

オルトケイ酸のかご型8量体 (Q_8H_8) からなる 水素結合性無機構造体(HIFs)の開発

産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター

五十嵐 正安, 佐藤 一彦

Development of hydrogen-bonded inorganic frameworks (HIFs) consisting of a cubic octamer of orthosilicic acid (Q_8H_8)

Masayasu Igarashi, Kazuhiko Sato

Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

産総研触媒化学融合研究センターでは、2012-2022年3月まで経産省およびNEDOのプロジェクトとして「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発」(略称:ケイ素PJ)を推進してきた(プロジェクトリーダー:佐藤一彦)。ケイ素PJでは金属ケイ素を経由することなく、砂から直接有機ケイ素原料を合成し、さらに、分子の構造制御に有効な革新的触媒を開発することで、精密に構造制御された高機能・高性能な有機ケイ素部材の創出を目標としている(図1)。本稿では、ケイ素PJのSi-O結合形成技術開発において達成したオルトケイ酸とそのオリゴマーの単離、および、オルトケイ酸のかご型8量体(Q_8H_8)からなる水素結合性無機構造体(Hydrogen-bonded Inorganic Frameworks: HIFs)について紹介する。

ガラスに代表される無機ケイ素化合物(シリカ、ゼオライトなど)だけでなく、有機ケイ素化合物(シリコンなど)の基本単位であるオルトケイ酸($Si(OH)_4$)は、テトラアルコキシラン($Si(OR)_4$)や四塩化ケイ素($SiCl_4$)を水と反応させる加水分解の際に短時間だけ発生し、次の反応を起こす「真の前駆体」である。これまでにない機能や高い性能を持つケイ素材料を製造するために、オルトケイ酸の安定な合成と単離が求められてきた。

オルトケイ酸の研究の歴史は古く、1820年にBerzeliusによってシリカが水に溶ける現象が発見され、オルトケイ酸の化学がスタートした^[1,2]。オルトケイ酸は速やかに縮合してしまうことから、その詳細な分子構造は主に理論計算によって推測されてきた(図2)^[3-5]。

オルトケイ酸が単離できないのは、従来法である加水分解の水が生成後の脱水縮合を促進しているという仮説を立て、完全無水条件による新規な合成法の開発を検討した。すなわち、アルコール合成に用いられるベンジル基の脱保護

〒305-8565

茨城県つくば市東1-1-1 中央第5-2

TEL 029-861-9387

E-mail: masayasu-igarashi@aist.go.jp

経済産業省未来開拓プロジェクト（平成24～25年）
NEDOプロジェクト（平成26～33年）
有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発
（略称：ケイ素プロジェクト）

