

令和元年6月22日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05789

研究課題名(和文) 錯体触媒による一次元 積層型ケイ素ポリマーの精密合成と構造・機能制御

研究課題名(英文) Precise Preparation of Stacked Organosilicon Polymers using Metal Catalysts and Their Chemical Properties

研究代表者

田邊 真 (Tanabe, Makoto)

東京工業大学・科学技術創成研究院・特任准教授

研究者番号：80376962

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ジベンゾシロール(DBSH2)とジチエノシロール(DTSH2)をモノマーとする有機ケイ素高分子は、主鎖にケイ素の共役、側鎖に積層共役に由来する興味深い光・電子物性を示すことが期待される。本研究では、Ni触媒によるDBSH2の脱水素重合が進行することを見出した。4量体オリゴシランをモノマーとする重合は重合中モノマーが存在するため、ポリマーの生長と解重合を伴う可逆な重合反応であった。Ni触媒によるジチエノシロール(DTSH2)の脱水素重合は、モノマーの強固なSi-C結合を開裂した環化二量化が進行した。本研究を通じて、新しい触媒重合法の開発及び積層高分子の光物性を評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

共役導電性高分子は二次電池、発光材料などの電子材料として幅広く応用研究が展開されているが、高分子鎖の剛直さから溶解性が低いなどの問題がある。本研究では、有機ケイ素高分子の構造と高分子鎖の柔軟性に着目して、側鎖置換基が一次元方向に積層した高分子の設計・重合を達成した成果である。これは柔軟な共役高分子の発見として学術的な意義は大きい。従来、有機ケイ素高分子の合成法は限られており、金属錯体を用いて分子量制御が可能な重合法を開発したことも重要な意義がある。本課題では重合開発に重点を置いたが、積層型共役高分子の光導電性材料などの応用研究も展開できる。

研究成果の概要(英文)：Dehydrocoupling polymerization of 1,1-Dihydrodibenzosilole (DBSH2) and 4,4-dihydrodithienosilole (DTSH2) as monomers is expected to give polysilanes which are composed of a silicon backbone with stacking delocalization along the main chain. The Ni-catalyzed polymerization of DBSH2 afforded the polysilanes with a narrow polydispersity. Treatment of the tetramer in the same Ni catalysts resulted in the initial formation of a mixture of monomers and trimers, which subsequently transformed into oligomers. This polymerization involves a preferential dehydrogenative condensation, while the presence of H₂ regenerates the monomer after its consumption and thus promotes further polymer growth. DTSH2 undergoes unexpected cyclodimerization accompanied by skeletal rearrangement to afford a cis-fused bicyclic compound in the presence of a similar Ni catalyst. We succeeded in isolating DBSH2 and DTSH2 monomers and discovered the precisely controlled dehydrogenative polymerization.

研究分野：高分子化学, 有機金属化学

キーワード：ケイ素 共役高分子 ニッケル 白金 積層構造 脱水素 シロール 解重合

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ケイ素は地表面に無尽蔵に存在する資源元素であり、ケイ素間結合は σ 共役による光及び電子化学特性を示す特徴をもつことから、有機ケイ素高分子の研究は機能材料開発と元素戦略との両面から重要である。従来、ポリシランの合成には、Ti, Zr 等の前周期遷移金属触媒による一級及び二級シラン類の脱水素重合が注目されていた。これに対して、Pt, Rh 等の後周期遷移金属錯体を触媒とする同重合は、ケイ素上の置換基が転位する副反応を抑制することが困難であり、高分子量のポリシランは得られない。申請者はニッケル触媒を用いた環状ポリシランの合成、環状白金錯体を鍵とするケイ素四量体の合成を報告した (図 1 *Organometallics* 2013, 32, 1037). 後者の結晶構造は側鎖の平面置換基が π スタック相互作用を生じることを明らかにした。本研究で対象とするケイ素高分子は、主鎖 σ 共役と側鎖 π 積層共役の相乗効果が前例のない電子状態を発現し、光・電子機能性高分子の創出が期待され、本研究を申請し、これが採択された。

