

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

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

The world's first elucidation of orthosilicic acid, basic unit of glass.

Masayasu Igarashi, Kazuhiko Sato

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

はじめに

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（ $\text{Si}(\text{OH})_4$ ）は、テトラアルコキシシラン（ $\text{Si}(\text{OR})_4$ ）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^[1]。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。

また、自然界には石などから溶出したごく低濃度のオルトケイ酸がある（海水中の平均濃度 0.00673 g/l ）^[2]。植物（特にイネ科）は、天然のオルトケイ酸を吸収し、もみ殻や茎、葉などにシリカを蓄積させて、物理的に丈夫になるだけでなく、害虫や病原菌を防いでいる^[3]。また、天然水や麦（イネ科）から作られる飲料など（ビールなど）にはオルトケイ酸が溶け込んでおり、

動物の骨や髪、皮膚、爪などの体組織の一部の原料となっている^[4-6]。動植物がオルトケイ酸を取り込むメカニズムの詳細を明らかにするためにも、オルトケイ酸の分子構造の解明が求められてきた。

オルトケイ酸の研究の歴史

19世紀前半にベルセリウスによりシリカが水に溶ける現象が発見され、溶解性のシリカ（オルトケイ酸）の化学がスタートした^[7]。しかし、当時はその組成や分子構造はわかっていなかった。その組成が SiO_4H_4 であると判明し、さらに、ケイ素上に4つの水酸基 -OH が結合した分子構造（ $\text{Si}(\text{OH})_4$ ）であることが分かったのは20世紀初頭から中頃にかけてであった。しかし、オルトケイ酸は不安定で単離できなかったため詳細な構造は不明のまま、現在に至るまで、理論計算による分子構造の推測が行われてきた。

我々は、機能性有機ケイ素化学品製造プロセスの研究開発を行っている。有機ケイ素材料の物性は分子の骨格を形成している Si-O-Si 結合からなる骨格構造の配列に大きく依存するので、シロキサン結合の構造を自在に形成できる技術を開発している。シリコン創成期の100

〒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

年以上前から現在までシロキサン結合は加水分解で形成されてきたが、構造を制御して次世代材料として求められる性能水準を達成するには、シロキサン結合の「真の前駆体」であるシラノールの単離が必要となる。そのため、シラノールの中でもガラスやシリコンの基本単位でもあるオルトケイ酸を合成・単離する技術の開発に取り組んだ。

従来法の問題点と 新しい合成法のコンセプト

従来オルトケイ酸 ($\text{Si}(\text{OH})_4$) は、テトラアルコキシシラン ($\text{Si}(\text{OR})_4$) や四塩化ケイ素 (SiCl_4) の加水分解によって発生させるが^[8]、速やかに脱水縮合してしまい、最終的にはシリカ (SiO_2) になるため単離例は皆無である (図1)。

オルトケイ酸が不安定で単離できないのは、加水分解の際の水が、その後の脱水縮合に大き

く影響していると考え、水を使わないオルトケイ酸の合成反応の開発を検討した。そこで参考にしたのが製薬などに用いられるベンジル ($\text{Bn} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) の脱保護によるアルコールの合成反応である。ベンジル保護した基質をパラジウム炭素存在下、水素と反応させることで、酸素—炭素結合に水素が付加し、アルコールとトルエンが生成する (図2)。

オルトケイ酸の合成と構造解析

ケイ素は炭素と同族の元素なので同様の反応が進行すると考え、ケイ素にベンジルオキシ基を有する前駆体を合成し、同様の反応を検討した。種々反応条件を探索し、最適な触媒、反応溶媒、添加剤を見出すことができた。ベンジルオキシ基を4つ有するテトラベンジルオキシシランを、*N,N*-ジメチルアセトアミド (DMAc) 溶媒においてパラジウムカーボン触媒 (Pd/C) 存在下、少量のアニリン (PhNH_2) を添加して