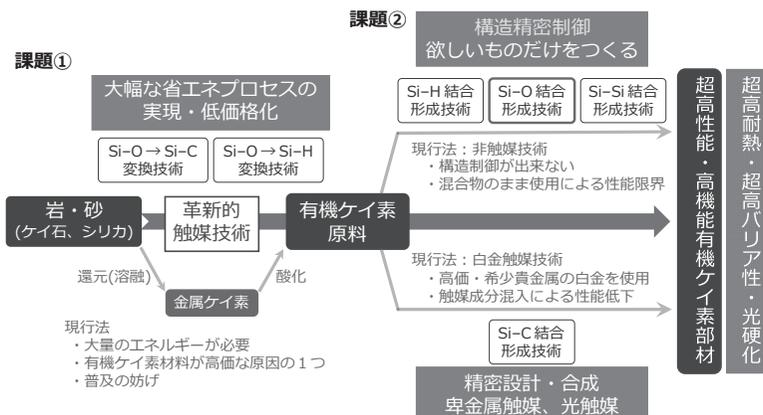


図1 NEDO有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術プロジェクト概要

オルトケイ酸の研究の歴史

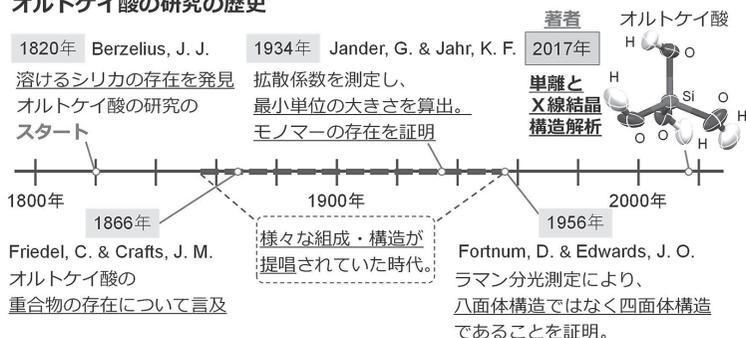


図2 オルトケイ酸の研究の歴史

に着想を得て、オルトケイ酸合成への応用を検討した。ベンジルオキシシランを水素化分解できる触媒を種々検討した結果、PdPt/C触媒が有効であることを見出し、2017年にオルトケイ酸とその2量体、環状3量体、環状4量体を合成・単離する技術を開発した(図3左)^[6,7]。興味深いことに、オルトケイ酸の環状3量体は、2分子が向かい合って水素結合し、さらにそれがテープ状に水素結合ネットワーク化することを見出した(図3右)。

オルトケイ酸のかご型8量体(Q₈H₈)はゼオライトの二次構造単位のひとつであり、Double Four-Membered Ring (D4R)として知られている。しかしQ₈H₈は不安定であることから、溶

液状態においてその生成が分光学的に観測されているのみであり、安定に合成し単離された例は無い^[8]。Q₈H₈を単離することができれば無機ケイ素化合物だけでなく、有機ケイ素化合物の新たなビルディングブロックとして様々な材料の創出が期待される。そこでQ₈H₈の単離を検討した。

シリケートを“ぎりぎり”プロトン化可能な程度の酸を用いれば、縮合を抑えられると考え、通常無機の反応には用いられない炭素酸であるメルドラム酸をプロトン源とした、かご型8量体シリケート([Si₈O₂₀][NMe₄]₈·58.4H₂O)のカチオン交換を行った。N,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)溶液中において、[Si₈O₂₀][NMe₄]₈·58.4H₂Oにメル

