

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 10 月 9 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2011～2014

課題番号：23550061

研究課題名(和文)ポリシラノールを用いた新規な多孔性材料の研究

研究課題名(英文)Studies on novel porous materials based on organopolysilanol

研究代表者

加部 義夫 (Kabe, Yoshio)

神奈川大学・理学部・教授

研究者番号：40214506

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：細孔性ネットワークを目的に、テトラシラノール $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SiPr}_2\text{OH})_4$ とトリシラノール $\text{PhSi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SiPr}_2\text{OH})_3$ を合成した。トリシラノールは、結晶におけるはじめてのシラノール水素結合三量体を示し、テトラシラノールと $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ や $\text{SiCl}_4$ の反応は $\text{N}_2$ や $\text{H}_2$ を吸蔵する細孔性物質を生成した。

分子カプセルを目的に、1,3,5-トリエチルベンゼンのトリシラノール $1,2,3\text{-Et}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{SiR}_2\text{OH})_3$ とカリックス[4]アレーンのテトラシラノールを合成した。結果として結晶における $\text{H}_2\text{O}$ および溶液中のハロゲンイオンの内包を示した。

研究成果の概要(英文)：With the aim of achieving porous network, trisilanol  $\text{PhSi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SiPr}_2\text{OH})_3$  and tetrasilanol  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SiPr}_2\text{OH})_4$  were prepared. Trisilanol revealed the first example of a silanol hydrogen bonding cyclic trimer in crystalline, while treatment of tetrasilanol with  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  as well as  $\text{SiCl}_4$  resulted in formation of porous materials for  $\text{N}_2$  and  $\text{H}_2$  adsorption.

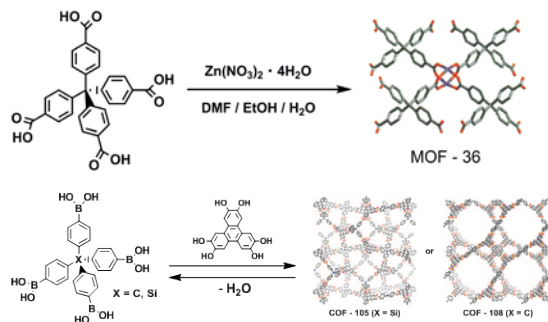
With the aim of achieving molecular capsule, 1,3,5-triethylbenzene-based trisilanols  $1,2,3\text{-Et}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{SiR}_2\text{OH})_3$  and calix[4]arene-based tetrasilanol were prepared. As a result it is disclosed the encapsulation of  $\text{H}_2\text{O}$  in the crystalline and halogen anions in solution states.

研究分野：ケイ素化学

キーワード：ポリシラノール 細孔性材料 水素結合 ガス吸蔵 分子カプセル アニオン受容体

1. 研究開始当初の背景

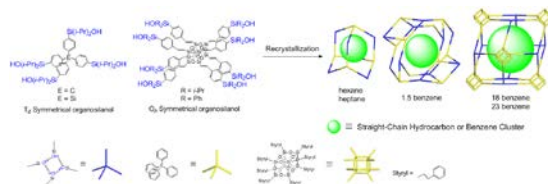
金属有機構造体 (MOF)<sup>1)</sup> および共有結合性有機構造体 (COF)<sup>2)</sup> は気体吸蔵や分子ふるい材料として期待され、規則構造を実現させるため、可逆的な金属配位結合やホウ酸エステルやイミン縮合などの動的共有結合を用いて合成される (Scheme 1)。



Scheme 1

それに対して最近不規則構造でも安定な細孔性材料として不可逆反応を用いた多孔性有機高分子 (Porous Organic Polymer: POP)<sup>3)4)</sup> や水素結合が壊れやすいため検討されてこなかった水素結合有機骨格 (HOF) によるガス吸蔵も注目されてきている。<sup>5)6)</sup>