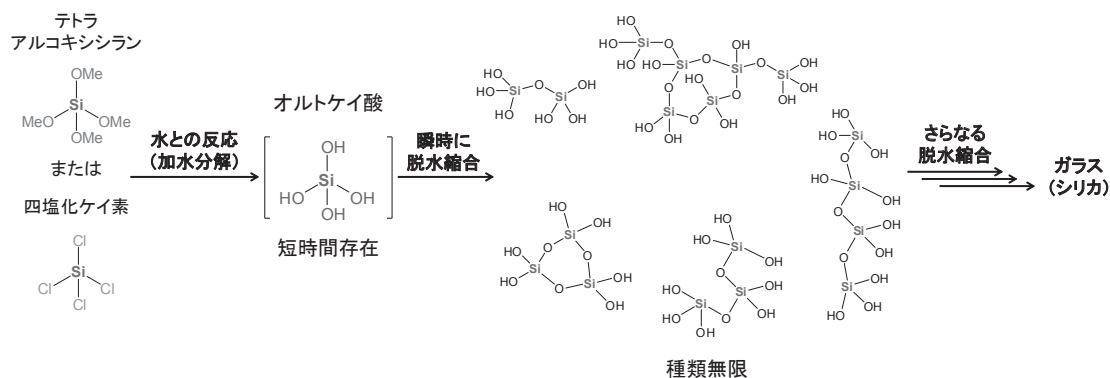


図1 従来法 (加水分解) の問題点

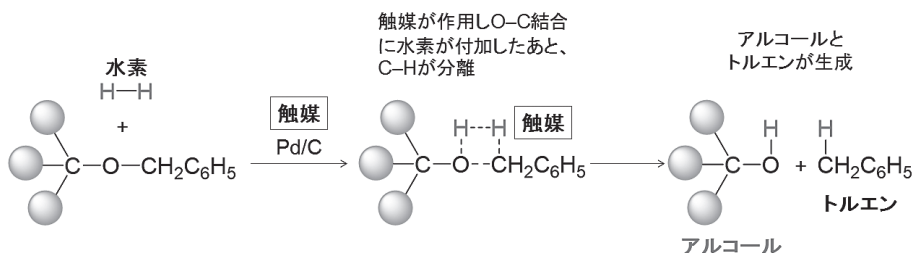


図2 ベンジルの脱保護によるアルコールの合成反応

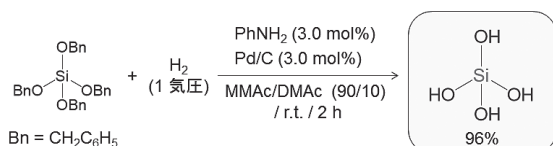


図3 今回開発した水を使わないオルトケイ酸の合成法

水素化分解する手法を開発することで、オルトケイ酸を収率良く(96%)合成できた(図3)^[9]。

反応後のNMRを測定した。²⁹Si NMRでは-72.2 ppmにケイ素のピークが観測された。特筆すべきことに、¹H NMRにおいて4つのOHのプロトンを5.69 ppmに観測することができた(図4)。従来法の加水分解反応で合成した場合、系中に水が存在しているため、水とオルトケイ酸の間でプロトン交換が起こってしまうことからオルトケイ酸のプロトンのシグナルを観測することができないが、我々の合成法では水が存在しないことからそのようなプロトン交換反応が起こらず観測することができた。¹H-²⁹Si二次元NMRにおいても相関が観測され、オルトケイ酸のプロトンであることを確認した(図4)。続いて、高分解能質量分析(ESI-TOF)を測定した。オルトケイ酸に塩素イオンが付加したシグナル($[\text{Si}(\text{OH})_4\text{Cl}]^-$ =

130.9576)が観測された。また、同位体パターンも理論値と完全に一致しており、質量分析からもオルトケイ酸である事を確認した(図5)。

安定性を評価するために、²⁹Si NMRによる経時変化を追跡した。その結果、上述した加水分解による従来法では速やかに重合してしまうのに対し、開発した反応条件では溶液中においても1週間経っても10%程度しか減少(重合)しておらず、非常に安定であった。狙い通り、今回開発した水を使わない反応では、生成したオルトケイ酸が非常に安定に存在できた。

結晶化を促進させるためにテトラブチルアンモニウム塩(${}^n\text{Bu}_4\text{NX}$, X = Cl, Br)を反応溶液に加えると、1分子のオルトケイ酸と2分子のアンモニウム塩からなる単結晶を得ることができた。この単結晶の構造を明らかにするためX線結晶構造解析を行った。X線結晶構造解析の結果、オルトケイ酸の2つのヒドロキシル基が1つの塩素イオンに対して水素結合(図中水色破線)した結晶構造であった。オルトケイ酸の分子構造は正四面体構造であり、ケイ素-酸素結合の平均結合長は0.16222ナノメートルであり、酸素-ケイ素-酸素結合の平均結合角は109.76°であった(図6)。

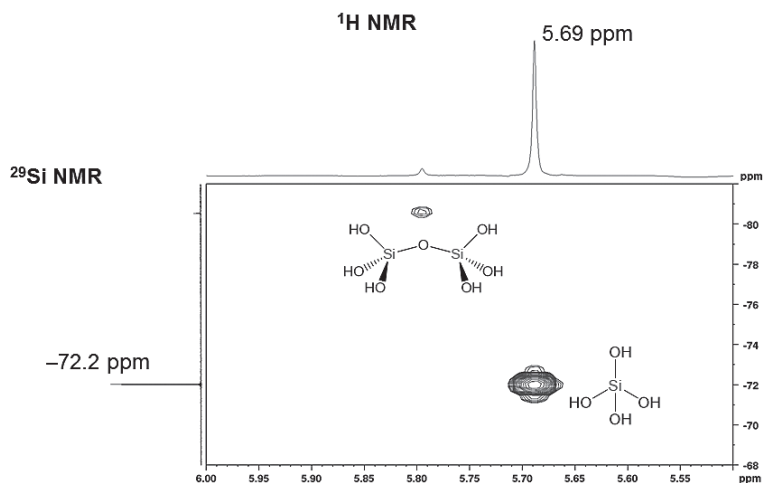


図4 オルトケイ酸の¹H-²⁹Si二次元NMRスペクトル

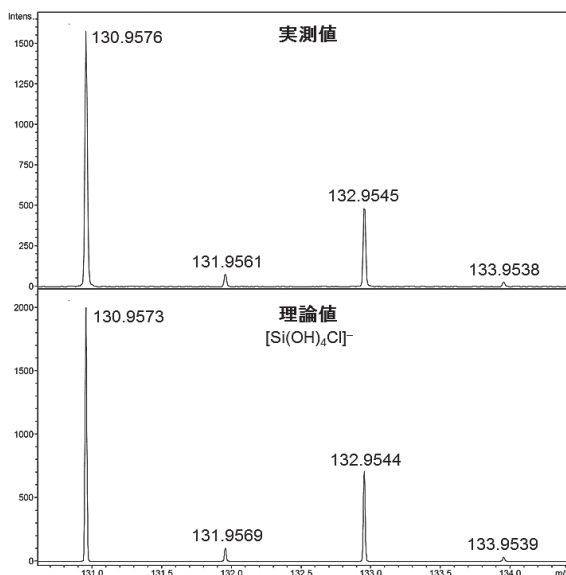
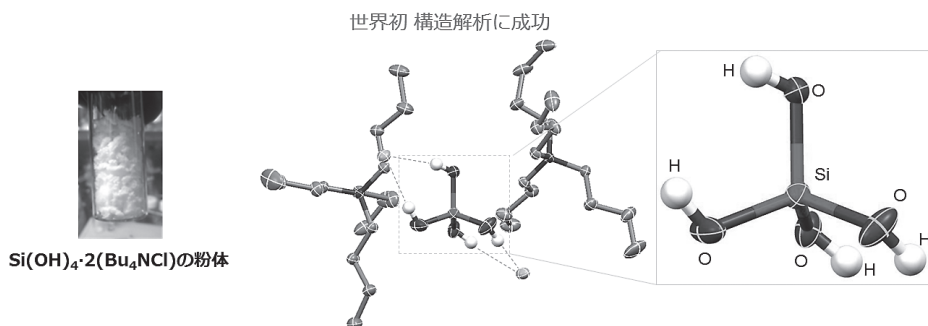


