

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03879

研究課題名(和文) ナノポアを有するシロキサン系分子合成と機能開拓

研究課題名(英文) Synthesis of nanoporous siloxane-based molecules and exploration of their function

研究代表者

下嶋 敦 (Shimojima, Atsushi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90424803

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、分子内にナノレベルの空間を有する新しいシロキサン系分子を創出し、その内部空間を活かした応用展開について検討した。大環状シロキサンにアルコキシシリル基を導入し、加水分解・重縮合反応によって環構造を保持したシロキサン材料を作製し、ガス分離膜として機能することを示した。また、環状シロキサンを自己組織化によって配列制御する手法を確立した。さらに、かご型シロキサン分子を連結制御することで、ゼオライトのリング構造をボトムアップで構築することに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, novel nanoporous siloxane-based molecules were produced. A 12-membered cyclic siloxane possessing alkoxyethyl groups was synthesized from organometallasiloxane containing a 12-membered ring with Si-Me and Si-O- groups. The cyclic structure was retained in the hydrolysis and condensation reactions. The membrane composed of the cyclic siloxanes showed a molecular sieving effect. Furthermore, cyclohexasiloxanes with long alkyl chains and triethoxysilyl groups were synthesized, and lamellar mesostructured siloxane-based materials were obtained by self-assembly of these cyclosiloxane compounds. On the other hand, a regioselectively functionalized cubic siloxane where two adjacent corners were modified with Si-O-C bonds was synthesized and novel cage-like siloxane-based macrocycles that resemble the aperture of zeolites were successfully formed by hydrolysis and condensation.

研究分野：無機合成化学

キーワード：シリカ ナノ空間材料

## 1. 研究開始当初の背景

ナノ空間を有する多孔質材料は、環境、エネルギー、医療など幅広い分野への応用が期待されている。シリカ系ナノ空間材料は、高い熱的・化学的安定性や、構造の多様性、低毒性、資源の豊富さなど多くの利点を有している。様々なタイプのシリカ系ナノ空間材料が知られているが、合成面では課題がある。たとえば、ゼオライトはミクロ孔 (< 2 nm) を有する結晶性材料であり、触媒、吸着材、イオン交換材などとして利用されているが、水熱条件下での結晶化メカニズムは解明されておらず、その骨格構造を自由に設計することは困難である。また、界面活性剤などの分子集合体を鋳型とすることによって、メソスケール(2~50 nm)の細孔を有するシリカ多孔体が得られるが、シリカ骨格は例外なくアモルファスであり、細孔径は原子レベルでは均一ではない。

これらの課題を解決するひとつのアプローチとして、ナノ空間を有するシロキサン系「分子」の精密合成と、それらをビルディングブロックとした高次構造体の構築があげられる。分子内空間を有するシロキサン分子として、これまでに様々な員環数(Si原子数)の環状シロキサンが合成されているが、それらをビルディングブロックとしてナノ空間材料を構築した報告はほとんどない。一方、かご型構造を有するオリゴシロキサンを3次元的に連結することで、ケージ間に空隙を有する高非表面積の多孔体の合成が報告されているが、細孔径分布はブロードであり、かご型シロキサンの連結様式を制御する新しい手法の開拓が望まれている。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、明確に規定された空間を有する「分子構造体」をシロキサン(Si-O-Si)骨格をベースに設計し、その内部空間を活かした応用展開について検討することを目的

とする。

## 3. 研究の方法

1)  $\text{CSiO}_3$ 四面体を基本ユニットとする環状有機シロキサンにアルコキシシリル基を導入することで、分子間でSi-O-Si結合の形成が可能な新しいビルディングブロックを合成する。それらの分子間架橋による分離膜の形成や、自己組織化によるナノ構造体の形成について検討する。

2) 立方体形状のかご型オクタシルセスキオキサン  $\text{H}_8\text{Si}_6\text{O}_{12}$  を基本ユニットとして用い、その頂点を適切に修飾することによって剛直なリング構造を有する高次構造体を合成する。また、テンプレートとなる有機化合物を1つの頂点にグラフトすることで、ナノ空間の形成を試みる。

