

氏名（本籍） 佐藤陽平（福島県）  
学位の種類 博士（工学）  
学位記番号 甲第1180号  
学位授与の日付 2024年3月18日  
学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当  
学位論文題目 **Studies on the synthesis of structurally regulated oligosiloxanes and their application to organic-inorganic hybrids**  
(構造制御されたオリゴシロキサンの合成とその有機-無機ハイブリッドへの応用に関する研究)

論文審査委員 (主査) 教授 郡司 天博  
教授 坂井 教郎 教授 藤本憲次郎  
教授 永田 肇 教授 萩原 慎二

## 論文内容の要旨

本論文では、(1)鎖状オリゴシロキサンの合成と加水分解重縮合機構、(2)鎖状オリゴシロキサンの加水分解物を用いた有機-無機ハイブリッド材料の調製と性質、(3)かご型シルセスキオキサン配位高分子の合成と性質を論じ、5章から構成されている。

第一章では、本研究の背景をまとめた。ポリシロキサンは主骨格がケイ素と酸素から成る高分子を指す。この骨格は岩石や鉱物中に豊富に存在することから、古くから利用されてきた。1940年代にはいるとケイ素上に有機基を有する、いわゆるシリコンが合成高分子として出現した。現在でもその優れた耐熱・耐候・絶縁性からオイル、樹脂やゴム材料などとして利用されている。シロキサン類の合成方法は様々な方法が知られているが、最も一般的に用いられるのはアルコキシシランやクロロシランなどの官能性シランの加水分解重縮合反応、ゾルーゲル法（反応）である。ゾルーゲル反応は触媒の種類によって機構が異なることが知られている。反応制御の観点から酸触媒を用いて反応を行うことが一般的である。酸触媒を用いた場合には、中間体として鎖状のオリゴシロキサンが生成することが知られて

いるが、それらは選択的な合成・単離の方法に乏しく、反応性に関する報告はほとんどない。一方で、ゾルーゲル法は有機-無機ハイブリッド材料の代表的な調製法としても知られる。最近では明確な構造を持つ分子を無機成分（元素ブロック）とするハイブリッド材料が、サイズや形状が均一であること、有機成分との分散性が高いこと、様々な構造のハイブリッド材料が調製可能なことなどの理由により、多数報告されている。しかしながら、その分子構造とハイブリッド材料の物性の相関は明確ではない。そこで本研究では、以下の3点を目的とした：1) 鎖状オリゴシロキサン加水分解重縮合過程を検討し、中間体としての反応性を明らかにする、2) 1)で得られる種々の高分子構造を利用して有機-無機ハイブリッド材料の構造と物性の関係を明らかにする、3) 新規な元素ブロックの配列制御法を提案する。

第二章では、鎖状オリゴシロキサンの合成と加水分解重縮合過程をまとめた。鎖状オリゴシロキサンであるヘキサエトキシジシロキサン(HEDS)とオクタエトキシトリシロキサン(OETS)は、ジエトキシジイソシアナトシランを出発物質として用いて、それぞれ全収率3.5および8.4%で得た。テトラエトキシシラン (TEOS)、HEDS、OETS の加水分解重縮合過程は以下の2つのパターンに分けて行った。まず、モノマー基準のモル比で反応溶液の組成(HCl:H<sub>2</sub>O:EtOH:monomer = 0.1:2:10:1)を設定し、加水分解性を検討した。反応開始初期のトリメチルシリル(TMS)化生成物のMSおよび<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR から鎖状オリゴシロキサンが主に生成していることが分かった。これは一般的なゾルーゲル反応の初期過程の報告と一致する結果だった。その後の過程を<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR で検討するとTEOSは環状シロキサンを主鎖に有するネットワークポリマーを生成すると推定した。HEDSはケイ素原子4つ有する環状シロキサンを主鎖に有するポリマーを生成すると推定した。これはケイ素原子4つ有する環状シロキサンが安定であるかつHEDSが偶数個のケイ素原子を有するオリゴシロキサンを生成しやすいためであると考えられる。OETSは種々の環状シロキサンを主鎖に有するポリマーを生成すると推定した。これはOETSが自己環化体を与えることかつその環化体が開環重合しやすいことためであると考えられる。次にモル比をHCl: Si= 0.1, H<sub>2</sub>O: OEt= 2, EtOH: Si= 4と設定し、縮合反応性を評価した。このモル比を用いた場合、系中で鎖状オリゴシロキサンを発生させたと仮定することが出来る。反応開始24時間後のTMS化生成物のMSおよび<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR からケイ素原子6つ有するはしご型構造の中間体を経て、はしご状またはかご状のポリマーが生成することが分かった。これはケイ酸種の縮合過程に類似しており、ケイ酸の縮合過程とアルコキシシランの加水分解重縮合過程が近似出来ることを示している。

