

令和元年6月12日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19184

研究課題名(和文)高配位ケイ素をビルディングブロックとした新規ナノ空間材料の創製

研究課題名(英文)Creation of novel nanoporous materials through building block approach using hypercoordinated silicon compounds

研究代表者

黒田 一幸(Kuroda, Kazuyuki)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90130872

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：シロキサン系材料において、ケイ素や酸素で構成される骨格の構造、組成、電荷を制御する手法の開拓は極めて重要である。本研究課題では、ケイ素原子に対して多座配位がとれるような有機配位子を利用することにより、一般に不安定とされる5配位や6配位状態の高配位ケイ素を構造単位としたケイ素-酸素-炭素系の多孔質材料の作製を試みた。ケイ素源となるケイ素アルコキシドや、高配位ケイ素の電荷補償となるカウンターイオンの種類等の反応条件の検討により、高配位ケイ素を構造単位とする多孔体の合成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般にケイ素-酸素系材料は、4配位ケイ素からなる骨格構造を有しており、骨格中のケイ素の配位状態を制御した例はほとんど報告されていない。本研究成果は、高配位状態のケイ素骨格を含む多孔質材料がケイ素源、有機配位子及びカウンターイオンの適切な組み合わせにより作製可能であることを示すものであり、ケイ素-酸素系多孔質材料の機能制御手法として新たな研究領域を拓く研究である。

研究成果の概要(英文)：Properties of siloxane-based materials depend on various factors including their framework structures and coordination numbers of silicon atoms. In this study, porous materials consisting of hypercoordinated silicon atoms were prepared by reacting silane precursors (e.g. alkoxysilanes or organoalkoxysilanes) with aromatic organic compounds possessing several hydroxyl groups in the presence of an organic base. Among various reaction conditions, porous structures consisting of five-coordinated silicon atoms were successfully obtained by reacting organoalkoxysilanes as the silane precursors with 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene as the aromatic organic compound under solvothermal conditions. These findings will be used as a novel method for design of siloxane-based porous materials.

研究分野：無機工業材料

キーワード：高配位ケイ素 多孔体 ビルディングブロック

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

レアメタルなどの希少元素に依存しない材料開発は持続可能な社会の実現に向けて不可欠な取り組みである。なかでも、岩石や砂などの主成分であり、地殻中に豊富に存在する「ありふれた元素」であるケイ素 Si を利用した新材料の創出は重要な課題である。ケイ素と酸素で構成されるシリカ(SiO<sub>2</sub>)系材料は、高い安定性や透明性などの特徴に加えて、二次元層状構造や三次元多孔構造など多様な構造をとるという特徴を活かし、様々な分野で利用されている。特に、ナノスケールの細孔を有するシリカ系多孔体は、その高い表面積や空隙率、均一な細孔により、触媒、分離・吸着材、低屈折率材料など幅広く応用することができるため、元素戦略上有望な材料としてさらなる機能化が望まれている。

シリカ系多孔体を含むケイ素 酸素系材料において、触媒、イオン交換、吸着などの多くの機能は骨格とゲスト種(触媒基質や吸着質)との相互作用に依存するため、骨格の構造、組成、および電荷を制御する手法の開拓は極めて重要である。従来までのケイ素 酸素系材料は、4配位ケイ素からなる骨格構造を有しており、骨格中のケイ素の配位状態を制御した例はほとんど報告されていない。5配位、6配位ケイ素のような高配位ケイ素を構造単位として多孔性骨格を構築することが可能となれば、骨格への電荷付与および結晶構造の多様化に基づく新しい機能開拓が期待できる。

### 2. 研究の目的

ケイ素原子に対して多座配位がとれるような有機配位子と電荷を補償するカウンターイオンを組み合わせることで、5配位や6配位の高配位ケイ素化合物が合成可能であることは既に報告されている。しかし、高配位ケイ素化合物は一般に不安定であることから、高配位ケイ素を構造単位とした多孔体の作製は困難であった。本研究では、ケイ素源や有機配位子、カウンターイオンの種類などの条件検討を通して、骨格中に高配位ケイ素が安定に存在する多孔性材料の合成手法の確立を目指す。

