

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

Synthesis of alkoxysilanes through  
selective cleavage of C–O bonds

C–O 結合の選択的切断を利用したアルコキシシラン類の合成

申請者

Ryutaro	WAKABAYASHI
若林	隆太郎

応用化学専攻 無機合成化学研究

2011 年 12 月

アルコキシシランは光学・分離・表面処理・医薬品を始めとした分野に必須の化合物である。アルコキシシランモノマーは工業的に大量に生産・消費されている。また近年、アルコキシシランのオリゴマーがシリカ系材料のビルディングユニットとして有用であることが見いだされてきている。オリゴマーを利用することで、分子～ナノ～メソ～マクロの各階層で構造を設計し、所望の機能・物性を有する材料を合成する研究が進められている。しかし、アルコキシシランそのものの合成には課題が多い。とりわけ、オリゴマーにおいては、いかなる従来合成法を駆使しても、限定された化合物のみしか合成できなかった。

上記の限界を超える合成法として、申請者は非水ゾルーゲル法の精密制御によるアルコキシシラン（モノマー・オリゴマー）の選択的合成を見いだした。非水ゾルーゲル法とは、Lewis 酸触媒存在下で金属ハロゲン化物（クロロシランなど）と酸素源（エーテル・金属アルコキシド・ケトンなど）が反応し、シリカを始めとした各種無機酸化物を合成する手法である。しかし、非水ゾルーゲル法では生成物はあくまで単なる無機酸化物にとどまり、分子構造や分子量の制御を行うことは達成されていない。

本論文では、C-O 結合の選択的切断によるアルコキシシランモノマーおよびオリゴマーの合成法を開発した。従来、非水ゾルーゲル法では安定なカルボカチオンの形成が反応を促進する駆動力となっていることは知られていたが、酸素源として利用する化合物の C-O 結合は全て同様の反応条件で切断され、その反応の制御が試みられることはなかった。そこで、申請者は複数の異なる反応性を有する C-O 結合を含む分子を用い、種々のアルコキシシランモノマーおよびオリゴマーの選択的合成を達成した。C-O 結合の反応性はカルボカチオンの安定性を基に設計した。

本論文は全 5 章で構成されている。

第 1 章では、アルコキシシラン類の意義とその合成法を総括し、既知のアルコキシシラン（モノマー・オリゴマー）合成法の特徴と限界を明らかにした。アルコキシシランモノマーの合成法としては、従来見いだされてきた反応を網羅的に取り上げた。またアルコキシシロキサンオリゴマーの合成に要求される反応としてシロキサン結合形成反応をまとめた。これらをふまえ、本研究におけるアルコキシシラン類の合成法開発の意義・目的を述べた。

第 2 章では、アルコキシシランの新たな実用的合成法についてまとめた。ほぼ全てのアルコキシシランはクロロシランを中間体として製造される。そのため、アルコキシシランの合成においてクロロシランのアルコキシ化は極めて重要な反応である。1845 年の報告以来、クロロシランのアルコキシ化にはアルコールが用いられている。しかしその際副生成物として発生する HCl は有害であり、反応に用いるアルコールの分解に伴う収率の低下も引き起こす。アルコールの代わりにアルカリ金属アルコキシド (MOR: M=Li, Na, K; R=Me, Et) やオルトギ酸エステ

ル( $\text{HC}(\text{OR})_3$ )を用いる反応が、 $\text{HCl}$  を発生させないアルコキシシラン合成法として知られている。しかしそれらの反応は、試薬が不安定・高価であるなど大スケールの合成には適さない。本章では実用性の高いアルコキシシラン合成法として、Lewis 酸触媒存在下でクロロシラン類と非対称エーテルの反応によりアルコキシシラン類を合成する反応を開発した。この反応では  $\text{MTBE}$  ( ${}^t\text{BuOMe}$ ),  $\text{ETBE}$  ( ${}^t\text{BuOEt}$ )といった、汎用的な非対称エーテルをメトキシ基・エトキシ基源として利用できる。 $\text{MTBE}$  および  $\text{ETBE}$  は安定・安価かつ安全性も比較的高く、ガソリンの添加剤としての利用実績もある。従来のクロロシランと対称エーテルを Lewis 酸触媒存在下で反応させて無機酸化物を合成する非水ゾルーゲル法に対し、申請者は非対称エーテルを用いることでアルコキシシランモノマーを選択的に合成することに成功した。分析には各種溶液 NMR 測定を行い、既存の化合物とデータを比較した。本手法により種々の置換基を有するオルガノアルコキシシランの合成を検討した結果、合計 10 種類のそれぞれ異なる官能基を有するメトキシシラン類の合成に成功した。また、メトキシシラン以外に、エトキシ、フェノキシ、アセトキシシランといった一般的に利用される種々のアルコキシシランの合成に成功した。反応のより深い理解のため、 $\text{MTBE}$  の *tert*-ブチル基をジフェニルメチル基やベンジル基に置き換え反応を試みた結果、ジフェニルメチル基においても反応が同様に進行し、ベンジル基は加熱することで初めて反応が進行した。この反応性の差異は、カルボカチオンの安定性に起因すると考えられる。また、Lewis 酸触媒を添加しない場合反応は全く進行せず、本反応には Lewis 酸触媒が必須であることがわかった。