第三章では、鎖状オリゴシロキサンの加水分解物を用いた有機-無機ハイブリッド材料の調製と性質についてまとめた。前章で用いるアルコキシシランにより得られる高分子構造

が異なることが分かった。これらも元素ブロックとして有用だと同時に、有機—無機ハイブリッド材料における無機成分の構造と物性の関係を明らかにすることとした。元素ブロックとなる CLs は鎖状オリゴシロキサンを  $\text{HCl/Si}=0.1$ 、 $\text{H}_2\text{O/Si-OEt}=0.5$ 、 $\text{EtOH/Si}=10$  の溶液組成で、室温で 3 時間加水分解した後、ジメチルシリル(DMS)化することで得た。 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR から  $\text{CL}_{\text{TEOS}}$  は、 $\text{Q}^4(\text{Si}(\text{OSi})_4)$  ケイ素上を DMS 化された環状シロキサン誘導体を主成分としていた。 $\text{CL}_{\text{HEDS}}$  は、 $\text{Q}^4(\text{Si}(\text{OSi})_4)$  ケイ素上を DMS 化された 4 員環状シロキサンを誘導体主成分としていた。 $\text{CL}_{\text{OETS}}$  は  $\text{Q}^3(\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OEt}))$  ケイ素と  $\text{Q}^4(\text{Si}(\text{OSi})_4)$  ケイ素の両方を DMS 化された環状シロキサン誘導体を主成分としていた。任意の量(10wt%,20wt%,40wt%)の CLs をビニル末端のポリジメチルシロキサン (PDMS) とのヒドロシリル化反応により淡黄色透明のエラストマーとしてハイブリッド(PDMS-CLs)を得た。このエラストマーは  $\text{CL}_{\text{HEDS}}$  と  $\text{CL}_{\text{OETS}}$  を用いた場合  $\text{CL}_{\text{TEOS}}$  と比べて、主鎖の熱分解の抑制と引張強度試験における弾性係数の増加を発現した。これはトルエンに対する膨潤試験の結果から、 $\text{CL}_{\text{HEDS}}$  と  $\text{CL}_{\text{OETS}}$  が  $\text{CL}_{\text{TEOS}}$  と比べて PDMS 鎖を強く架橋したためであると考えられる。この理由は・ $\text{CL}_{\text{HEDS}}$  4 員環状シロキサン誘導体は PDMS を強く架橋すると報告されている、・ $\text{CL}_{\text{OETS}}$  環状シロキサン誘導体上の反応点は高分子鎖の運動性を強く抑制するためと推定されている。

第四章では、かご型シルセスキオキサンを用いた配位高分子の合成と性質についてまとめた。様々な金属種と安定なキレート錯体を形成す  $\beta$ -ジケトナト基を側鎖に有するかご型シルセスキオキサン(acac-POSS)を新規化合物として収率 93%で合成した。次に、acac-POSS を用いて  $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  と核金属種の acac 配位子の配位可能数 (Cu, Ti: 2 配位数; Al: 3 配位数)と acac POSS の acac 配位子の数 (8 つ)が等量になるモル比で錯形成させることで不溶性の固体として配位高分子(CP)を合成した。希薄溶液における UV-Vis スペクトルから錯形成が起こることが分かった。得られた CP の IR スペクトルから錯形成とかご骨格の維持が示唆された。TGA 測定における残渣の量から CP の組成式を推定したところ、 $\text{CP}(\text{Cu}): [\text{POSS-acac}][\text{Cu}]_{2.3}$ 、 $\text{CP}(\text{Ti}): [\text{POSS-acac}][\text{Ti}(\text{OiPr})_2]_{2.5}[\text{Ti}_2\text{O}_2]_{0.5}$ 、 $\text{CP}(\text{Al}): [\text{POSS-acac}][\text{Al}]_{2.3}$  となった。これらの結果をまとめると、架橋密度が  $\text{CP}(\text{Al}) > \text{CP}(\text{Ti}) > \text{CP}(\text{Cu})$  の順に高くなった。このような高分子構造は SEM 像から観察されたナノ構造にも影響を与えていることが分かった。

第五章では、総括を記した。第二章では、鎖状オリゴシロキサンの合成と加水分解重縮合過程を論じた。ここでは用いる原料により加水分解重縮合過程が異なることを明らかにした。この成果はアルコキシシランの加水分解重縮合過程の基礎研究に貢献する。第三章では、第二章の加水分解物を用いた有機—無機ハイブリッド材料の調製と性質について論じた。

