

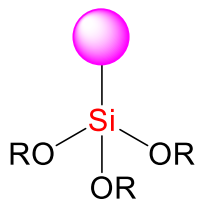
# オルトケイ酸とそのオリゴマーの単離、および、 分子構造が制御されたポリシロキサン の簡便な精密合成法の開発

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

主任研究員 五十嵐 正安

## 従来技術

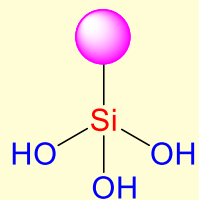
アルコキシシラン  
クロロシラン



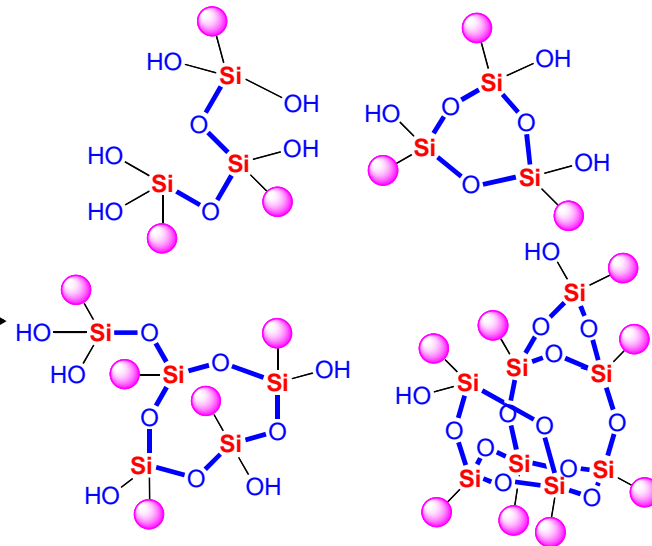
加水分解

不安定  
単離困難

シラノール



脱水縮合

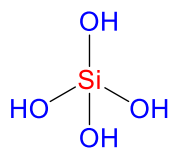


複雑な混合物

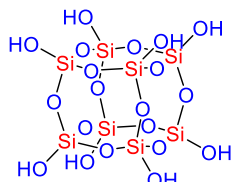
## 研究開発の階層図

シラノールの単離

オルトケイ酸



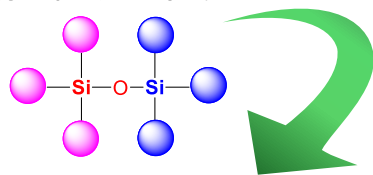
かご型8量体



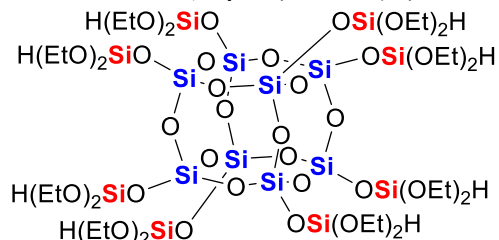
ビルディングブロック化

ビルディングブロックの合成と  
そのための反応開発

触媒・反応開発



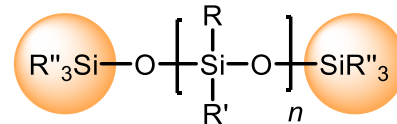
ビルディングブロック



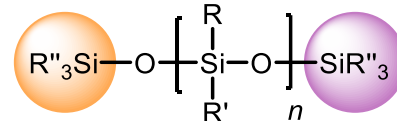
ポリシロキサン化

ポリシロキサンの  
精密重合反応の開発

対称型



非対称型

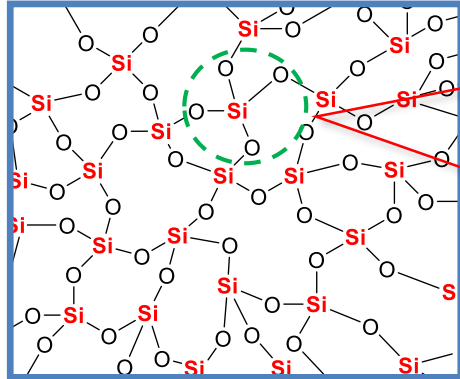


分子量分散 (D)  
1.10~1.12

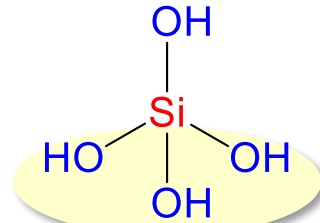
部材化

超高性能・高機能  
有機ケイ素部材

## ガラス



ガラスの  
基本単位



オルトケイ酸

## 有機ケイ素材料

### シリコンレジンの基本単位



調理器具



LED封止剤

## 無機材料（触媒、吸着材料など）

### ゼオライトの基本単位

イオン交換・吸着

石油改質触媒

## 植物・人体

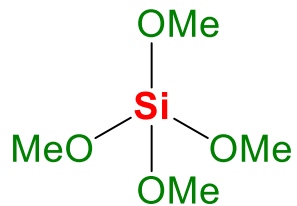
稲

生体

ケイ素成分  
乾燥重量の10%

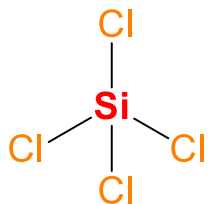
骨組織再生  
バイオマテリアル

テトラ  
アルコキシシラン



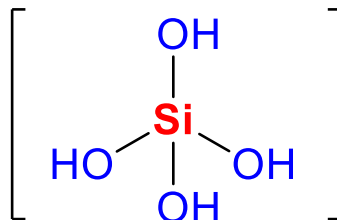
または

四塩化ケイ素



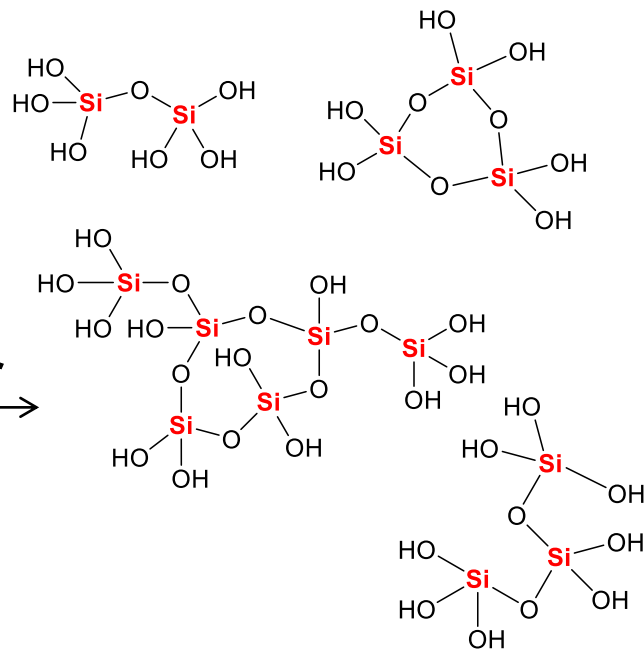
水との反応  
(加水分解)

オルトケイ酸



短時間存在

瞬時に  
脱水縮合



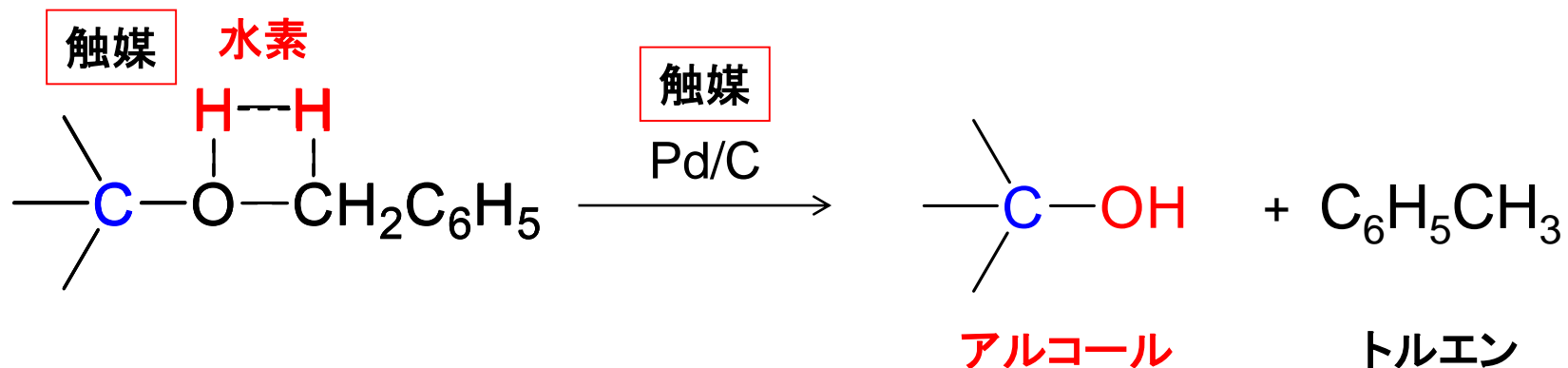
種類無限

さらなる  
脱水縮合

ガラス(シリカ)

オルトケイ酸を単離できない

水が存在することが不安定な要因ではないか？

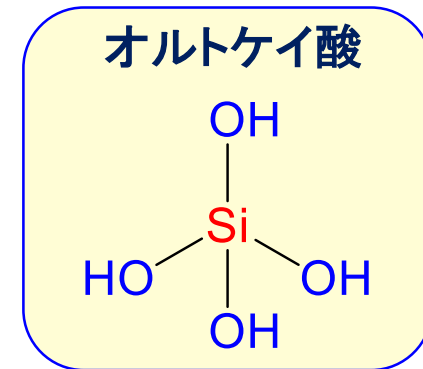
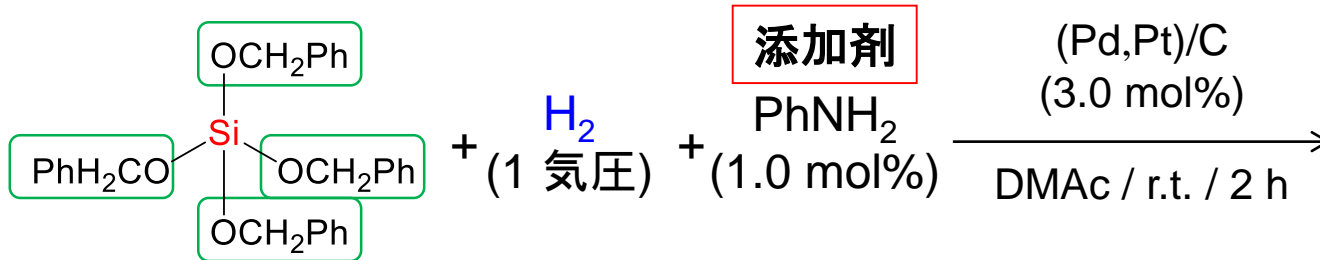


この反応はSi-OHの合成に応用できるのではないか？

有機合成に用いられる触媒反応を無機合成に応用

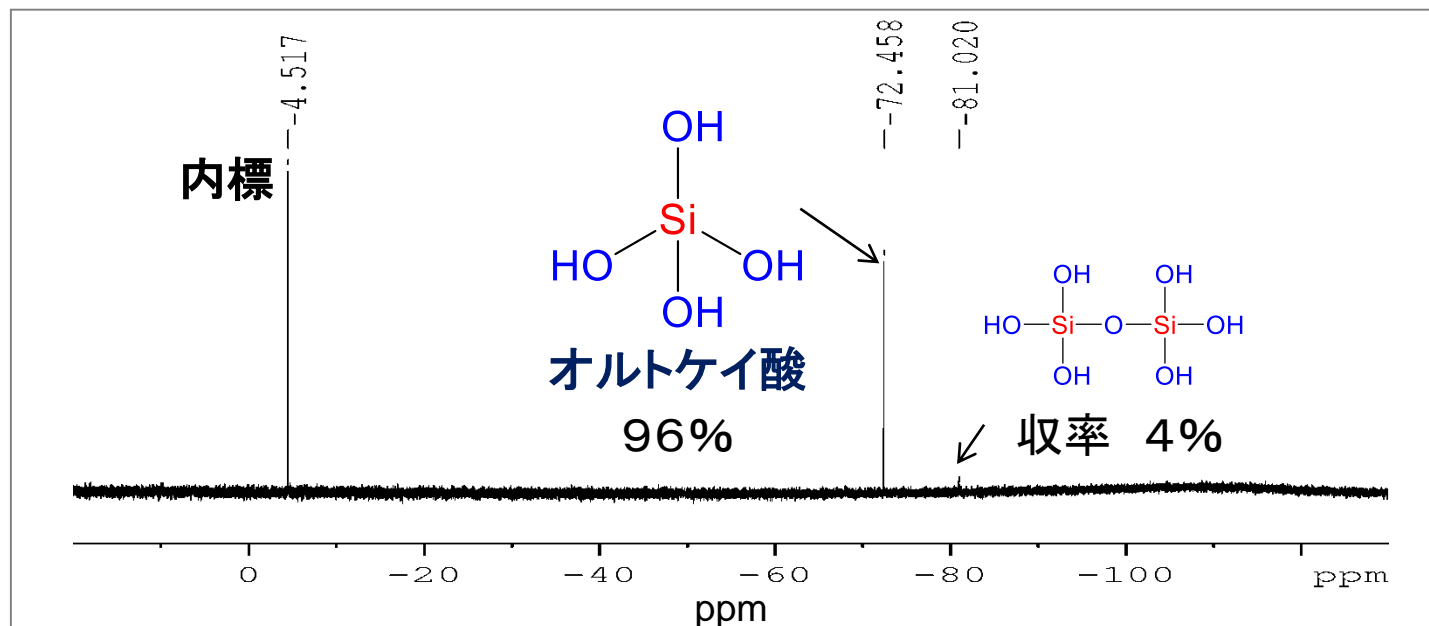
触媒、添加剤と溶媒を工夫

ベンジル保護

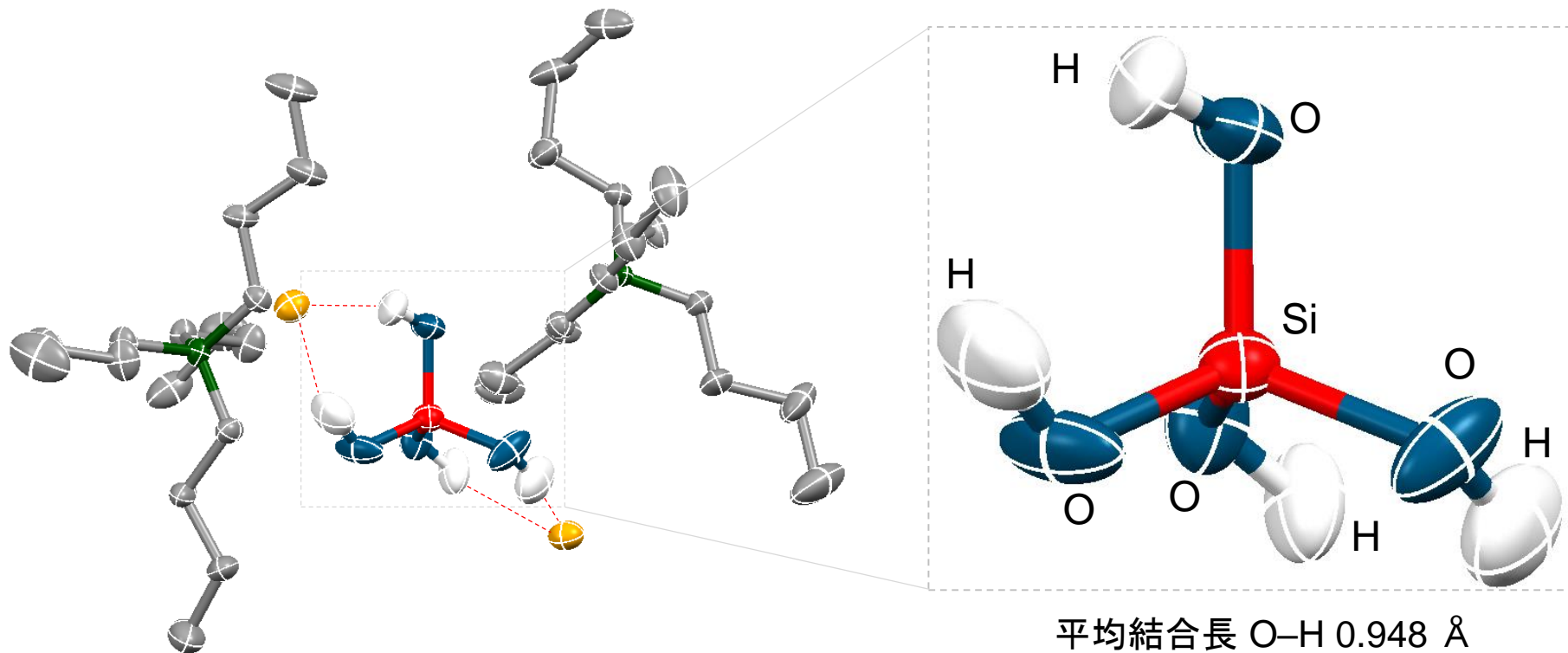


96%

$^{29}Si$  NMR スペクトル

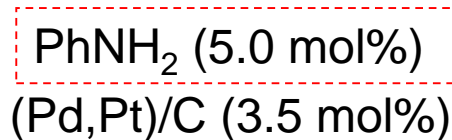
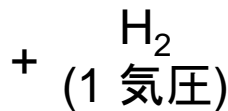
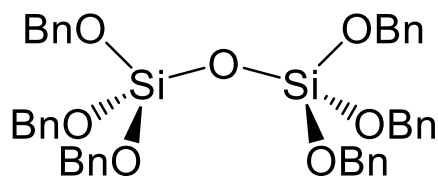