無水条件による合成と単離および構造解析

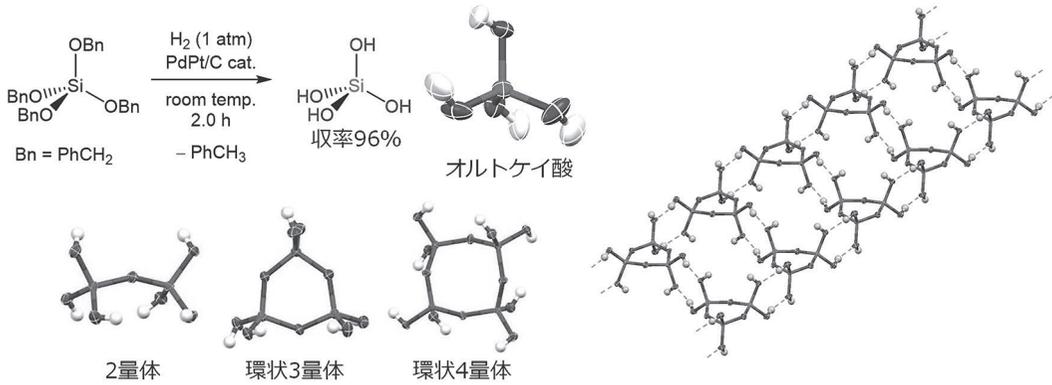
Point : ベンジル基の脱保護反応をシラノール合成に応用

図3 オルトケイ酸の合成とオリゴマーの分子構造, および, 環状3量体の水素結合ネットワーク

ドラム酸を作用させることで, Q_8H_8 を収率 96% で合成できることを見出した (図3)。GPC により Q_8H_8 を分取し DMAc から再結晶化することにより Q_8H_8 の単結晶を得ることができた^[9]。さらに, X 線結晶構造解析により, その構造を世界で初めて明らかにすることに成功し, 1 分子の Q_8H_8 に対し 10 分子の DMAc が結晶溶媒として存在する $\text{Q}_8\text{H}_8 \cdot 10\text{DMAc}$ 結晶であることを明らかにした。10 分子の DMAc のうち, 8 分子が Q_8H_8 の各頂点に存在するヒドロキシ基に対して水素結合し, 残りの 2 分子は空間を埋めるように存在していた。 Q_8H_8 は 1 辺が約 0.5 nm の立方体をしており, 現在単離可能な最小のシリカサブナノ粒子と捉えることができる。反応条件を最適化することにより, 現在はメルドラム酸の代わりに硝酸を用い, GPC による分取の必要が無く合成・単離することが可能である^[10]。

従来, Q 単位かご型シロキサン化合物を合成する際には, 結晶水を大量に含む $[\text{Si}_8\text{O}_{20}][\text{NMe}_4]$

$]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ に対し, 大過剰のクロロシランを作用させる必要があった。一方, Q_8H_8 は結晶水を含まないため, ほぼ等量のクロロシランを作用させることで, 対応する Q 単位かご型シロキサン化合物を合成することが可能である (図4左)。また, 結晶水を大量に含む $[\text{Si}_8\text{O}_{20}][\text{NMe}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を前駆体とした場合には合成が困難である, アルコキシシリル基を有する Q 単位かご型シロキサン化合物を合成することが可能である (図4右)^[9,11,12]。

分子を精密に配列して構造を制御することで新しい物性や機能が発現し, 革新的な材料開発が可能になる。この観点から, 配位結合, 共有結合, 水素結合, および, $\pi - \pi$ 相互作用などのさまざまな結合や相互作用を活用し, 分子を精密に配列したフレームワークの構築, 構造解析, 物性解析, および, 材料への応用について精力的に研究されている。先駆的な研究として, 比較的強い結合である, 配位結合や共有結合を

