

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 21 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2013

課題番号：21350070

研究課題名(和文)ケイ素の特性を最大限に活用した、次世代材料の基幹となりうる革新的コア化合物の開発

研究課題名(英文)Development of Innovative Core Compounds to Serve as Fundamental Next-generation Materials Taking Full Advantage of Silicon

研究代表者

海野 雅史(Unno, Masafumi)

群馬大学・理工学研究院・教授

研究者番号：20251126

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円、(間接経費) 4,170,000円

研究成果の概要(和文)：申請時に提案した研究内容に基づき、以下に示した成果をあげることができた。まず、基礎技術の確立においては、(1)すべての機能性シロキサン材料の原料となる環状シラノールの合成法を検討し、高収率での合成法を見出した、(2)置換基を工夫することで、望む立体構造を有する環状シラノールのみを簡便に得ることができた。

次に、反応性置換基を有する革新的コア化合物の合成については、8つの反応性置換基を有するオクタシルセスキオキサン、両端に反応性置換基を有するラダーシロキサンの合成に成功した。さらに、申請内容に含まれていなかった、2種類の異なる置換基を有するかご状ヘキサシルセスキオキサンの合成にも成功した。

研究成果の概要(英文)：Following the research proposal, these significant results described below were accomplished. First in the establishment of basic methods for the syntheses of functional materials: (1) Cyclic silanols those serve as the versatile starting compounds for various siloxane materials were easily accessed in high yields, (2) Investigation of substituents made it possible to afford the products with single stereo structure. For innovational core compounds synthesis with reactive groups, (1) cage octasilsesquioxanes with eight reactive substituents (octopus), (2) laddersiloxanes with two reactive groups on the both ends were synthesized. In addition, cage hexasilsesquioxanes with two different substituents, which was not included in the proposal documents, was also obtained by a facile method. In summary, several versatile new synthetic methods and potential functional silicon materials were obtained in this project.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合科学・機能物質科学

キーワード：ケイ素材料 シルセスキオキサン ハイブリッド材料

1. 研究開始当初の背景

(1) 電子デバイスのダウンサイジングによる高機能化は、月単位での新製品発表からも分かる通り、継続的な技術革新を伴う発展中の分野である。一方で、機能向上においては、すでに既存の技術の改良ではこれ以上進まないところに来ており、材料自身の見直しが強くとめられている。ケイ素を含む材料は、ダウンサイジングにおいて常に問題となる耐熱性、更には細線化にともなう絶縁性の向上に有効であることから、常に注目されてきた。ただ、炭素材料と比較し、基礎分野と応用分野の結合が十分に確立していないこともあり、未だ材料として十分活用されているとは言いがたい。本研究ではこの点に着目し、ケイ素化合物の構造を自由にコントロールし、さらに材料として使用できることをめざした。

(2) はしご状骨格を有するシロキサン(シルセスキオキサン)については、60年代初めに既にその構造が示されており、耐熱性、耐寒性、絶縁性など、シロキサンの示す優れた性質に、強固な骨格に起因したさらに高い安定性を付与することが容易に予想できることから、盛んに研究が行われてきた。一時期には材料として市販されたこともあったが、現在ではそれらは、ラダー構造を一部含むランダム構造のシロキサンであることが各種スペクトルから示されている。我々は、従来の単純な原料から条件を検討してラダー骨格を作る方法では、望む構造はほとんど得られないことを示し、環構造を伸ばしていく合成法を用いて、5環式、7環式、9環式以上のラダーシロキサンを初めて合成し、構造決定を行った。本研究ではこの成果を利用し、更に新しいシロキサン骨格の構築と、高分子化への試みを検討した。

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特性を最大限に活用した、「次世代材料の基幹となりうる革新的コア化合物の開発」を目的とした。

シロキサン類は強固で高耐熱性の無機骨格と、多様で反応性に富む有機置換基を有する、生来のハイブリッド化合物である。ところが、これまでに材料として用いられてきたのは、主に直鎖状の化合物とランダム構造のものであり、ハイブリッド材料としては一部のかご状化合物が利用されているに過ぎない。本研究の目的でもある以下の点が明らかにされれば、他にない、新しい材料設計の基盤になることが期待される。

1. 反応性有機置換基を有し、種々の有機化合物、高分子と反応しうる、強固な骨格を有するシロキサン類の合成
2. 同一の骨格を有しながら、有機物、無機物の双方と反応・結合可能なシロキサン類の提示

本研究では、上記ラダーシロキサン、さらには、並行して報告してきたかご状シルセスキオキサン(Octopus)の物性を活かし、側鎖として有機物と反応・結合可能な置換基、並びに、各種無機物と反応・結合可能な置換基を導入することで、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。具体的なターゲットは、8個の反応性置換基を有するかご状オクタシルセスキオキサン('Octopus')、分子の両端に反応性置換基を有するラダーシロキサン('Gecko')、分子の外側に多数の反応性置換基を有するラダーシロキサン('Caterpillar')、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オクタシルセスキオキサン('Janus Cube')の4つである(OctopusとJanus Cubeは米国ミシガン大学R. Laineの命名による)。

3. 研究の方法

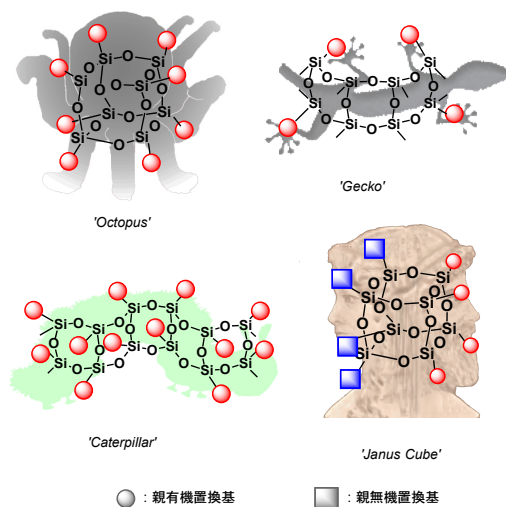
先に示した4つの目的化合物について、以下に示した順序(一部並行)で合成を行う。

(1) 反応性置換基を導入する基礎技術の確立

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合成の方法確立、並びにシロキサン骨格を保ったままでシラノールへと誘導する方法の確立

(2) 反応性置換基を有する革新的コア化合物の合成

- ・ 8つの反応性置換基を有するかご型オクタシルセスキオキサン(Octopus)の合成
- ・ 両端に反応性置換基を有するラダーシロキサン(Gecko)の合成
- ・ 反応性置換基をすべての側鎖に有するラダーシロキサン(Caterpillar)の合成
- ・ 分子内に親無機置換基と、親有機置換基を4つずつ有するかご型オクタシルセスキオキサン(Janus Cube)の合成

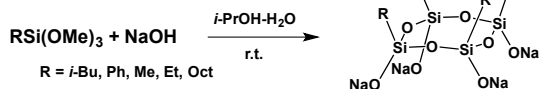


4. 研究成果

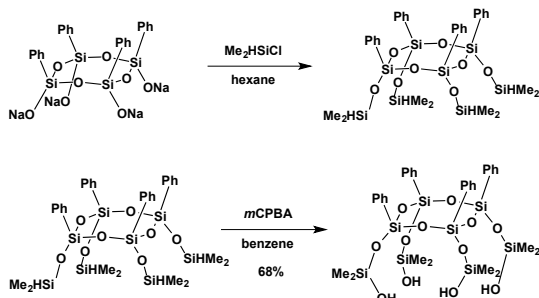
研究期間内において、(1) 反応性置換基を導入する基礎技術の確立 については、以下に示した成果を得た。

上記に示した反応性シロキサン類の重要

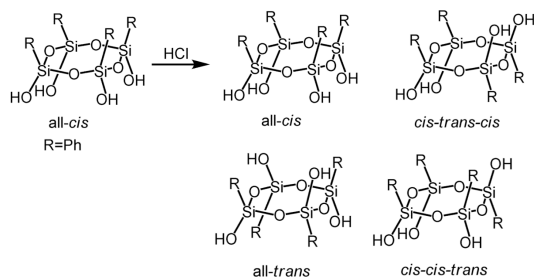
な前駆体となる環状シラノールについて、以下に示した高効率合成法ならびに骨格異性化反応を見出した。



上記の反応では、置換基を問わず90%以上のよい収率でナトリウム塩を白い固体として単離できる。この化合物は、弱酸で処理することによりシラノールへと変換できるほか、クロロシランと反応させることで、下図に示したような延長環状シラノールへと変換可能な、有用な前駆体である。