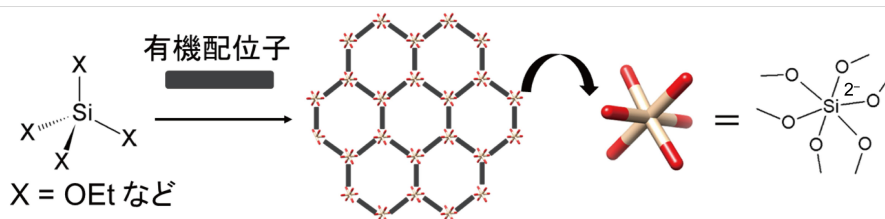


Fig. 1 本研究の概要

### 3. 研究の方法

高配位ケイ素化合物を安定に得るには、配位子の立体効果および高配位ケイ素の電荷を補償するカウンターイオンの構造が極めて重要である。さらには、ケイ素源となる分子の構造も高配位ケイ素多孔体の構造設計に重要であると考え、以下のように研究を推進した。

#### (1) 高配位ケイ素を構造単位とする三次元架橋体の合成

高配位ケイ素を構造単位とした多孔質材料の合成に向けて、高配位ケイ素を剛直かつ高い有機配位子で架橋することを試みた。有機配位子として複数の方向に反応サイトを持つ2,3,6,7,10,11-ヘキサヒドロキシトリフェニレン(HHTP)を用い、HHTPと反応させるケイ素源やカウンターイオン、反応溶媒などの条件検討を行った。

#### (2) 構造の多様化に向けた高配位ケイ素ビルディングブロックの合成

高配位ケイ素多孔体の構造を多様化するために、上記の手法に加えて多孔体合成のビルディングブロックとなる高配位ケイ素錯体を合成した。

### 4. 研究成果

#### (1) 高配位ケイ素を構造単位とする三次元架橋体の合成

既報(*Chem. Mater.*, 1992, 4, 255)を参考に、ケイ素源であるテトラエトキシシラン(Si(OEt)<sub>4</sub>)と有機配位子であるHHTPをトリエチルアミン(NEt<sub>3</sub>)存在下、90°Cで1日間反応させた結果、不溶性の灰色固体が得られた。<sup>29</sup>Si MAS NMRやXRD等の分析により、得られた化合物はトリエチルアンモニウムイオンをカウンターカチオンとして6配位ケイ素がHHTPで架橋された三次元架橋体であることがわかった。また、同様の条件でケイ素源として1,4-bis(triethoxy)benzene(BTEB)を反応させた結果、単純なテトラアルコキシシランを原料とした場合と異なり、5配位ケイ素がHHTPで架橋された三次元架橋体を得ることも可能であった。これらのHHTPで架橋された6配位、5配位ケイ素は大気中でも安定であり、大気下において安定であることを確認した。これらの結果により、HHTPの使用により高配位ケイ素骨格が安定となること、及びケイ素源として用いるアルコキシシランの種類に応じてケイ素の配位数が変化し、三次元骨格中のケイ素原子の電荷を制御できることを確認した。

さらに、反応に用いるトリアルコキシシランの種類を変更し、三次元架橋体の設計を行った。PhSi(OEt)<sub>3</sub> や MeSi(OEt)<sub>3</sub> を用いて同様の反応を行った場合、有機基を保持したまま配位数が変化し、5 配位ケイ素が HHTP で架橋された三次元架橋体を得られた。これらの結果により、5 配位ケイ素を含む三次元架橋体では、用いるアルコキシシランの種類に応じて様々な官能基を骨格中に導入できることを確認した。

これらのアルコキシシランの中で、特に PhSi(OEt)<sub>3</sub> を HHTP と反応させる際の反応温度や反応溶媒、カウンターイオンを変化させ、得られる架橋体の結晶性及び多孔性に与える影響を調査した。特に様々な塩基性化合物を検討した結果、トリエチルアミン以外にも高いベンジルアミンや二官能性アミン、第二級アミンであるモルホリン、ナトリウムイオンをカウンターカチオンとして与えるナトリウムメトキドも塩基性化合物として利用できることを見出した。これらの塩基性有機分子のなかでも、二官能性アミン存在下で PhSi(OEt)<sub>3</sub> と HHTP を反応させたところ、下図のようなネットワーク構造を持つと推定される、フェニル基を有する 5 配位ケイ素を構造単位とした花弁状粒子が得られた(Fig. 2)。この花弁状粒子の窒素吸脱着測定を行った結果、相対圧  $P/P_0 < 10^{-5}$  の領域に等温線の立ち上がりが見られ、他の塩基性有機分子を用いた場合と比べて高い比表面積を有するナノ多孔体であることを確認した。以上より、骨格中に高配位ケイ素を含む多孔性材料の作製に成功した。

