

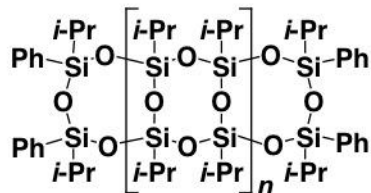
高機能材料の原料としてのシロキサン化合物の製造技術

群馬大学 海野雅史

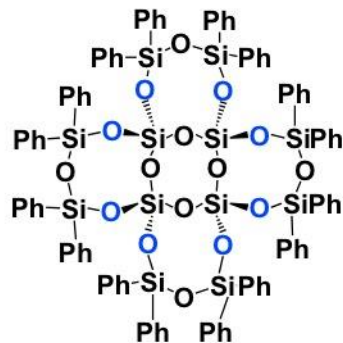
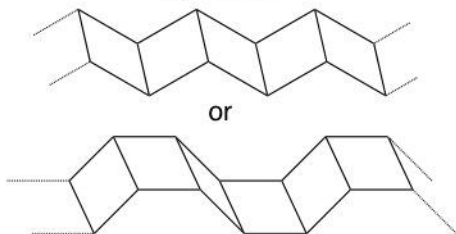
プロジェクト参加までの実績

ラダーシロキサン

☆高い熱安定性 ☆低粘度 ☆低誘電率(low-k)材料



$n = 1-7$



クロスラダーシロキサン

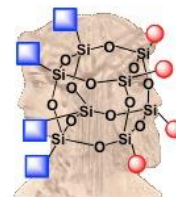
反応性置換基を有する シロキサン類の合成

- ☆次世代シランカップリング剤
- ☆表面修飾剤
- ☆接着性、分散性に熱的安定性を加える

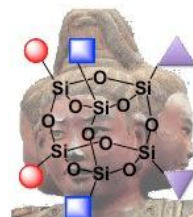
これまでに研究室で合成してきた種々の
シロキサン化学のノウハウを活かし、次
世代材料へとつなげる



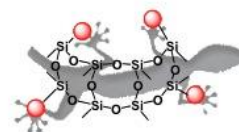
'Octopus'



'Janus Cube'



'Asura'

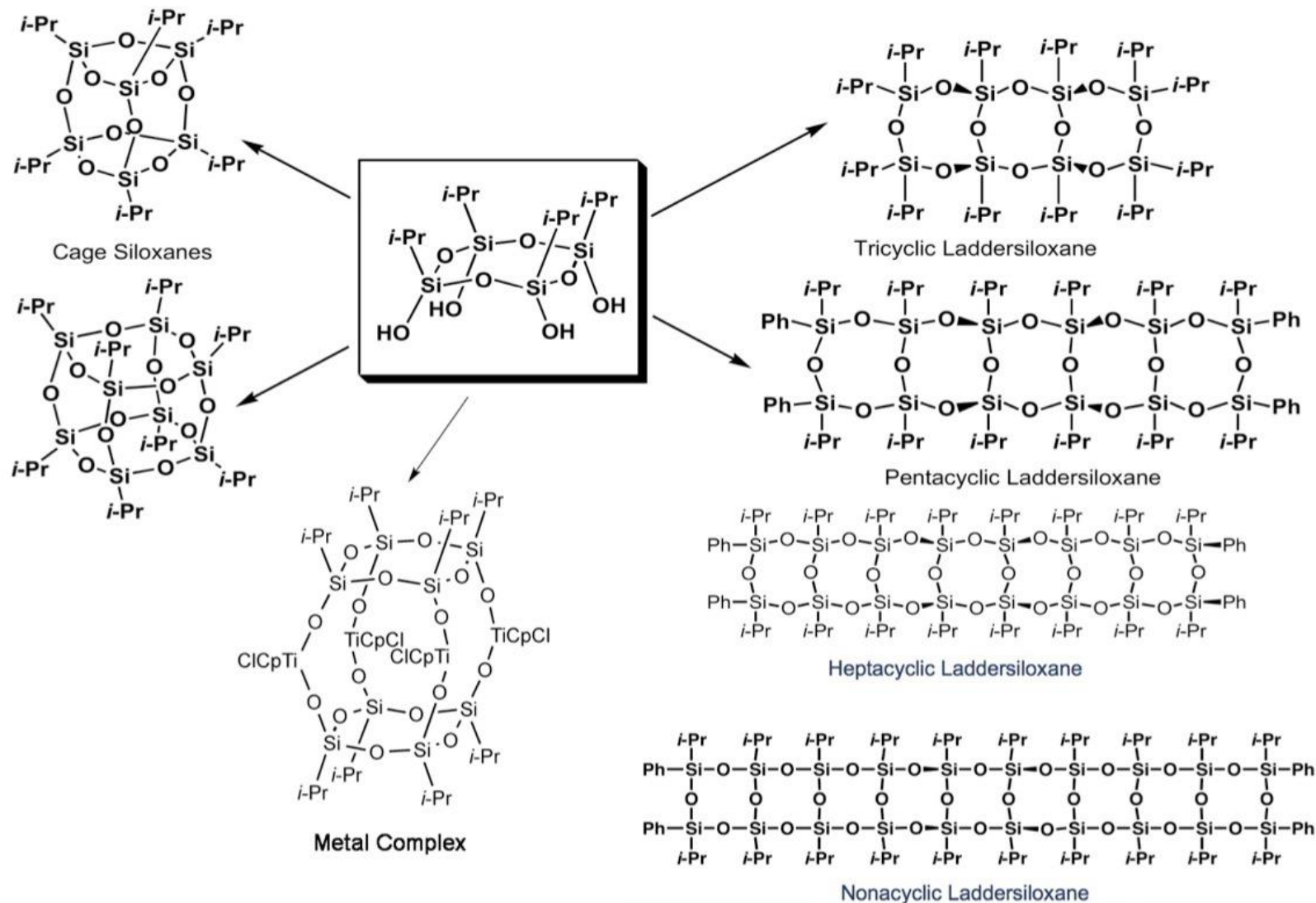


'Gecko'

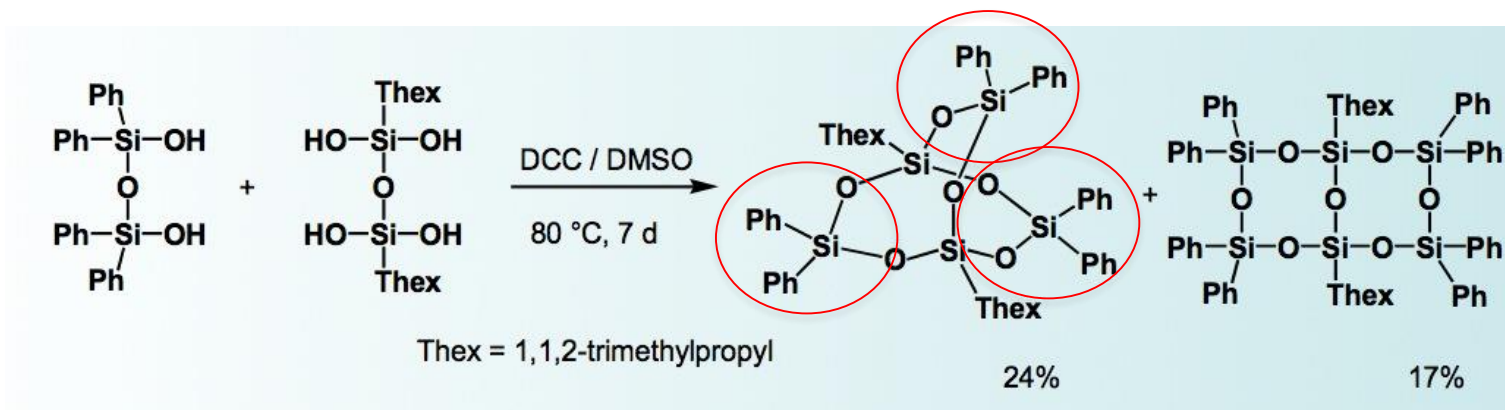


'Caterpillar'

研究の背景～ボトムアップによる多彩な高機能シロキサン合成



研究の背景～きわめて安定なケイ素-酸素結合の開裂



条件によってはケイ素-酸素結合も開裂する！

Earth
Sand
Minerals

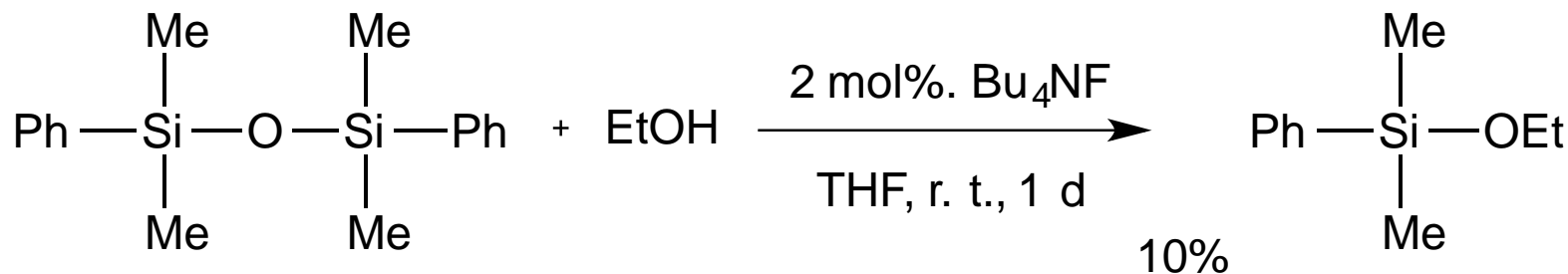
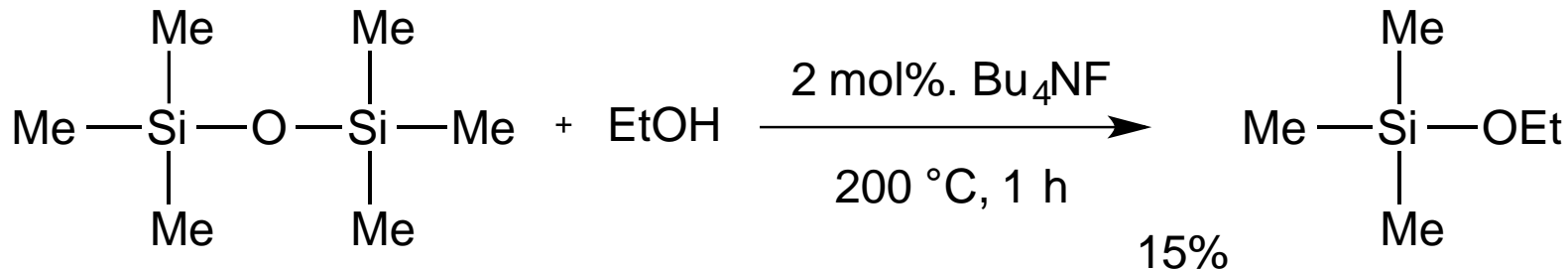