ここでは有機—無機ハイブリッド材料における元素ブロックの構造により得られる材料の特性が異なることを明らかにした。この成果は有機—無機ハイブリッド材料の調製における無機成分の選択に貢献する。第四章では、元素ブロックとしてかご型シルセスキオキサンを用いた配位高分子の階層制御について論じた。ここでは配位結合を用いた元素ブロックの新たな配列制御の方法を提案した。これらの成果は原料の構造を適切に設計することで有機—無機ハイブリッドの構造制御が可能であることを示した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、(1)鎖状オリゴシロキサンの合成と加水分解重縮合機構、(2)鎖状オリゴシロキサンの加水分解物を用いた有機—無機ハイブリッド材料の調製と性質、(3)かご型シルセスキオキサン配位高分子の合成と性質を論じ、5章から構成されている。

第一章では、本研究の背景をまとめた。ゾル-ゲル反応は触媒の種類によって機構が異なることが知られている。反応制御の観点から酸触媒を用いて反応を行うことが一般的である。酸触媒を用いた場合には、中間体として鎖状のオリゴシロキサンが生成することが知られているが、それらは選択的な合成・単離の方法に乏しく、反応性に関する報告はほとんどない。一方で、ゾル-ゲル法は有機-無機ハイブリッド材料の代表的な調製法としても知られる。最近では明確な構造を持つ分子を無機成分（元素ブロック）とするハイブリッド材料が、サイズや形状が均一であること、有機成分との分散性が高いこと、様々な構造のハイブリッド材料が調製可能なことなどの理由により、多数報告されている。しかしながら、その分子構造とハイブリッド材料の物性の相関は明確ではない。そこで本研究では、以下の3点を目的とした：1) 鎖状オリゴシロキサンの加水分解重縮合過程を検討し、中間体としての反応性を明らかにする、2) 1)で得られる種々の高分子構造を利用して有機-無機ハイブリッド材料の構造と物性の関係を明らかにする、3) 新規な元素ブロックの配列制御法を提案する。

第二章では、鎖状オリゴシロキサンの合成と加水分解重縮合過程をまとめた。テトラエトキシシラン (TEOS)、ヘキサエトキシジシロキサン (HEDS)、オクタエトキシトリシロキサン (OETS) の加水分解重縮合過程では、トリメチルシリル化生成物を分析することにより反応開始初期では鎖状オリゴシロキサンが主に生成していることを明らかにした。その後の過程を核磁気共鳴スペクトルで分析し、TEOS は環状シロキサンを主鎖に有するネットワークポリマーを、HEDS はケイ素原子 4 つ有する環状シロキサンを主鎖に有するポリマーを、OETS は種々の環状シロキサンを主鎖に有するポリマーを生成すること明らかにした。次に、反応時間を増加するとケイ素原子 6 つ有するはしご型構造の中間体を経て、はしご状またはかご状のポリマーが生成することを明らかにし、ケイ酸の縮合過程とアルコキシシランの加水分解重縮合過程が近似出来ることを示した。

第三章では、鎖状オリゴシロキサン加水分解物を用いた有機-無機ハイブリッド材料の調製と性質についてまとめた。元素ブロックとなる化合物は鎖状オリゴシロキサンを加水分解した後、ジメチルシリル化することで合成した。核磁気共鳴スペクトルから TEOS は 4 官能性のケイ素がジメチルシリル化された環状シロキサン誘導体を主成分とし、HEDS は 4 官能性のケイ素がジメチルシリル化された 4 員環状シロキサンを主成分とし、OETS は 3 官能性と 4 官能性のケイ素がジメチルシリル化された環状シロキサン誘導体を主成分とすることがわかった。これらをビニル末端のポリジメチルシロキサンとのヒドロシリル化反応により淡黄色透明のエラストマーとしてハイブリッドを得た。この HEDS と OETS から得られるエラストマーは TEOS から得られるエラストマーと比べて、主鎖の熱分解が抑制され、また、引張強度試験における弾性係数が増加した。これはトルエンに対する膨潤試験の結果からポリジメチルシロキサン鎖を架橋度を反映していることを明らかにした。

第四章では、かご型シルセスキオキサンを用いた配位高分子の合成と性質についてまとめた。様々な金属種と安定なキレート錯体を形成する  $\beta$ -ジケトナト基を側鎖に有するかご型シルセスキオキサンを新規化合物として合成した。次に、酢酸銅、テトライソプロポキシチタン、トリイソプロポキシアルミニウムと反応することにより配位高分子を合成した。希薄溶液における紫外-可視スペクトルから定量的に錯形成することを見出し、また、錯形成してもかご骨格の構造を維持することを明らかにした。さらに、熱重量分析により、それぞれ[POSS-acac][Cu]<sub>2.3</sub>、[POSS-acac][Ti(OiPr)<sub>2</sub>]<sub>2.5</sub>[Ti<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0.5</sub>、[POSS-acac][Al]<sub>2.3</sub>と組成を推定し、架橋密度がアルミニウム錯体>チタン錯体>銅錯体の順になることから、このような高分子構造がナノ構造に影響を与えていることを明らかにした。

第五章では、総括を記した。

以上、本論文は博士（工学）の学位論文として十分に価値あるものと認められる。