図4 オルトケイ酸のかご型8量体 (Q_8H_8) の合成とその分子構造

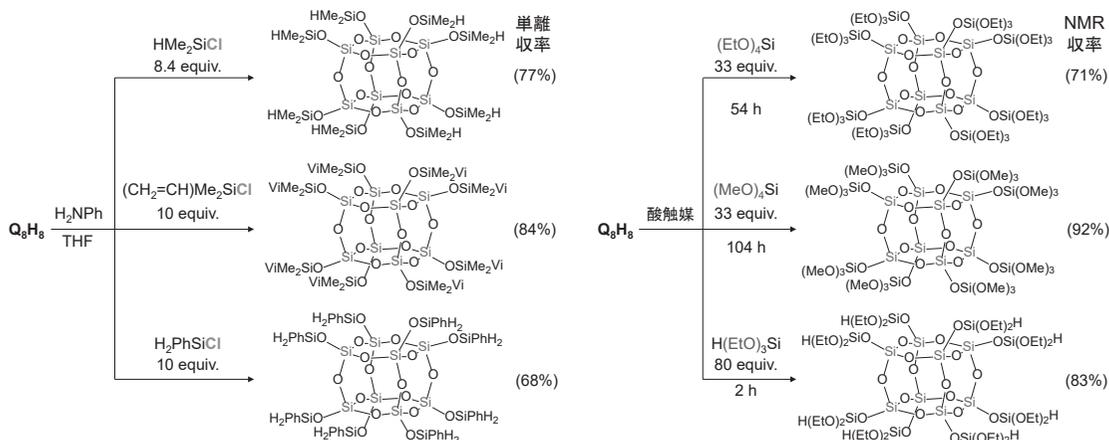


図5 Q_8H_8 を前駆体とした Q 単位かご型シロキサン化合物合成

利用した，金属－有機構造体 (Metal-Organic Framework: MOF) / 多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymer: PCP) ^[13]，および，共有結合性有機構造体 (Covalent Organic Framework: COF) ^[14] がある。これらは，高表面積を持つ多孔質のネットワーク構造をもち，現在様々な分野への応用が期待される材料である。一方，弱い結合である水素結合や，弱い相互作用である $\pi - \pi$ 相互作用などの，弱いからこそ発現する可逆的特性を活用することで，さらに新しい特性と機能を備えた材料の開発につながることを期待されている。事実，DNA や酵素といった生体分子は，水素結合や芳香族化合物間の相互作用を巧みに利用することで，複雑な高次構造を形成し動的な機能の発現を実現している。このような観点から，近年，有機分子同士の水素結合によってフレームワークが構築される，水素結合性有機構造体 (Hydrogen-bonded Organic Framework: HOF) が精力的に研究されている ^[15]。しかし，これまでフレームワークが無機分子のみから構成され，多様な構造を制御可能な水素結合性構造体の例は存在しなかった。

オルトケイ酸の環状 3 量体が水素結合を介してネットワーク化することに着想を得て， Q_8H_8 の 8 個の頂点に放射状に存在するヒドロキシ基

に着目し，溶媒や再結晶化温度，貧溶媒の加え方や，溶媒の留去の仕方など，種々の条件を調整することで Q_8H_8 の間の水素結合の様式を制御し， Q_8H_8 が 1，2 および 3 次元状に水素結合ネットワーク化した水素結合性の無機構造体の開発に成功した ^[10]。このフレームワークが無機分子のみからなる水素結合性の構造体を「水素結合性無機構造体 (Hydrogen-bonded Inorganic Frameworks: HIFs)」と命名した。

1 および 2 次元状の HIF 結晶の X 線結晶構造解析の結果明らかにした分子構造を図 5 に示す。1 次元状のネットワーク化において， Q_8H_8 同士が対角の頂点 (鎖状)，対角の辺 (ワイヤー状)，および，対面 (ロッド状) で水素結合した 3 種類の HIF を得ることができた。同様に 2 次元状のネットワーク化において， Q_8H_8 同士がシート状にネットワーク化した (シート状) と，シート状でありながら細孔を有する (メッシュ-シート状) の 2 種類の HIF を得た。

Q_8H_8 のテトラヒドロフラン (THF) 溶液から THF を留去することで，3 次元状に Q_8H_8 がネットワーク構造を形成した HIF 結晶を得ることができた。上述の 2 次元シート同士がさらに水素結合ネットワーク化することで，ナノハニカム細孔を形成していることが判明した (図 7)。3 次元状にネットワーク化した HIF が有す