Silane
Monomer



Valuable
Siloxane
Materials

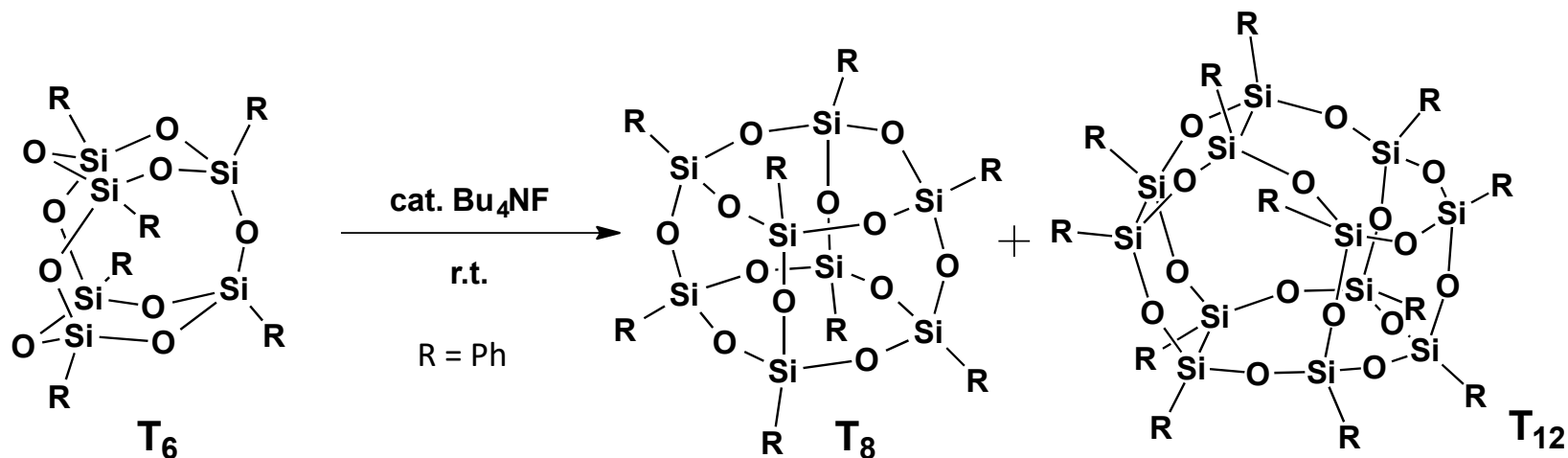
・モデル化合物(M骨格)によるシロキサンからアルコキシシランへの変換 



* TBAFはアルコキシシランからシロキサンへの反応も触媒するため、原料が回収される

→ アルコキシシランを系外に排出(減圧留去)することで定量的な反応が期待できる

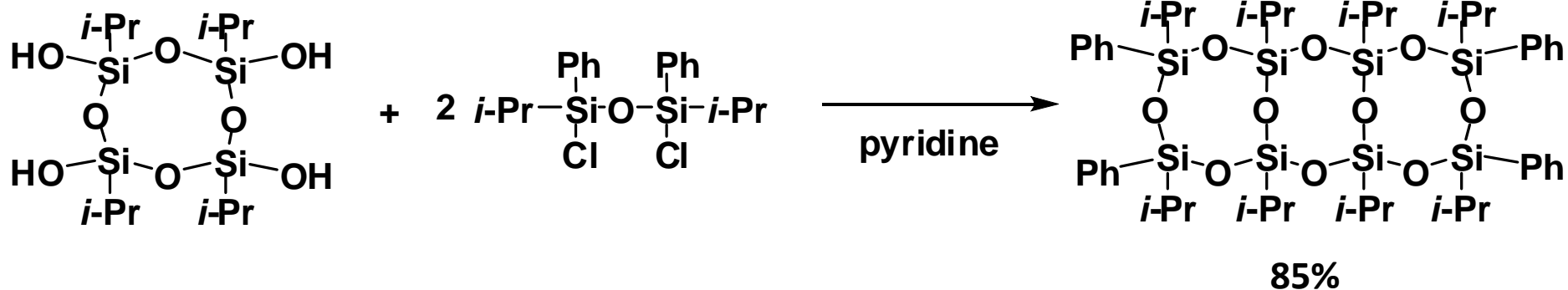
・モデル化合物(T骨格)によるSi-O結合切断触媒の探索



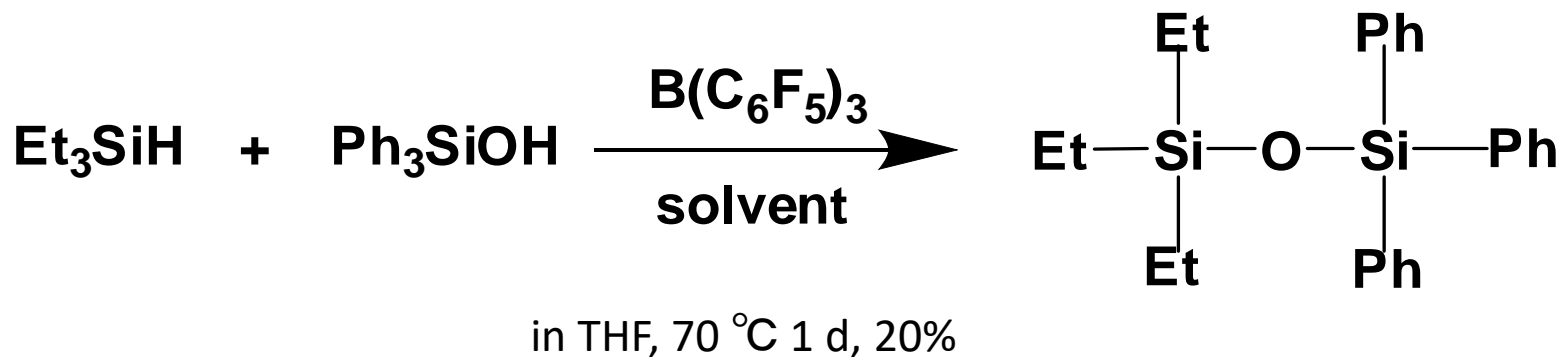
| | | | |
|------------------------|--|---|---------------------|
| TBAF (THF solution) | 10 mol% | 10 mol% | 1 eq. |
| Solvent | CHCl ₃ | THF | THF |
| Time | 10 d | 2 d | |
| Yield* | T ₈ : 43%, T ₁₂ : 8% | T ₈ : 16%, T ₁₂ : 14% | T ₈ : 5% |

*Yields were calculated from ¹H NMR spectra.

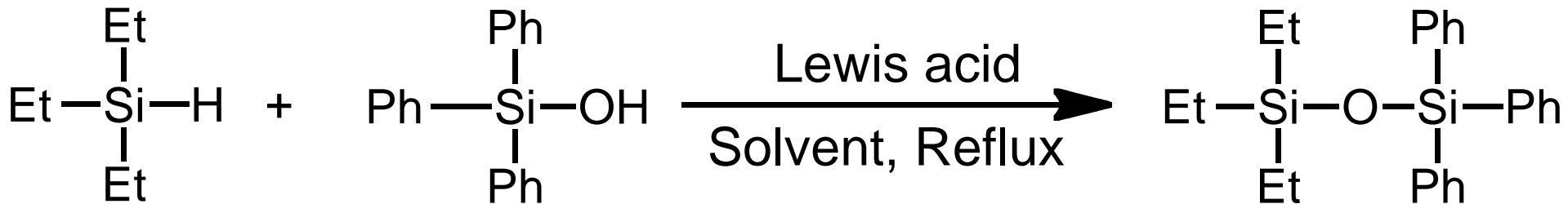
ケイ素-酸素結合形成新反応の開拓



M. Unno, A. Suto, and H. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1574 -1575 (2002).



ルイス酸の探索

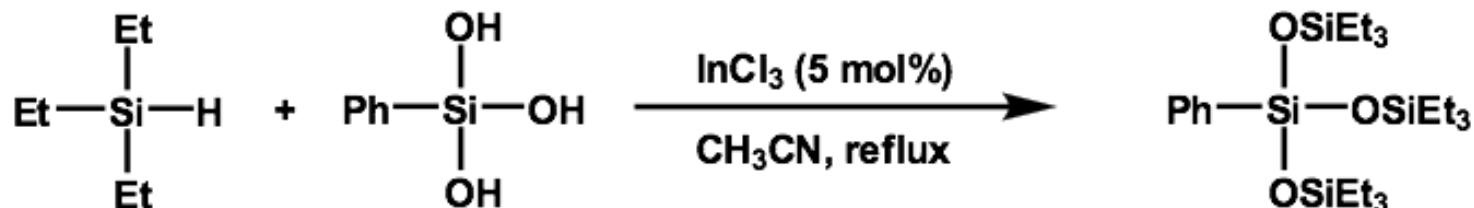


| | | Lewis acid | Solvent | Time | Yield |
|-------|-----|-------------------|--------------------|------|-----------------|
| Run 1 | Air | SbCl ₃ | CHCl ₃ | 24 h | 9% |
| Run 2 | Ar | SbCl ₃ | CHCl ₃ | 24 h | 15% |
| Run 3 | Ar | InCl ₃ | CHCl ₃ | 24 h | complex mixture |
| Run 4 | Ar | InCl ₃ | toluene | 2 h | 36% |
| Run 5 | Ar | InCl ₃ | CH ₃ CN | 2 h | 88% |