第 3 章は、アルコキシシランのオリゴマーの新規合成法についてまとめた。従来アルコキシシランのオリゴマーの合成では、シラノールのクロロアルコキシシランを用いたアルコキシシリル化が常法であった。しかしシラノールは自己縮合しやすいため、調製可能なシラノールは非常に限定されており、それゆえ合成可能なオリゴマーも極めて限定されていた。本章ではアルコキシシランとクロロアルコキシシランの直接アルコキシシリル化反応を開発し、加水分解を経る方法では合成が困難な分岐鎖状オリゴマー  $\text{Si}[\text{OSiR}^1(\text{OR}^2)_2]_4$  ( $\text{R}^1=\text{H}$ ,  $\text{R}^2=\text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ) を反応のモデル化合物として合成した。 $\text{Si}(\text{OR}')_4$  ( $\text{R}'={}^t\text{Bu}$ ,  $\text{CHPh}_2$ ) を  $\text{BiCl}_3$  触媒存在下で、 $\text{ClSiR}^1(\text{OR}^2)_2$  と反応させ、ピリジンにより反応をクエンチし、残存するクロロシリル基をアルコール ( $\text{R}^2\text{OH}$ ) で全てアルコキシ化した。得られた生成物をろ過・減圧蒸留で精製し、得られた生成物の分子構造は各種溶液 NMR ( ${}^{29}\text{Si}$ ,  ${}^{13}\text{C}$ ,  ${}^1\text{H}$ ,  ${}^{29}\text{Si}$ - ${}^1\text{H}$  HMBC) と高分解能質量分析 (EI) により決定した。以上の結果が示すように、シラノールの調製を伴わない直接アルコキシシリル化反応を見だし、所望のアルコキシシロキサンオリゴマーを合成するための新たな反応ルートを開拓した。一方、トリアルコキシシリル化 ( $\text{R}^1=\text{OMe}$ ,  $\text{R}^2=\text{Me}$ ) を試みた場合、同様の分岐鎖状オリゴマー  $\text{Si}[\text{OSiR}^1(\text{OR}^2)_2]_4$  は得られず、直鎖状オリゴマーの混合物が得

られたことが  $^{29}\text{Si}$  NMR 結果からわかった。直鎖状のオリゴマーはシロキサン結合の形成と各種副反応が同時に進行した結果得られたと考えられる。非水ゾルゲル法ではシロキサン結合の形成に対し、エステル交換やハロゲン-アルコキシ基の交換など様々な副反応が競合する。本研究では従来法でのシラノールに代わり、安定なカルボカチオンを形成可能なアルコキシシラン  $\text{Si}(\text{OR}')_4$  を利用することで、エステル交換などの副反応に先立つ選択的なアルコキシシリル化を実現した。