オルトケイ酸を高収率で合成することに成功

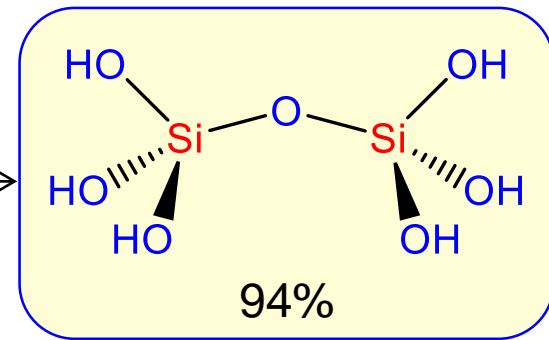


J-PARC (大強度陽子加速器施設) @東海村

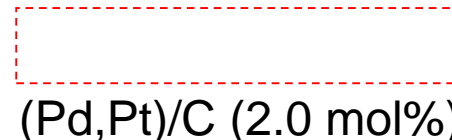
水素の位置を特定し、より詳細な分子構造を明らかにした。



**DMAc** / r.t. / 2 h

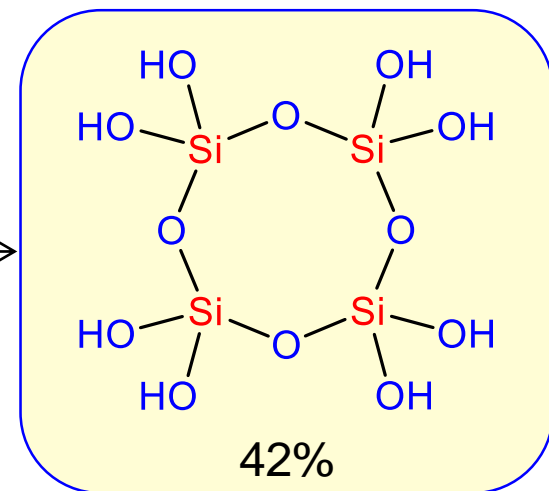


DMAc = *N,N*-ジメチルアセトアミド



**TMU** / r.t. / 2 h

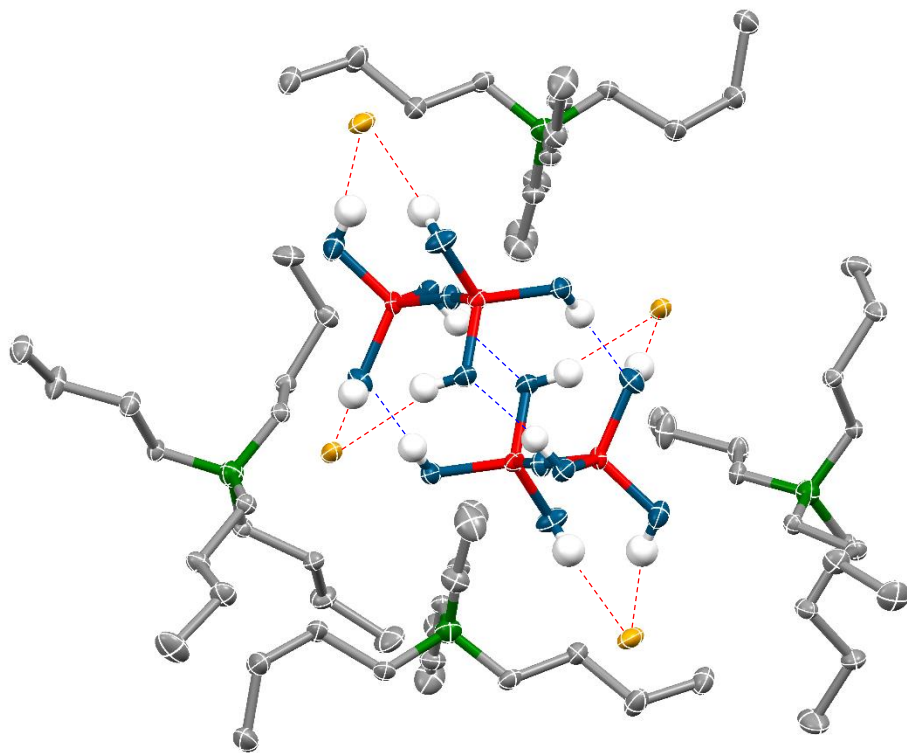
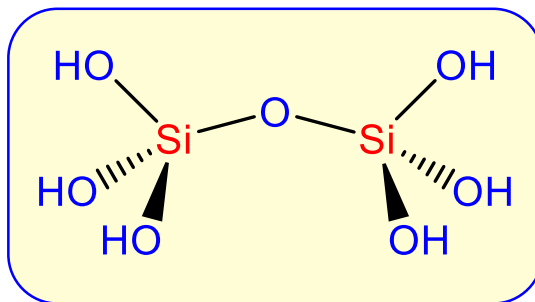
TMU = テトラメチル尿素



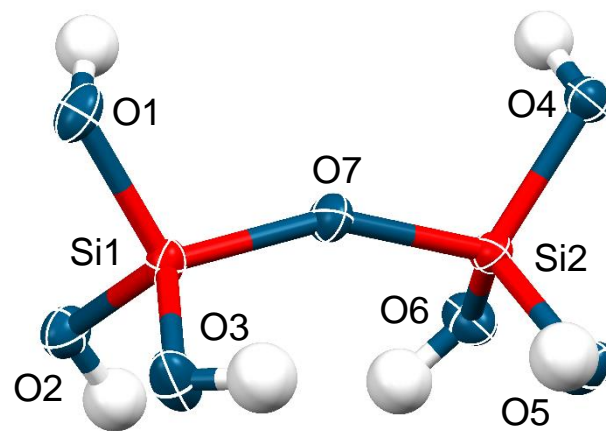
反応条件により2量体と環状4量体を作り分けた



2量体



2量体と2分子の<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>NClの結晶



結合長(平均)

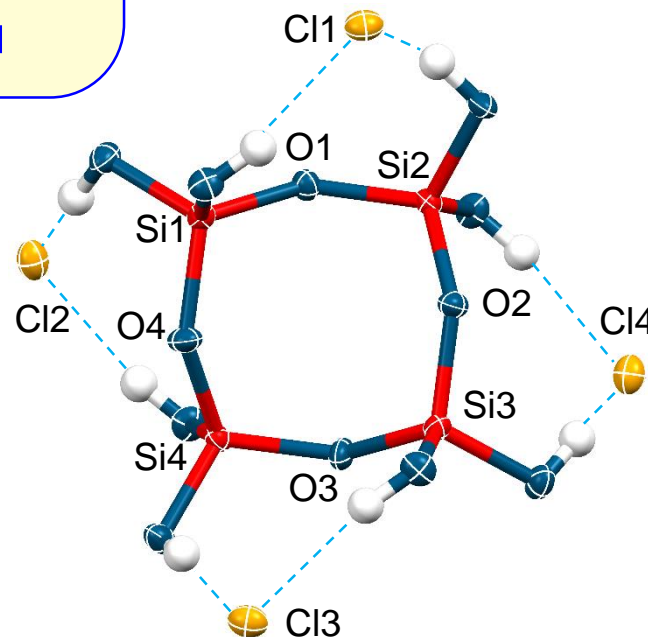
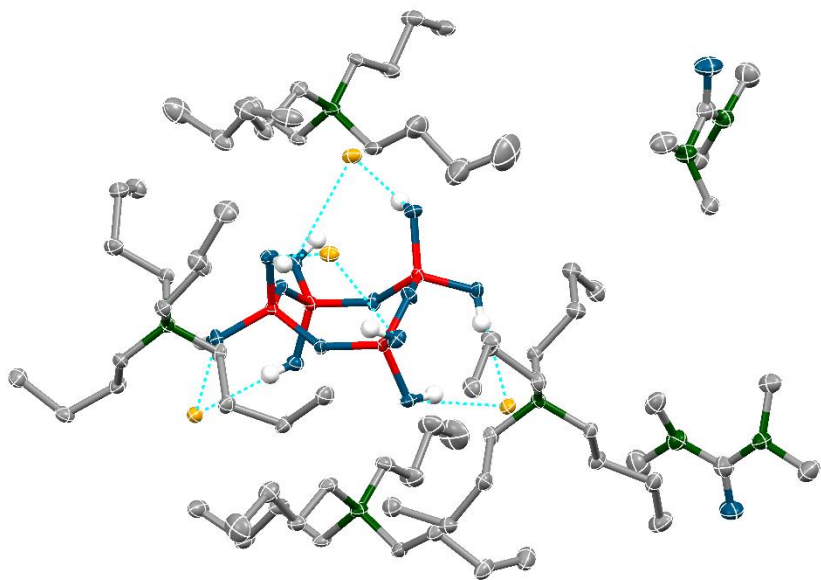
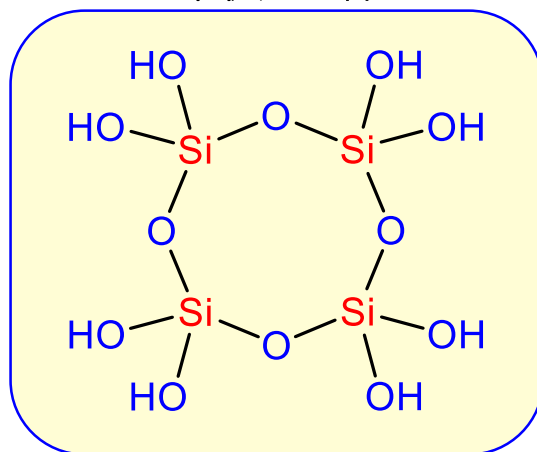
Si-O<sub>(Siloxane)</sub> 1.6138 Å

Si-O<sub>(Hydroxy)</sub> 1.6227 Å

結合角

Si-O-Si 154.31(8)°

## 環状4量体



環状4量体と4分子の $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ と2分子の結晶溶媒(テトラメチル尿素)の結晶

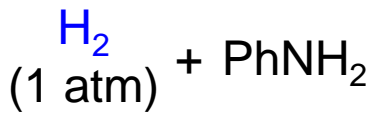
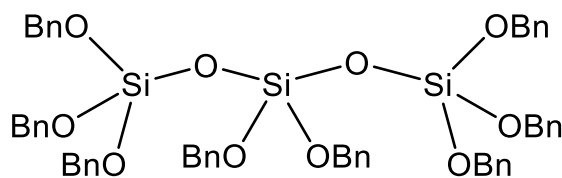
結合長(平均)

$\text{Si}-\text{O}_{(\text{Ring})}$  1.623 Å

$\text{Si}-\text{O}_{(\text{Hydroxy})}$  1.617 Å

結合角(平均)

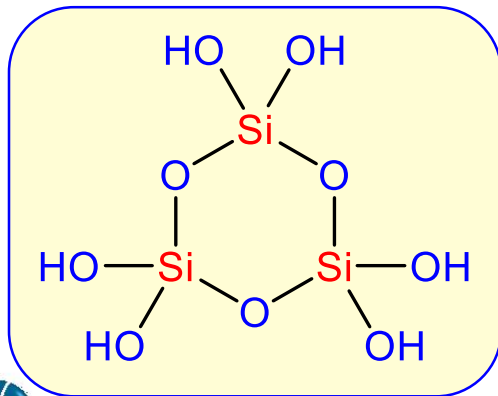
$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  140.3 °



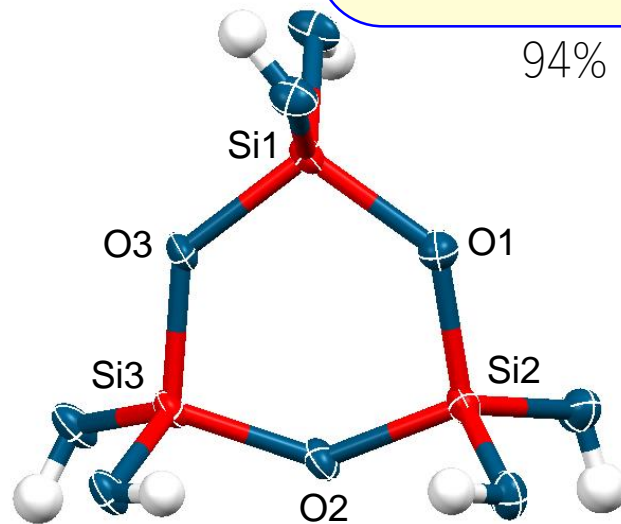
(Pd,Pt)/C  
(3.5 mol%)

TMU / r.t. / 2 h

環状3量体



94%



結合長(平均)