* SbCl₃ : 20 mol%, InCl₃ : 10 mol%

ルイス酸を用いたケイ素一酸素結合形成

* 多置換系収率の向上

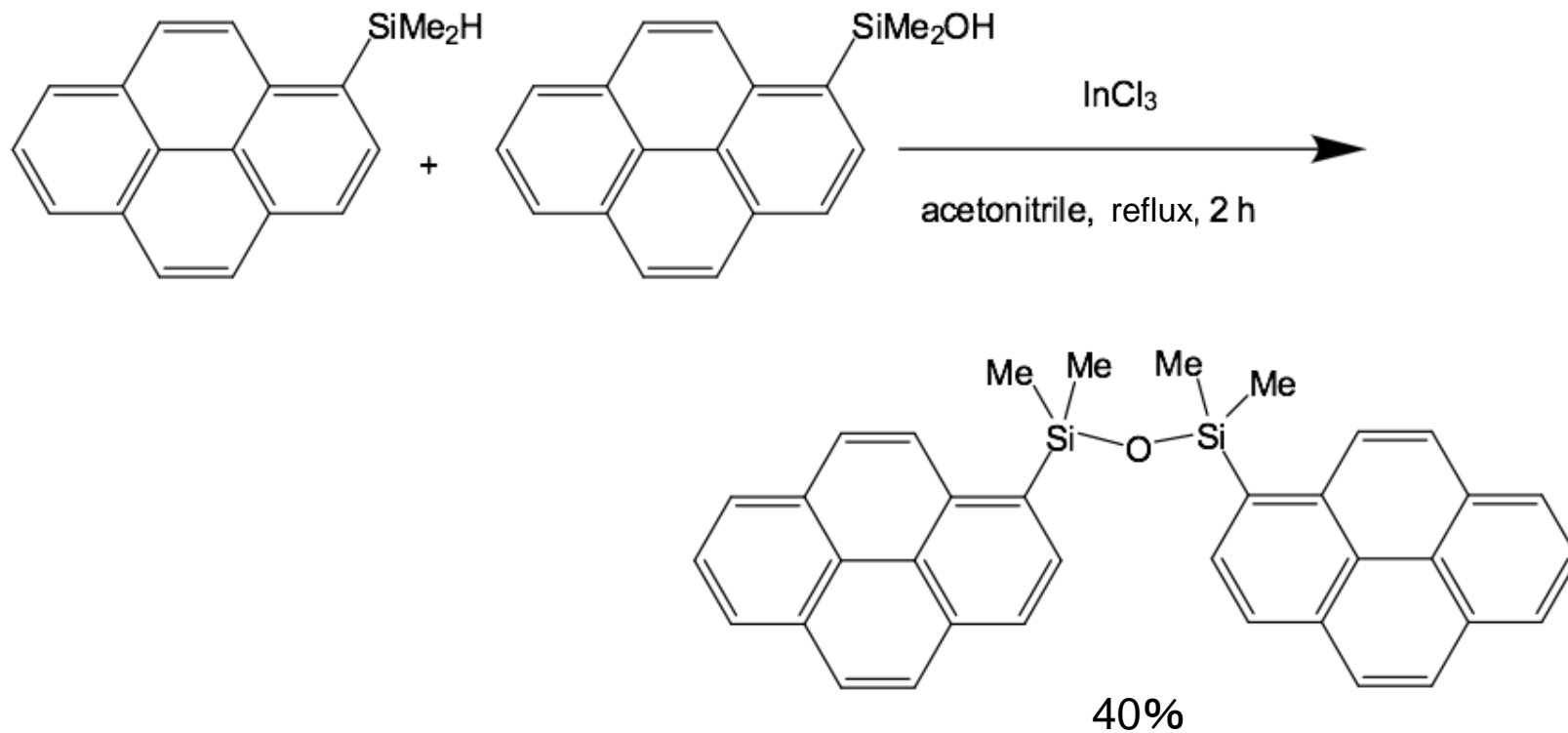


| | reaction time | yield | purification |
|---------|---------------|-------|----------------|
| entry 1 | 2 h | 21% | chromatography |
| entry 2 | 2 h | 50% | distillation |
| entry 3 | 4 d | 37% | chromatography |
| entry 4 | 4 d | 73% | distillation |

特願2014-76446

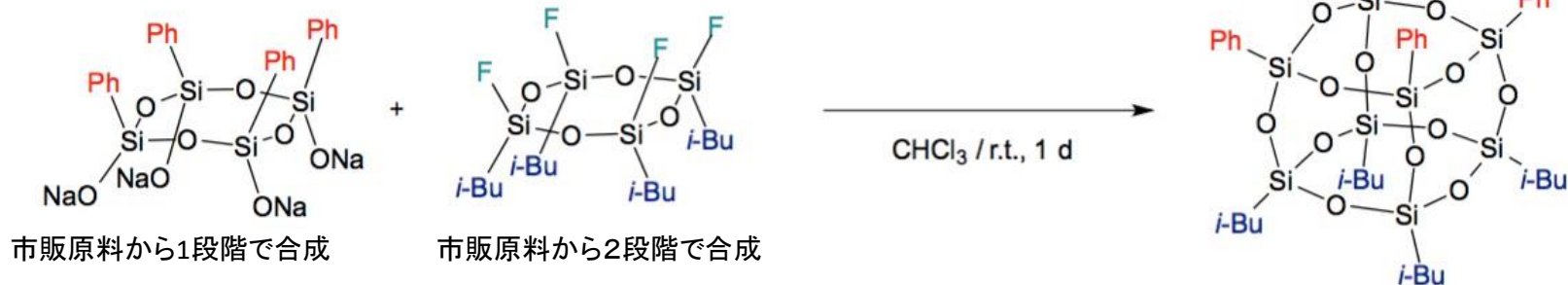
海野雅史、佐藤一彦、島田茂、五十嵐正安、「シロキサン化合物の製造方法」
国立大学法人群馬大学、独立行政法人産業技術総合研究所、平成26年4月2日

ルイス酸を用いたケイ素-酸素結合形成(応用)



・構造規制シロキサン合成

はじめてのヤヌスキューブ合成



次世代3次元シランカップリング剤としての期待

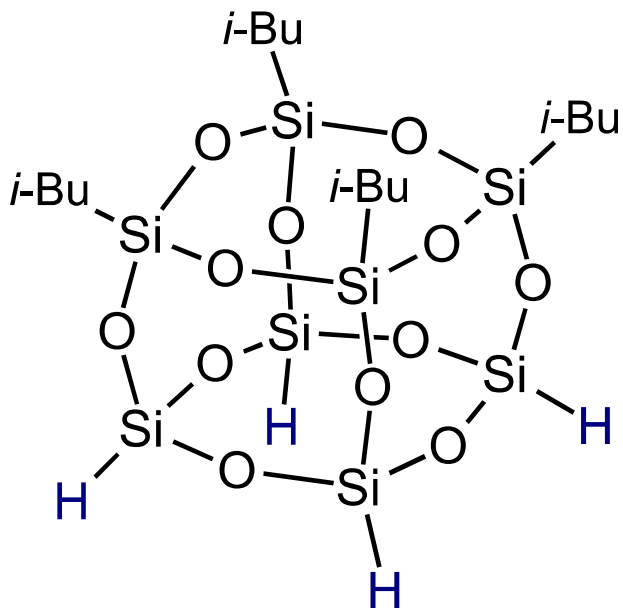
合成のポイント

- ・ これまでに用いられなかった、**フッ化ケイ素化合物**を出発物とした新規ケイ素-酸素結合反応の開拓 (新規カップリング反応)
- ・ 水中でも加水分解しないフルオロシランの安定性
- ・ 中性の条件であり、副生成物もポリマーのみで、単離が簡便

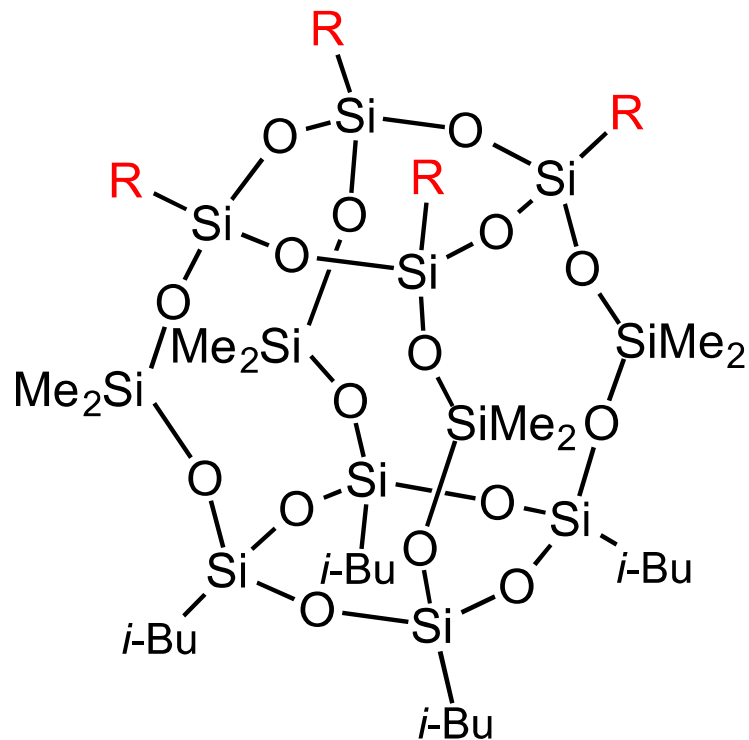
N. Oguri, Y. Egawa, N. Takeda, and M. Unno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 9336–9339 (2016).