第 4 章では、第 3 章で述べた直接アルコキシシリル化反応をさらに一般化するため、置換基  $\text{R}^1$  の多様化について検討した。その結果、本手法が種々の有機基  $\text{R}^1$  を含むオルガノアルコキシシリル化に適用可能であることがわかった。また、前章でトリアルコキシシリル化 ( $\text{R}^1 = \text{OMe}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ) が選択的に進行しなかった理由を考察した。まず  $\text{Si}(\text{OR}')_4$  に対して、様々な  $\text{R}^1$  基を有する  $\text{ClSiR}^1(\text{OMe})_2$  を用いて反応を行い、直接アルコキシシリル化による  $\text{Si}[\text{OSiR}^1(\text{OR}^2)_2]_4$  の合成を試みた。その結果、直接アルコキシシリル化に適用可能な置換基  $\text{R}^1$  として、新たにメチル基・ビニル基・フェニル基・クロロプロピル基・ $n$ -ブチル基を見いだした。直接アルコキシシリル化に適用可能な置換基  $\text{R}^1$  の要件を明らかとするため、量子化学計算により各種官能基によるサイズ及び直接結合しているケイ素に与える電子的な影響を検討した。生成物が全く得られなかった  $\text{R}^1 = \text{OMe}$  に比して、本章で新たに適用可能であることを見いだした置換基  $\text{R}^1$  は、多くがよりかさ高い置換基であったので、 $\text{R}^1$  の立体障害が反応を阻害する主な原因ではないと考察した。一方、 $\text{R}^1 = \text{OMe}$  が比較的強い電子吸引性基であることが先行研究 ( $^1\text{H}$  NMR による官能基の電気陰性度の評価) や電子密度計算の結果から示唆され、クロロアルコキシシランにおけるケイ素原子上の電子は密であるほうが望ましいと思われる。また、直接アルコキシシリル化を行うアルコキシシランとして  $\text{Si}(\text{OR}')_n(\text{OMe})_{4-n}$  ( $\text{R}' = \text{tBu}$ ,  $n = 1, 2$ ) も利用可能であることを新たに見いだした。これらの知見は反応の汎用性を拡張するだけにとどまらず、ゾルゲル反応で生成物の物性・機能に大きな影響を与えるシロキサン結合の結合密度制御をも可能とした。

第 5 章では、以上を総括し、今後の展望を述べた。

以上、本論文において申請者は Lewis 酸触媒を用いた C-O 結合の選択的切断によるアルコキシシラン類の新規合成法を示した。本論文でまとめた研究はシリカ系材料合成において、シランカップリング剤やビルディングブロックのより効率的かつ汎用的な供給を行うことを可能とする。本論文はケイ素に関する研究であるが、今後は本論文を基盤としてケイ素以外の元素、たとえばチタンやジルコニウムをはじめとした多様な酸化物合成への展開が期待される。

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 若林 隆太郎 印

(2011年11月 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>Ryutaro Wakabayashi</u> , Misa Tamai, Kazufumi Kawahara, Hiroki Tachibana, Yutaka Imamura, Hiromi Nakai and Kazuyuki Kuroda Functional group tolerance for the synthesis of discrete alkoxy siloxane oligomers <i>Dalton Transactions</i> (投稿中)
論文	○ <u>Ryutaro Wakabayashi</u> , Yasushi Sugiura, Toshimichi Shibue and Kazuyuki Kuroda Practical Conversion of Chlorosilanes into Alkoxy silanes without Generating HCl <i>Angewandte Chemie International Edition</i> , <b>50</b> , 11708-11701 (2011)
論文	Chihiro Urata, Hironori Yamada, <u>Ryutaro Wakabayashi</u> , Yuko Aoyama, Shota Hirosawa, Satoshi Arai, Shinji Takeoka, Yusuke Yamauchi and Kazuyuki Kuroda Aqueous Colloidal Mesoporous Nanoparticles with Ethenylene-Bridged Silsesquioxane Frameworks <i>Journal of the American Chemical Society</i> , <b>133</b> , 8102-8105 (2011).
論文	Kwang-Min Choi, <u>Ryutaro Wakabayashi</u> , Takashi Tatsumi, Toshiyuki Yokoi and Kazuyuki Kuroda Usefulness of alkoxytitanosiloxane for the preparation of mesoporous silica containing a large amount of isolated titanium <i>Journal of Colloid and Interface Science</i> , <b>359</b> , 240-247 (2011).
論文	○ <u>Ryutaro Wakabayashi</u> , Kazufumi Kawahara and Kazuyuki Kuroda Nonhydrolytic Synthesis of Branched Alkoxy siloxane Oligomers Si[OSiH(OR) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> (R=Me, Et) <i>Angewandte Chemie International Edition</i> , <b>49</b> , 5273-5277 (2010)
解説	メソ多孔体の合成 ゾルーゲル法技術の最新動向, シーエムシー出版 (2010) <u>若林隆太郎</u> 、浦田千尋、黒田一幸
講演	アルコキシシロキサンオリゴマー(Si[OSiCH=CH <sub>2</sub> (OMe) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> )におけるゾルーゲル反応初期過程の検討 第1回 CSJ 化学フェスタ (2011年11月) 東京 玉井美沙、立花寛己、 <u>若林隆太郎</u> 、黒田一幸
講演	クロロシランの非対称エーテルを用いたアルコキシ化 第15回ケイ素化学協会シンポジウム (2011年10月) 兵庫 <u>若林隆太郎</u> 、杉浦保志、黒田一幸
講演	Practical synthesis of alkoxy silane via selective cleavage of C—O bond in unsymmetrical ether 16th International Symposium On Silicon Chemistry (August, 2011) Canada. <u>Ryutaro Wakabayashi</u> , Yasushi Sugiura and Kazuyuki Kuroda