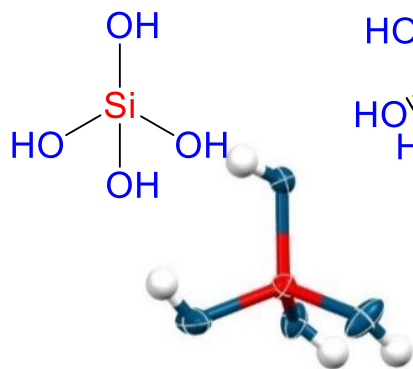
Si-O<sub>(Ring)</sub> 1.624 Å

Si-O<sub>(Hydroxy)</sub> 1.607 Å

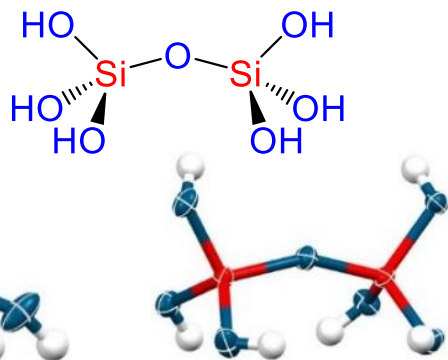
結合角(平均)

Si-O-Si 131.7 °

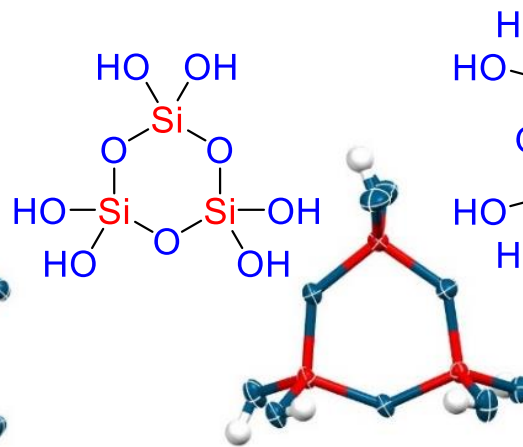
環状3量体と2分子の結晶溶媒  
(テトラメチル尿素) の結晶



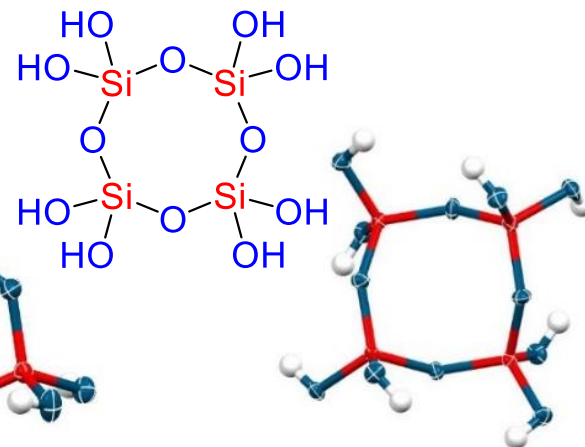
オルトケイ酸  
収率 **96%**



**2量体**  
収率 **96%**



**環状3量体**  
収率 **95%**

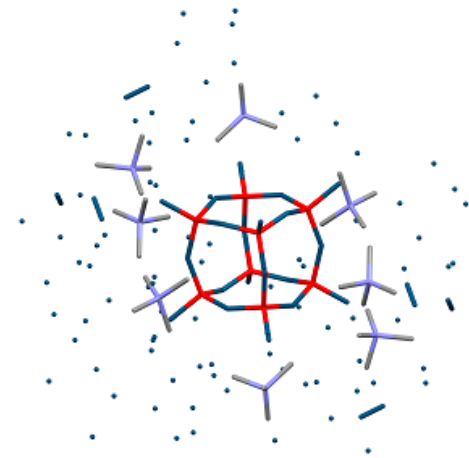
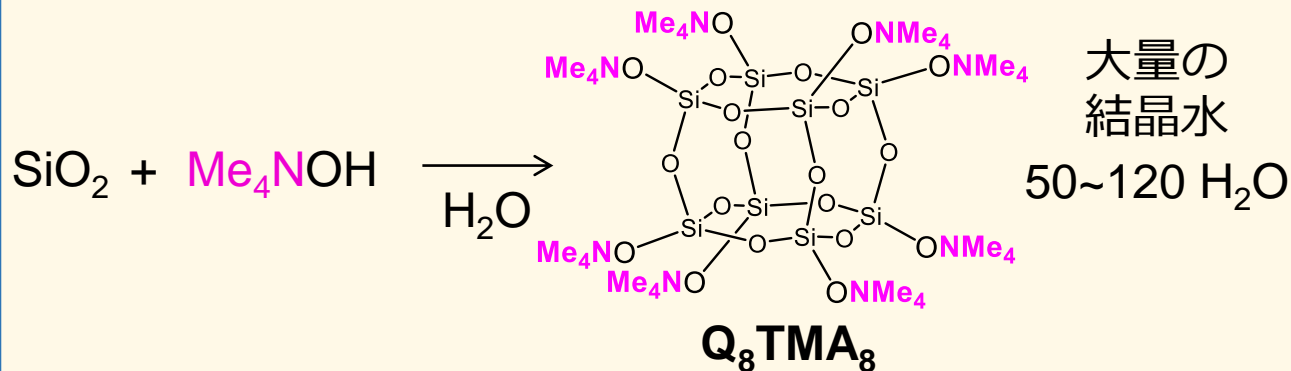


**環状4量体**  
収率 **42%**

*Nature Communications* **8**, 140 (2017).

同じ合成法で2量体、環状3量体、環状4量体も単離した

原料のQ<sub>8</sub>TMA<sub>8</sub>はシリカから定量的に合成できる(無色固体)

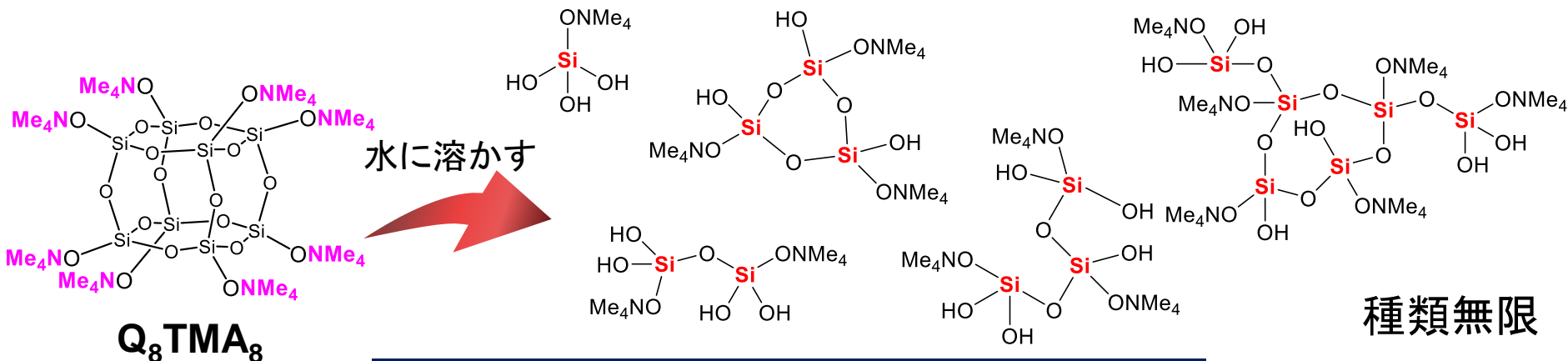


X線結晶構造解析によって構造が明らかにされている

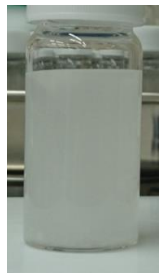
*Z. anorg. allg. Chem.*, 1971, **384**, 43.

## Q<sub>8</sub>TMA<sub>8</sub>の性質

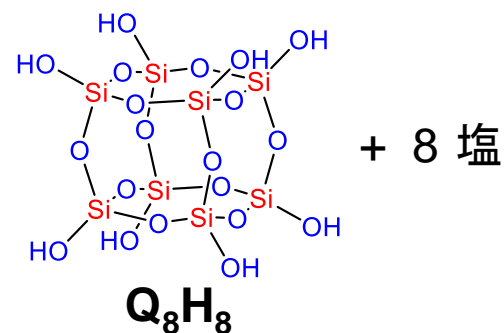
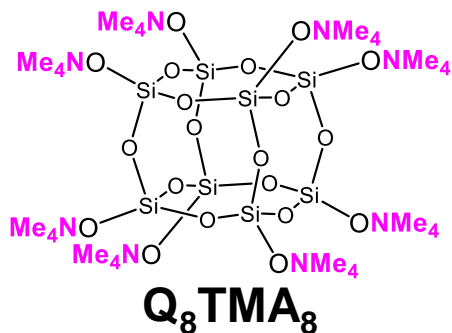
水、メタノールに溶解するが、加水分解性が高いため、バラバラになり、さらに重合してしまう。有機溶媒には不溶。強塩基性。



研究はされているが、材料として使っていない



反応前



Entry	酸	酸性度 (pKa)		NMR 収率
		水中	DMSO中	
1	酢酸	4.76	12.6	0%
2	DIAION	~5	—	0%
3	アセチルアセトン	—	13.3	0%
4	ジメドン	5.2	11.2	32%
5	メルドラム酸	5.1	7.3	94%