図5 オルトケイ酸のESI-TOF スペクトル

図6 オルトケイ酸の分子構造の構造解析結果
赤：ケイ素、青：酸素、白：水素、緑：窒素、灰色：炭素、黄色：塩素

オルトケイ酸の2量体と 環状4量体の合成と構造解析

ヘキサベンジルオキシジシロキサンを前駆体として用い、同様の水素化分解を行うことで、オルトケイ酸の2量体を収率94%で合成することができた。この反応の溶媒をDMAcからテトラメチル尿素（TMU）に置き換え、アニリンを添加せずに行うとオルトケイ酸の2量体が発生したのちに、反応系中で2量化が進行し、それが分子内で脱水縮合することで、オルトケイ酸の環状4量体を収率42%で得ることができ

た（図7）。テトラブチルアンモニウム塩（ⁿBu₄NX, X = Cl, Br）を反応溶液に加え、再結晶化させることによりアンモニウム塩と水素結合した単結晶を得ることができ、X線結晶構造解析によりその構造を明らかにした（図8）。2量体の結晶構造は1分子の2量体と2分子のアンモニウム塩からなっており、2つのヒドロキシ基が1つの塩素イオンに対し水素結合（図中赤破線）した構造であった。また、残りの2つのヒドロキシ基を介してもう1分子の2量体と水素結合（図中青破線）していた。環状4量体の結晶構造は、1分子の環状4量体と4分子の

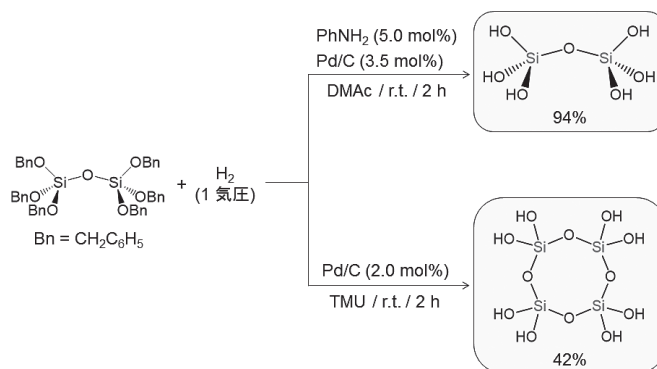
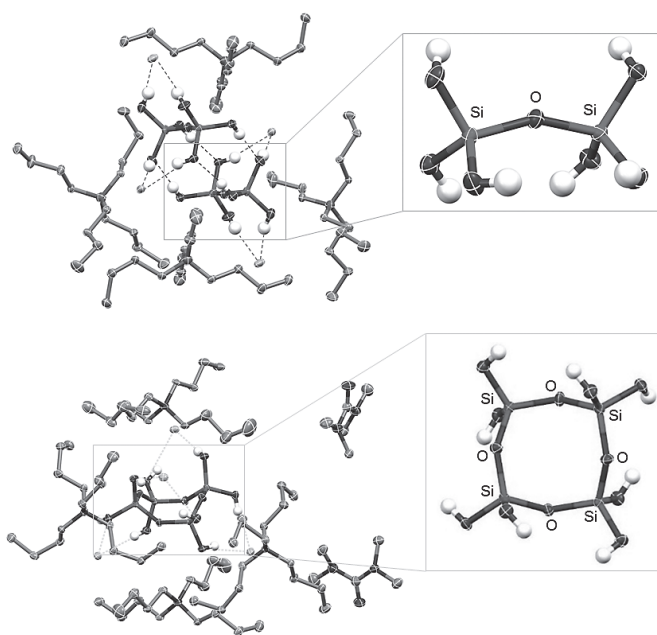


図7 オルトケイ酸の2量体と環状4量体の合成

図8 オルトケイ酸のオリゴマーの分子構造
上から2量体、環状4量体

アンモニウム塩、さらに、結晶溶媒として2分子のテトラメチル尿素を含んだ結晶構造であった。隣り合う2つのヒドロキシ基が1つの塩素イオンに対し水素結合（図中水色破線）した構造であった。