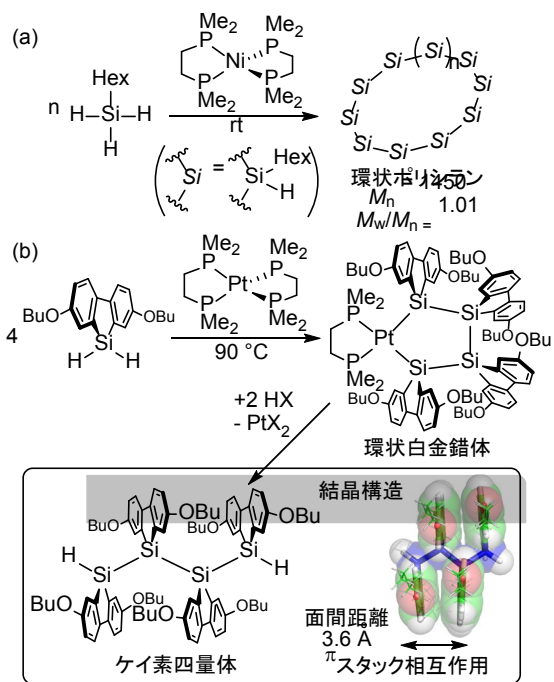


図 1 (a) Ni触媒による環化重合. (b) ケイ素四量体の合成

2. 研究の目的

本研究の目的は、「主鎖に Si-Si 結合の σ 共役と側鎖に平面置換基の π 積層共役をもつ有機ケイ素高分子の精密合成と機能開発」である。これに該当するジベンゾシロール (DBS), ジチエノシロール (DTS) などのシロール誘導体は、ケイ素 σ 軌道と π 電子系との軌道相互作用により、共役長の拡張、蛍光発光効率の向上などの独特な電子的効果を示す。従来、これらの骨格を繰り返し単位とする高分子の多くは炭素-炭素結合形成による π 共役系高分子である。これとは重合形式が異なるポリ(1,1-シロール)構造は、主鎖に Si-Si 結合に由来する σ 共役、側鎖置換基の積層構造に由来する π スタック共役から高次構造の形成や特異な光学的性質を有する新規性に富む高分子として期待される。本研究では、平面置換基をもち、可溶性ケイ素モノマーを設計し、遷移金属触媒による重合を開発する。具体的には、1) π スタック相互作用による棒状高分子の形成、2) 一次元方向に伸長した主鎖 σ 共役と側鎖 π 積層共役による光及び電子機能の開発の 2 点を目的とする。

3. 研究の方法

本研究のモノマーであるジヒドロジベンゾシロール (DBSH₂), ジヒドロジチエノシロール (DTSH₂) の簡便な合成例はなく、H₂SiCl₂ をケイ素源とする新合成法を開発した (図 2). その結果、DBSH₂ (1: R = H; 68%, 2: R = O^tBu; 70%), DTSH₂ (3: R = H; 86%, 4: R = SiMe₃; 91%) の高効率な合成法を開発した。これらを用いて、Ni 及び Pt 触媒による脱水素重合反応を検討した。合成したケイ素ポリマーの分子量測定、各種 NMR 測定により構造決定をおこなった。紫外・可視分光吸収スペクトル、発光スペクトルにより光物性を評価した。

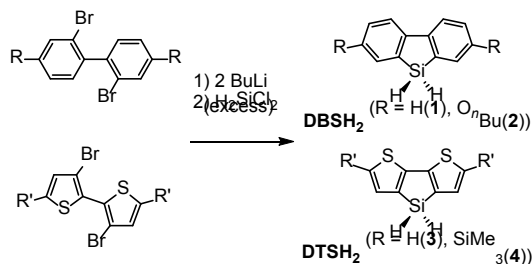


図 2. DBSH₂ と DTSH₂ モノマーの合成

4. 研究成果

4-1) Ni 触媒による DBSH₂ の脱水素重合反応

[Ni(dmpc)]₂ を触媒とするモノマー 1 の脱水素重合反応は不溶性ポリマー poly-1 を与えた。そこで、高分子の溶解度を向上させるため O^tBu 基を導入したモノマー 2 の重合を検討したところ、可溶性ポリマー poly-2 を生成した (86%, 図 3). poly-2 の GPC 測定の結果、狭い分子量分布を保つ