酢酸  
添加後

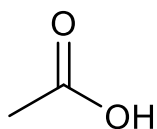


DIAION  
添加後

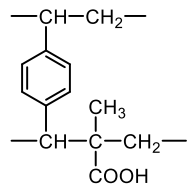


メルドラム酸  
添加後

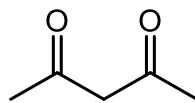
← 高収率



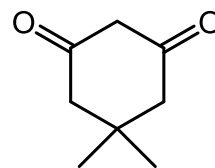
酢酸



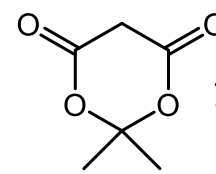
DIAION



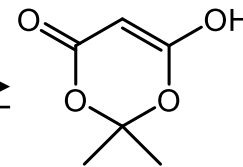
アセチルアセトン

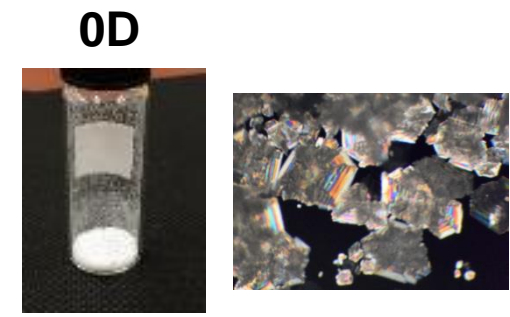
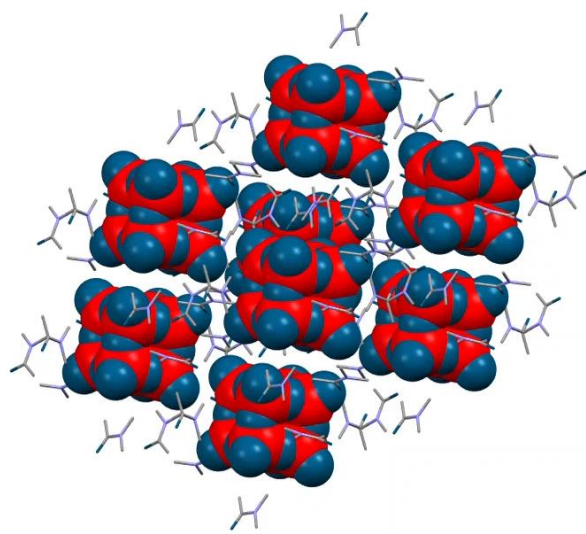
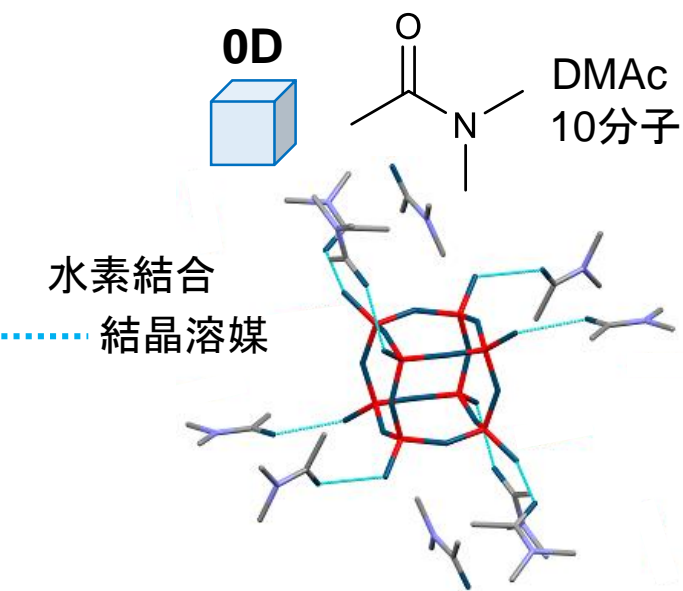
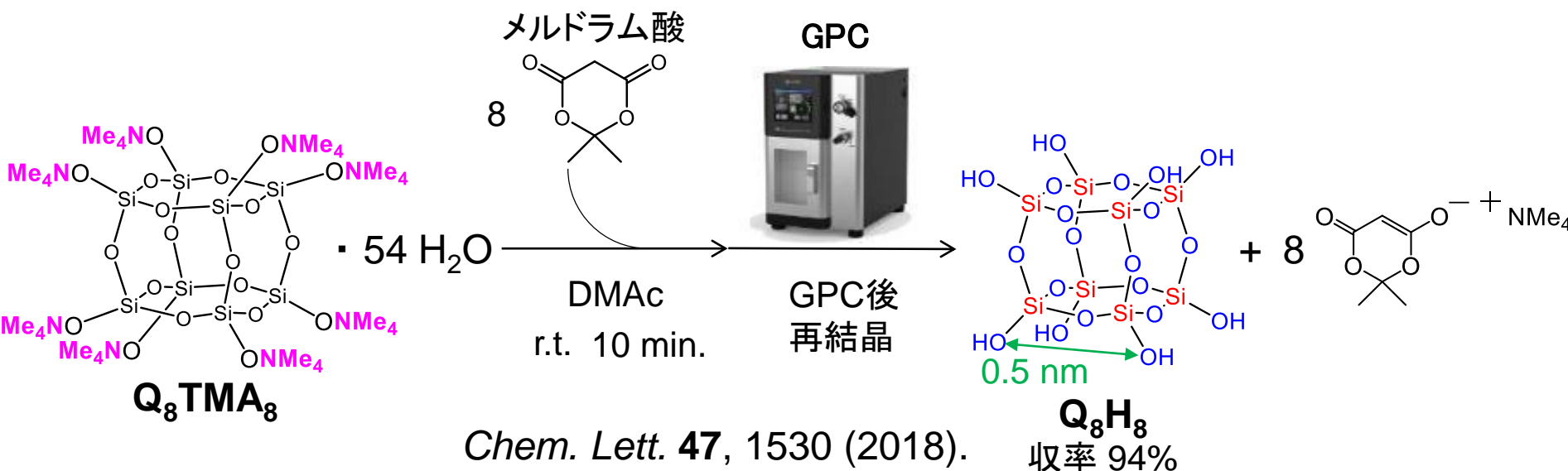


ジメドン



メルドラム酸

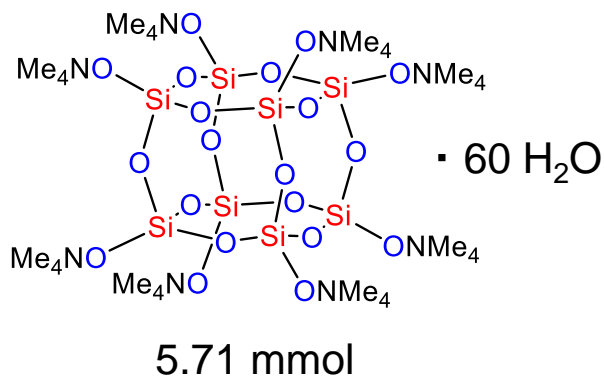




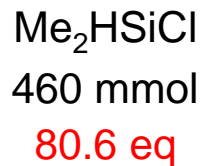
0.1 g/バッチ

GPC分取後再結晶によりDMACを含む粉体としてQ<sub>8</sub>H<sub>8</sub>を得ることができた

## ルートA：従来法（シリケートとクロロシランの反応）

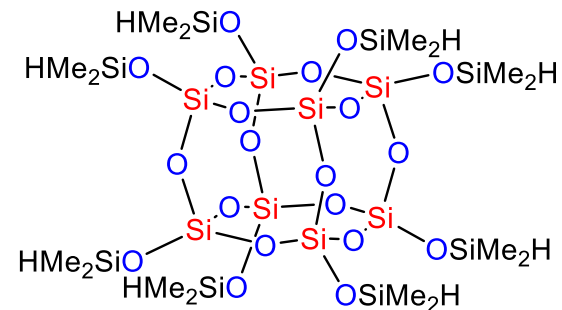


*Main Group Metal Chemistry* 20 (1997) 514.



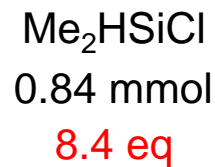
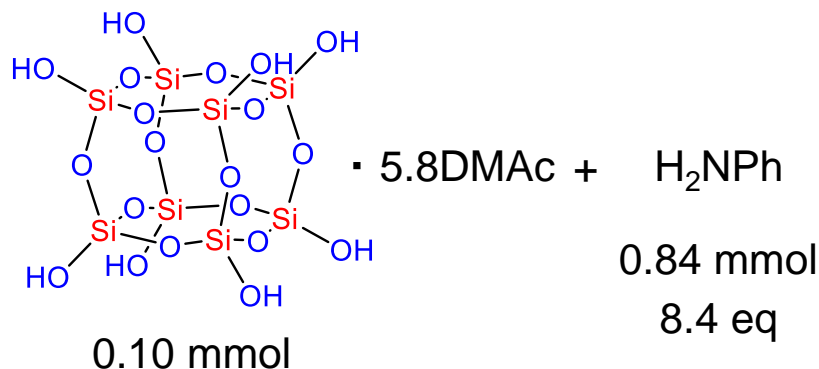
Heptane / DMF  
 r.t.

単離収率 82.6% (A)



単離収率 77% (B)