新規ヤヌスキューブ合成

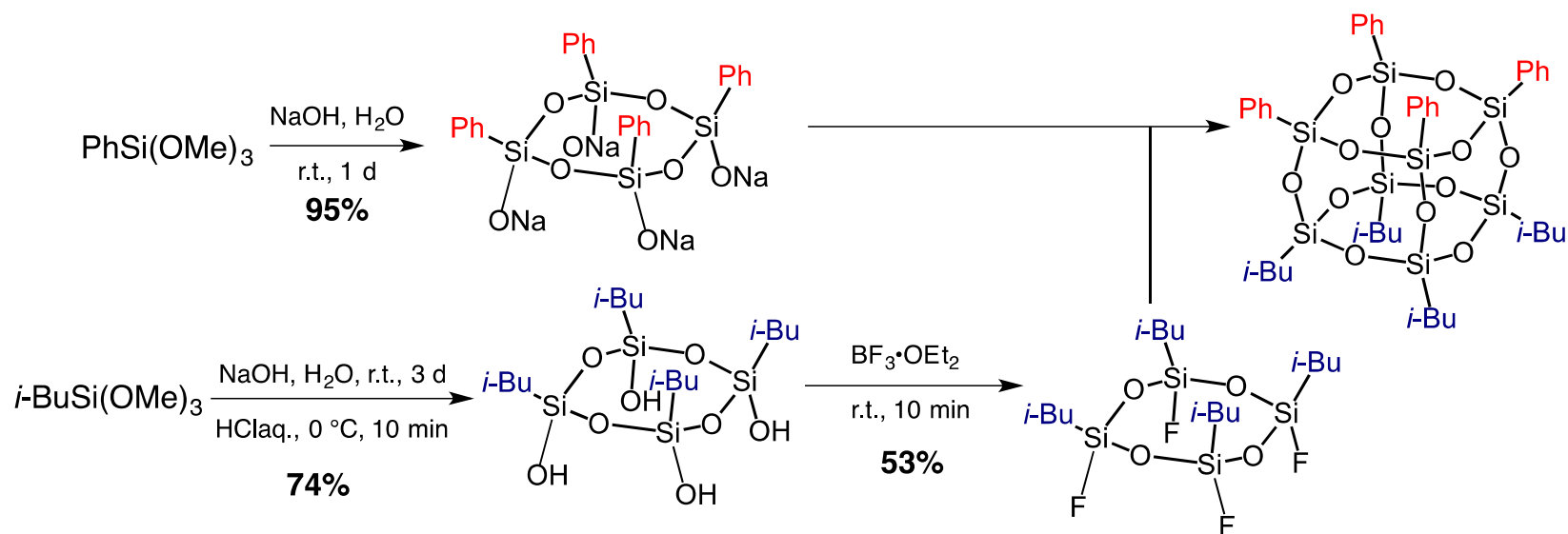
第2世代ヤヌスキューブ
(反応性置換基)



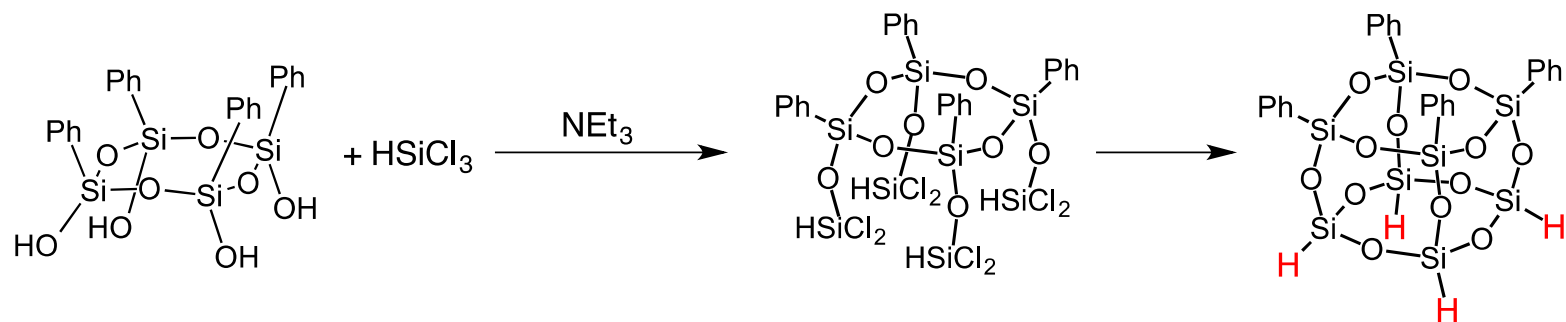
第3世代ヤヌスキューブ
(ランタンケイジ)



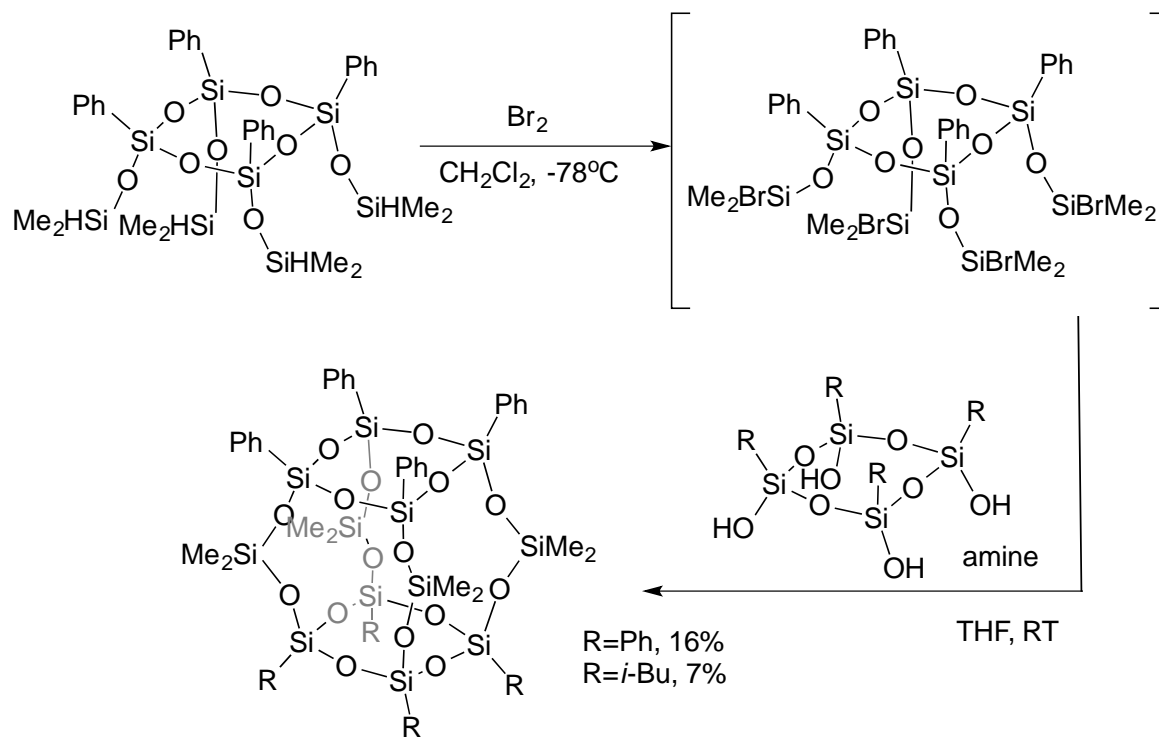
第1世代ヤヌスキューブ合成



第2世代（反応性）ヤヌスキューブ合成



第3世代（拡張骨格）ヤヌスキューブ合成



T. Uchida, Y. Egawa, T. Adachi, N. Oguri, M. Kobayashi, T. Kudo, N. Takeda, M. Unno, R. Tanaka, *Chem. Eur. J.*, **25**, 1683–1686 (2019).

CHEMISTRY
A European Journal

www.chemeurj.org



Cover Feature:
M. Unno, R. Tanaka et al.
Synthesis, Structures, and Thermal Properties of Symmetric and Janus
"Lantern Cage" Siloxanes