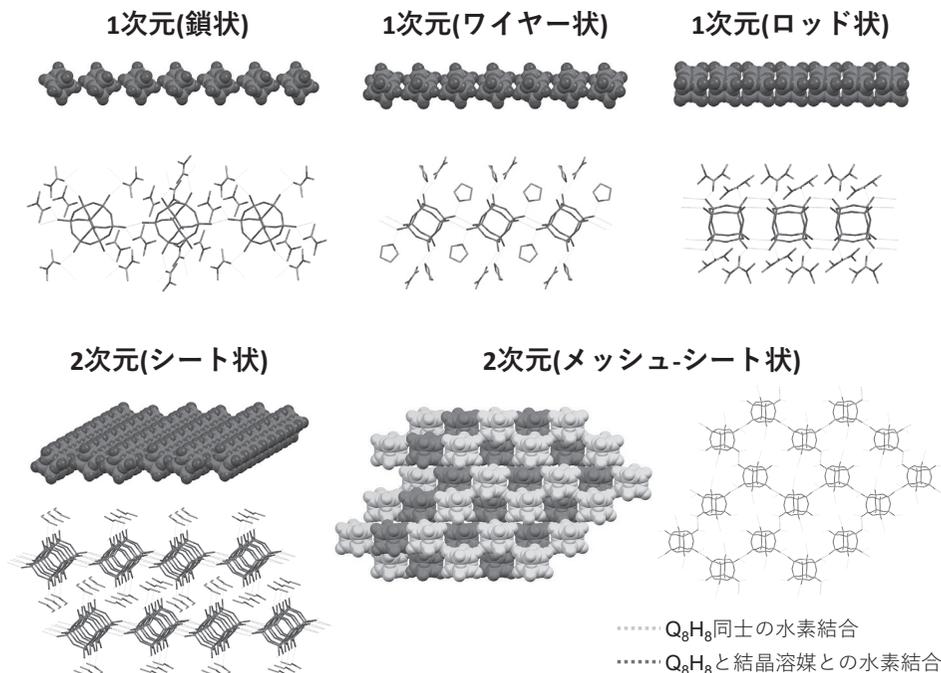


図6 1および2次元状HIF結晶の分子構造と水素結合様式

るナノハニカム細孔が、くびれを持つ形状であることに着目し、このくびれを利用することで芳香族化合物を平行に配置できるのではないかと考えた。

材料や生体分子において重要な役割を担っている芳香族化合物間の相互作用について、古くから理論・実験の両面で精力的に研究されてきた。芳香族化合物の代表格であるベンゼン分子が2分子で相互作用する場合、ずれた平行配置や、T型配置が比較的安定であり、平行配置は比較的不安定であることが理論的に示されている(図6)^[16]。実際に、常温常圧においてT型配置や、ずれた平行配置のベンゼンは実験的に観測されているが、より不安定な平行配置は観測されていない。ベンゼンを平行に配置することで、芳香族化合物間の $\pi-\pi$ 相互作用の解明に役立つだけでなく、分子デバイスなどの材料開発への応用が期待されることから、その実現に向けた検討が長年行われてきた。例えば、MOFやゼオライトなどの微小な空間にベンゼ

ン分子を閉じ込めることで、平行配置を形成する試みがなされてきたが、2分子ですらベンゼンを平行に配置した例は存在しなかった。

Q_8H_8 のTHF溶液に対しベンゼンを加え、その後ゆっくりとTHFとベンゼンを留去することで、ベンゼンをゲスト分子として詰めた結晶(3D π ベンゼン)の作成に成功した。X線結晶構造解析の結果、ベンゼン分子はナノハニカム細孔内に内包されていた。細孔内におけるベンゼン分子の積層構造をさらに詳細に解析すると、狙い通り細孔内で平行に積層している構造であることが明らかになった(図7)。ベンゼン分子はナノハニカム細孔内のくびれが広がった位置

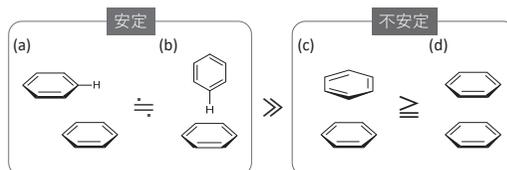


図7 ベンゼン2量体のジオメトリーとその安定性
 (a) ずれた平行配置, (b) T-型配置,
 (c) 平行配置- D_{6d} 対称, (d) 平行配置- D_{6h} 対称

に配置されており、それによりベンゼン分子が本来不安定な平行配置を取っているものと考えられる。近接するベンゼン分子の中心間距離は $3.7730(15) \text{ \AA}$ であり、また、 29.3° ずれた D_{6d} 対称の配置であった。以上、ベンゼン分子を 100 万分子以上平行に配置させることに成功した (図 7, 上段) ^[10]。

ベンゼンの代わりに他の芳香族化合物 (チオフェン, セレノフェン) や π 共役分子 (p -ベンゾキノン) を用いて得られた結晶 (3D \square チオフェン, 3D \square セレノフェン, 3D \square p -ベンゾキノン) においても、同様にゲスト分子がナノハニカム細孔内で平行に積層する構造であることを明らかにした (図 7, 下段)。チオフェンと p -ベンゾキノンの混合系から得られた結晶 (3D \square チオフェン p -ベンゾキノン) においては興味深いことに、細孔内においてチオフェンと p -ベンゾキノンが交互に積層することを明らかにした (図 7, 下段)。

ベンゼンがナノハニカム細孔に詰まった結晶 (3D \square ベンゼン) の蛍光スペクトルを測定した結果、エキシマー発光を確認することができた (図 8)。ベンゼンのエキシマー発光は、光により励起された 1 分子のベンゼン分子と、励起されていないもう一分子のベンゼンが約 3.05 \AA

