

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05470

研究課題名(和文)ケイ素の特性を活かした、革新的3次元モノマー合成と次世代高機能材料への応用

研究課題名(英文)Synthesis and applications of innovative 3D monomers

研究代表者

海野 雅史(Unno, Masafumi)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：20251126

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、これまで申請者の研究室で培ってきたかご型シロキサン、ラダーシロキサンの合成研究を活かし、次世代の材料設計においてコア物質となりうる一連の化合物の合成を行った。具体的なターゲットとして当初設定した化合物のうち、分子の両側に無機物と有機物それぞれと反応する置換基を持つ、立方体構造のかご状オクタシルセスキオキサン('Janus Cube')、ラダーシロキサンが上下に重なった形のクロスラダーシロキサン('Eagle')、長鎖アルキル基を有する環状シラノール('Jelly Fish')については、研究期間中に合成が完了し、報告した。他の2つのターゲットについても進行中である。

研究成果の概要(英文)：In this project, we synthesized a series of compounds that would be the potential core building units for next-generation materials taking advantage of our previous achievements in the synthesis of cage or ladder silsesquioxanes. Among the target compounds, we successfully synthesized "Janus Cube", cubic silsesquioxanes with two different substituents on the opposite faces, "Eagle", two laddersiloxanes are fused up and down, and "Jelly Fish", cyclic silanols which contains long alkyl chains.

Regarding other two target compounds, continuing investigation is now in progress.

研究分野：Organoelement Chemistry

キーワード：Functional materials Silsesquioxane Silanol

1. 研究開始当初の背景

ケイ素化学は有機化学より約100年遅れて誕生し、20世紀中盤のクロロシランを簡便・大量に合成する直接法の開発により、現在ではシリコン材料を中心に経済の基盤をなす技術として機能している。その礎になる基礎ケイ素化学は、日米欧を中心に発展してきたが、特に日本は多数の若手研究者を擁し、後継者不足が顕著な欧米に対し優位な将来性を持つ。ただしケイ素化学の持つ根源的な問題点として、基礎と応用の乖離があげられる。すなわち、大学を中心に展開される基礎科学と、企業で行われる応用開発の間に大きな空間があり、日夜生み出されている新しい基礎研究の成果を十分に活かしていきにくい点である。基礎と応用を橋架ける研究成果をあげることは、以下に示した重要性を持っている。

- (1) 有機合成の手法により構造をはっきりと決定できる材料を合成できる
- (2) 必要な物性のためどのような構造が望ましいか、ということに対する指針を示せる
- (3) これまでにない構造・物性の材料を合成し、新機能材料として新しい市場を開拓できる

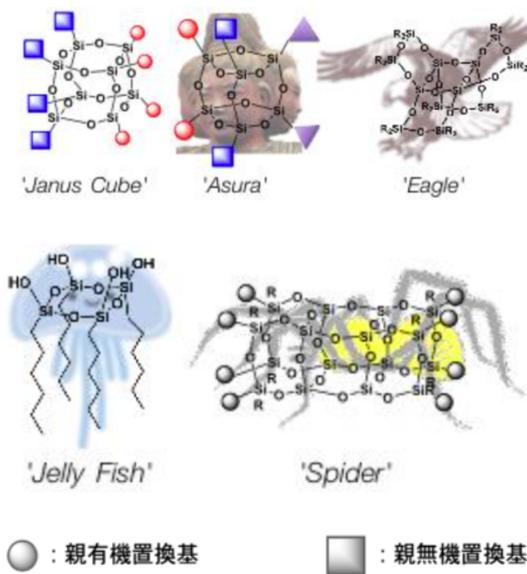
特に、資源を持たず少子化が進む日本において、少量でも付加価値が高く、大きな利益を得ることができる材料開拓は、将来に渡る科学技術立国としての基盤を支えるものと考えられる。さらに、本研究の前段では、未だ十分に開拓されていないケイ素化学における新しい合成法を見出すことを目的としており、その成果がそのまま材料合成に応用できることから、学術的にも重要で推進すべき研究課題であるといえる。