## 4. 研究成果

1-1) アルコキシシリル基を有する環状シロキサンの合成と分離膜応用

酸素12員環の環状メチルシロキサンがCu, Naイオンに配位した錯体を既報を参考に合成した後、 $\text{ClSi(OEt)}_3$ でシリル化することによって、 $-\text{Si(OEt)}_3$ 基を有する大環状シロキサン誘導体(図1上)を合成した。この分子を酸性条件下で加水分解・重縮合させることによって、透明なゲルを得た。固体NMRから、一部のSi-O-Si結合の開裂が見られたものの、大部分の環構造が保持されていることが示唆された。12員環はベンゼン誘導体などの比較的大きな分子が通過可能であり、従来のランダムな細孔構造を有するシリカ膜とは異なる高機能分離膜としての応用が期待される。そこで、12員環シロキサンのアルコキシシリル誘導体の加水分解・重縮合反応によって得られるゲル膜(図1下)のガス分離性能について調査を行い、分子ふるい効果を示すことを確認した。

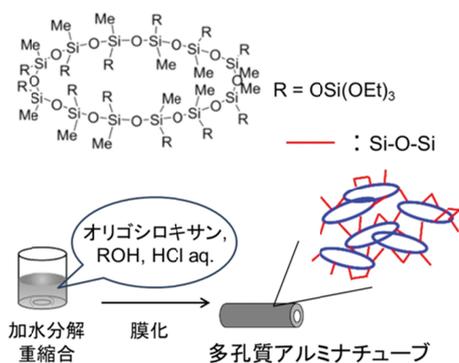


図1 大環状シロキサンのアルコキシシリル誘導体(上)と分離膜の作製(下)

上記の加水分解・重縮合反応では、固体<sup>29</sup>Si NMRによって一部のSi-O-Si結合の開裂が確認された。そこで、非水反応による重縮合反応についても検討した。具体的には、Si-OEt基を持つ大環状シロキサンとSi-H基を持つ大環状シロキサンをB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>触媒を用いて脱アルカン縮合(Piers-Rubinsztajn反応)させることで、環構造を完全に保持したシロキサン系材料の作製に成功した。

### 1-2) 環状シロキサンの自己組織化によるナノ構造体の合成

環状シロキサンの内部空間を有効に利用するためには、その配列を制御することが重要であると考えられる。そこで、自己組織化可能な環状シロキサンのアルコキシシリル誘導体の分子設計を行った(図2)。ここでは、イオンが透過可能な大きさの空間を有する6員環シロキサンを用いた。まず、オクチル基を有する6員環環状シロキサンがNa及びNiイオンに配位した錯体を合成した。これをClSi(OEt)<sub>3</sub>でシリル化することで、オクチル基及び-Si(OEt)<sub>3</sub>基を有する新規環状シロキサン誘導体を合成することに成功した。次に、アルコキシ(-OEt)基を酸性条件下、水-エタノール中で加水分解し、得られた溶液をガラス基板上にキャストして膜を作製した。XRD測定によって2.46 nmの周期構造を示すピークを観測したことから、自己組織化によるメソ構

造の形成が示唆された。得られた膜はヘキサゴンに分散したことから、外表面がオクチル基で覆われたナノ粒子の集合体であることが示唆された。しかしながら、XRD分析、TEM観察からは、低規則性のメソ構造体であることが確認された。そこで、分子集合能力向上を目的として、炭素数n = 12およびn = 18のアルキル鎖の導入を行った。これらの分子の加水分解・重縮合反応と、溶媒揮発にともなう自己組織化によって、明確なラメラ構造体が形成されることを確認した。これらは、二次元シート状に環状シロキサンが配列、連結された新材料として、分離膜などとしての展開が期待される。

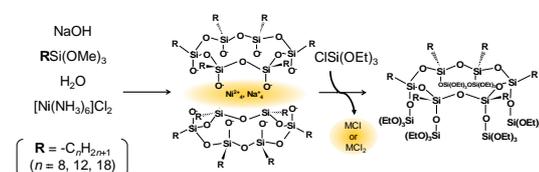


図2 長鎖アルキル基を有する6員環シロキサンの合成スキーム

### 2-1) かご型シロキサンの連結制御による環状構造体の合成

上記の環状シロキサンは柔軟な骨格を有するため、その内部空間のサイズは明確に規定されているとはいえない。そこで、より明確な内部空間の構築を目的として、剛直なかご型シロキサンオリゴマーをビルディングブロックとして用いた環状構造体の合成に取り組んだ(図3)。かご型シルセスキオキサンH<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub>に対して、水酸基を二つ有する有機化合物を反応させることによって、8つの頂点Si-H基のうち隣接する二つを位置選択的にSi-O-C結合に変換することに成功した。この化合物は、Si-O-C結合の加水分解と分子間重縮合によって環状構造体を形成することが期待できる。隣接する二頂点のSi-O-C結合を触媒存在下で加水分解することによって、Si-OH基を二つ有するかご型シロキサンを得た。さらに、この化合物を加熱することによって、