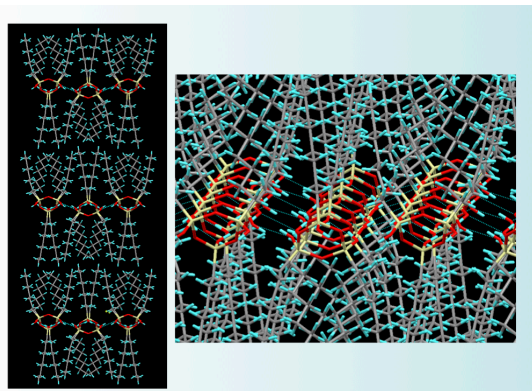
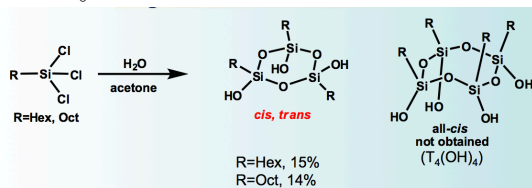


また、これまでは環状シラノールは水酸基がすべて同じ方向を向いた all-*cis* 型のみが単離されており、すべてのラダーシロキサンはこの異性体が原料となっている。今回、all-*cis* 型の環状シラノールからの異性化を検討し、以下の反応で他の異性体を単離することも可能になった。



このように、環状シラノールには多くの異性体が存在し、それぞれが与えるポリマーの立体構造に大きな影響を与える。そのため、目的とする異性体を収率よく、簡便に合成することは重要である。置換基として、長鎖アルキル基を導入すれば、置換基同士が平行に配列することで、特定の異性体のみが得られるのではないかと考え合成を行った。その結果、これまでにほとんど合成例がない、ケイ素を3つ有する環状シラノールを単離することができた。下図の通り、単結晶構造解析も行うことができたが、予想通り置換基が平行に配列し、水素結合によって集合している

シラノール部位を取り囲むように結晶化していた。

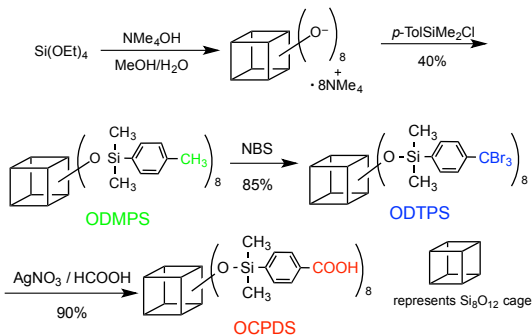


(2) 反応性置換基を有する革新的コア化合物の合成

上記の結果を踏まえ、反応性の置換基を有するモノマー合成を行った。

- 8つの反応性置換基を有するオクタシロセスキオキサン (Octopus) の合成

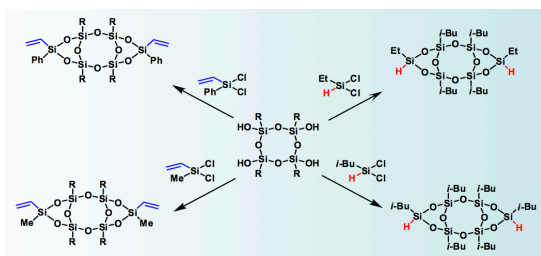
通常反応性置換基を有するモノシランは、加水分解・脱水縮合の段階で置換基が反応してしまうために、かご型化合物の原料にはなり得ない。したがって、置換基の導入はかご型骨格を構築してからになるが、8箇所の置換基を変換する必要があり、素反応が収率よく、また温和な条件で進行することが必要となる。種々の条件を検討した結果、以下に示した合成法を用いることにより、8個のカルボキシル基を有するかご状シリケートの合成に成功した。



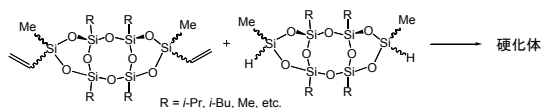
合成した化合物は、官能基変換により多種のかご状化合物へと導けるほか、単分子でオクタアニオンを生成できる等、興味深い化合物である。特に、8個のカルボキシル基を反応の出発ポイントとすることで、3D-デンドリマーの出発物にもなり得る。

- ・ 両端に反応性置換基を有するラダーシロキサン (Gecko) の合成

当初 8 員環-8 員環-8 員環の三環式ラダーシロキサンの合成を想定していたが、末端の置換基の立体配置により異性体が数多く生成し、精製が容易ではなかった。そこで、両端の環を 6 員環とすることで、生成可能な立体異性体を 3 種類のみとし、収率よく目的物を得ることができた。