2. 研究の目的

本研究では、申請者がこれまでに報告してきた、高度に構造が規制されたシロキサン化合物の合成研究の総括として、今後の材料開発研究を劇的に変化させる可能性を持つ「革新的3次元モノマー合成」を目的とする。ケイ素-酸素化合物(シロキサン、シリコン)はすでに耐熱性材料や衝撃吸収ゲル、化粧品の添加剤、医薬品などに広く用いられているが、炭素系の高分子と比較すると未だその用途は限られている。しかし、最近の高輝度LEDの封止材、低誘電率材料など、炭素高分子では実現できない材料への要請も増えており、今後本提案のモノマーを原料とした「次世代超高機能材料」による圧倒的な性能の向上を示すことで、既存の材料を置き換えるだけでなく、新しい産業の創成にもつながることが期待できる。

本研究では、これまで申請者の研究室で培ってきたかご状シロキサン、ラダーシロキサンの合成研究を活かし、次世代の材料設計においてコア物質となりうる一連の化合物の合成を行う。これらの化合物は、いずれもか

ご状や環状など、決まった3次元の構造を有し、無機物反応部位(シラノール)または有機物反応部位(ビニル基、エポキシドなど)、さらに無機、有機双方との反応部位を置換基として有する化合物群である。具体的なターゲットは、分子の両側に無機物と有機物それぞれと反応する置換基を持つ、立方体構造のかご状オクタシルセスキオキサン('Janus Cube')、分子内に3種類の置換基を有する六角柱構造のかご状ヘキサシルセスキオキサン('Asura')、ラダーシロキサンが上下に重なった形のクロスラダーシロキサン('Eagle')、長鎖アルキル基を有する環状シラノール('Jelly Fish')、および、4つの縮合環を持つかご状シリケート('Spider')の5つである。



3. 研究の方法

先に示した5つの目的化合物について、以下に示した順序(一部並行)で合成を行う。

**骨格構築ならびに反応性置換基を導入する基礎技術の確立**

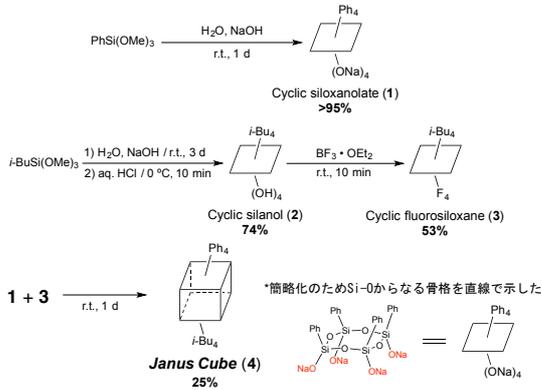
- (1) ヒドロシランを原料にしたシロキサン結合形成方法の確立ならびに反応性の有機置換基(エポキシ基、ビニル基など)を有するシロキサンの合成方法確立

**反応性置換基を有する革新的3次元モノマーの合成**

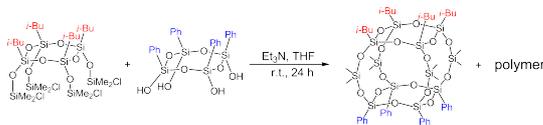
- (2) 長鎖アルキルとシラノール部位を有する環状シラノール(Jelly Fish)の合成
- (3) 反応性置換基を有するクロスラダーシロキサン(Eagle)の合成
- (4) シラノール部位とビニル基を有するオクタシルセスキオキサン(Janus Cube)の合成
- (5) 4つのシロキサン縮環構造を持つシリケート(Spider)の合成
- (6) 3種類の異なる置換基を有するヘキサシルセスキオキサン(Asura)の合成

#### 4. 研究成果

(1) 2種類の置換基を有するかご状シルセスキオキサン (Janus Cube) 合成: これまで、クロロシランを原料として Janus Cube を収率よく合成することはできなかつたが、本年度新たに合成したフルオロシランをシラノールのナトリウム塩と反応させることで、簡便に目的物を合成することができ、その構造を X 線結晶解析で初めて決定することができた。

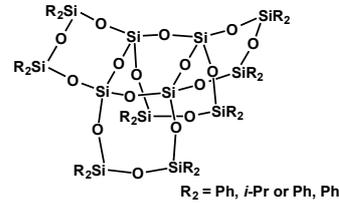
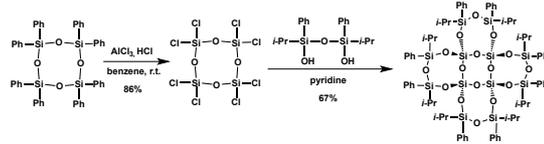