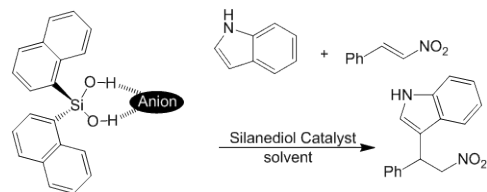
一方、当研究室ではこれまでに、四面体型ポリシラノール化合物や八面体型ポリシラノール化合物を合成し、結晶中でシラノール4分子が水素結合し、三次元アダマンタンネットワークやゼオライト様の大きな空孔を持つネットワークを形成し、その空孔に炭化水素をベンゼンクラスターを包接できることを報告している (Scheme 2)。<sup>7)</sup>



Scheme 2

一方ポリシラノールのアニオン内包について、2006年に海野らは、シランジオールが塩化物や酢酸塩のようなアニオンと会合可能であることを明らかにし、シラノール基を用いた一群の新規なアニオン受容体について報告している (Scheme 3)<sup>8)</sup>。その後、Mattson

らはこのシランジオールを分子触媒として用いてインドールのβ-ニトロスチレンへの共役付加を報告した。<sup>9)</sup>



Scheme 3

2. 研究の目的

ポリシラノール誘導体を合成しガス吸蔵の可能な細孔性材料として MOF、POP や HOF に展開して、さらにシラノール水素結合を利用した分子カプセルの形成を目的に研究する。

3. 研究の方法

ヒドロシランのトリクロロイソシアヌル酸 (TCCA) によるクロロ化とそれに続く加水分解によりシラノール誘導体の簡便な合成法を検討した。

ポリシラノールの X 線解析を行いシラノールの水素結合パターンについて TOPOS プログラム<sup>10)</sup> さらに DFT 計算や Bader らの Atom in Molecules (AIM) 解析、AIMall プログラム<sup>12)</sup> を用いてその性質を明らかにした。

テトシラノールと SiCl<sub>4</sub> または Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> との反応による POP および MOF の合成を検討し生成する固体化合物について ASAP による N<sub>2</sub> および H<sub>2</sub> ガスの吸脱着測定を行った。

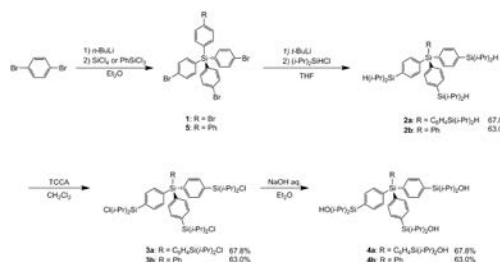
カリックス[4]アレーン骨格や 1,3,5-置換ベンゼン骨格を有するポリシラノールを合成し X 線結晶構造解析により結晶状態での分子カプセル形成について検討した。さらに溶液中でこれらシラノールのアニオンと取り込み能力の違いを <sup>1</sup>H NMR を用いて Job's プロット、や会合定数  $K_a$  を求め検討した。

4. 研究成果

(1) トリおよびテトラシラノール誘導体の簡便な合成法の開発

テトラフェニルシランおよびテトラフェニ

ルメタンを有するシラノール誘導体 (**4a**, **4b**) をトリクロロイソシアヌル酸 (TCCA) と続くアルカリ加水分解の方法を用いて高収率の合成を実現した (Scheme4)。



Scheme 4

(2) トリシラノール誘導体の新規な水素結合ネットワーク

はじめにトリシラノール **4b** は THF/benzene/hexane から再結晶し、シラノールの環状四量体が 1 次元水素結合ネットワークを形成した (Figure 1a)。一方で溶媒からのベンゼンをのぞくと三つのシラノール基が環状水素結合した 1 次元水素結合ネットワークを形成することをはじめて明らかにした (Figure 1b)。