まで接近し、平行配置の 2 量体を形成したのち、基底状態に戻る際に出てくる発光である ^[17,18]。ベンゼンが詰まった結晶からエキシマー発光が観測されたことから、ベンゼン分子同士はナノハニカム細孔内において、十分に相互作用ができる状態であることを明らかにした。

シラノール化合物である Q_8H_8 は、加熱や化学的処理で脱水縮合が進行し、水素結合よりも強いシロキサン結合 (Si-O-Si 結合) へ変化する。このため、今回開発に成功した結晶を加熱や化学的処理することで、フレームワークが脱水縮合し、構造が精密に制御された新しい SiO_2 材料の開発が期待される。また、ゲスト分子の特異な配置を利用することで分子デバイス開発への応用が期待される。

謝辞：この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務の結果得られたものです。

参考文献

- [1] Iler, R. K., "The Chemistry of Silica", (John Wiley & Sons, 1979).
- [2] Berzelius, J., "Examen de quelques composés qui dépendent d'affinités très-faibles", *Ann. Chim. Phys.*, 14, 363-396 (1820).

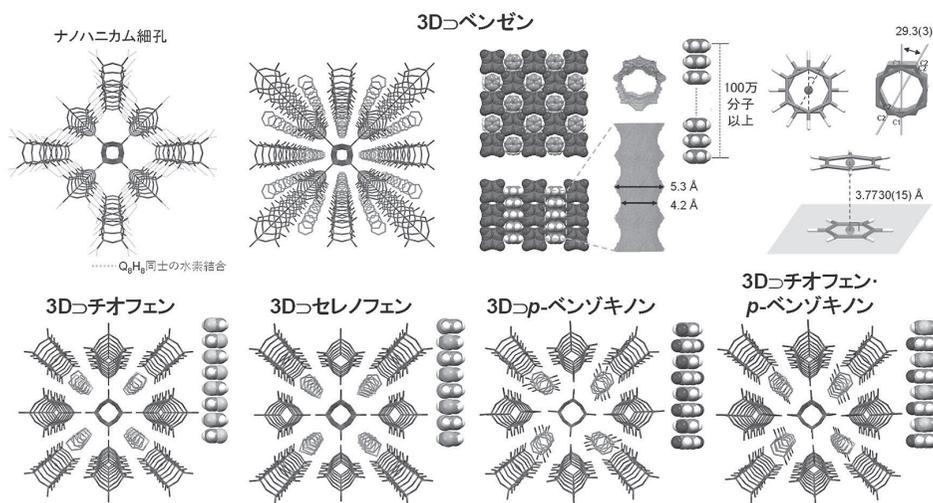


図 8 3次元状ナノハニカム HIF 結晶の分子構造

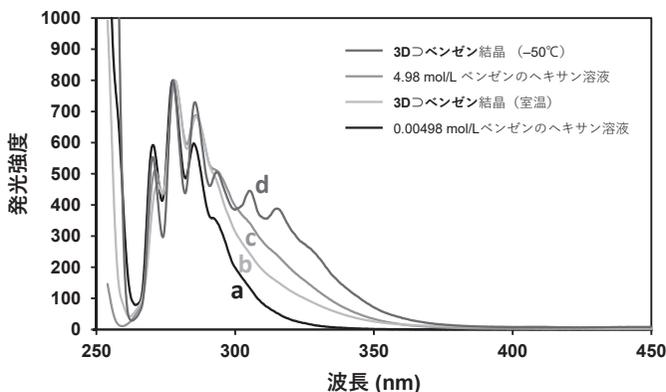


図9 3Dベンゼン結晶の蛍光スペクトル

- [3] Friedel, C., Crafts, J. M., "Recherches sur les ethers siliciques et sur les poids atomique du silicium", *Ann. Chim. Phys.*, **9**, 5–51 (1866).
- [4] Jander, G., Jahr, K.F., "Neuere Anschauungen über die Hydrolyse anorganischer Salze und die Chemie der hochmolekularen Hydrolyseprodukte (einschließlich der Iso- und Heteropolyverbindungen)", *Kolloid-Beih.*, **41**, 1 (1934).
- [5] Fortnum, D., Edwards, J. O., "The Raman spectrum and the structure of the aqueous silicate ion", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **2** (4), 264–265 (1956).
- [6] Igarashi, M., Matsumoto, T., Yagihashi, F., Yamashita, H., Ohhara, T., Hanashima, T., Nakao, A., Moyoshi, T., Sato, K. & Shimada, S. "Non-aqueous selective synthesis of orthosilicic acid and its oligomers", *Nat. Commun.*, **8**, 140 (2017).
- [7] 五十嵐正安, 佐藤一彦, "ガラスの基本単位であるオルトケイ酸の構造を世界初解明" *NEW GLASS*, **33**, 25–30 (2018).
- [8] Smet, S., Verlooy, P., Duerinckx, K., Breynaert, E., Taulelle, F., Martens, J. A., "Double-Four-Ring $[\text{Si}_8\text{O}_{12}][\text{OH}]_8$ Cyclosilicate and Functionalized Spherosilicate Synthesis from $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]_7\text{H}_7[\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot 5.33\text{H}_2\text{O}$ Cyclosilicate Hydrate Crystals", *Chem. Mater.*, **29**, 12, 5063–5069 (2017).