たクロマトグラムが観測された ($M_w/M_n = 1.16$, $M_n = 3250$). 本重合を「密閉系」で追跡すると、その ^1H NMR スペクトルではポリシランの両末端 Si-H 結合に相当するシグナル (δ 4.47–5.12) が正規分布に似た形状で観測された (図 4). 室温下での重合はゆっくり進行し (8 時間以上でも継続), これらのシグナルが形状を保ったまま高磁場シフトすること, GPC 測定による数平均分子量 ($M_n = 2200\text{--}2850$, $M_w/M_n = 1.08\text{--}1.09$) が増加することから, ポリマーの成長反応が確認された. 脱水素との平衡関係になるため, 副生した水素が系外に放出される「開放系」では, 重合が速やかに進行し, 7 量体を中心とするオリゴマーを与えた. 120 分後, モノマー **2** が完全に消費し, 見かけ上, 重合が完全に停止した. これを「密閉系」の状態に変えると, **2** の再生と重合の再開から poly-**2** を生成した. この重合挙動の詳細を調査するために, 単離可能な四量体 tetra-**2** をモノマーとする重合反応を検討した. その結果, ニッケル触媒は 8 量体を生成する縮合反応が進行するのではなく, 単量体と 3 量体を生成する解重合が優位に進行した. 反応系に **2** が生成すると, 図 4 と同様に, 重合反応が進行して poly-**2** を最終生成物として与えた. 解重合は水素添加により促進されることが分かった. 本重合は, ビフェニレン基をもつケイ素分子が優位に進行するため, シリレン中間体 ($\text{Ni}=\text{SiR}_2$) の構造安定化が重要となる反応機構を提案した. 本重合の特徴をまとめると, 1) ポリマー末端が触媒と作用してポリマー鎖が生長する連鎖縮合重合である. 2) 反応系の水素濃度に依存して, ポリマーの生長と解重合を伴う可逆的な重合反応である.

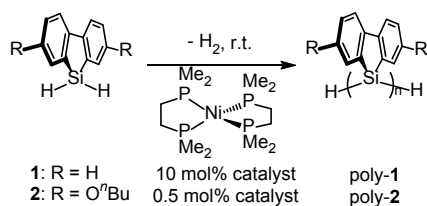


図 3. Ni 触媒による DBSH₂ の重合

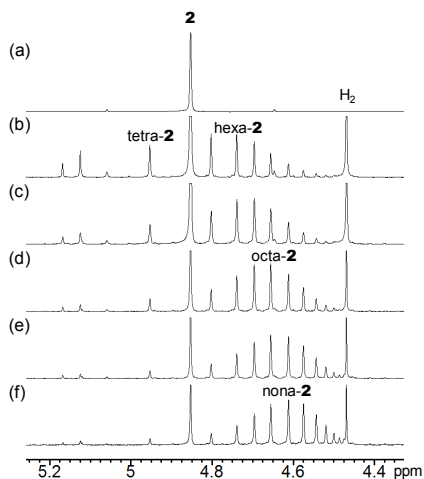


図 4. 密閉系における **2** の重合追跡実験. (a) 直後, (b) 15 分, (c) 60 分, (d) 180 分, (e) 360 分, (f) 480 分後

4-2) σ - π 積層ケイ素高分子の光物性の評価

モノマー **2** の最大吸収波長 ($\lambda_{\text{max}} = 303 \text{ nm}$) は π - π^* 遷移に帰属される (図 5). テトラマー tetra-**2** (283 nm), poly-**2** (294 nm) の吸収は σ - π^* 遷移に帰属され, 淡色効果と長波長シフトが観測された. 室温, THF 中におけるモノマー **2** の蛍光スペクトル ($\lambda_{\text{em}} = 401 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{F}} = 0.14$) に対して, 重合体 tetra-**2**, poly-**2** の蛍光スペクトルは長波長シフト ($\lambda_{\text{em}} = 429 \text{ nm}$) と発光強度の低下 ($\Phi_{\text{F}} = 0.02$) が観測された. これらのスペクトル変化は平面置換基の π 積層構造に由来していると考察される.