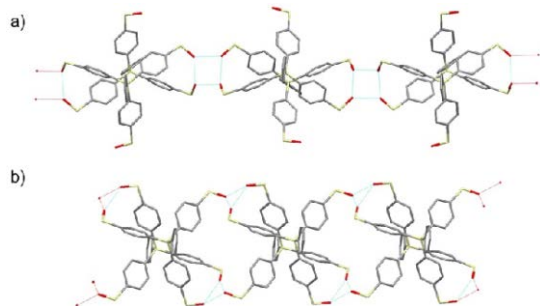
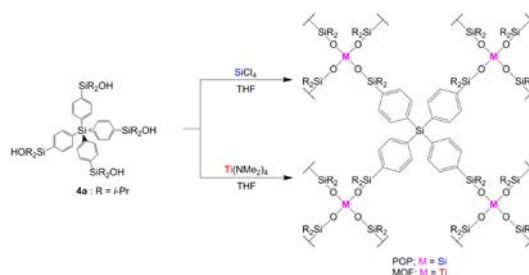


Figure 1. **4b**·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (a), と **4b** (b) の X 線パッキング図 置換基と溶媒は省略

(3) テトラシラノール誘導体から合成される POP および MOF と細孔性評価

**4a** のクロロシランによるシリル化、さらには Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> との反応で生成した固体化合物には N<sub>2</sub> ガスの吸着等温線が I 型または I 型と II 型の混合した形が認められ、吸着量はわずかであるがマイクロ孔の存在が確認できた (Scheme5、Figure2a)。さらに H<sub>2</sub> ガスについても吸着等温線は低圧側で立ち上がり

見られ、マイクロ孔またはウルトラマイクロ孔の存在が示された (Figure2b)。<sup>13)</sup>



Scheme 5

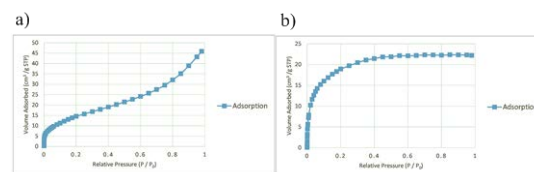
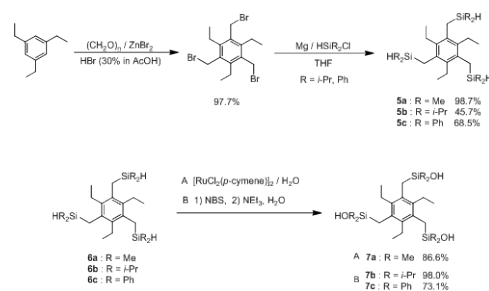


Figure 2 MOF の N<sub>2</sub> 吸着等温線 (a)MOF の H<sub>2</sub> 吸着等温線 (b)

(4) トリエチルベンゼントリシラノール誘導体とカリックス[4]アレーンシラノール誘導体の合成

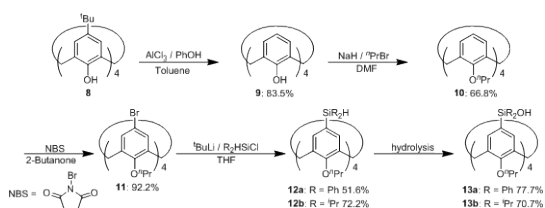
トリエチルベンゼントリシラノール誘導体の合成法は 1, 3, 5-トリスプロモメチル



Scheme 6

-2, 4, 6-トリエチルベンゼンに種々の置換基を持つシリル基をグリニャール反応によって導入し、シラノール化することでトリシラノール化合物 (**7a**, **7b**, **7c**) を合成した (Scheme 6)。カリックス[4]アレーンテトラシラノール (**13a**, **13b**) を合成するために、当初カリックス[4]アレーンのOH側シリル基を導入したり<sup>14)</sup> tBu基側にシリル基を導入する場合もフェノールのメチルエーテルを検討したが<sup>15)</sup> cone型配座を固定できず、プロピルエーテル体を以下のルートで合成した。(Scheme7)。<sup>13)</sup> **10**を合成する段階でnPrOTs/CsCO<sub>3</sub>を用いる

ことで、1,3-alternate型配座異性体の合成にも成功した。<sup>16)</sup>



Scheme 7

(5) トリエチルベンゼントリシラノール誘導体とカリックス[4]アレーンシラノール誘導体の分子カプセル

トリシラノール誘導体を再結晶し、X線結晶構造解析とTOPOS解析を行った。その結果ケイ素上の置換基がメチル置換誘導体(7a)の場合は6つのシラノールの分子間で環状水素結合を含む3次元水素結合ネットワーク形成し一方イソプロピル置換誘導体(7b)の場合は前述の4bと同様に3つのシラノールの環状水素結合を含む3次元水素結合ネットワークに構造をとっていることが示された。

フェニル置換誘導体(7c)の場合は2分子でカプセル状の構造をとっているが、シラノール同士の水素結合ではなく、7cの一分子の三つのシラノールが中央で水分子と水素結合し、この7c・H<sub>2</sub>O二組で向き合ってさらに水素結合した分子カプセル状の構造として解析された。(Figure 3)。

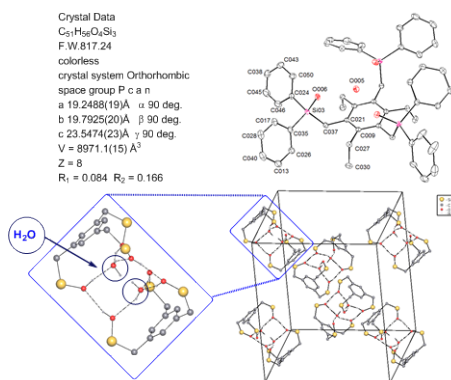


Figure 3 化合物7cのORTEP 図(上)と TOPOS による水素結合ネットワーク図(下)

カリックス[4]アレーンテトラシラノール 13a と 13b をアセトンより再結晶すること

で粒状結晶を得て、X線構造解析を行った。その結果、13b では向かい合う芳香環の一组が平行でもう一组が外側に向けた C<sub>2v</sub> 対称の構造を与えたが(Figure 4(中))、13a では R 値は大きいままだがすべての芳香環がバランス良く外側を向き、きれいなお椀型をした C<sub>4</sub> 対称の構造を与えた(Figure 4(左))。また 13a ではカリックス空孔内

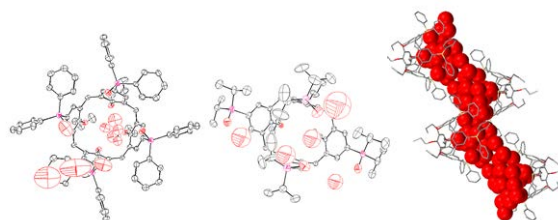
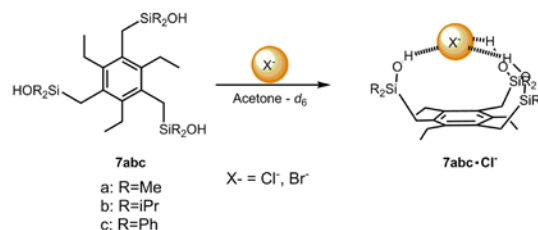


Figure 4 化合物 13a(左)と化合物 13b(中)と 13a のパッキング構造 (右)

部とシラノール上方に水が存在し、そのパッキング構造から巨大な水分子クラスターをカリックス[4]アレーンが囲むように相互作用していることが示唆された(Figure 4(右))。<sup>13)</sup>

(6) トリエチルベンゼントリシラノール誘導体とカリックス[4]アレーンシラノール誘導体のアニオン内包

化合物 7abc を用いて、溶液状態でのアニオンの内包について検討した (Scheme 8)。



Scheme 8

7abc とハロゲンアニオンの濃度を一定にしてモル分率を変化させたときのシラノール SiOH の化学シフトの変化を <sup>1</sup>H NMR で測定することで、Job's plot を作ると Figure 5(左)のようになった。0.5 で極大値を与えることからハロゲンアニオンと 1 : 1 錯体を形成することが分かった。一方、ハロゲンアニオン溶液を滴下して <sup>1</sup>H