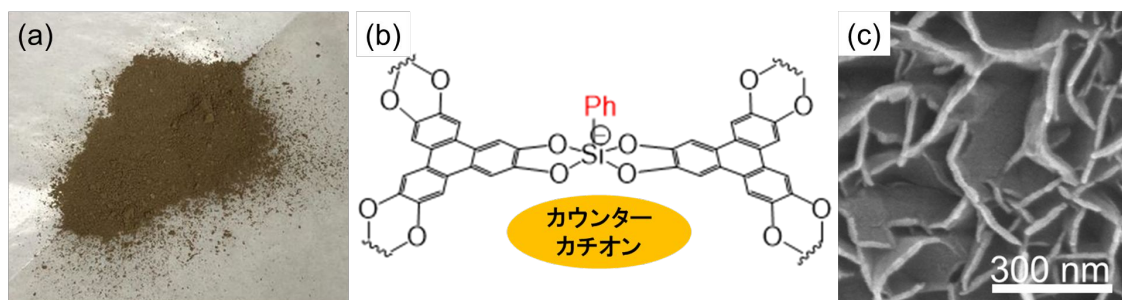


Fig. 2 多孔性を示した試料 (a) 外観写真、(b) 推定されるネットワーク構造、(c) SEM 像

## (2) 構造の多様化に向けた高配位ケイ素ビルディングブロックの合成

ビルディングブロックとして利用可能な高配位ケイ素錯体の合成に向けて、HHTP の 3 方向の反応点の内、2 方向をジクロロジフェニルメタンにより保護した有機配位子(HHTP\_2)を合成した。HHTP\_2 とテトラエトキシシランを NaOMe 存在下で反応させることで、Na<sup>+</sup>をカウンターイオンとして Si に対して三個の HHTP\_2 が配位した 6 配位ケイ素錯体(HHTP\_2\_Si\_Na, Fig. 3 (a))の合成に成功した。HHTP\_2\_Si\_Na は THF や DMSO といった極性溶媒に可溶であり、脱保護の後、再度 Si 源と反応させることによって連続的な架橋体を作製することができると考えられる。

続いて、様々なカップリング反応により連結可能なヨード基を有する有機配位子を用いた高配位ケイ素錯体の合成を試みた。テトラエトキシシランと 5-ヨードサリチル酸を N,N-ジメチルホルムアミドとメタノールの共溶媒中、NaOMe 存在下、室温で 1 日静置することで、Na<sup>+</sup>をカウンターイオンとして Si に対して三個の 5-ヨードサリチル酸が配位した 6 配位ケイ素化合物(Hc-ISA, Fig. 3(b))の合成に成功した。Hc-ISA は終端のヨウ化アリールの反応性を活かすことにより高配位ケイ素化合物同士を様々な様式で連結させることが可能であると考えられるため、高配位ケイ素多孔体を設計するためのビルディングブロックとしての利用が期待できる。以上より、高配位ケイ素多孔体を合成するためのビルディングブロックとなる複数の化合物の合成に成功した。

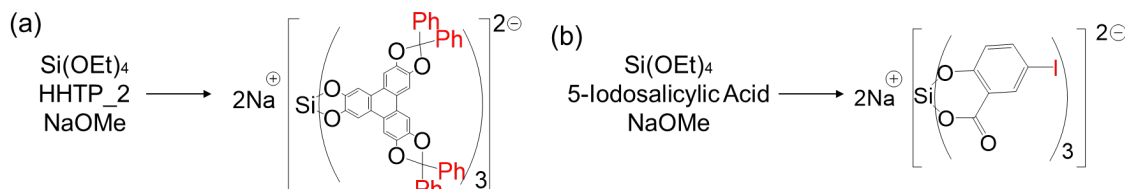


Fig. 3 (a) HHTP\_2\_Si\_Na、(b) Hc-ISA の合成スキーム

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

直江 証希, 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、2018 年。

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、2019 年.

〔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)研究分担者

なし

(2)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。