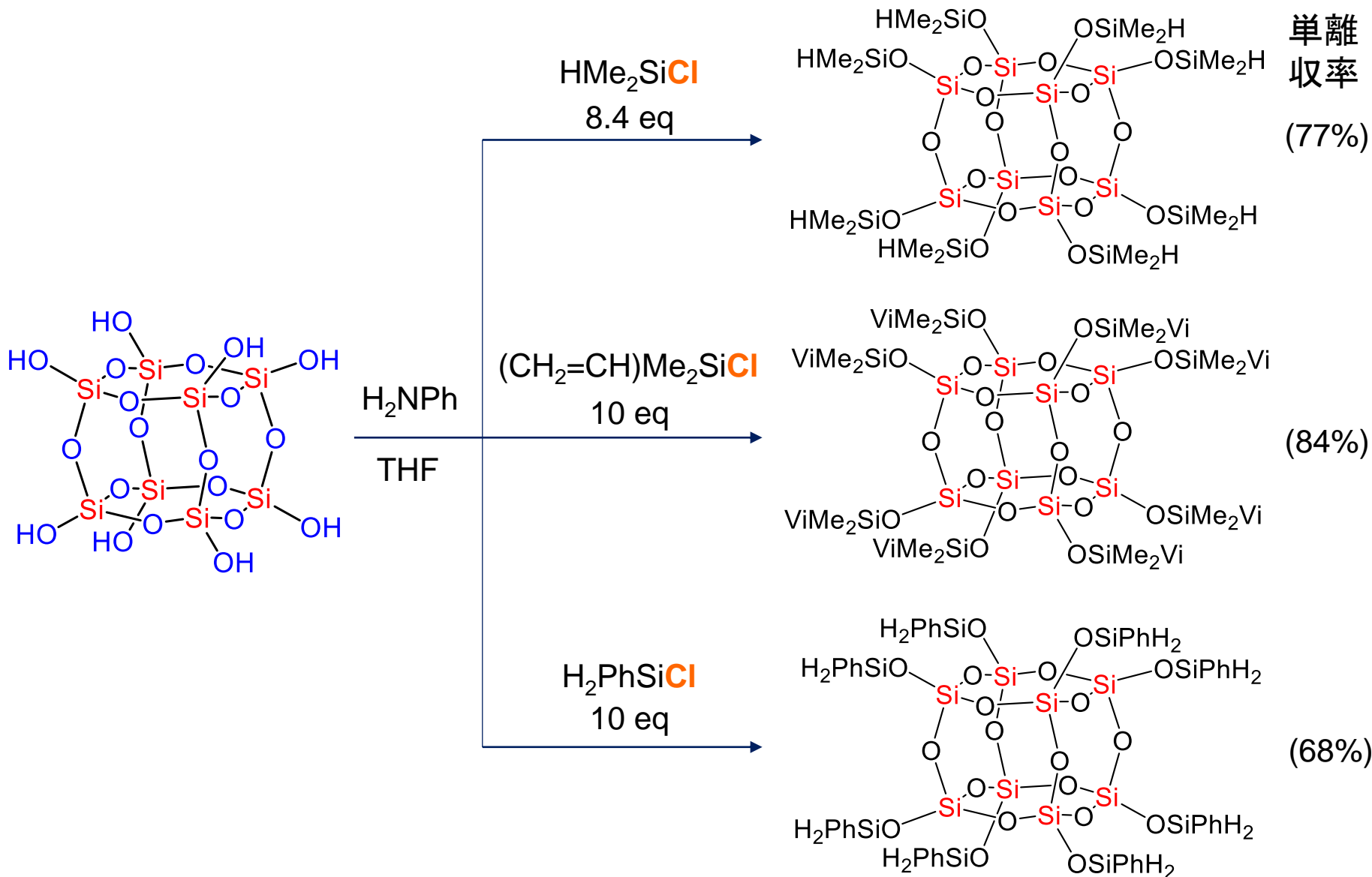
## ルートB：Q<sub>8</sub>H<sub>8</sub>とクロロシランの反応



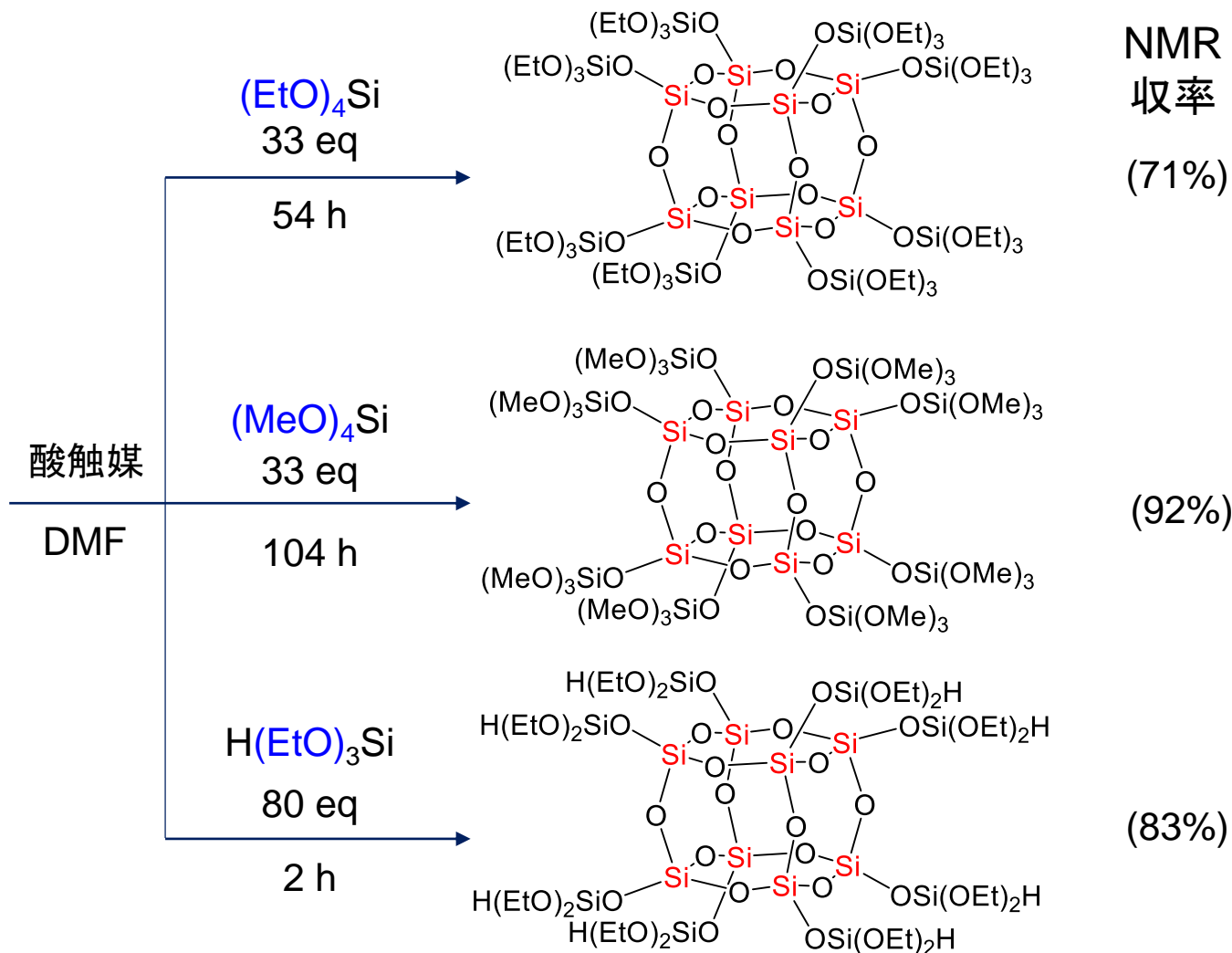
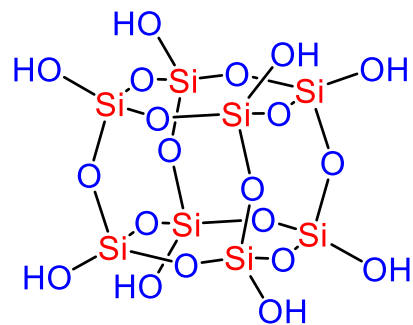
THF, r.t.

クロロシランの量を大幅に削減することが可能





**クロロシランを大量消費することなくシロキサンを合成可能**

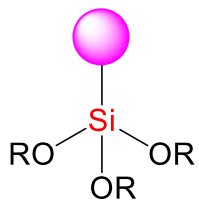


Chem. Commun., 2020, 56, 8218.

従来は合成が困難なQ単位かご型シロキサン化合物を合成可能

## 従来技術

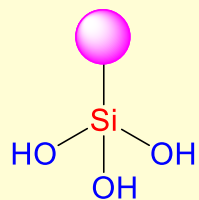
アルコキシシラン  
クロロシラン



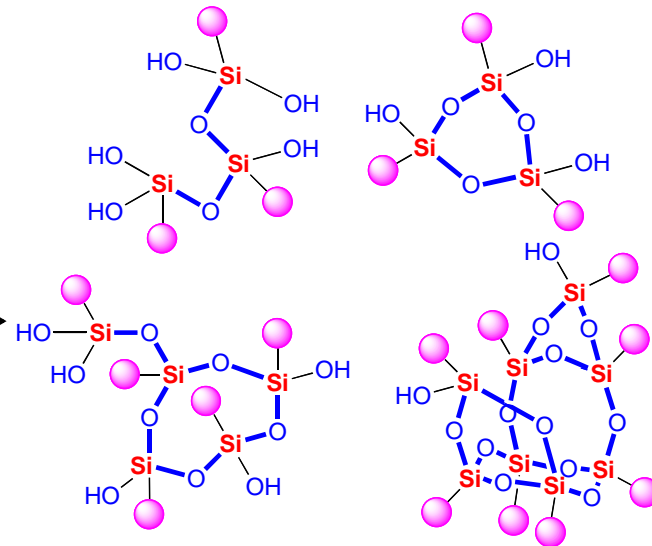
加水分解

不安定  
単離困難

シラノール



脱水縮合

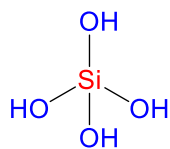


複雑な混合物

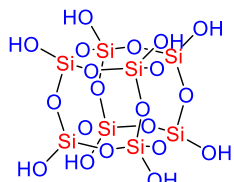
## 研究開発の階層図

シラノールの単離

オルトケイ酸



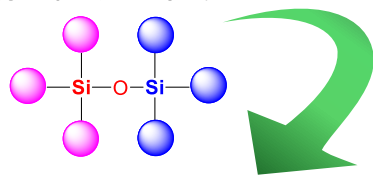
かご型8量体



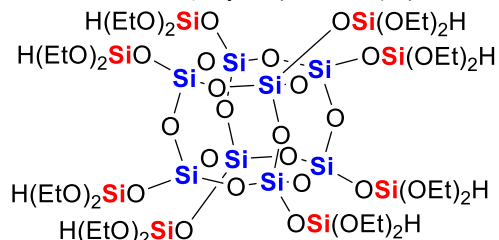
ビルディングブロック化

ビルディングブロックの合成と  
そのための反応開発

触媒・反応開発



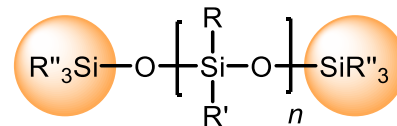
ビルディングブロック



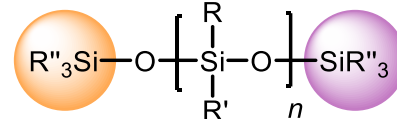
ポリシロキサン化

ポリシロキサンの  
精密重合反応の開発

対称型



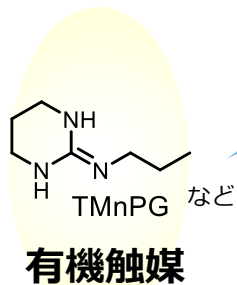
非対称型



分子量分散 ( $\mathcal{D}$ )  
1.10~1.12

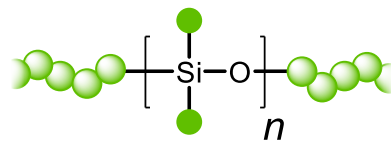
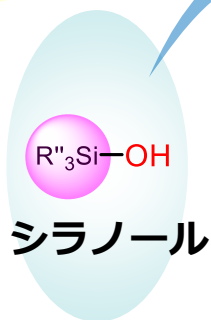
部材化

超高性能・高機能  
有機ケイ素部材



導入

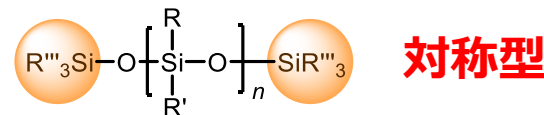
独自に合成



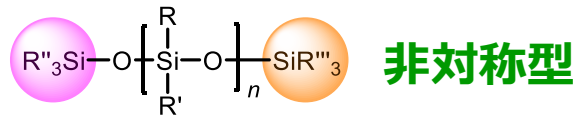
● = C, OC, OSi etc.