この反応では、環状シラノールと反応させるジクロロシラン上の置換基を変更することで、末端の置換基を自由に設計・導入できる。上図のように合成したヒドロシランとビニルシランは、触媒存在化でヒドロシリル化を起こすことができ、そのためラダーシロキサン骨格を有するシルセスキオキサンポリマーを合成することができる。このポリマーは、はしご構造を分子内に有していることから、既存の直鎖状シリコンの欠点であった水蒸気透過性が 13 倍以上も改善され、LED 封止材として極めて有望であることも明らかになった (特許願 2012-114469、2010-071489)。さらに、上記反応性ラダーシロキサンは、種々のモノマー、ポリマーにラダー構造を簡便に導入することを可能にするため、ケイ素材料メーカーなどから高い注目を集めている。

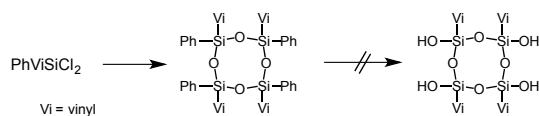


- ・ 反応性置換基をすべての側鎖に有するラダーシロキサン (Caterpillar) の合成

この化合物は、先の Octopus と同様複数の反応点を有するシロキサンモノマーとして有効であり、また、これまでも報告例がないチャレンジングな目的物である。反応性置換基としては多種考えられるが、今回の研究においては、ヒドロシリル化、重合反応などが可能であることに加え、酸化によりエポキシ化合物へと変換も可能なビニル基に絞って合成を検討した。

ケイ素に結合したビニル基は反応性を持つため、従来法では置換基の脱離が起き、反応が進行しなかったが、温和な条件を適用することにより、ビニル置換の環状シロキサン

を合成、X線構造解析によりその構造を確認することができた。ビニル基以外の置換基を有する化合物については、脱アリアル塩素化、引き続き加水分解により環状シラノールへと導いているが、条件検討にもかかわらず、ビニル基を有するシロキサンの脱アリアル塩素化では複雑な混合物を与え、目的物を単離するに至っていない。

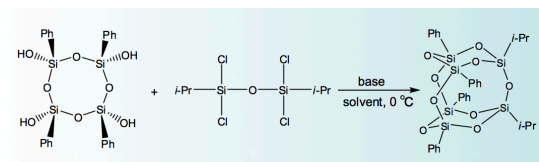


そこで、ビニルのトリアルコキシシランを原料とし、できるだけ中性に近い条件で加水分解、脱水縮合して目的とする環状シラノールを得る方法を現在検討している。

- ・ 分子内に親無機置換基と、親有機置換基を 4 つずつ有するオクタシルセスキオキサン (Janus Cube) の合成

申請時においては、2 種類の異なる環状シラノールまたは環状シロキサンを反応させて、かご状シルセスキオキサンを合成する方法を提案した。原料の一方である all-cis 型の環状シラノールについては、前述のとおり種々の置換基を有する化合物を合成することができた。テトラクロロ環状シロキサンとの脱塩化水素反応では目的物が得られなかったため、シランとシラノールからの脱水素によるカップリングを目的として、モデル反応を設定し、最適な条件を探索した。その結果、三塩化インジウムを触媒として用いると、高収率で反応が進行することを見出した。現在、もう一方のユニットとしてヒドロシリル部位を持つ環状シロキサンの合成を行っている。

また、当初の予定には含まれていなかったが、以下に示した反応により、2 種類の置換基を有するヘキサシルセスキオキサン (Janus Prism) の合成に成功した。



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 14 件)

- ① M. Yamamura, S. Kondo, and M. Unno, Ion Pair Recognition of Ditopic Receptor Bearing Silanol Groups as Anion Recognition Sites and a 2,2'-Bipyridine Moiety as a