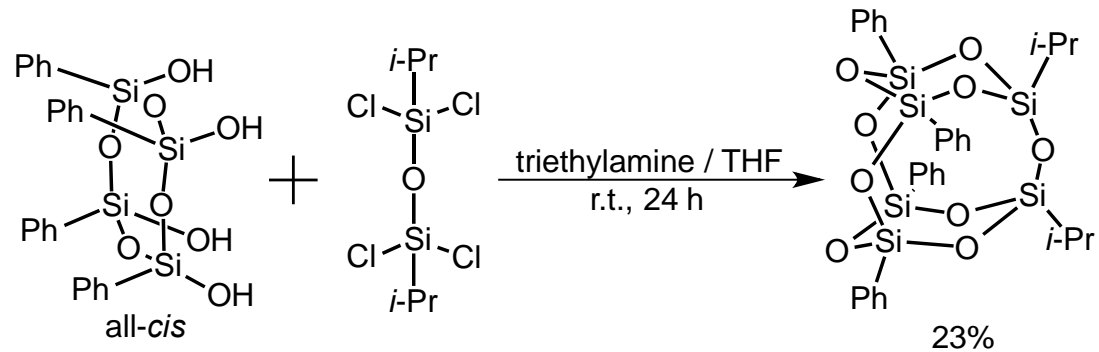
A Journal of
ChemPubSoc
Europe

2019-25/7

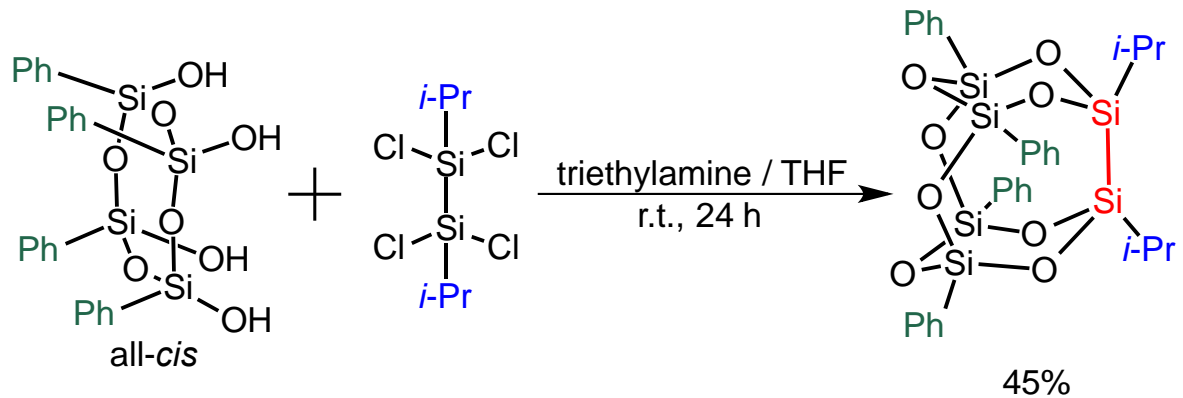
Supported by
ACES

WILEY-VCH

ヤヌスプリズムとヤヌスプリズムジシラン

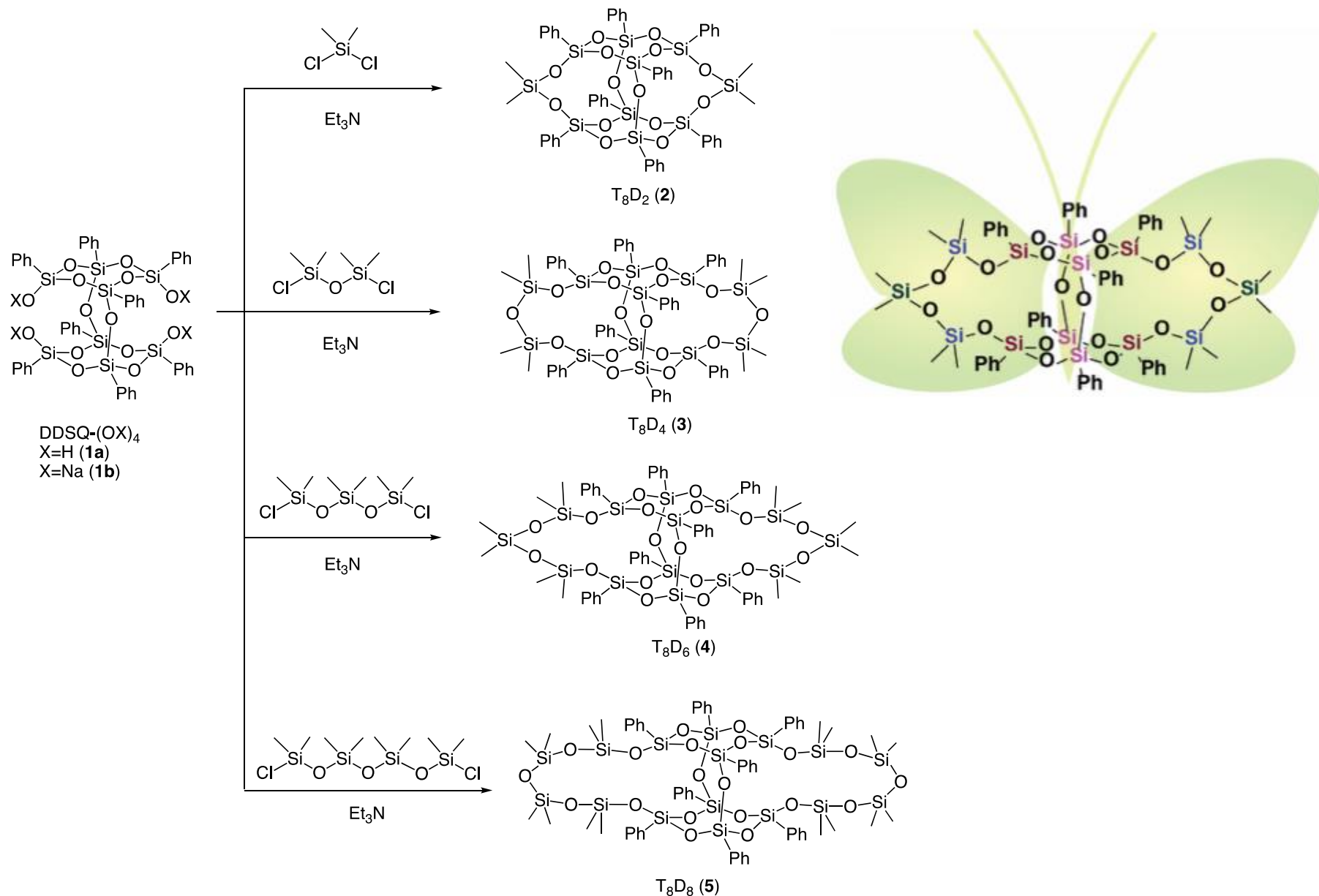


第1世代ヤヌスプリズム
△

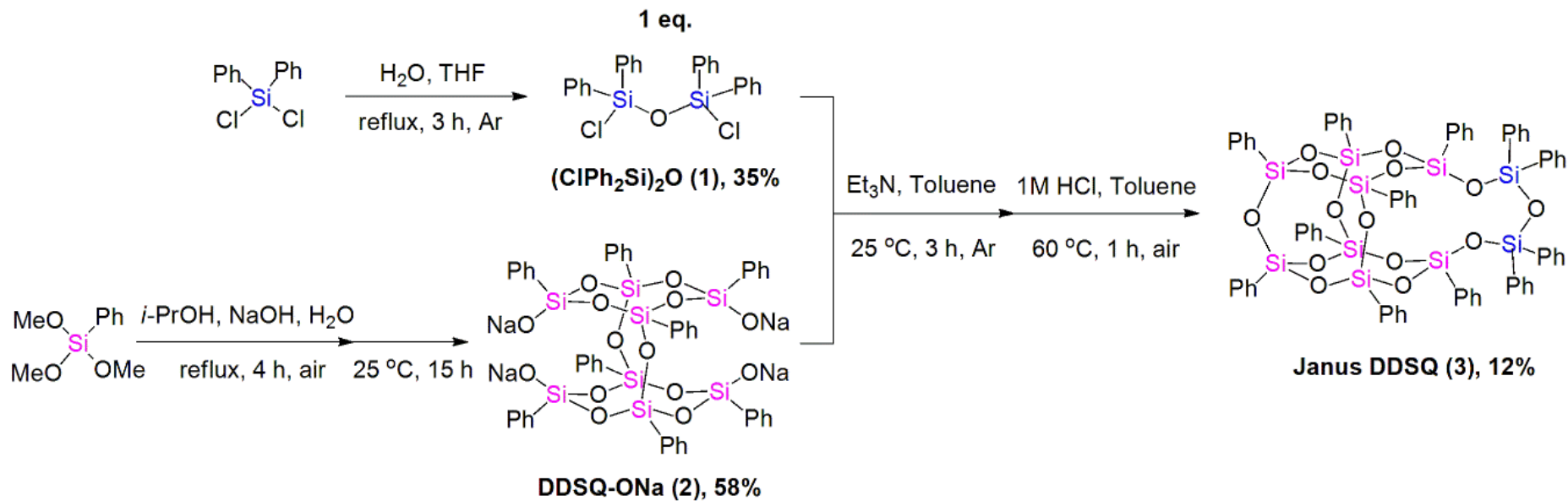


第2世代ヤヌスプリズム

バタフライケイジ



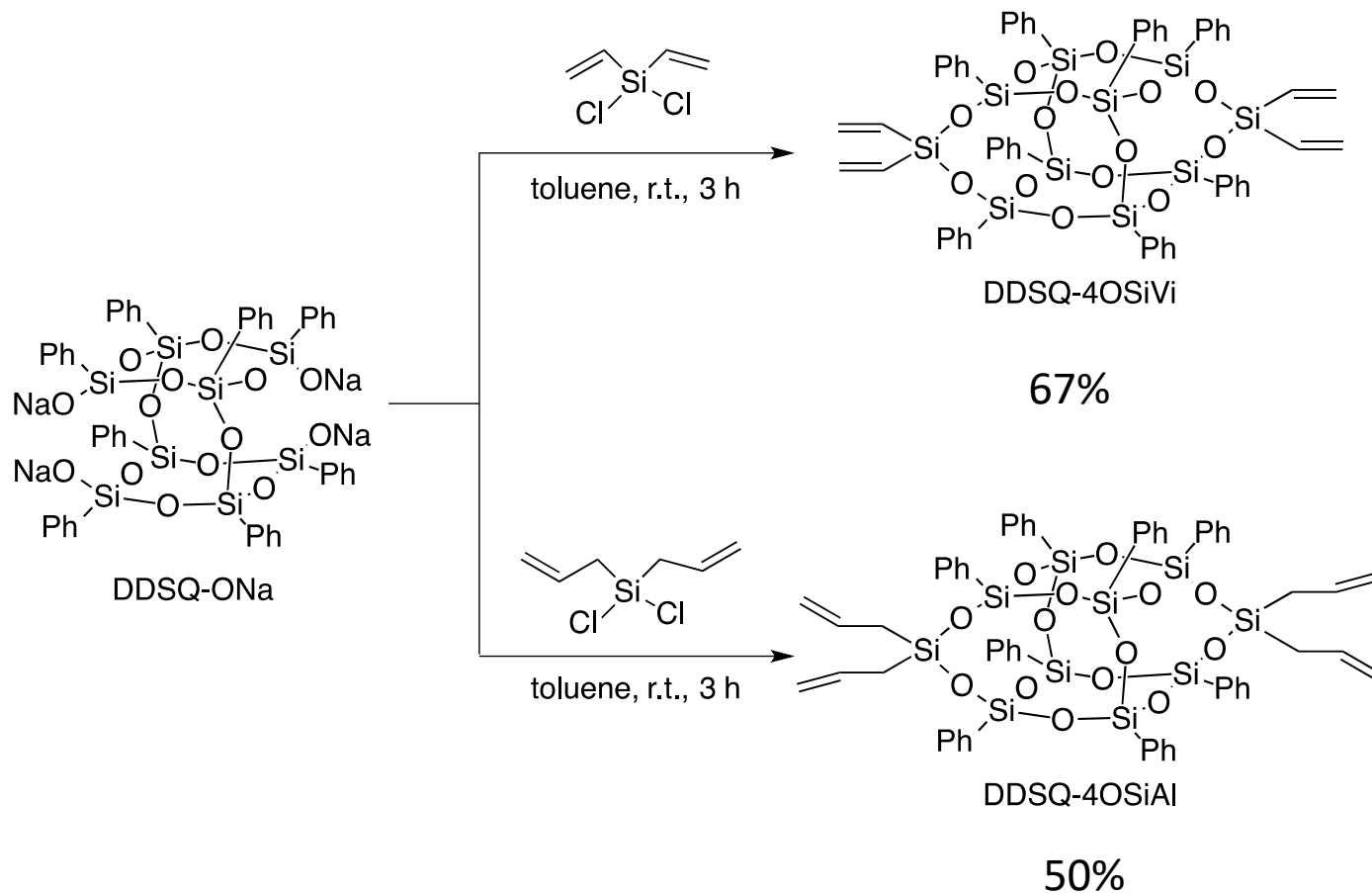
バスケットケイジ



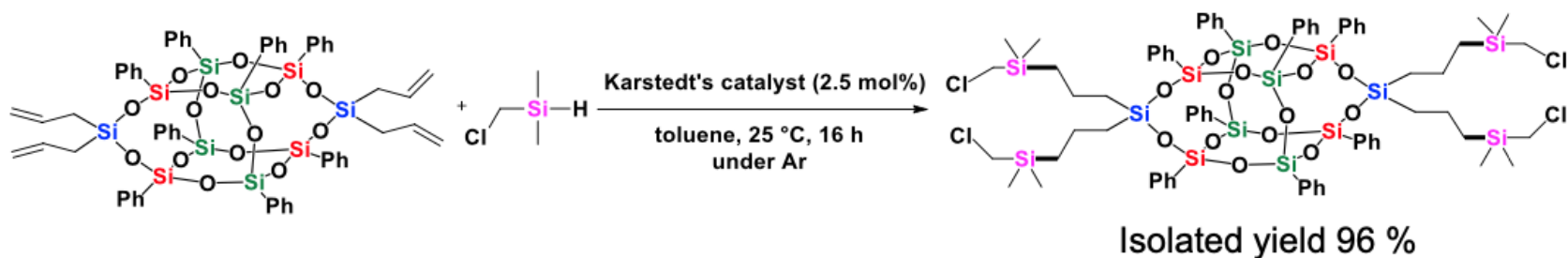