Polysiloxanes

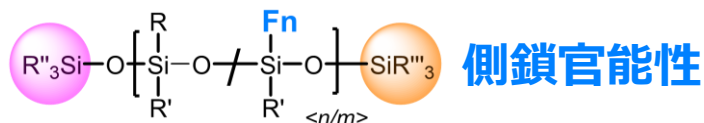
(直鎖状, 分岐状, 架橋体)



対称型



非対称型



側鎖官能性

- 精密合成が簡単に
- 分子設計の自由度が拡大

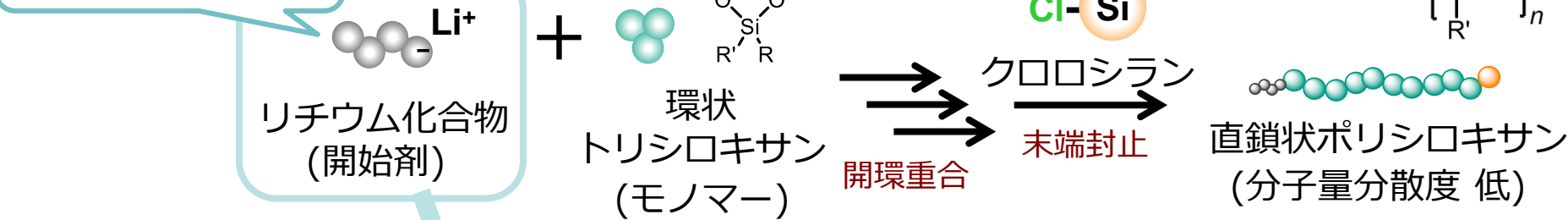
成果の波及

有機ケイ素材料のみならず,  
有機高分子材料や有機-無機複合材料の高性能化に寄与したい。

## 従来唯一の方法

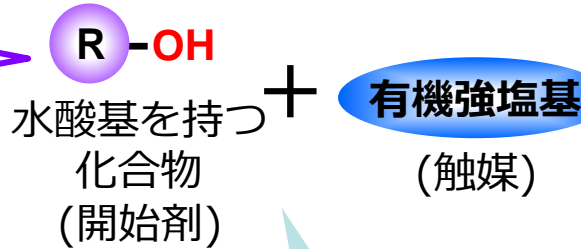
50年ほど前に初報告. しかし,  
操作が煩雑かつ合成できるポリマー構造に制限があった.

