

ケイ素－酸素結合を基盤とする 構造体形成に関する研究

SATテクノロジー・ショーケース2025

■ はじめに

共有結合性有機構造体 COF は有機分子同士が共有結合を通じて重合することで形成される多孔質材料であり、一般に優れた熱安定性と化学的安定性を示す。2つのモノマー有機分子を組み合わせることによって、二次元、三次元など多様な構造を有する COF が合成されているが、2つの成分を用いて反応を行うため、その制御は複雑であり、結晶性の高い COF を合成することは困難なことが多い。

他方、ケイ素は炭素と同じ第 14 族元素で第 3 周期に属し、地球上に豊富に存在する元素である。自然界では岩石や鉱物中に酸素と結合するかたち（シリカやケイ酸イオン）で存在しているが、ケイ素原子上に有機基が結合しケイ素－酸素が交互に連なったシロキサン結合を骨格とするオルガノポリシロキサン（シリコーン）は、耐熱性や耐酸化性などに優れた高分子材料となる。シロキサン結合は結合解離エネルギーが大きいと熱的な結合開裂が起きにくい、その一方でイオニックな反応は比較的進行しやすい。

ベンゾジオキサシロールは自発的に二量化し、加熱すると単量体になることが知られている¹⁾。この反応は環構造をもつ単量体がシグマ結合メタセシスのより二量化し、環拡大している。また先行研究では、ベンゾジオキサシロール骨格を含有する COF も報告されているが、ケイ素原子上に有機基を持たない Q 単位ケイ素や有機基を 1 つ有する T 単位ケイ素からなる COF であり、本研究対象であるケイ素原子上に 2 つの有機基を有する D 単位ケイ素からなるベンゾジオキサシロール由来の動的挙動を示す COF は確認されていない^{2,3)}。

そこで本研究は、ケイ素原子上に有機基を 2 つ有するベンゾジオキサシロールが自発的に二量化し、加熱すると単量体に戻ることに着目し、熱による可逆反応性を利用することで、結晶性の高い COF の形成を目的とした。

■ 活動内容

1. シグマ結合メタセシスを利用した構造体形成

従来、ベンゾジオキサシロールはクロロシランを原料として合成されているが、塩化水素が副生するため、中和のための塩基の添加と中和によって生じる塩の除去が必要となる。この合成法は COF 形成には適していないものと考え、本研究ではヒドロシランを原料に用いた $B(C_6F_5)_3$ 触媒を利用

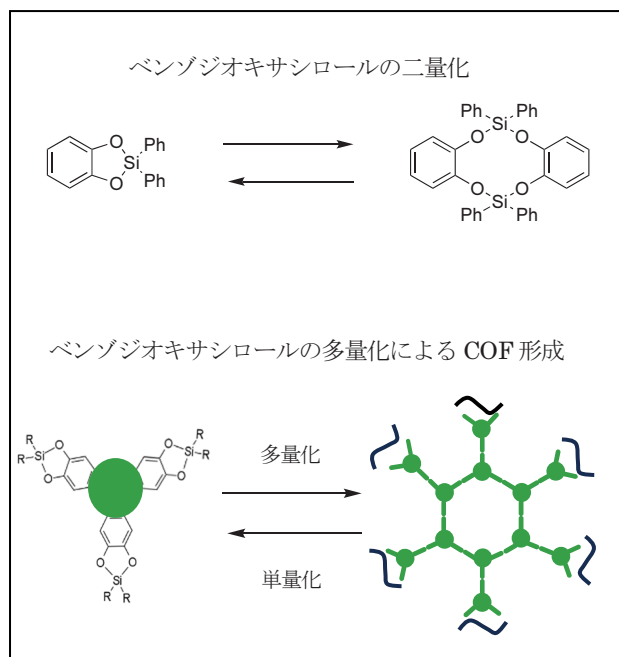
する反応により、ベンゾジオキサシロールの合成を行った。種々のカテコール誘導体と $B(C_6F_5)_3$ 触媒を利用することで構造体形成の検討を行っている。

2. 環状シロキサンとベンゾジオキサシロールとのシグマ結合クロスメタセシスによる構造体形成

ベンゾジオキサシロール同士のシグマ結合メタセシスに加え、異種分子間でのクロスメタセシスの可能性を探索した。その結果、ある種の環状シロキサンとベンゾジオキサシロールがシグマ結合クロスメタセシスを起こして環拡大することを新たに見出した。この反応を利用した構造体形成の検討を行っている。

■ 参考文献

- 1) R. B. Lane et al., *J. Organomet. Chem.* **1984**, 270, 25.
- 2) J. Roeser, A. Thomas et al., *Nature Chem.* **2017**, 9, 977.
- 3) A. Thomas, J. Roeser et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 5330.



代表発表者 中村 彩乃(なかむら あやの)
所 属 茨城大学大学院理工学研究科
産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター
問合せ先 〒305-8565
茨城県つくば市東 1-1-1 中央事業所5群
TEL: 090-7312-1632
E-mail:nakamura.ayano@aist.go.jp

■キーワード: (1)有機合成化学
(2)ケイ素
(3)シロキサン
■共同研究者: 松本和弘(産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター)