiMe_2OH 基が修飾された分子を結晶化させることで、 SiOH 基の水素結合を用いてかご型シロキサンを規則配列させることが可能であること示した。また、その結晶を熱処理することで SiOH 基の脱水縮合反応により分子間でシロキサン結合が形成され、分子結晶の構造を反映した規則性構造体の作製が可能であることを示した。しかしながら、生成した構造体は非多孔質であり、結晶性多孔体を作製するためには、細孔となりうる空隙を有する結晶を構築し、かつ空隙を保持したままシロキサン結合を形成させることが必要であった。そのため第 2 章第 2 節では、第 2 章第 1 節と同様の分子の結晶作製条件を最適化することで、より構造規則性が高く、かつ安定な結晶を作製し、その詳細な構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。作製した結晶はピラードレイヤー型の分子配列を有する分子結晶であり、かご型シロキサン分子の間に溶媒分子を取り込んでいた。この結晶中の SiOH 基をトリクロロシランと反応させることで、分子結晶の配列を保持しつつシロキサン結合で分子間を架橋することに成功した。ガス吸着測定によりマイクロ多孔性を確認し、かご型シロキサンをビルディングブロックとした結晶性多孔体の作製に成功したことを示した。

第 3 章では、 SiOH 基が修飾されたかご型シロキサンの分子構造が結晶構造に与える影響を調査した。第 3 章第 1 節では、組成が異なる 2 種類の二重三員環 (Double-three ring, D3R) 型シロキサンに SiMe_2OH 基が修飾された分子を合成し、生成する結晶の構造を比較した。このとき、D3R 型部位がシロキサン結合だけからなる分子と、その一部が $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ 結合に置換された分子の 2 種類を合成した。D3R 型シロキサンは化学的に不安定であるため、従来のシリル化法では構造が崩壊するが、反応温度を低温 (≤ -78 °C) にすることで不安定な D3R 型シロキサンに対しても高収率でシリル基を修飾することに成功した。これらの分子は構造が類似しているにもかかわらず異なる結晶構造を形成した。シロキサン結合だけからなる D3R 型シロキサンは溶媒であるテトラヒドロフランを含んだ層状構造を形成した。一方、一部が $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ 結合に置換された D3R 型シロキサンは分子が密に配列した結晶を形成した。この違いは、分子内での SiOH 基間の距離の違いに

より、水素結合を介した SiOH 基の配置が異なることが原因であると考えられる。第 3 章第 2 節では、二重六員環 (Double-six ring, D6R) 型シロキサンに SiMe₂OH 基が修飾された分子を合成し、その結晶を作製した。D6R 型シロキサンが 6 員環を面共有する形で 1 次元に配列した結晶を形成した。D4R 型シロキサンの分子結晶においても同様の面共有構造が部分的に存在することから、大きな環構造を有するほど面共有しやすいことを示した。第 3 章第 3 節では、SiⁱPr₂OH 基が修飾された D4R 型シロキサンを合成し、その結晶を作製することで、SiOH 基に結合する有機基の形状が水素結合に与える影響を調査した。この結晶では SiOH 基が水素結合により 4 員環を形成した。一方、SiMe₂OH 基が修飾された D4R 型シロキサンの SiOH 基が水素結合により 6 員環および 8 員環を形成したことから、SiOH 基に結合する有機基が大きくなるとより小さな環を形成することを示した。このように、かご型シロキサンの構造と SiOH 基の配置に相関があることを見いだした。

第 4 章では、フッ化物イオンをかご構造内に包接したかご型ゲルマノキサンのシリル化法を確立した成果を記述した。内部にイオンを包接したかご型分子は、ビルディングブロックとして利用することで結晶性多孔体への電荷の導入が期待できる。フッ化物イオンを包接した D4R 型かご型シロキサンが知られているが、末端の官能基の種類が限定されており、ビルディングブロックとしての利用は難しい。一方、フッ化物イオンのかご構造内への包接が既知の D4R 型かご型ゲルマノキサンは頂点に OH 基を有し、OH 基に多様な官能基を修飾可能であることが期待できる。しかしながら、その頂点へのシリル化は報告されていない。そのため、シリル化剤としてクロシランとシラザンの混合溶液を用いることで、かご型ゲルマノキサンの構造を保持したまま、シリル化を達成した。また、使用するシリル化剤を変更することで様々な官能基が修飾可能であることを示した。さらに、SiMe₂CH=CH₂ 基が修飾されたかご型ゲルマノキサンと SiMe₂H 基が修飾されたかご型シロキサンを架橋することで多孔体の作製にも成功した。合成したゲルマノキサンがビルディングブロックとして利用可能であることを示した。