- 禁水性・発火性
- 合成・取扱が煩雑



## 着想した新規法

- 化学的に安定
- 合成が容易

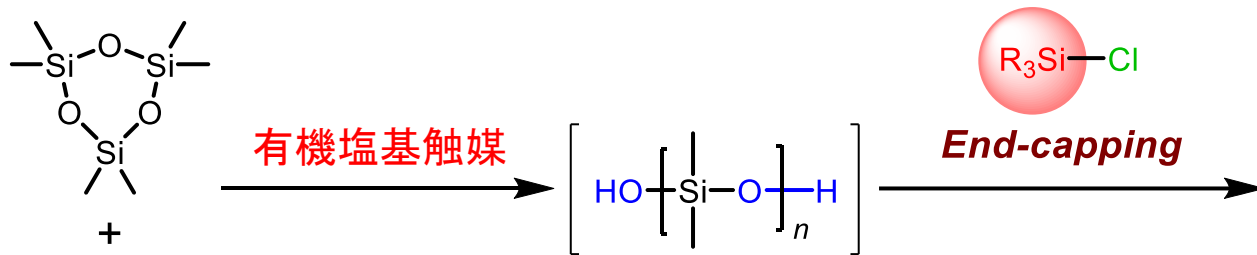


- 化学的に安定
- 非発火性
- 設計による活性の調節
- 除去が容易

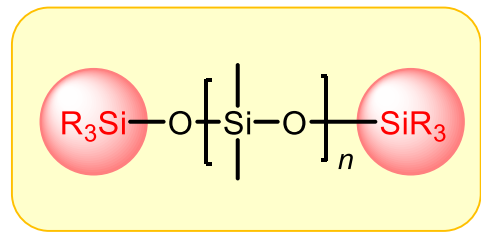
開環重合による有機高分子の精密合成において非常に優れた組み合わせ



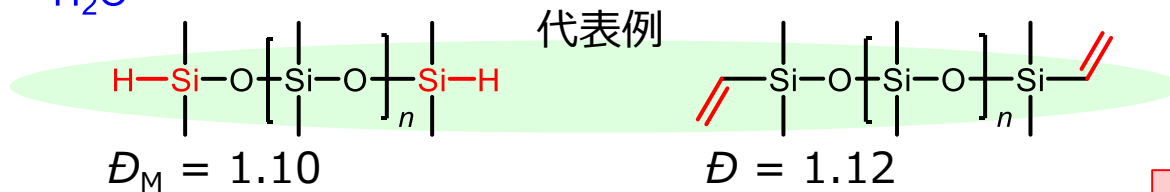
## 低分散対称官能基化ポリシロキサン



両末端対称官能基化

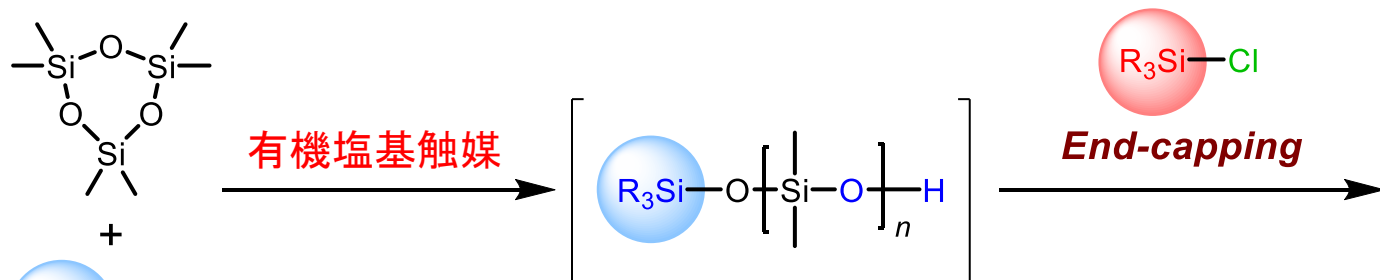


分子量分散度 ( $D_M$ )  
1.10 ~ 1.12

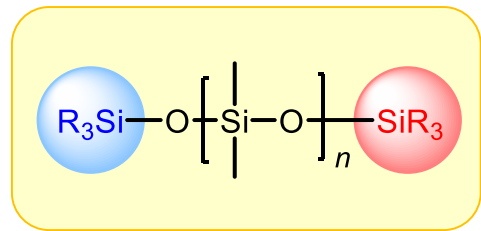


分子量  
数千~数万を任意に合成可能

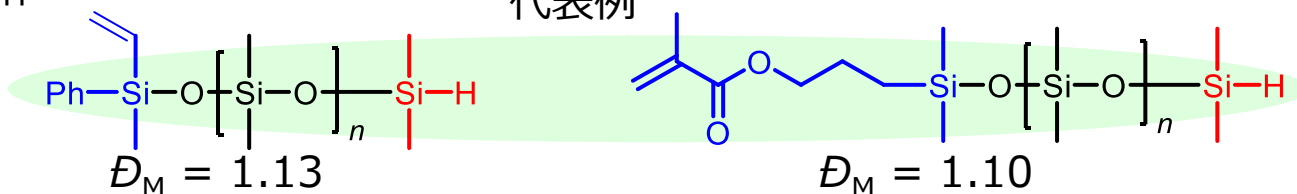
## 低分散非対称官能基化ポリシロキサン



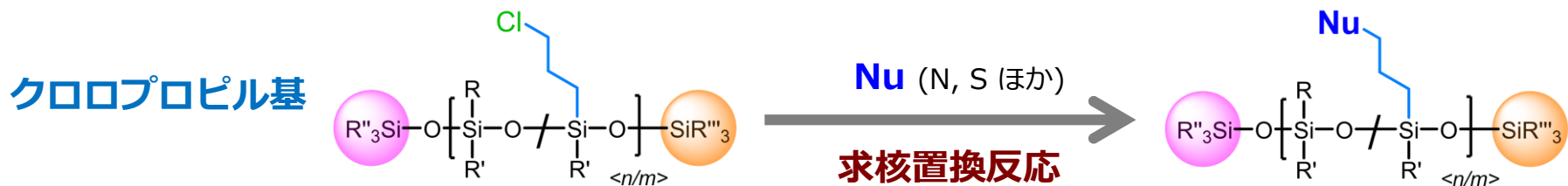
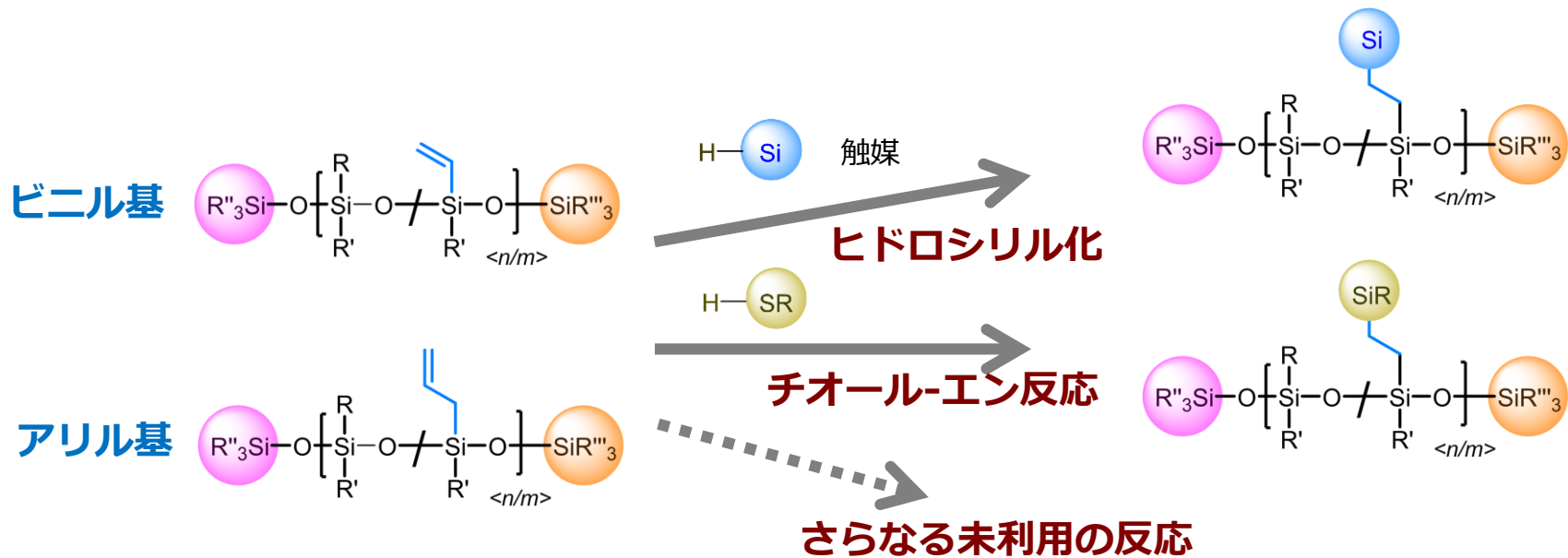
両末端非対称官能基化

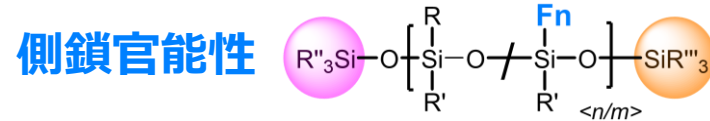
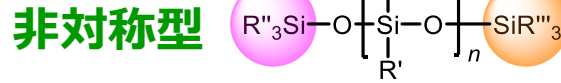
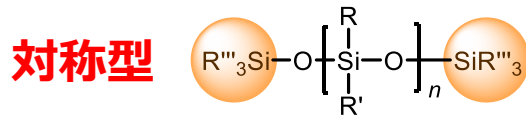


分子量分散度  
1.10 ~ 1.2程度

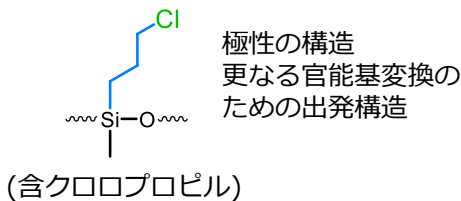
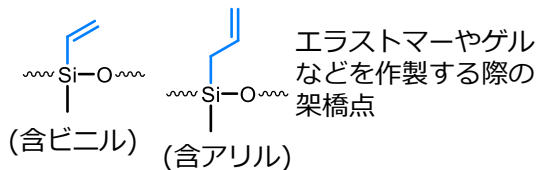
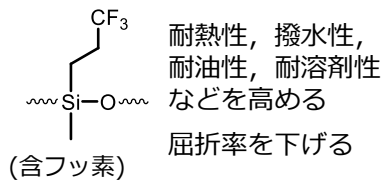
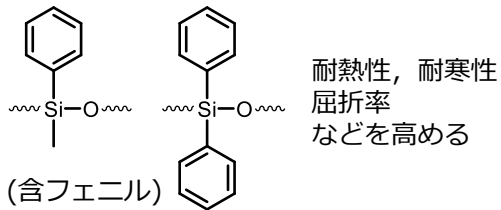
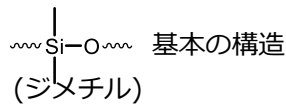


側鎖官能基を利用した結合形成，官能基変換が期待できる。



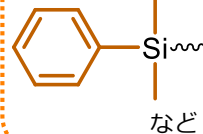
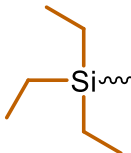


## モノマーにより導入できるポリマーの主鎖構造

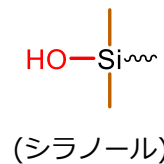
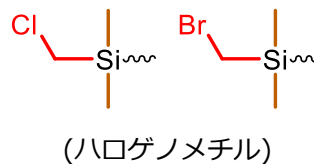
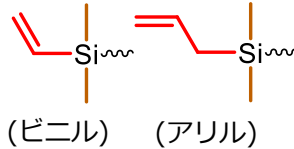
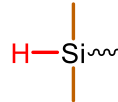


## 開始剤や末端封止剤より導入できる末端の構造

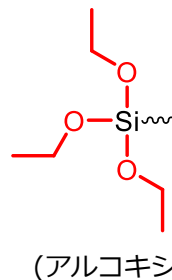
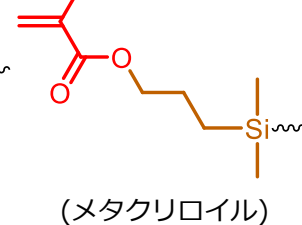
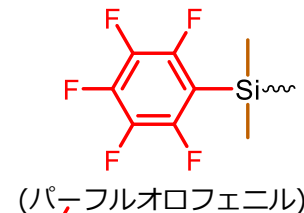
非反応性



反応性



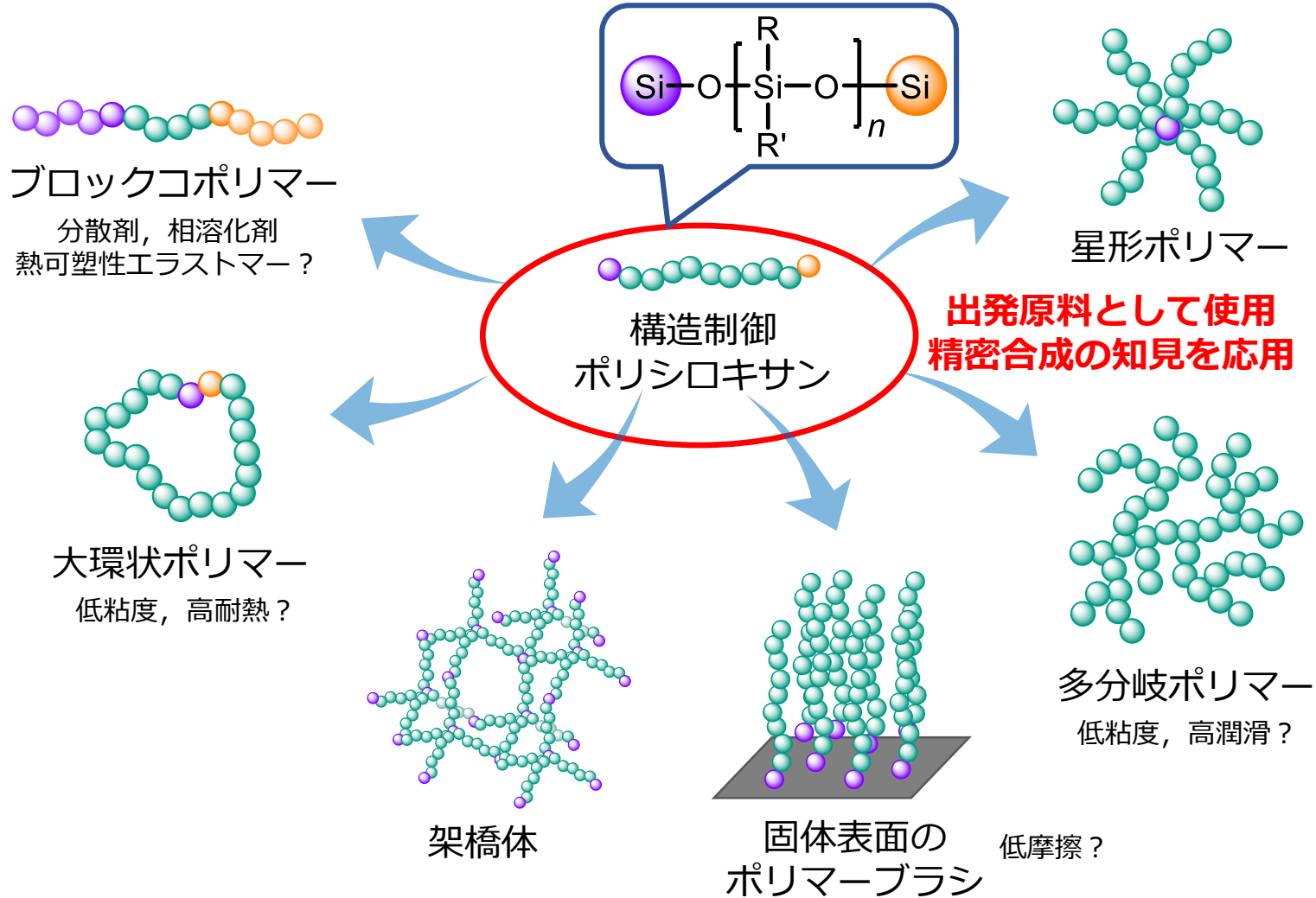
有機化合物, 有機高分子や  
無機物 (ガラス, シリカなど) との  
複合に有用



有機化合物,  
有機高分子  
との複合に有用

など





「特殊構造ポリシロキサン前駆体」および「材料前駆体」として活用したい  
 →ポリシロキサンの大量合成, 高効率結合形成反応の開発  
 →表面修飾反応, 架橋反応