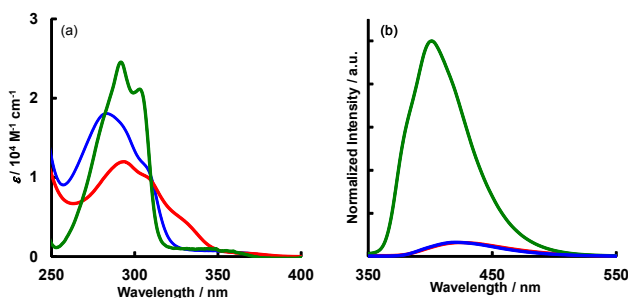


図 5. モノマー **2** (緑), テトラマー tetra-**2** (青), ポリマー poly-**2** (赤) の (a) 紫外可視吸収スペクトル (b) 発光スペクトル.

4-3) Ni 触媒による DTSH₂ の二量化

DTSH₂ モノマーを用いて, 白金触媒 [Pt(PCy₃)₂] 及びニッケル触媒 [Ni(PPh₃)₄] による脱水素重合反応を検討したところ, 白金触媒では 90 °C の加熱反応を要するが, ニッケル触媒では室温下で触媒反応が進行した (図 6). しかしながら, 目的とするポリマーを与えず, ジシラシクロヘキサジエン部位をもつ DTSH₂ の環化二量体 **5** が進行する触媒反応

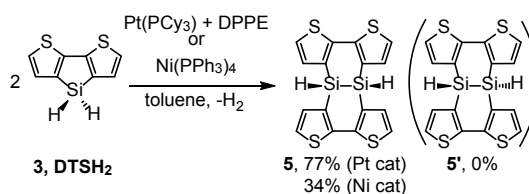


図 6. Ni, Pt 触媒による DTSH₂ の二量化反応

を見出した。結晶構造解析法によりその構造を明らかにした。この結果は、4-1) で記述した Ni 触媒による **DBSH₂** の脱水素重合とは対照的であった。**5** の結晶構造は Si-Si 結合に対して 2 つの Si-H 結合が同方向に位置するシス構造であった。分子間での複数のパッキング構造により、b 軸方向に伸張したπ 積層構造を形成していた (図 7)。大下らが報告したジシラン類縁体はケイ素上の置換基がトランス位に位置するが^[1]、反応混合物から異性体 **5'** の存在は確認されなかった。DFT 計算の結果、トランス体 **5'** よりシス体 **5** が安定であることと一致する。

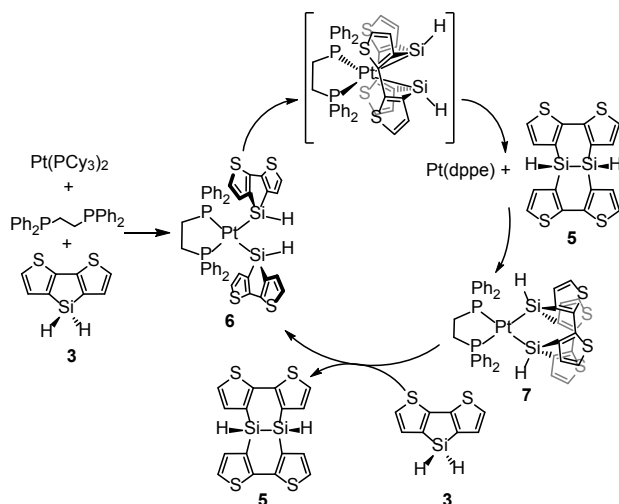


図 8. 二量体 **5** の生成反応機構

が熱的に安定であり、環拡大反応が優位に進行すると考察される ($\Delta G = 6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$)。実際に、白金錯体 **6** から錯体 **7** への生成も量論反応で進行し、かつ、錯体 **7** 自身も触媒活性を示した。これらのことより、ビス(シリル)白金錯体 **6**, **7** が二量化反応に重要な役割を担っていると考察される。

本研究では、分子量制御等の精密重合の研究例が少ない有機ケイ素高分子合成に着目し、独自に合成した **DBSH₂**, **DTSH₂** モノマーの触媒的重合及び変換反応を見出すことができた。錯体化学的な基礎実験データの集約に基づいて、Ni 触媒が Si-Si 結合形成に適すること、熱及び酸素に対する安定性が高いことから意義のある触媒反応を見出すことができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 9 件)