R. Kunthom, N. Takeda, M. Unno, *Molecules*, **24**, 4252–4259 (2019).

応用を見据えた反応性ダブルデッカー合成

4官能性ダブルデッカーシロキサン

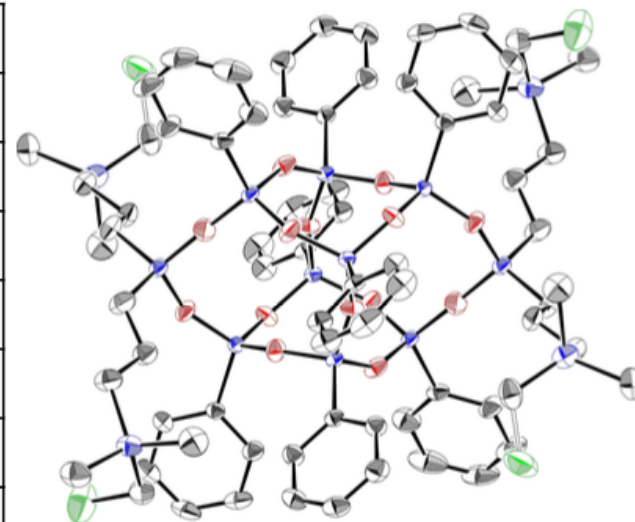


ダブルデッカーシロキサンへのヒドロシリル化

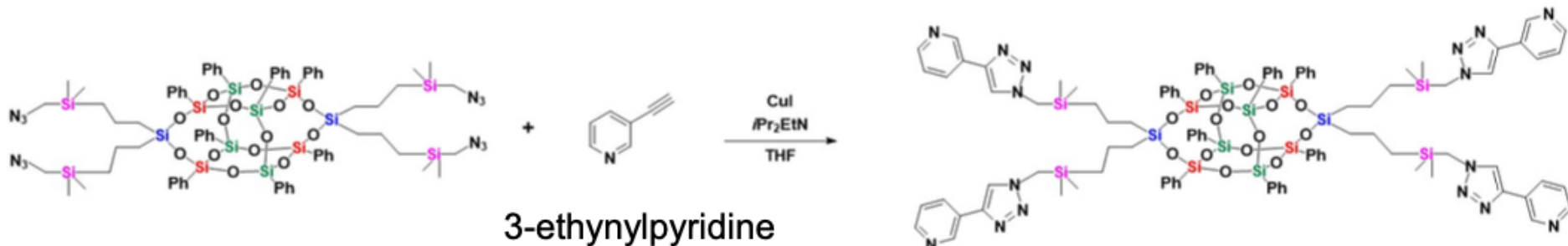
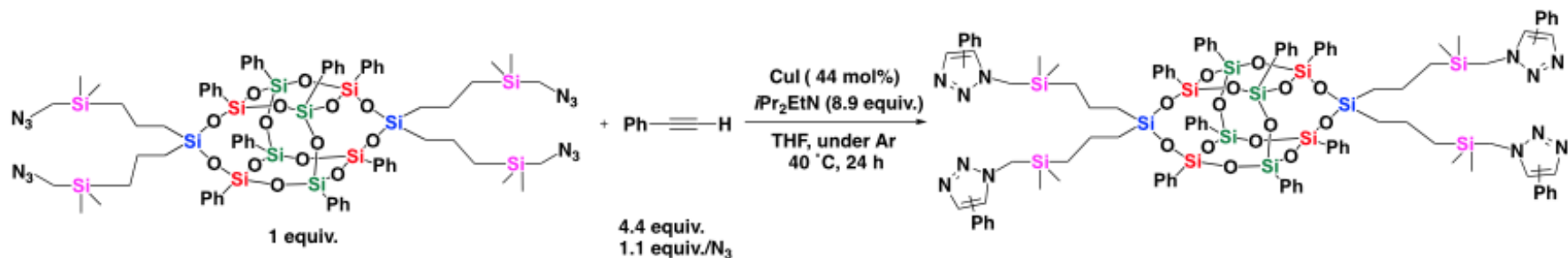
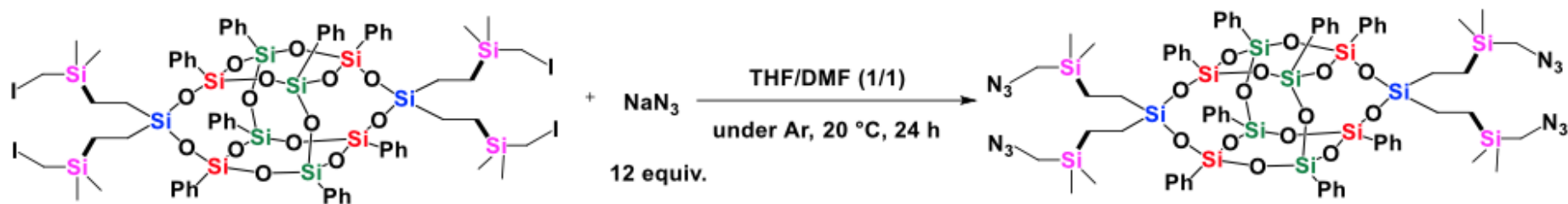
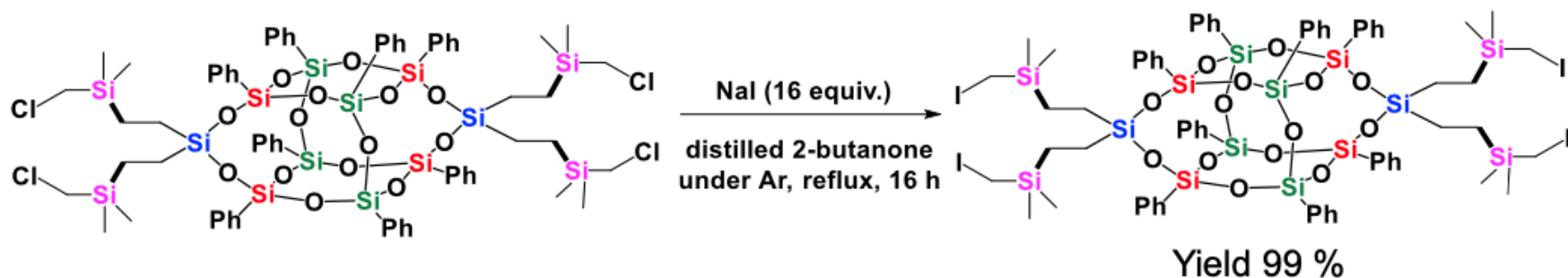


- The isolated product was characterized by ^1H , ^{29}Si , ^{13}C NMRs, Maldi-Tof Ms, Element Analysis, IR and X-ray.