- [9] Nozawa, T., Matsumoto, T., Yagihashi, F., Bepu, T., Sato, K., Igarashi, M., " $[\text{Si}_8\text{O}_{12}][\text{OH}]_8$: Isolation, Structure, and Reactivity of a Cubic Octamer of Orthosilicic Acid", *Chem. Lett.*, **47**, 1530–1533 (2018).
- [10] Igarashi, M., Nozawa, T., Matsumoto, T., Yagihashi, F., Kikuchi, T., Sato, K., "Parallel-stacked aromatic molecules in hydrogen-bonded inorganic frameworks", *Nat. Commun.*, **12**, 7025 (2021).
- [11] Satoh, Y., Fuchise, K., Nozawa, T., Sato, K., Igarashi, M., "A catalyst- and additive-free synthesis of alkoxyhydrosiloxanes from silanols and alkoxyhydrosilanes", *Chem. Commun.*, **56**, 8218–8221 (2020).
- [12] Nozawa, T., Kobayashi, T., Matsumoto, T., Yagihashi, F., Sato, K., Igarashi, M., "Treating octasilanol $[\text{Si}_8\text{O}_{12}][\text{OH}]_8$ with tetramethoxysilane and trimethoxyvinylsilane: a halogen-free synthetic route to alkoxy-silyl-substituted double-four-ring siloxanes", *Dalton Trans.*, **50**, 1594–1598, (2021).
- [13] Yaghi, O. M., Kalmutzki, M. J., Diercks, C. S., "Introduction to reticular chemistry: Metal-organic frameworks and covalent organic frameworks", (Wiley-VCH, 2019).
- [14] Côté, A. P., Benin, A. I., Ockwig, N. W., O'Keefe, M., Matzger, A. J., Yaghi, O. M., "Porous, crystalline, covalent organic frameworks", *Science* **310**, 1166–1170 (2005).
- [15] Li, Z., Wu, L-Z., "Hydrogen bonded supramolecular structures", (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015).
- [16] Tsuzuki, S., Honda, K., Uchamaru, T., Mikami, M. Tanabe, K., "Origin of attraction and directionality of the π / π Interaction: Model chemistry calculations of benzene dimer interaction", *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 104–112 (2002).
- [17] Azumi, T., McGlynn, S. P., "Energy of excimer luminescence. I. A reconsideration of excimer processes", *J. Chem. Phys.*, **41**, 3131–3138

(1964).

- [18] Hirayama, F., Lipsky, S., "Excimer Fluorescence of Benzene and Its Alkyl Derivatives—Concentration and Temperature Dependence", *J. Chem. Phys.*, **51**, 1939–1951 (1969).