オルトケイ酸の環状3量体の合成と構造解析

オクタベンジルオキシトリシロキサンを前駆体として用い、同様の水素化分解を行うと分子

内で脱水縮合も進行し、オルトケイ酸の環状3量体を収率94%で合成することができた（図9）。環状3量体場合にはテトラメチル尿素から再結晶化を行うことにより、テトラブチルアンモニウム塩を添加することなく、結晶溶媒としてテトラメチル尿素を含む単結晶を得ることができた。2つの環状3量体が向かい合うように水素結合しており、さらにそのユニットが1次元にネットワーク化した結晶構造であることを明らかにした（図10）。

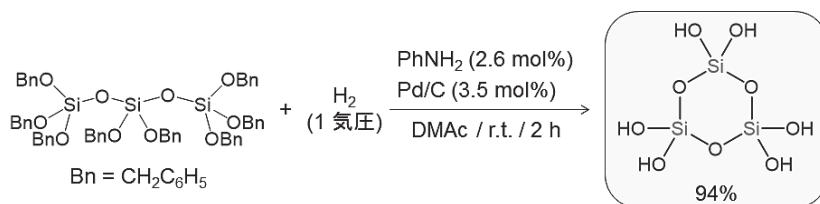


図9 オルトケイ酸の環状3量体の合成

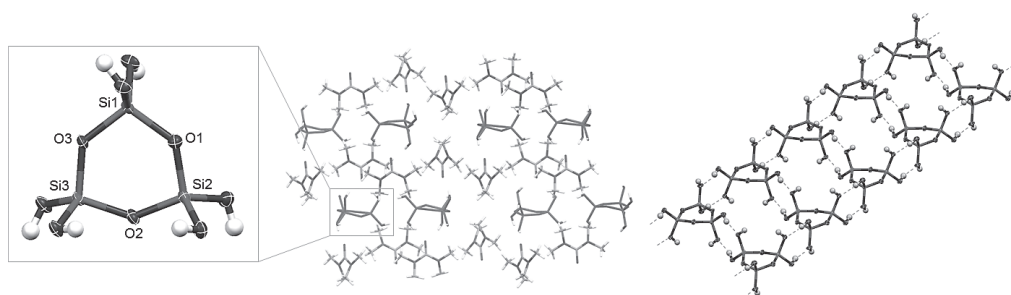


図10 オルトケイ酸の環状3量体の結晶構造（左）と水素結合ネットワーク（右）

まとめ

オルトケイ酸とそのオリゴマーを粉体として手に取ることができるようになったことから、これらをビルディングブロックとして用いた精密な合成が可能になり、さまざまなトレードオフの関係を打開できる可能性がある。例えば、硬くて柔軟な超薄層ガラス膜（ハードコート剤、ガスバリアフィルム、ディスプレイ用フィルムなど）や柔軟性と耐熱性を兼ね備えた超耐熱有機ケイ素材料（ガasket、シーリング剤など）などの開発が期待される。また、このオルトケイ酸を用いることで、革新的なシリカ製造プロセスの開発や植物や動物のシリカ摂取のメカニズム解明に貢献することが期待される。

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] Tréguer, P. et al. The silica balance in the world ocean: A reestimate. *Science* 268, 375 – 379 (1995).
- [3] Ma, J. F. et al. A silicon transporter in rice. *Nature*. 440, 688 – 691 (2006).
- [4] Bellia, J. P., Birchall, J. D. & Roberts, N. B. Beer: a dietary source of silicon. *Lancet* 343, 235 – 235 (1994).
- [5] Schwarz, K. & Milne, D. B. Growth-promoting effects of silicon in rats. *Nature* 239, 333 – 334 (1972).
- [6] Carlisle, E. M. Silicon: An essential element for the chick. *Science* 178, 619 – 621 (1972).
- [7] Berzelius, J. De quelques composés qui dépendent d' affinités très-faibles. *Ann. Chim. Phys* 14, 363 – 396 (1820).
- [8] Ciriminna, R. et al. The sol-gel route to advanced silica-based materials and recent applications. *Chem. Rev.* 113, 6592 – 6620 (2013).
- [9] Igarashi, M., Matsumoto, T., Yagihashi, F., Yamashita, H., Ohhara, T., Hanashima, T., Nakao, A., Moyoshi, T., Sato, K. & Shimada, S. *Nat. Commun.* 8, 140 (2017).