第 5 章では、本論文に示した成果を総括した。本論文では、かご型シロキサンの合成、結晶化、架橋による結晶性多孔体の作製を示した。かご型シロキサンの合成においては、化学的に不安定なかご型骨格に対して、反応温度やシリル化剤の変更によりシリル化が可能であることを示した。結晶化においては、分子構造と形成する結晶構造の関係を検討し、分子構造が SiOH 基の水素結合に影響を与えることを示した。かご型シロキサンの架橋においては、結晶を熱処理すると非多孔質構造が形成するのに対し、結晶をクロシランで処理すると多孔質構造を崩壊させずに分子を架橋することができることを示した。本研究で得られた知見は、シロキサン結合からなる結晶性多孔体の精密合成に繋がるものであり、高性能な触媒や分離材などの設計の実現に貢献できると期待できる。

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 佐藤 尚人 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>N. Sato</u> , K. Tochigi, Y. Kuroda, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, “Synthesis and self-assembly of silanol-modified double-three ring (D3R) siloxanes”, <i>Dalton Trans.</i> , 48 , 1969–1975 (February, 2019).
○論文	<u>N. Sato</u> , Y. Kuroda, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, “Preparation of Siloxane-based Microporous Crystal from Hydrogen Bonded Molecular Crystal of Cage Siloxane”, <i>Chem. Eur. J.</i> 2018, 24 , 17033-17038 (November 2018).
○論文	<u>N. Sato</u> , Y. Kuroda, T. Abe, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, “Regular assembly of cage siloxanes by hydrogen bonding of dimethylsilanol groups”, <i>Chem. Commun.</i> 2015, 51 , 11034–11037 (June 2015).
総説	S. Saito, <u>N. Sato</u> , M. Yoshikawa, A. Shimojima, K. Kuroda, “Siloxane-Based Building Blocks for Molecular Technology (Chapter 6)” in H. Yamamoto and T. Kato, ed., <i>Molecular Technology: Synthesis Innovation</i> , in press, 2019, Wiley-VCH.
解説	<u>佐藤尚人</u> , 和田宏明, 下嶋敦, 黒田一幸, ” かが状元素ブロックを用いたシロキサン系多孔体の構築” , <i>粉体および粉末冶金</i> 2017, 64 , 126–129.
講演	林 泰毅, <u>佐藤 尚人</u> , 栃木 和真, 和田 宏明, 下嶋 敦, 黒田 一幸, “フッ化物イオンを包摂したかが型ゲルマノキサンへの有機シリル基の導入”, 第8回CSJ化学フェスタ, P8-120, タワーホール船堀, 東京, 2018年10月.
講演	三輪 竜汰, <u>佐藤 尚人</u> , 和田 宏明, 下嶋 敦, 黒田 一幸, “アルコキシ基とシラノール基を用いたかが型シロキサンの配列制御”, 第8回CSJ化学フェスタ, P8-120, タワーホール船堀, 東京, 2018年10月.
講演	三輪 竜汰, <u>佐藤 尚人</u> , 和田 宏明, 下嶋 敦, 黒田 一幸, “シラノール基とアルコキシ基を有するかが型シロキサンの合成と水素結合による結晶化”, 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム, 1K19, 名古屋工業大学, 愛知, 2018年9月.
講演	林 泰毅, <u>佐藤 尚人</u> , 栃木 和真, 和田 宏明, 下嶋 敦, 黒田 一幸, “フッ化物イオンを包摂したかが型ゲルマノキサンのシリル化”, 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム, 1K27, 名古屋工業大学, 愛知, 2018年9月.
講演	<u>N. Sato</u> , K. Tochigi, Y. Kuroda, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, “Preparation of Zeolite-like Porous Materials from Silanol-modified Cage Siloxanes” International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC) 2018, OZ104, Pacifico Yokohama (Kanagawa, Japan), August, 2018.