- Metal-coordination Site, *Tetrahedron Lett.*, 査読有, Vol. 55, 2014, pp. 646-649, DOI: 10.1016/j.tetlet.2013.11.096
- ② H. Endo and M. Unno, Effective Synthesis and Isomerization of Cyclotetrasiloxanetetraol, *Key Eng. Mater.*, 査読有, Vol. 534, 2013, pp. 66-70, DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.534.66
- ③ M. Unno, A. Suto, and T. Matsumoto, Laddersiloxanes- Silsesquioxanes with defined ladder structure, *Russ. Chem. Rev.*, 査読有, Vol. 82, 2013, pp. 289-302, DOI: 10.1070/RC2013v082n04ABEH004360
- ④ M. Unno, T. Matsumoto, H. Matsumoto, Nonacyclic Ladder Silsesquioxanes and Spectral Features of Ladder Polysilsesquioxanes, *Int. J. Polym. Sci.*, 査読有, 2012, ID723892, DOI:10.1155/2012/723892
- ⑤ V. Ervithayasuporn, T. Tomeechai, N. Takeda, M. Unno, A. Chaiyanurakkul, R. Hamkool, and T. Osothchan, Synthesis and Characterization of Octakis(3-propyl ethanethioate)octasilsesquioxane, *Organometallics*, 査読有, Vol. 30, 2011, pp. 4475-4478, DOI: 10.1021/om200477a
- ⑥ M. Unno, N. Yamashita, and H. Matsumoto, Thermal Reaction of Octasilacubane with Sulfur, Selenium, and Tellurium: Formation of Novel Cage Systems, *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Related Elements*, 査読有, Vol. 186, 2011, pp. 1259-1262, DOI: 10.1080/10426507.2010.525769
- ⑦ Y. Egawa and M. Unno, Solvent-free Synthesis of Functional Siloxanes Bearing 4-Trifluoromethylphenyl Group, *Key Eng. Mater.*, 査読有, Vol. 497, 2011, pp. 51-54, DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.497.51
- ⑧ 海野 雅史, 超分子から構造規制次世代材料まで-シラノールが築く新しい化学-, 有機合成化学協会誌, 査読有, Vol. 69, 2011, 413-425
- ⑨ R. Tanaka, S. Kowase, and M. Unno, Chiral Cyclotrisiloxanes, *Dalton Trans.*, 査読有, Vol. 39, 2010, 9235-9237, DOI: 10.1039/C0DT00135J
- ⑩ M. Unno, R. Tanaka, D. Obinata, M. Endo, T. Sakurai, S. Ojima, T. Katayama, and K. Fugami, Solvent-free Synthesis of Siloxanes and Their Usage as Potential Cross-Coupling Reagents, *Key Eng. Mater.*, 査読有, Vol. 459, 2010, pp. 43-47, DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.459.43
- ⑪ 海野 雅史, 近未来材料のシルセスキオキサン, 化学, 査読有, 65 巻, 2010, 68-69, <http://www.kagakudojin.co.jp/book/b73488.html>
- ⑫ S. Chang, T. Matsumoto, H. Matsumoto, and M. Unno, Synthesis and Characterization of Heptacyclic Laddersiloxanes and Ladder Polysilsesquioxane, *Appl. Organomet. Chem.*, 査読有, Vol. 24, 2010, pp. 241-246, DOI: 10.1002/aoc.1607
- ⑬ S. Kondo, N. Okada, R. Tanaka, M. Yamamura, and M. Unno, Anion recognition by 1,3-disiloxane-1,1,3,3-tetraols in organic solvents, *Tetrahedron Lett.*, 査読有, Vol. 50, 2009, pp. 2754-2757, DOI:10.1016/j.tetlet.2009.03.134
- ⑭ H. Liu, S. Kondo, N. Takeda, and M. Unno, An Efficient Approach to Monophenyl-Functionalized Octasilsesquioxanes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 査読有, Vol. 5, 2009, 1317-1319, DOI: 10.1002/ejic.200900012
- [学会発表] (計 112 件)
- ① (Invited) M. Unno, H. Endo, H. Liu, and N. Takeda, Recent Approach to Well-defined Silicon Materials, The Second International Symposium on Applied Silicon Chemistry, Seoul, Korea, Oct. 24-25 (2013).
- ② (Invited) M. Unno, New Applications of Cyclic Silanols, International Workshop on Organosilicon and Applied Silicon Chemistry, Wonju, Korea, Oct. 22 (2013).
- ③ (Invited) M. Unno, H. Endo, C. Kuramochi, and N. Takeda, New Application of Cyclic Silanols, 9th International Workshop on Silicon-Based Polymers, Moscow, Russia, Sept. 22-25 (2013).
- ④ (Invited) M. Unno, C. Kuramochi, S. Tanaka, and N. Takeda, Recent New Development of Functional Siloxanes, PERCH-CIC Congress VIII, Pattaya, Thailand, May 4-8 (2013).
- ⑤ (Plenary) M. Unno, New Development of Silicon-containing Dyes, 6th European Silicon Days Conference, Lyon, France, Sept. 6-7 (2012).
- ⑥ (特別講演) 海野雅史, シラノールを基軸とした新規高機能物質群の合成、第39回有機典型元素化学討論会、盛岡、12月6日~8日(2012).
- ⑦ (Invited) M. Unno, Recent New Application of Silanols, The First

Annual Meeting of the Korean Silicon Society, Seoul, Feb. 22-23, 2012.

- ⑧ (Invited) M. Unno, Laddersiloxanes-A New Challenge, Sixteenth International Symposium on Silicon Chemistry, Hamilton, Canada, Aug. 14-18, 2011.
- ⑨ (Invited) M. Unno, Amazing Chemistry of Silanols: to Next Generation Materials, International Congress for Innovation in Chemistry, Pattaya, Thailand, May 4-7, 2011.
- ⑩ (Invited) M. Unno, Supramolecular Structures of Silanols: Design and Application, 6th International Symposium on Silicon Science, Kiryu, Japan, Dec. 9-10, 2010
- ⑪ (招待講演) 海野雅史、シラノールが拓く新規・高機能な物質群、ケイ素酸素系化合物を用いた無機材料化学—元素戦略の展開—、東京、2010年3月11日。
- ⑫ (招待講演) 海野雅史、光、電気、熱、触媒～シラノールから広がる高機能分子群、第9回機能性分子シンポジウム、つくば、2010年1月8日。
- ⑬ (依頼講演) 海野雅史、シラノールの新しい応用、第20回基礎有機化学討論会、群馬、2009年9月28日～30日。
- ⑭ (Invited) M. Unno, K. Kakiage, M. Yamamura, and M. Hanaya, Silanol Dyes for Solar Cell, The 42nd Silicon Symposium, Long Branch, NJ, U. S. A., June 9-11, 2009.

他98件

[図書] (計4件)

- ① M. Unno et al., Springer, Functional Molecular Silicon Compounds II, Ed. D. Scheschkewitz, 2014, pp. 49-84
- ② 海野 雅史 他、化学同人、現代ケイ素化学、吉良満夫、玉尾皓平編、2014、pp. 349-360
- ③ 海野 雅史 他、上毛新聞社、最強エレメント ケイ素の不思議、海野 雅史編、pp. 9-11, 19-21
- ④ 海野 雅史 他、技術情報協会、シランカップリング剤の反応メカニズムと処理条件の最適化、2010、pp. 1-20, 88-105

[産業財産権]

○出願状況 (計6件)

名称：ポリシルセスキオキサン化合物、光素子封止材及びその用途

発明者：小熊武美、渡辺淳、海野雅史

権利者：同上

種類：特許

番号：特許願 2012-114469

出願年月日：平成 24 年 5 月 18 日

国内外の別： 国内

名称：リチウム二次電池およびその製造方法

発明者：森本英行、鳶島真一、海野雅史

権利者：同上

種類：特許

番号：特許願 2012-195246

出願年月日：平成 24 年 9 月 5 日

国内外の別： 国内

名称：電解質組成物用添加剤及びこの添加剤を用いた電解質組成物並びに色素増感太陽電池

発明者：花屋 実、攪上健二、海野雅史

権利者：同上

種類：特許

番号：特許願 2010-207580

出願年月日：平成 22 年 9 月 16 日

国内外の別： 国内

名称：ポリシルセスキオキサン化合物、光素子封止材及びその用途

発明者：海野雅史、小熊武美、村田 弘

権利者：同上

種類：特許

番号：特許願 2010-071489

出願年月日：平成 22 年 3 月 26 日

国内外の別： 国内

名称：封止用エポキシ樹脂成形材料及び電子部品装置

発明者：濱田光祥、永井 晃、海野雅史、山村正樹

権利者：同上

種類：特許

番号：特許開 2009-249455

出願年月日：平成 21 年 10 月 29 日

国内外の別： 国内

名称：シラン化合物

発明者：濱田光祥、永井 晃、加藤木 茂樹、杜 曉黎、海野雅史

権利者：同上

種類：特許

番号：特許開 2009-249312

出願年月日：平成 21 年 10 月 29 日

国内外の別： 国内

[その他]

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

海野 雅史 (UNNO MASAFUMI)

群馬大学・理工学研究院・教授

研究者番号：20251126