NMR を測定すると、Figure 5(右)のようになった。○で示されたピークがシラノールのピークがゲストの滴下に従って 2 ppm も低磁場シフトすることが分かった。これを WinEQNMR2<sup>17)</sup>によりカーブフィッティングすると、会合定数  $K_a = 6.8 \times 10^3 \text{ M}$  となった。

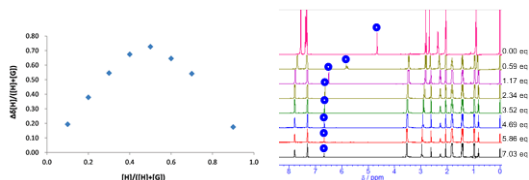


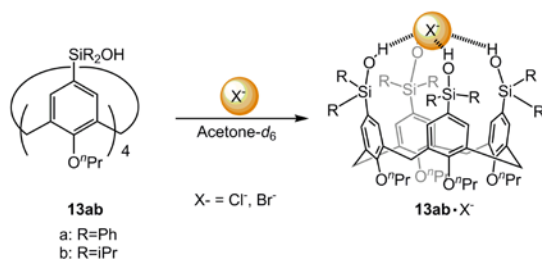
Figure 5 **7c · Cl<sup>-</sup>**に対する Job' s プロット (左)と <sup>1</sup>H NMR 滴定実験(右)

化合物 **7abc** の <sup>1</sup>H NMR 滴定実験から求めた会合定数  $K_a$  を Table 1 に示す。R=iPr については 1,3-alternate 配座異性体についても  $K_a$  を求めたが、対応する cone 体よりも小さい値を示した。

Table 1 **7a, b, c** (R = Me, iPr, Ph)の会合定数 ( $\text{M}^{-1}$ )

	R = Ph	iPr	Me
Cl <sup>-</sup>	$6.8 \times 10^3$	$7.3 \times 10$ (9.84) <sup>a)</sup>	$3.5 \times 10$
Br <sup>-</sup>	$9.4 \times 10$	9.6	6.9

a) 1,3-alternate配座異性体の会合定数



Scheme 9

化合物 **13a, b** を用いて溶液状態でのアニオン内包について同様に Job' s プロットと <sup>1</sup>H NMR Table 2 **13a, b** (R = iPr, Ph) の会合定数 ( $\text{M}^{-1}$ )

	R = Ph	iPr
Cl <sup>-</sup>	$4.0 \times 10$	$1.1 \times 10^2$
Br <sup>-</sup>	$4.1 \times 10$	ND <sup>a)</sup>
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	ND <sup>b)</sup>	—

<sup>a)</sup>Not determined due to the programing error.

<sup>b)</sup>Not determined due to the abnormal shift.

滴定実験から検討し(scheme 9)、求めた会合定数  $K_a$  を Table 2 に示す。

<引用文献>

- ① J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 8239-8247.
- ② H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortes, A. P. Cote, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **2007**, *316*, 268-270.
- ③ M. Rose, W. Böhlmann, M. Sabo, S. Kaskel, *Chem. Commun.*, **2008**, 2462-2464.
- ④ T. Ben, H. Ren, S. Ma, D. Cao, J. Lan, X. Jing, W. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons, S. Qiu, G. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 9457-9460.
- ⑤ Y. He, S. Xiang, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 14570-14573.
- ⑥ I. Hisai, S. Nakagawa, N. Tohnai, M. Miyata, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 3006-3012
- ⑦ Y. Kawakami, Y. Sakuma, T. Wakuda, T. Nakai, M. Shirasaka, and Y. Kabe, *Organometallics*, **2010**, *29*, 3281-3288.
- ⑧ S. Kondo, T. Harada, R. Tanaka, and M. Unno, *Org. Lett.*, **2006**, *20*, 4621-4624.
- ⑨ Andrew G. Schafer, Joshua M. Wieting, and Anita E. Mattson, *Org. Lett.*, **2011**, *19*, 5228-5231
- ⑩ <http://www.topos.ssu.samara.ru>.
- ⑪ R. F. W. Bader, *Chem. Rev.*, **1991**, *91* 893-928.
- ⑫ <http://aim.tkgristmill.com>.
- ⑬ 論文投稿準備中
- ⑭ 清野浩史 神奈川大学大学院理学研究科 修士論文 (2009)
- ⑮ 大橋悠 神奈川大学大学院理学研究科 修