かご型シロキサンが3、4、5つ連結した環状構造体が分子間縮合によって生成することをNMRおよび質量分析により確認し、GPCによって単離することに成功した。これらの環状構造体は結晶性ミクロ多孔体として知られるゼオライトのミクロ孔と類似した剛直な構造を有することから、選択的な吸着や分離材料としての展開が期待される。

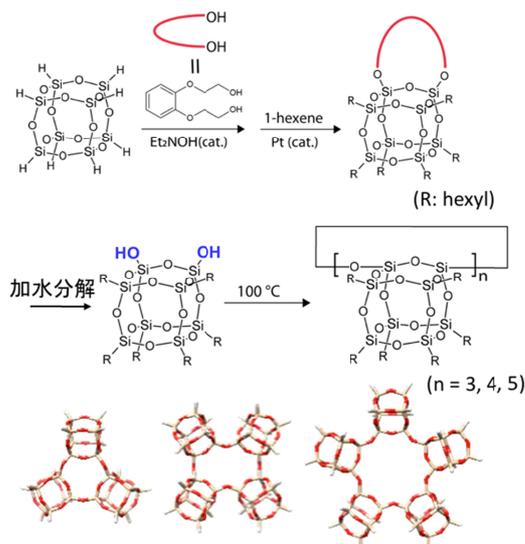


図3 かご型シロキサンの連結による環状構造体の合成スキーム（上）とモデル図（下）

## 2-2) かご型シロキサンの1頂点への有機化合物の修飾によるナノポアの創出

Si-H 基を有するかご型シロキサンの一つの頂点に、ナノポア形成のためのテンプレートとなるかさ高い有機基を Si-O-C 結合によって導入する手法を確立した。かご型シロキサンの1頂点に Si-O-C 結合を介してかさ高い有機分子が結合した化合物を Pd/C 触媒存在下で水と反応させることによって、Si-O-C 結合を保持したまま、7つの Si-H 基をすべて Si-OH 基に変換した。Si-OH 基の水素結合によって分子結晶を形成した後、Si-OH 基の縮合と有機基除去を行うことによって、ナノ空間を有する結晶性シロキサン材料の創出が期待できる。

一方、かご型シロキサンの1つの頂点に

Si-C 結合を介して光応答性分子であるアゾベンゼンを修飾し、自己組織化によるシリンダー状構造体の形成にも成功した（図4）。紫外光照射や可視光照射によってシリンダー内のアゾベンゼン基の効率的な *trans-cis*, *cis-trans* 異性化が見られ、光によって開閉可能なナノポア的设计に道を拓いた。

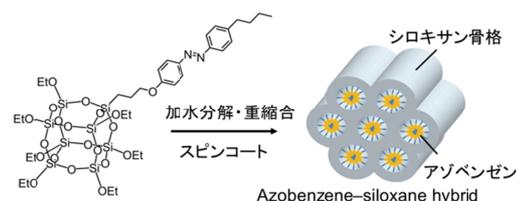


図4 アゾベンゼン修飾型かご型シロキサンの自己組織化による光応答性ナノ空間の創出

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計7件)(すべて査読あり)

- 1) M. Yoshikawa, H. Shiba, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, "Polymerization of Cyclododecasiloxanes with Si-H and Si-OEt Side Groups by the Piers-Rubinsztajn Reaction", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 91, 747-753 (2018). DOI: 10.1246/bcsj.20170410
- 2) S. Sakamoto, M. Yoshikawa, K. Ozawa, Y. Kuroda, A. Shimojima, K. Kuroda, "Formation of Single-Digit Nanometer Scale Silica Nanoparticles by Evaporation-Induced Self-Assembly", *Langmuir*, 34, 1711-1717 (2018). DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b04042
- 3) M. Yoshikawa, H. Shiba, M. Kanezashi, H. Wada, A. Shimojima, T. Tsuru, K. Kuroda, "Synthesis of a 12-membered

- cyclic siloxane possessing alkoxy-silyl groups as a nanobuilding block and its use for preparation of gas permeable membranes”, *RSC Adv.*, 7, 48683-48691 (2017). DOI: 10.1039/C7RA09380B
- 4) M. Yoshikawa, Y. Tamura, R. Wakabayashi, M. Tamai, A. Shimojima, K. Kuroda, “Protecting and Leaving Functions of Trimethylsilyl Groups in Trimethylsilylated Silicates for the Synthesis of Alkoxy-siloxane Oligomers”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56, 13990-13994 (2017). DOI: 10.1002/anie.201705942
- 5) S. Guo, J. Sasaki, S. Tsujiuchi, S. Hara, H. Wada, K. Kuroda, A. Shimojima, “Role of Cubic Siloxane Cages in Mesostructure Formation and Photoisomerization of Azobenzene-Siloxane Hybrid”, *Chem. Lett.*, 46, 1237-1239 (2017). DOI: 10.1246/cl.170468
- 6) S. Saito, N. Yamasue, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, "Cubic Siloxanes with Both Si-H and Si-OtBu Groups for Site-Selective Siloxane Bond Formation", *Chem. Eur. J.*, 22, 13857-13864 (2016). DOI: 10.1002/chem.201601906
- 7) N. Sato, Y. Kuroda, T. Abe, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, "Regular Assembly of Cage Siloxanes by Hydrogen Bonding of Dimethylsilanol Groups", *Chem. Commun.*, 51, 11034-11037 (2015). DOI: 10.1039/c5cc03668b
- 黒田一幸, 長鎖アルキル基を有する 6 員環シロキサンの自己集合によるナノ構造体の作製, 第 5 6 回セラミックス基礎科学討論会, 2018 年 1 月
- 2) 杉山朋陽, 司馬寛也, 吉川 昌, 和田宏明, 下嶋 敦, 黒田一幸, アルコキシシリル基を有する六員環シロキサンの加水分解・重縮合, 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017, 2017 年 10 月
- 3) 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, 2017 年 10 月
- 4) 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, 2017 年 9 月
- 5) 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, 2017 年 9 月
- 6) N. Sato, Y. Kuroda, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, Construction of Supramolecular Networks of Silanol-modified Cage Siloxanes, IUMRS-ICAM2017, 2017 年 8 月
- 7) A. Shimojima, Construction of Nanoporous Materials from Cage Siloxanes, 2017 International Symposium on Silsesquioxanes-Based Functional Materials (SFM2017) (招待講演), 2017 年 8 月
- 8) 佐藤尚人, 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

[学会発表](計 17 件)

- 1) 井川華子, 吉川 昌, 和田宏明, 下嶋 敦,

- 性 3 次元骨格の構築，日本ゼオライト学会第 32 回研究発表会，2016 年 12 月
- 9) 佐々木 淳，辻内志歩，郭 素芳，和田宏明，下嶋 敦，黒田一幸，アゾベンゼン修飾カゴ型シロキサンの自己集合による光応答性材料の合成，第 35 回無機高分子研究討論会，2016 年 11 月
- 10) 井川華子，吉川 昌，和田宏明，下嶋 敦，黒田一幸，アルキル基を有する環状シロキサンの自己集合によるナノ構造体の合成，第 6 回 CSJ 化学フェスタ，2016 年 10 月
- 11) 栃木和真，佐藤尚人，黒田義之，和田宏明，下嶋 敦，黒田一幸，かご型有機シロキサンへの Si-OH 基の修飾と水素結合による結晶性構造体の作製，第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016，2016 年 10 月
- 12) 吉川 昌，司馬寛也，任秀秀，金指正言，都留稔了，和田宏明，下嶋 敦，黒田一幸，環状シロキサンをビルディングブロックとしたシロキサン系材料の作製，第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016，2016 年 10 月
- 13) 司馬寛也，吉川 昌，和田宏明，下嶋 敦，黒田一幸，Piers-Rubinsztajn 反応を用いた大環状シロキサンの重合，日本ゾル-ゲル学会第 14 回討論会，2016 年 8 月
- 14) 栃木和真，佐藤尚人，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，2016 年 8 月
- 15) 司馬寛也，吉川 昌，和田宏明，下嶋 敦，黒田一，種々の大環状シロキサンの合成とその加水分解・重縮合によるシリカ構造体の作製，日本ゾル ゲル学会第 13 回討論会，2015 年 11 月
- 16) 吉川 昌，司馬寛也，和田宏明，下嶋 敦，黒田一幸，ゾル ゲル法を用いた大環状シロキサン構造体の作製，第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015，2015 年 10 月
- 17) 吉川 昌，司馬寛也，和田宏明，下嶋 敦，黒田一幸，アルコキシシリル基を有する大環状シロキサンの合成とその加水分解・重縮合，日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム，2015 年 9 月

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.waseda.jp/sem-kuroda\\_lab/](http://www.waseda.jp/sem-kuroda_lab/)

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

下嶋 敦 (SHIMOJIMA, Atsushi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90424803