(2) 延長環状かご状シルセスキオキサンの合成 (Extended Janus): 本研究で提案した環状置換基を有するかご状シルセスキオキサン (Spider) の合成研究の検討過程において、新たに合成に成功した化合物である。環状シラノールの置換基を延長し、末端をクロロシランとした上で、異なる置換基を有する環状シラノールを反応させ、8員環と 12員環のシロキサン環を有するかご状シロキサン (Extended Janus) の合成に成功した。本化合物は骨格としても初めての合成例であり、かご状シルセスキオキサンの安定性を有しつつ、大きな空孔を有しており、ホスト化合物、反応場化合物など、様々な応用が期待できる。Janus Cube 同様、2種類の置換基を対面に有しており、今後反応性の置換基を導入することを検討する。

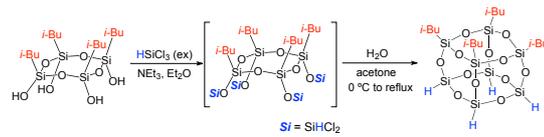


(3) クロスラダーシロキサン (Eagle) の合成: 計画に示した方法に従い、市販の  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  の加水分解・脱水縮合により環状シロキサン ( $\text{Ph}_2\text{SiO}$ )<sub>4</sub> を合成し、塩化アルミニウム/塩化水素で脱フェニル塩素化をすることでオクタクロロ体へと変換した。続いて別途合成したジイソプロピルジフェニルフェニルジシロキサンジオールと反応させて、目的とするクロスラダーシロキサンを合成した。収率は 67% であった。また、同様の手法で、すべてフェニル基を有する化合物も合成することができた。X 線結晶構造解析により、図に示した Eagle 構造をとっていることが明らかになった。今後ビニル基などの反応性置換基

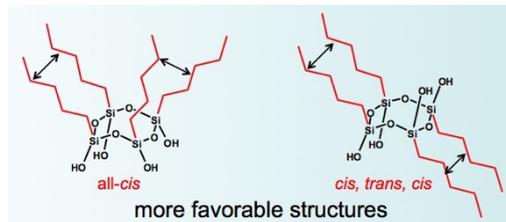
を導入していく予定である。



(4) 第二世代 Janus Cube の合成: Janus Cube 合成の発展として、反応性の置換基を有する Janus Cube (第二世代) の合成を行った。第一世代の Janus Cube の合成法では、SiH 部位を持った前駆体の合成が行えなかつたため、新たに環状シラノールを出発物とし、置換基を伸長した後に、かごの下部分を環形成する方法を開発した。これにより、9%の収率で、イソブチル基と Si-H 部位を対面に有する Janus Cube を合成することができた。今後は酸化によって Si-H 部位を Si-OH に変換し、無機結合部位と有機結合部位を対面に有する Janus Cube 合成を試みる。

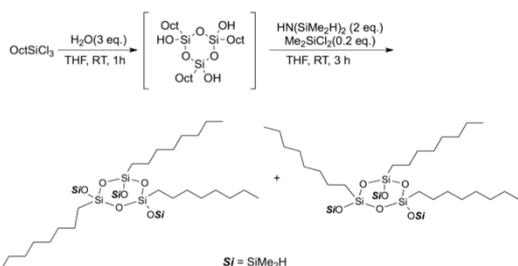
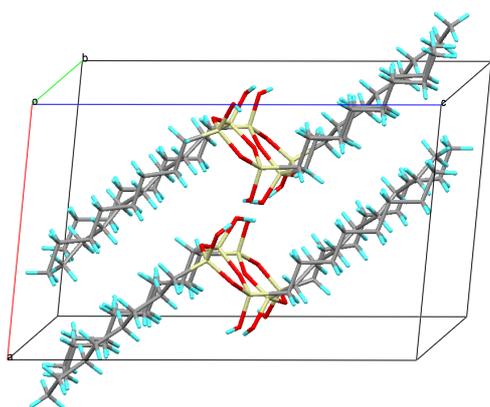
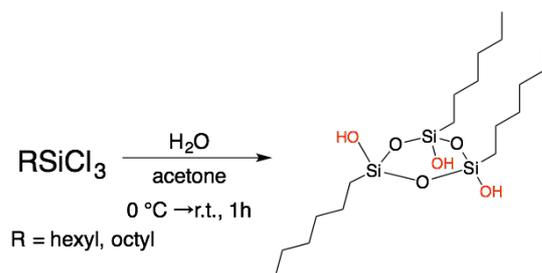