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	岩下 大輝, 齋藤 祥平, <u>佐藤 尚人</u> , 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, 10, 東京理科大学神楽坂校舎, 東京, 2017 年 10 月.
講演	川村 謙太, 齋藤 祥平, <u>佐藤 尚人</u> , 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, P8-120, タワーホール船堀, 東京, 2017 年 10 月.
講演	川村 謙太, 齋藤 祥平, <u>佐藤 尚人</u> , 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	K. Tochigi, <u>N. Sato</u> , Y. Kuroda, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, “Preparation of Hydrogen-Bonded Molecular Crystals of Double Three-Ring Siloxanes via Modification with Silanol Groups”, 日本化学会 第 97 春季年会, 慶応義塾大学日吉キャンパス(神奈川), 1G1-08, 2017 年 3 月.
講演	栃木 和真, <u>佐藤 尚人</u> , 黒田 義之・和田 宏明・下嶋 敦・黒田 一幸, “シラノール基の水素結合によるかご型有機架橋シロキサンの 3 次元ネットワークの形成”, 日本ゾル-ゲル学会 第 14 回討論会, 43, 早稲田大学西早稲田キャンパス(東京), 2016 年 8 月.
講演	栃木 和真, <u>佐藤 尚人</u> , 黒田 義之・和田 宏明・下嶋 敦・黒田 一幸, “Preparation of Hydrogen-Bonded Molecular Crystals of Double Three-Ring Siloxanes via Modification with Silanol Groups”, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ, 1G1-08, タワーホール船堀, 東京, 2016 年 10 月.
講演	<u>佐藤 尚人</u> , 栃木 和真, 黒田 義之・和田 宏明・下嶋 敦・黒田 一幸, “Si-OH 基を有するかご型機シロキサンの合成と水素結性分子晶作製”, 粉体粉末冶金協会 平成 28 年度春季大会, 京都工芸繊維大学(京都), 2016 年 5 月.
講演	<u>佐藤尚人</u> ・黒田義之, 和田宏明, 下嶋敦, 黒田一幸, “シラノール基を修飾したかご型シロキサンの水素結合による結晶性 3 次元骨格の構築”, 第 32 回ゼオライト討論会, A15, タワーホール船堀(東京), 2016 年 12 月.
講演	<u>Naoto Sato</u> , Yoshiyuki Kuroda, Hiroaki Wada, Kazuyuki Kuroda, Atsushi Shimojima “A crystalline silica-based material assembled from cage siloxanes modified with silanol groups”, The 15th IUMRS-International Conference in Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2017 C3-O31-010, Kyoto University (Kyoto, Japan), August, 2017.
講演	<u>Naoto Sato</u> , Yoshiyuki Kuroda, Hiroaki Wada, Kazuyuki Kuroda, Atsushi Shimojima “A crystalline silica-based material assembled from cage siloxanes modified with silanol groups”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem2015), ENRG676, Hyatt Regency Waikiki, Honolulu (Hawaii, USA), December, 2015.

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	<u>Naoto Sato</u> , Takuya Abe, Yoshiyuki Kuroda, Hiroaki Wada, Kazuyuki Kuroda, and Atsushi Shimojima, “Ordered assembly of cage-type oligosiloxanes functionalized with silanol groups via hydrogen bonds”, 第5回 CSJ 化学フェスタ, P6-018, タワーホール船堀(東京), 2015年10月.
講演	<u>Naoto Sato</u> , Yoshiyuki Kuroda, Takuya Abe, Hiroaki Wada, Kazuyuki Kuroda, Atsushi Shimojima, “Regular assembly of cage siloxanes via hydrogen bonding of silanol groups”, the XVIII International Sol-Gel Conference, P-Tu-3-15, Mielparque Kyoto (Kyoto, Japan), September, 2015.
講演	<u>佐藤尚人</u> , 安部拓矢, 黒田義之, 和田宏明, 黒田一幸, 下嶋敦, “シラノール基を有するかご型シロキサンの結晶化に基づく規則性シリカ構造体の構築”, 日本セラミックス協会 2015 年年会, 2L06, 岡山大学 津島キャンパス(岡山), 2015年3月.
講演	<u>Naoto Sato</u> , Takuya Abe, Yasuhiro Tamura, Kazuyuki Kuroda, Atsushi Shimojima, “Synthesis of Polydimethylsiloxane -grafted Cubic Siloxanes with Hydrogen Bonding Groups”, The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), B12-P25-013, Fukuoka University (Fukuoka, Japan), August, 2014.