- ① T. Koizumi, K. Tanaka, Y. Tsuchido, M. Tanabe, T. Ide and K. Osakada, Bimolecular Fusion of $[\text{Pd}_3(\mu\text{-CN-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6})_3(\text{CN-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6})_3]$ Induced by Ph_2GeH_2 : Formation of the Redox-Active Pd_6Ge_2 Complex, *Dalton Transactions*, **2019**, 48, 7541-7545
DOI: 10.1039/C9DT00814D (査読あり)
- ② M. Huda, K. Minamisawa, T. Tsukamoto, M. Tanabe and K. Yamamoto, Aerobic Toluene Oxidation Catalyzed by Subnano Metal Particles, *Angewandte Chemie International Edition*, **2019**, 58, 1002-1006.
DOI: 10.1002/anie.201809530 (査読あり)
- ③ H. Noda, K. Tanaka, M. Tanabe and K. Osakada, Cyclic Platina(borasiloxane)s and Platina(siloxane)s and Their Chemical Properties, *Organometallics*, **2018**, 37, 22-29.
DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00690 (査読あり)
- ④ Y. Tsuchido, R. Abe, M. Kamono, K. Tanaka, M. Tanabe and K. Osakada, Hydrosilylation of Aromatic Aldehydes and Ketones Catalyzed by Mono- and Tri-nuclear Platinum(0) Complexes, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2018**, 91, 858-864.
DOI: 10.1246/bcsj.20170397 (査読あり)
- ⑤ M. Tanabe, R. Yumoto, T. Yamada, T. Fukuta, T. Hoshino and K. Osakada and T. Tanase, Planar PtPd_3 Complex Stabilized by Three Bridging Silylene Ligands, *Chemistry - A European Journal*,

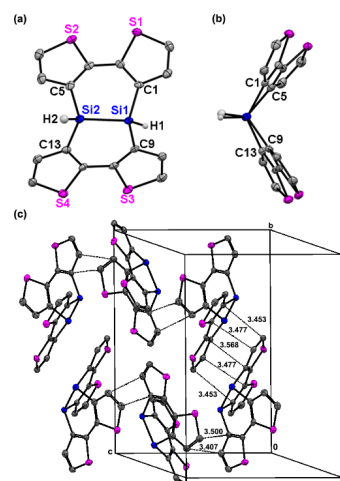


図 7. 二量体 **5** の結晶構造

図 8 に、二量体 **5** を生成する触媒サイクルの推定機構を示した。白金錯体を触媒とする反応混合物の NMR スペクトルでは、これとは異なるシグナルが観測された ($\delta 59.2$, $J_{\text{PtP}} = 1678 \text{ Hz}$)。このシグナルは、**5** と $\text{Pt}(\text{dppe})$ との反応から生成するビスクロ環構造をもつシリル白金錯体 $[\text{Pt}(\text{dDTSH})(\text{dppe})]$ (**7**) であった。DFT 計算を用いて、**6** より **7**

2017, 23, 1386–1392.

DOI: 10.1002/chem.201604502 (査読あり)

- ⑥ M. Tanabe, T. Hagio, K. Osakada, M. Nakamura, Y. Hayashi and J. Ohshita, Synthesis of 4,4-Dihydrodithienosilole and its Unexpected Cyclodimerization Catalyzed by Ni and Pt Complexes, *Organometallics*, **2017**, 36, 1974–1980.
DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00177 (査読あり)
- ⑦ M. Tanabe, M. Kamono, K. Tanaka and K. Osakada, Triangular Triplatinum Complex with Four Bridging Si Ligands: Dynamic Behavior of the Molecule and Catalysis, *Organometallics*, **2017**, 36, 1929–1935.
DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00048 (査読あり)
- ⑧ M. Tanabe, S. Iwase and K. Osakada, Nickel(0)-Catalyzed Polycondensation of Silafluorene: Control over Molecular Weight and Polymer Growth Mechanism, *Organometallics*, **2016**, 35, 2557–2562.
DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00459 (査読あり)
- ⑨ M. Tanabe, S. Iwase, A. Takahashi and K. Osakada, Tetramer and Polymer of 2,7-Dialkoxy-9H-9-silafluorene Composed of Si Backbone and π -Stacked Biphenylene Groups, *Chemistry Letters*, **2016**, 45, 394–396.
DOI: 10.1246/cl.151173 (査読あり)