- 士論文 (2011)
- ⑯ 鈴野健太 神奈川大学理学部化学科卒業論文 (2014)
- ⑰ M. J. Hynes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 311.
5. 主な発表論文等  
〔雑誌論文〕(計2件)
- ① M. Fukawa, T. Sato, Y. Kabe, *Chem. Commun.*, 投稿中 “Hydrogen bonding molecular capsule versus 3D Network of Tripodal Organopolysilanol”,
- ② Y. Kawakami, M. Fukawa, A. Yanase, Y. Fukawa, E. Suzuki, T. Horikawa, Y. Kabe, *J. Organometallic Chem.*, 投稿中 “Cyclic trimer of tripodal trisilanol: New hydrogen bonding motif”,  
〔学会発表〕(計24件)
- ① Yoshiteru Kawakami, Keita Tanaka, Marina Fukawa, Takayuki Sato, Yoshio Kabe, 3D Hydrogen-bonding network and molecular capsule of organopolysilanol. The 10<sup>th</sup> International Symposium on the Kanagawa University –National Taiwan University Exchange Program, 2015, Mar.12-15, Taiwan.
- ② Takayuki Sato, Marina Furukawa, Keita Tanaka, Yoshio Kabe Molecular Capsule formed by Polysilanol derivatives and Encapsulation 日本化学会第95春季年会 3PB-006 2015年3月26-29日 日本大学船橋キャンパス
- ③ 佐藤昂之・布川真理奈・田中慶太・加部義夫 ポリシラノール誘導体のつくる分子カプセルと内包 第18回ケイ素化学協会シンポジウムプログラム P035 2014年10月17-18日那須
- ④ 布川真理奈・加部義夫 シロキサン結合およびシラノール水素結合を持つ分子カプセルの合成第17回ケイ素化学協会シン

- ポジウム p063 2013年10月25-26日(土)箱根
- ⑤ Keita Tanaka, Yu Ohashi, Yoshio Kabe, 3D Hydrogen bonding network and molecular capsule of calix[4]arene polysilanol derivative, The 4th Asian Silicon Symposium in Tusukuba, Japan PO-105 2012, つくば, 10月21-24日
- ⑥ Keita Tanaka, Yu Ohashi, Yoshiteru Kawakami, Yoshio Kabe, 3D Hydrogen bonding network and molecular capsule of organopolysilanol, The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry, PA-57, 2012, 京都・宇治, 5月20-25日
- ⑦ 加部義夫, ポリシラノールおよび関連化合物のつくる3次元ネットワーク構造、第15回ケイ素化学協会シンポジウムトピックス講演、2011年10月21-22日 神戸須磨  
〔図書〕(計1件)  
「現代ケイ素化学」、吉良満夫・玉尾皓平編、第I部第4章 29Si NMR 加部義夫 p 65-76、資料編 本書を理解するためのNMRの基礎 加部義夫 p403-415, 29Si NMR 化学データ 加部義夫 p416-430、東京化学同人 (2013)  
〔産業財産権〕  
○取得状況 (計1件)  
名称: 「ポリヘドラルシルセスキオキサンの製造法」  
発明者: 川上義輝、加部義夫、山口和夫、横澤勉、芹澤孝謙、長谷川稔  
権利者: コルコート (株)  
種類:  
番号: 特許第5273941号  
出願年月日: 平成19年4月24日  
取得年月日: 登録平成25年5月24日  
国内外の別: 国内
6. 研究組織  
(1) 研究代表者  
加部義夫 (Kabe Yshio)  
神奈川大学・理学部・教授  
研究者番号: 40214506