## 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	種々の置換基を有するアルコキシシランオリゴマーの非水系合成 日本ゾルゲル学会第9回討論会（2011年7月）大阪 <u>若林隆太郎</u> 、河原一文、玉井美沙、立花寛己、黒田一幸
講演	アルコキシシロキサンオリゴマー(Si[OSiCH=CH <sub>2</sub> (OMe) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> )の加水分解・縮重合挙動 日本ゾルゲル学会第9回討論会（2011年7月）大阪 玉井美沙、立花寛己、 <u>若林隆太郎</u> 、黒田一幸
講演	アルコキシシロキサンオリゴマー(Si[OSiCH=CH <sub>2</sub> (OMe) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> )の合成と加水分解 日本化学会第91春季年会（2011年3月）神奈川 玉井美沙、立花寛己、 <u>若林隆太郎</u> 、黒田一幸
講演	重合可能な多重結合を有するシリカー有機ハイブリッドの作製 日本セラミックス協会2011年年会（2011年3月）静岡 榊原孝記、 <u>若林隆太郎</u> 、河原一文、末木俊輔、清水功雄、黒田一幸
講演	非水系アルコキシシロキサンオリゴマー合成の官能基許容性の検討 第14回ケイ素化学協会シンポジウム（2010年11月）静岡 <u>若林隆太郎</u> 、河原一文、玉井美沙、立花 寛己、黒田一幸
講演	Synthesis of Discrete Alkoxysiloxane Oligomers by Non-hydrolytic Hetero-condensation 3rd International Congress on Ceramics (November, 2011) Japan. <u>Ryutarō Wakabayashi</u> , Kazufumi Kawahara and Kazuyuki Kuroda
講演	Preparation and the Property of Colloidal Mesoporous Nanoparticles with Ethenylene-bridged Silsesquioxane Framework 7th International Mesoporous Materials Symposium (July, 2011) Italy. Chihiro Urata, Hironori Yamada, Yuko Aoyama, <u>Ryutarō Wakabayashi</u> , Shota Hirose, Satoshi Arai, Shinji Takeoka, Yusuke Yamauchi and Kazuyuki Kuroda
講演	末端にアルコキシシリル基を有するシロキサンオリゴマーの選択的合成 第13回ケイ素化学協会シンポジウム（2009年10月）佐賀 <u>若林隆太郎</u> 、河原一文、黒田一幸
講演	非水系プロセスによるアルコキシシロキサンオリゴマーの選択的合成 日本化学会第3回関東支部大会（2009年9月）東京 <u>若林隆太郎</u> 、河原一文、黒田一幸
講演	加水分解プロセスを経ないアルコキシシロキサンオリゴマーの選択的合成 日本ゾルゲル学会第7回討論会（2009年7月）京都 <u>若林隆太郎</u> 、河原一文、黒田一幸

## 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	テトラアルコキシシランを加水分解せずに 直接アルコキシシリル化する反応 日本化学会第 89 春季年会（2009 年 3 月）千葉 <u>若林隆太郎</u> 、河原一文、黒田一幸
講演	Bifunctional Linear Tetrasiloxane $[(t\text{-BuO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_2]_2\text{O}$ as a Precursor for Silica-Based Nanomaterials IUMRS-ICA 2008 (December, 2008) Japan. <u>Ryutaro Wakabayashi</u> , Jumpei Suzuki, Yoshiaki Hagiwara and Kazuyuki Kuroda
講演	鎖状テトラシロキサン $[(t\text{-BuO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_2]_2\text{O}$ の反応性とシリル化生成物 日本化学会第 2 回関東支部大会（2008 年 9 月）群馬 <u>若林隆太郎</u> 、鈴木淳平、萩原快朗、下嶋敦、黒田一幸
講演	鎖状テトラシロキサン $[(t\text{-BuO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_2]_2\text{O}$ の反応性 日本セラミックス協会 2008 年年会（2008 年 3 月）新潟 <u>若林隆太郎</u> 、鈴木淳平、萩原快朗、下嶋敦、黒田一幸
その他 (特許)	発明の名称：加水分解性含ケイ素化合物の製造方法 特願 2010-292639（2010 年 12 月） 発明者： <u>若林隆太郎</u> 、黒田一幸、谷口佳範、杉浦保志、