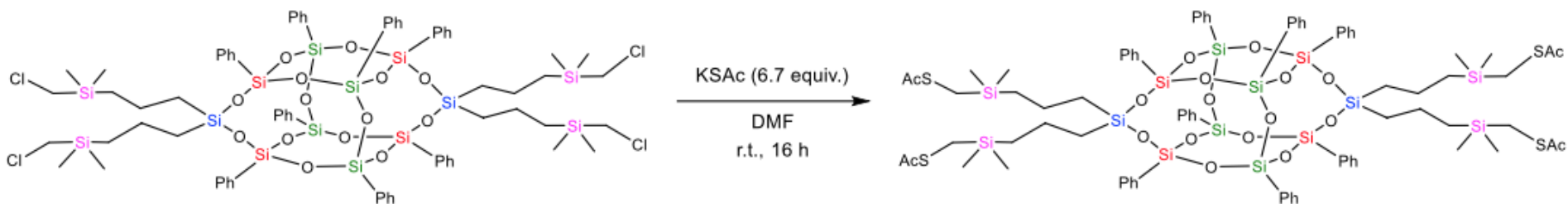
| | |
|-------------------------|--|
| Empirical formula | $\text{C}_{72}\text{H}_{96}\text{Cl}_4\text{O}_{14}\text{Si}_{14}$ |
| Formula weight | 1720.54 |
| Crystal system | monoclinic |
| Space group | $C2/c$ |
| Crystal size (mm) | $0.13 \times 0.13 \times 0.10$ |
| Si-O bond lengths (Å) | 1.598-1.632 (average: 1.615) |
| Si-C bond lengths (Å) | 1.76-1.98 (average 1.86) |
| Si-O-Si bond angles (°) | 143.3-177.5 |



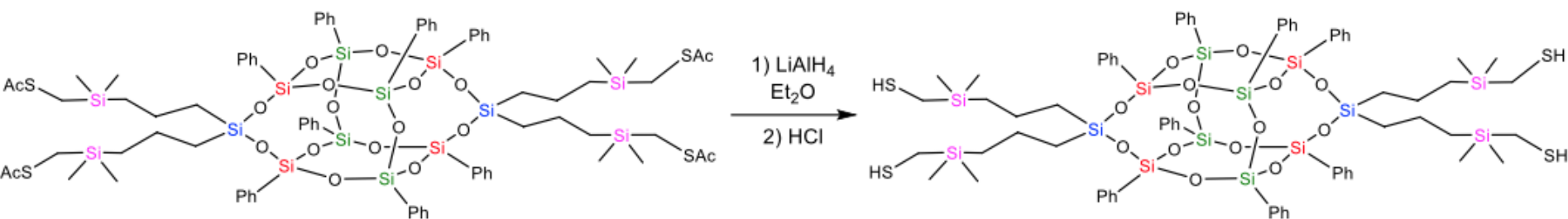
官能基變換



チオール基の導入

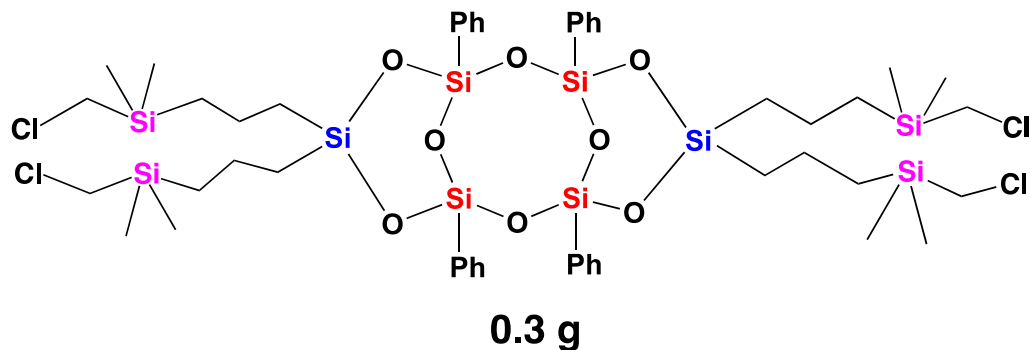
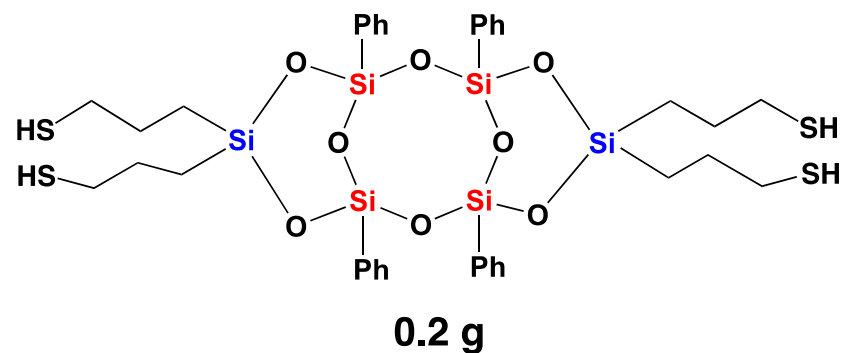
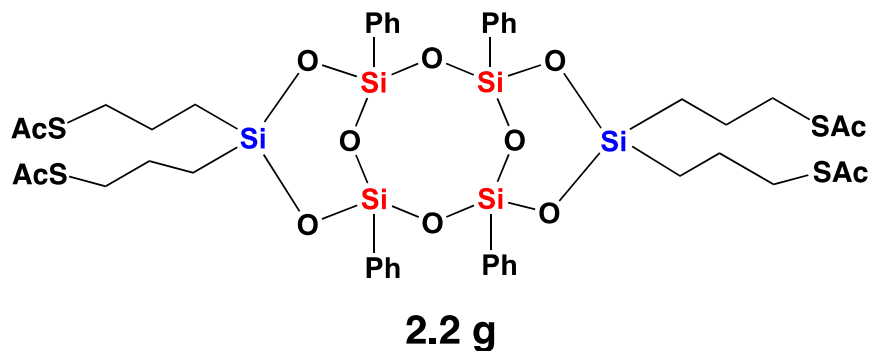


精製操作不要



Y. Liu, M. Kigure, K. Koizumi, N. Takeda, M. Unno, A. Ouali, *Inorg. Chem.*, **59**, 15478–15486 (2020).

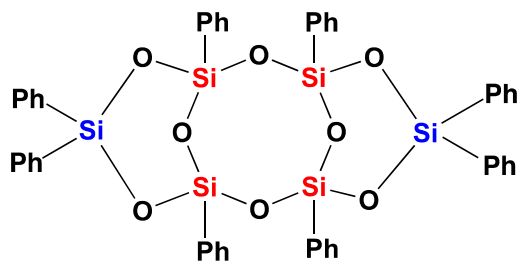
反応性置換基の導入～ラダーシロキサン



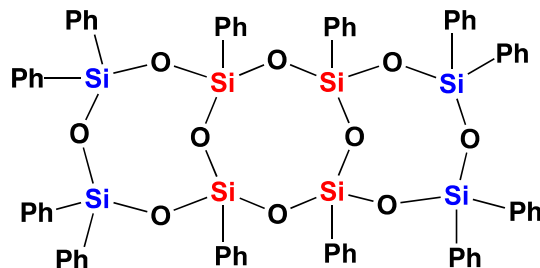
Y. Liu, K. Onodera, N. Takeda, A. Ouali, and M. Unno, *Organometallics*, **38**, 4173–4176 (2019).

ラダーシロキサン的大量合成

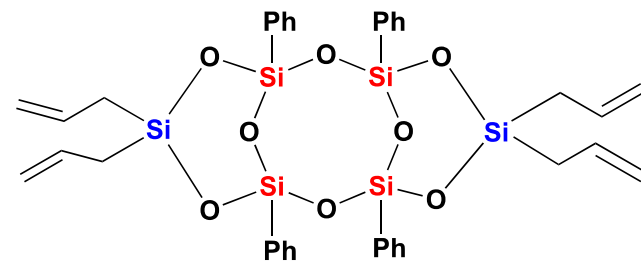
モノマーとして提供できるラダーシロキサン



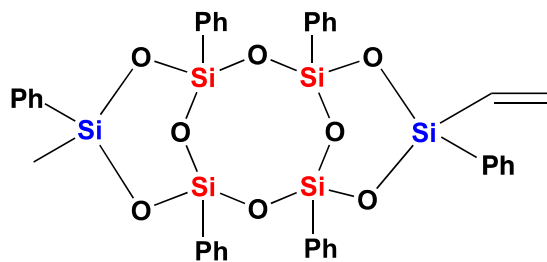
10 g



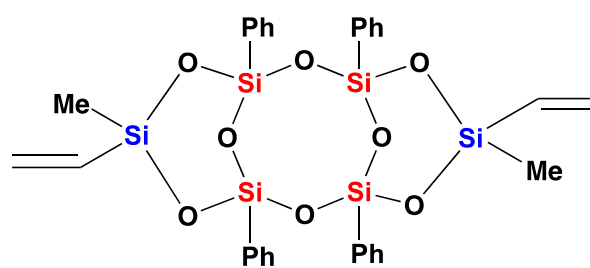
10 g



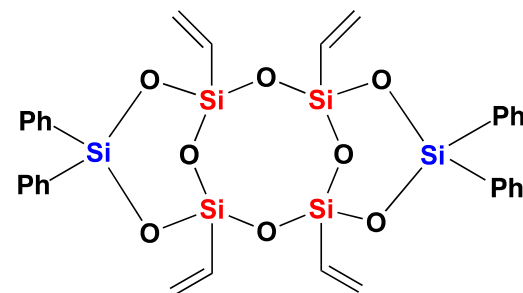
3 g



15 g



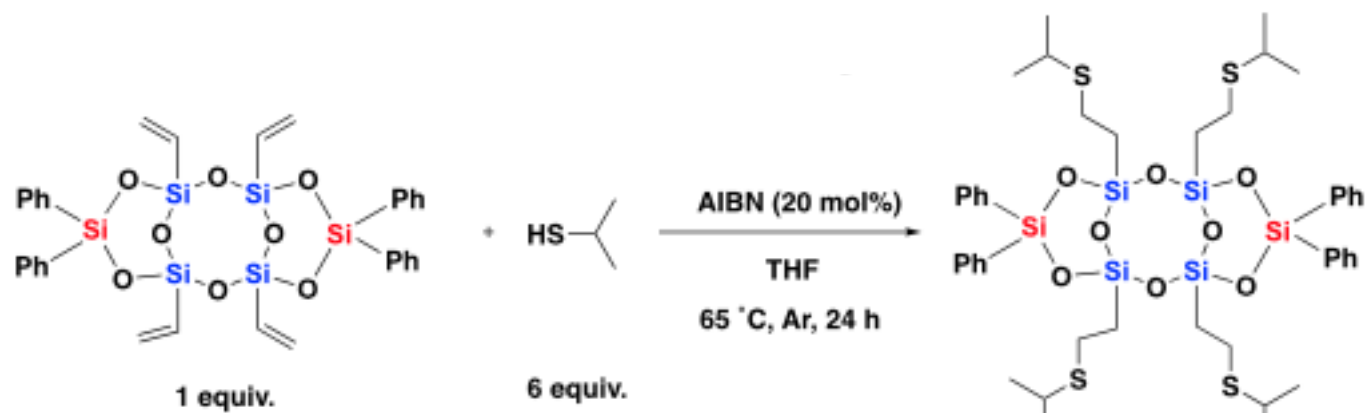
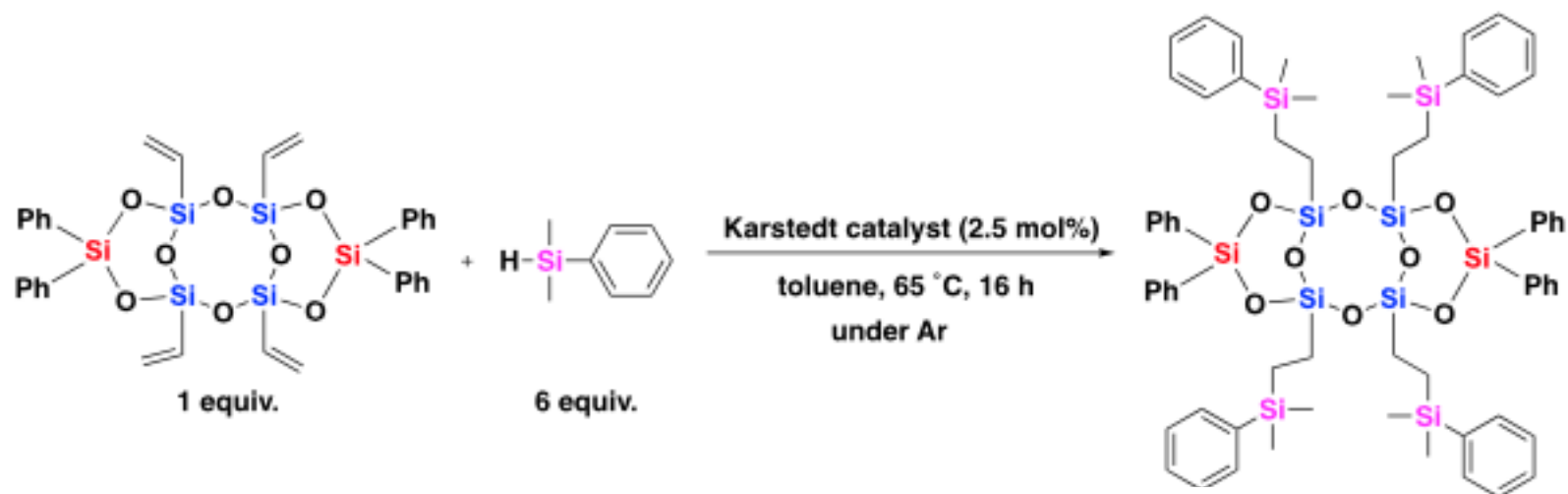
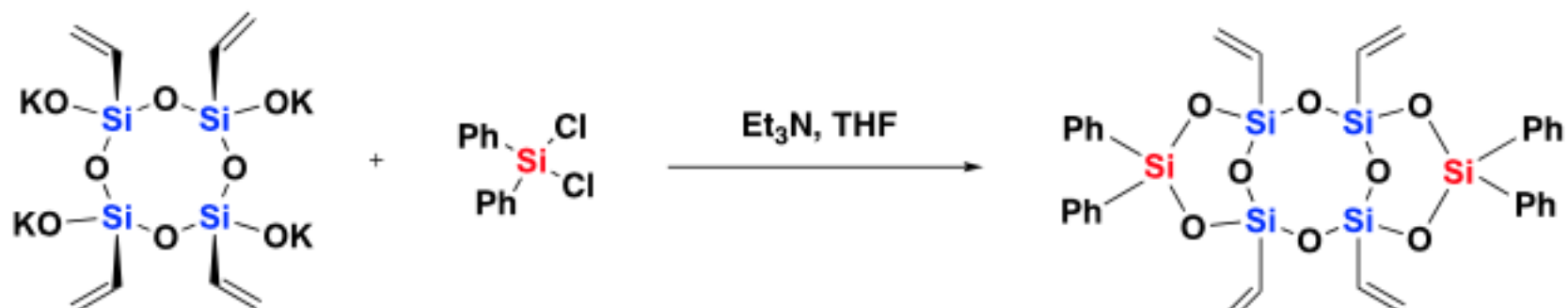
20 g



1 g

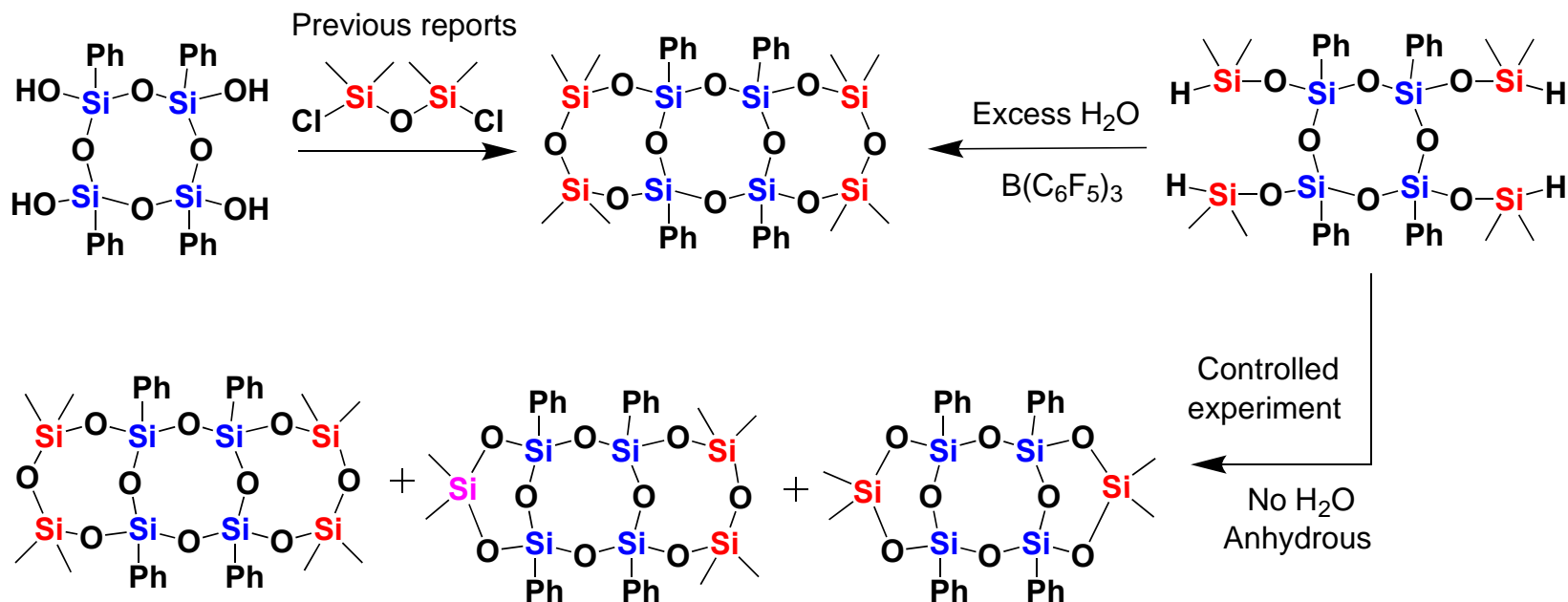
現時点で合計60 g

橋頭位ビニルラダーシロキサン

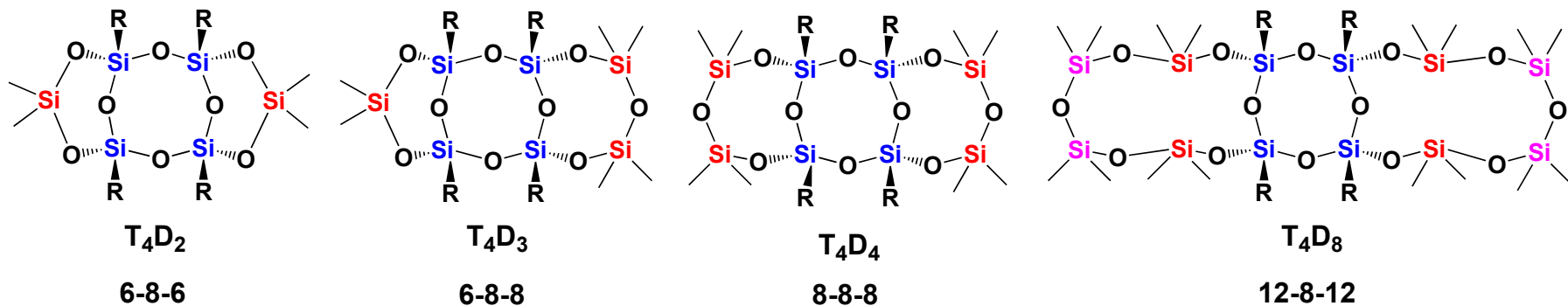


ラダーシロキサン新規合成法

A: Preparation of tricyclic laddersiloxane



B: Structures of obtained tricyclic laddersiloxane



まとめ

- ・シロキサン結合の開裂及び再結合→リサイクルならびに新規骨格合成
- ・新規シロキサン結合形成反応の開拓→より高収率な反応、既存法で合成できない化合物の合成
- ・新規骨格の構築→高機能材料への変換

ご興味がある化合物がありましたらいつでもご連絡ください！