[学会発表] (計 25 件)

- ① M. Huda, K. Minamisawa, T. Tsukamoto, M. Tanabe, K. Yamamoto, Aerobic Toluene Oxidation by Subnanocatalysts, The 99th CSJ Annual Meeting, 2019/3/19, Konan University.
- ② K. Sonobe, M. Tanabe, K. Yamamoto, Dendrimer Encapsulated Subnano Copper Oxide Particles for Toluene Oxidation Reactions, The 99th CSJ Annual Meeting, 2019/3/16, Konan University.
- ③ 田邊 真, Huda Miftakhul, 南澤 慶伍, 塚本 孝政, 山元 公寿, サブナノ触媒による炭化水素の酸素酸化反応, 高難度選択的酸化反応研究会シンポジウム, 2019/1/25, 東京工業大学 (依頼講演)
- ④ 園部 量崇, 田邊 真, 山元 公寿, 酸化銅クラスター触媒によるトルエンの酸化反応, 第8回CSJ化学フェスタ, 2018/10/25, 舟堀
- ⑤ 田邊 真, Huda Miftakhul, 南澤 慶伍, 塚本 孝政, 山元 公寿, サブナノ触媒による炭化水素の酸素酸化反応, 第122回触媒討論会, 2018/9/26, 北海道教育大学函館校
- ⑥ M. Tanabe, M. Huda, K. Minamisawa, T. Tsukamoto, K. Yamamoto, Subnanocatalysis for Aerobic Hydrocarbon Oxidation, 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC), 2018/8/1, Sendai
- ⑦ 松浦 耕大, 田邊 真, 山元 公寿, サブナノ触媒による環状炭化水素の酸素酸化触媒能, ナノ学会第16回大会, 2018/5/10, 東京大学
- ⑧ 南澤 慶伍, Miftakhul Huda, 田邊 真, 山元 公寿, 貴金属元素クラスターの酸素酸化触媒能, 日本化学会第98春季年会, 2018/3/21, 日本大学
- ⑨ 松浦 耕大, 北澤 啓和, 田邊 真, 山元 公寿, 環状アルカン類に対する金属サブナノ粒子の酸化触媒能, 日本化学会第98春季年会, 2018/3/21, 日本大学
- ⑩ 田中 君弥, 田邊 真, 小坂田 耕太郎, 多重架橋ゲルミレン配位子を有するパラジウム六核錯体の合成と酸化反応, 第21回ケイ素化学協会シンポジウム, 2017/10/27, 蔵王
- ⑪ 南澤 慶伍, Miftakhul Huda, 田邊 真, 山元 公寿, 多元金属クラスターの合成と酸素酸化触媒能, 第7回CSJフェスタ, 2017/10/18, 舟堀
- ⑫ 丹羽 孝明, 中村 優, 田邊 真, 小坂田 耕太郎, 有機ケイ素配位子を有する白金, パラジウム複核錯体の合成と不飽和有機分子の結合変換, 第7回CSJ化学フェスタ, 2017/10/18, 舟堀
- ⑬ 田邊 真, Miftakhul Huda, 南澤 慶伍, 山元 公寿, 構成原子数が制御されたサブナノ粒子の触媒的酸素酸化反応, 第120回触媒討論会, 2017/9/27, 愛媛大学
- ⑭ 南澤 慶伍, 田邊 真, 山元公寿, フェニルアゾメチン dendrimer を鋳型としたニッケル・コバルト卑金属クラスターの精密合成, ナノ学会第15回大会, 2017/5/10, 札幌
- ⑮ T. Hagio, S. Iwase, M. Tanabe, K. Osakada, Dimerization of Silole Analogues Catalyzed by Platinum Complex with Organic Silicon Ligands, The 97th CSJ Annual Meeting, 2017/3/16, Keio University
- ⑯ 萩尾 敏弘, 岩瀬 駿介, 田邊 真, 小坂田 耕太郎, 4,4-ジヒドロジチエノシロールを用いた白金錯体の合成および触媒的二量化反応, 第6回CSJ化学フェスタ, 2016/11/14, 舟堀
- ⑰ 丹羽 孝明, 中村 優, 田邊 真, 小坂田 耕太郎, 遷移金属複核錯体を用いた不飽和有機分子の結合変換, 第6回CSJ化学フェスタ, 2016/11/15, 舟堀
- ⑱ 鴨野 萌, 田中 君弥, 田邊 真, 小坂田 耕太郎, 架橋シリレン—白金三核錯体上での二級シ