(5) 長鎖アルキルとシラノール部位を有する環状シラノール (Jelly Fish) の合成:



申請時には、長鎖アルキル基が整列する効果により、上に上げた2種類の環状シラノールが選択的に生成することを期待し反応を行ったが、予想に反して行った反応では、より環が小さいシクロトリシロキサンのシラノールが得られた。この化合物は分子の歪みが大きく、これまでかさ高い置換基や無機クラスターの中に閉じ込めることで単離をされてきたが、今回の反応により簡便かつ短時間で、環状シラノールを得ることができた。得られた化合物については X 線構造解析で構造を定め、水素結合で形成されたコアを中心に長鎖アルキル基がきれいに配列したパッキング構造を示すことも明らかになった。また、長鎖アルキル基の整列による分子安定化により、これまでに知られている環状シラノールに比べて耐熱性が極めて向上することも明らかになった。さらに、官能基変換によりシラノール部位を延長した化合物も収率よく合成することができた。この化合物は側鎖

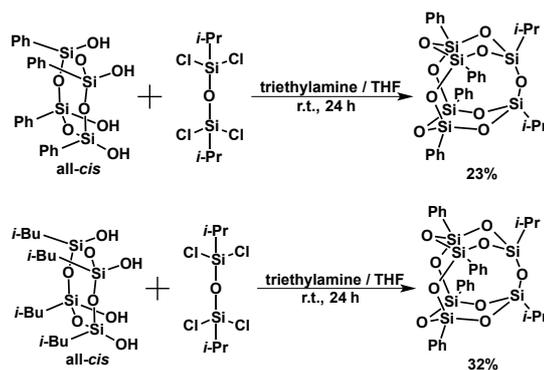
としてヒドロシリル部位を有しており、ヒドロシリル化やPiers-Rubinsztjn 反応により、アルケン、アルキンやアルコキシシラン、シラノールと反応することができ、構造規制材料の良い前駆体となることが期待できる。



### (6) 3種類の異なる置換基を有するヘキサシルセスキオキサン (Asura) の合成

申請時にはこれまでに報告済みの合成法を利用し、環状シラノールに2つの異なる置換基を導入することにより合成を行うことを計画した。しかしながら、異なる置換基を有するジシロキサンのクロスカップリング反応により、*all-cis* 体の目的物を得ることができておらず、現在引き続いて検討を行っている。

その検討過程において、新規骨格である **Janus Prism** の合成に至った。以下に示したとおり、環状シラノールと、異なる置換基を有するテトラクロロジシロキサンを反応させることにより、分子内に2つの異なる置換基を対面に有する初めてのヘキサシルセスキオキサンであるヤナスプリズムを合成することができた。構造はX線構造解析により決定した。通常カゴ型シルセスキオキサンは融点が300度以上の固体になることが多いが、興味深いことにイソプロピル基とイソブチル基を有するヤナスプリズムは常温でオイルであった。



### (7) 4つのシロキサン縮環構造を持つシリケート (Spider) の合成

こちらについては、中心の骨格となる Q<sub>8</sub> をテトラアルコキシシランからほぼ定量的に合成し、種々のテトラクロロ環状シロキサンと反応を試みたが、今のところ目的とする骨格は得られていない。中心の骨格部分に歪が生じるため目的物の収率が低いことと、適切な分離精製方法がないことが問題点であり、現在より収率の高い合成法、HPLCにより生成可能な置換基の導入などを含めて検討を行っている。

### 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6件)

- (1) H. Endo, N. Takeda, and M. Unno, Stereoisomerization of Cyclic Silanols, *Chem. Asian J.*, 査読有, **12**, 1224–1233 (2017)  
DOI: 10.1002/asia.201700125
- (2) N. Oguri, Y. Egawa, Y. Kawakami, C. Kobuna, N. Takeda, and M. Unno, Unusual Reactions of Cyclic Fluorosiloxanes, *ChemistrySelect*, 査読有, **2**, 2300–2304 (2017)  
DOI: 10.1002/slct.201700306
- (3) Y. Egawa, S. Murakami, N. Takeda, and M. Unno, Synthesis of Hydrosilyl-substituted Cyclic Siloxane: New Building Block for Materials, *Chem. Lett.*, 査読有, **45**, 738–739 (2016)  
DOI: 10.1246/cl.160272
- (4) N. Oguri, Y. Egawa, N. Takeda, and M. Unno, Janus-Cube Octasilsesquioxane: Facile Synthesis and Structure Elucidation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, **55**, 9336–9339 (2016)  
DOI: 10.1002/anie.201602413
- (5) S. Murakami, Y. Egawa, C. Kuramochi, N. Takeda, and M. Unno, Cyclic Silanols with Long Alkyl Chains, *Chem. Lett.*, 査読有, **45**, 309–311 (2016)  
DOI: 10.1246/cl.151143

- (6) N. Oguri, N. Takeda, and M. Unno, Facile Synthesis of Cyclic Fluorosiloxanes, *Chem. Lett.*, 査読有, **44**, 1506–1508 (2015)  
DOI: 10.1246/cl.150692

[学会発表] (計 26 件)

- (1) (Invited) M. Unno, N. Oguri, Y. Egawa, S. Murakami, C. Kuramochi, H. Endo, and N. Takeda, Functionalized Cyclic Siloxanes: Versatile Precursors to Well-defined Hybrid Materials, 19th International Sol-Gel Conference, Sept. 3–8, 2017, Liège (Belgium).
- (2) T. Uchida, Y. Egawa, M. Unno, Synthesis of the Novel Cage Silsesquioxane, 2017 International Symposium on Silsesquioxanes-Based Functional Materials, August 11–15, 2017, Jinan (China).
- (3) (Plenary) M. Unno, Well-defined Siloxane Materials: Basic Approach, 2017 International Symposium on Silsesquioxanes-Based Functional Materials, August 11–15, 2017, Jinan (China).
- (4) T. Uchida, Y. Egawa, M. Unno, Janus Cube Silsesquioxane with Larger Cavity, 18th International Symposium on Silicon Chemistry, August 6–11, 2017, Jinan (China).
- (5) M. Unno, Y. Egawa, T. Uchida, K. Asami, S. Tanaka, Y. Nagai, C. Kobuna, N. Takeda, Synthesis and Structures of Various Janus Cubes and Prisms, 18th International Symposium on Silicon Chemistry, August 6–11, 2017, Jinan (China).
- (6) M. Unno, Y. Egawa, T. Uchida, N. Oguri, C. Kobuna, N. Takeda, New Generation Janus Cube, 11th International Workshop on Silicone Polymers, July 2–6, 2017, Snekkerten (Denmark).
- (7) M. Unno, K. Asami, Y. Nagai, Y. Egawa, N. Takeda, Synthesis and Reactions of Janus Prisms, 48th Silicon Symposium, June 7–9, 2017, Philadelphia, USA.
- (8) 江川泰暢、小栗直己、武田亘弘、海野雅史、新規ヤスキューブ分子の構築、第 43 回有機典型元素化学討論会、仙台、2016 年 12 月 8-10 日。
- (9) 浅見和典、江川泰暢、武田亘弘、海野雅史、新規骨格を有するかご型ケイ素化合物の合成と反応性の検討、第 43 回有機典型元素化学討論会、宮城、2016 年 12 月 8 日～10 日。
- (10) (Invited) M. Unno, N. Oguri, Y. Egawa, and N. Takeda, Fluorosiloxanes: Versatile Precursors of Well-Defined Materials, The 2nd International Conference of NanoMaterials, Sep. 7–11, 2016, Flic en Flac (Mauritius).
- (11) (Invited) M. Unno, General Silicon Chemistry: Basics and Applications, The 1st International Symposium on Silsesquioxanes-Based Functional Materials (SFM2016), Aug. 11–17, 2016, Jinan (China).
- (12) P. Yingsukkamol, H. Endo, N. Takeda, and M. Unno, Synthesis of Versatile Monomers for Silicone Polymers, 27th International Conference on Organometallic Chemistry, July 17–22, 2016, Melbourne (Australia).
- (13) (Invited) M. Unno, Y. Egawa, H. Endo, N. Oguri, N. Kumazawa, S. Murakami, C. Kuramochi, and N. Takeda, Several New Methods for Well-defined Silicone Materials, PERCH-CIC Congress IX, June 26–29, 2016, Pattaya (Thailand).
- (14) N. Oguri, Y. Egawa, Y. Kawakami, N. Takeda, and M. Unno, Fluorosiloxanes: Unusual Properties and Application, 47th Silicon Symposium, June 19–22, 2016, Portland (USA).
- (15) N. Oguri, Y. Egawa, N. Takeda, and M. Unno, Synthesis and Structure of Janus Octasilsesquioxane, 日本化学会第 96 春季年会、京都、2016 年 3 月 27 日。
- (16) 江川泰暢、林久美子、武田亘弘、海野雅史、安価なルイス酸触媒を用いたシロキサン結合形成反応、日本化学会第 96 春季年会、京都、2016 年 3 月 26 日。
- (17) (Invited) M. Unno, Well-defined Siloxane Materials: Synthesis, Properties, and Application, 2nd Annual World Congress of Smart Materials, Mar. 3–6, 2016, Singapore (Singapore).
- (18) K. Hayashi, N. Terashita, R. Nakajima, N. Takeda, and M. Unno, New siloxane coupling reaction with Lewis acid catalyst, Pacificchem 2015, Dec. 15–20, 2015, Honolulu (USA).
- (19) J. Ueno, R. Shimada, N. Takeda, and M. Unno, Effective siloxane cleavage reaction, Pacificchem 2015, Dec. 15–20, 2015, Honolulu (USA).
- (20) N. Oguri, Y. Egawa, N. Takeda, and M. Unno, Synthesis and Structure of “Janus Cube”: Cage Octasilsesquioxane with Two Different Substituents, 5th Asian Silicon Symposium, Oct. 18–21, 2015, Jeju (Korea).
- (21) (Invited) M. Unno, H. Endo, N. Oguri, K. Hayashi, Y. Egawa, and N. Takeda, Recent Key Developments for Well-defined Siloxanes, 5th Asian Silicon Symposium, Oct. 18–21, 2015, Jeju (Korea).
- (22) N. Oguri, N. Takeda, and M. Unno, Facile Synthesis of Fluorinated Cyclic Siloxanes as Precursor to Structurally Controlled Siloxanes, 46th Silicon Symposium, June 21–24, 2015, Davis (USA).
- (23) M. Unno, Y. Egawa, C. Kuramochi, S. Murakami, and N. Takeda, Synthesis of Cyclic Silanols with Long Alkyl Chains,

- 46th Silicon Symposium, June 21–24, 2015, Davis (USA).
- (24) K. Asami, S. Tanaka, N. Takeda, and M. Unno, Synthesis and Structure of Janus Prism, 11th International Conference on Heteroatom Chemistry, June 14–19, 2015, Caen (France).
- (25) H. Endo, N. Takeda, and M. Unno, Facile Synthesis of Cyclic Silanol Stereoisomers, 11th International Conference on Heteroatom Chemistry, June 14–19, 2015, Caen (France).
- (26) M. Unno, H. Endo, and N. Takeda, Facile Synthesis of Silanols: Recent New Development, 10th International Workshop on Silicon-Based Polymers, April 26–30, 2015, Aussois (France).

[図書] (計 2 件)

- (1) M. Unno and H. Endo, “Silanols as Building Blocks for Nanomaterials” in Novel Nanoscale Hybrid Materials, Ed. Bhanu P. S. Chauhan, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 1–31 (2018).
- (2) M. Unno and R. Tanaka, “Silanols and Silsesquioxanes” in Efficient Methods for Preparing Silicon Compounds, Ed. H. W. Roesky, Academic Press, London, pp. 399–440 (2016).

[産業財産権]

なし

[その他]

ホームページ等

<http://element.chem-bio.st.gunma-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

海野 雅史 (UNNO MASAFUMI)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：20251126