- ランの可逆的な付加反応, 第20回ケイ素化学協会シンポジウム, 2016/10/7, 広島
- ⑱ 萩尾 敏弘, 岩瀬 駿介, 田邊 真, 小坂田 耕太郎, 含硫黄ケイ素配位子を用いた白金錯体の合成および触媒的二量化, 第20回ケイ素化学協会シンポジウム, 2016/10/7, 広島
- ⑳ K. Tanaka, M. Tanabe, K. Osakada, Preparation and Characterization of Silylene- or Germylene-Bridged Cationic Multinuclear Complexes, 第66回錯体化学会討論会, 2016/9/10, 福岡大学
- ㉑ 萩尾 敏弘, 岩瀬 駿介, 田邊 真, 小坂田 耕太郎, 含硫黄ケイ素配位子と白金の錯体化および4,4-ジヒドロジチエノシロールの触媒的二量化反応, 第66回錯体化学会討論会, 2016/9/10, 福岡大学
- ㉒ M. Tanabe, T. Hagio, S. Iwase, K. Osakada, M. Nakamura, Y. Hayashi, J. Ohshita, Nickel-Catalyzed Dimerization of 4,4-Dihydrodithienosiloles and the Relative Platinum Intermediates, The 2nd International Symposium on Polymeric Materials Based on Element-Blocks, 2017/1/18, Kyoto Institute of Technology
- ㉓ 田邊 真, 岩瀬 駿介, 小坂田 耕太郎, 錯体触媒による有機ケイ素高分子の精密合成と物性評価, 第65回高分子討論会, 2016/9/14, 神奈川大学 (依頼講演)
- ㉔ M. Tanabe, Dehydrocoupling Polymerization and Oligomerization of Silafluorene Promoted by Group 10 Transition Metals, International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2016/8/17, Kuching, Malaysia, (招待講演)
- ㉕ 田邊 真, 環状錯体を鍵とする π 積層型オリゴシランブロックの創成と高分子化, 新学術領域研究「元素ブロック高分子材料の創出」第9回合同班会議, 2016/5/20, 広島 (依頼講演)

〔図書〕(計2件)

- ① 田邊 真, 小坂田 耕太郎, 山元 公寿 第3章2節 反応性金属クラスターの精密合成と触媒機能「粉体の表面処理・複合化技術集大成—基礎から応用まで—」内藤 牧男 監修, テクノシステム, 2018年, 631-638, 総頁数 752, ISBN: 978-4-924728-81-3 C3050 (査読なし)
<https://www.techno-s.co.jp/image/huntaihyoumen.pdf>
- ② M. Tanabe and K. Osakada, Part II.1.1.2. Transition Metal Complexes of Silicon (excluding silylene complexes) 「*Organosilicon Compounds from Theory to Synthesis to Applications, Volume 1*」 Edited by Vladimir Ya. Lee, Elsevier, 2017, 31-69, 総頁数 756, ISBN: 978-0-128019-81-8 (査読なし) <https://www.elsevier.com/books/organosilicon-compounds/lee/978-0-12-801981-8>

〔産業財産権〕

○出願状況 (計1件)

- ① 名称: 脂環式炭化水素を基質とする有機酸化物の製造方法および触媒
発明者: 田邊 真, 松浦 耕大, Miftakhul Huda, 山元 公寿
権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願2019-47646号

出願年: 2019年

国内外の別: 国内

○取得状況 (計1件)

- ② 名称: 芳香族炭化水素の酸化物の製造方法および触媒
発明者: Miftakhul Huda, 南澤 慶伍, 田邊 真, 山元 公寿
権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特開 2019-043869号

取得年: 2019年

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ <http://www.jst.go.jp/erato/yamamoto/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

(2) 研究協力者

研究協力者氏名:

ローマ字氏名: