

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 4月 2日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21605005

研究課題名（和文）ヒドロポリシランを用いるポリシラニル基の触媒的導入反応の開拓

研究課題名（英文）Development of catalytic polysilylation using hydropolysilanes

研究代表者

田中 正人（TANAKA MASATO）

東京工業大学・資源化学研究所・教授

研究者番号：20343163

研究成果の概要（和文）：ケイ素連鎖を持つヒドロシラン（ヒドロポリシラン）とアルキン類またはオレフィン類との付加反応が、 $AlCl_3$  または  $B(C_6F_5)_3$  を触媒に用いることにより、ケイ素連鎖の構造を損なうことなくかつ効率的に進行することを見いだした。同様なヒドロポリシランは銅触媒を用いるとアルコール類とも反応し、アルコキシ化されたポリシランを高収率で得ることが出来た。更に、ヒドロポリシロキサンと芳香族ハロゲン化物の反応にロジウム触媒が高い選択性を示し芳香族ポリシロキサンが得られた。

研究成果の概要（英文）：Reactions of alkynes and alkenes with hydropolysilanes, which have a consecutive silicon chain terminated with hydrogen, have proved to efficiently proceed in the presence of  $AlCl_3$  or  $B(C_6F_5)_3$  without losing the structural integrity of the silicon chain to afford adducts in high yields. These hydropolysilanes also react with alcohols in the presence of copper catalysts to furnish alkoxy polysilanes. Furthermore, rhodium complexes have proved to be efficient in catalytic formation of aryl polysiloxanes when aryl halides are reacted with hydropolysiloxane.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：時限

科研費の分科・細目：元素戦略

キーワード：ケイ素・触媒・ポリシラン・オリゴシラン・合成

## 1. 研究開始当初の背景

クラーク数の特に大きなケイ素が連鎖したヒドロポリシランの触媒反応はヒドロモノシランとは全く異なる反応性を示す例が散見される程度であり、ポリシラニル基の導入手法としては基本的には殆ど研究されていない。このため、特定鎖長のポリシラン化合物の合成の大部分は多段の化学量論的方法

に頼っており、研究と実用技術のバリアを高くしている。このようなバリアを低くし、有機ケイ素科学の新たな地平を開拓するには、ヒドロポリシラン  $H-(SiR_2)_nR$ （以下、 $SiR_2$  を **Si** と略す）のポリシラニル基の構造を、選択的に有機分子に導入する触媒的な手法の可能性を探ることは喫緊の課題であった。すなわち、工業的に重要なヒドロシリル化反応は、

ヒドロモノシラン  $\text{H-Si}_n\text{R}$  [=  $\text{H}-(\text{SiR}_2)_n\text{R}$ ] の場合は Pt 触媒等により効率的に進行し、 $\text{Si}_n\text{R}$  基を有機不飽和化合物に容易に導入出来る。しかし、ヒドロポリシランではケイ素連鎖の切断が進行するため、ポリシラニル基の構造を保持したまま付加させることは不可能視されてきた。H-Si 結合の関係する触媒反応は、ヒドロモノシランについては、ヒドロシリル化以外に、アルコール等の活性水素化合物との脱水素シリル化、有機ハロゲン化合物のハロゲン置換シリル化、オレフィン化合物の水素置換シリル化等が知られている。しかし、ヒドロポリシランについては基本的には全く研究例がなかった。

## 2. 研究の目的

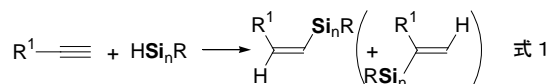
本研究では、ヒドロポリシランの反応におけるケイ素連鎖の切断の回避に焦点を当て、ヒドロシリル化、有機ハロゲン化合物のハロゲン置換シリル化、アルコールの脱水素シリル化をプローブとして、(1) 10 族金属錯体触媒、(2) 銅触媒、(3) ルイス酸触媒を用いる 3 手法の特徴を明らかにし、一定鎖長のケイ素連鎖を有機化合物に選択的に導入する手法を開発することを目的とする。これらにより、ヒドロモノシランで既知の他のタイプの反応への応用や、高分子合成への展開も展望される。ケイ素系材料は、数千種に及ぶシリコン系の材料の他、発光材料、導電材料、トランジスタ等の光電子材料や耐熱材料、低誘電材料、難燃材料等の構造材料としての応用が期待されるが、本研究の成果はこれらの応用の素材を提供するものとして重要である。特に大きなクラーク数を持つケイ素化合物の合成基盤の確立は、元素戦略の枠組みの中では、特別の意義があると考えた。

## 3. 研究の方法

上記したように、ヒドロポリシランの触媒反応には殆ど成功例／研究例がなく、研究を期待通りの成果に結実させるには困難が予想されるため、10 族金属錯体、銅触媒、ルイス酸触媒の 3 つの手法を並行して探索的に進め、それぞれの可能性を見極める方法を採用した。

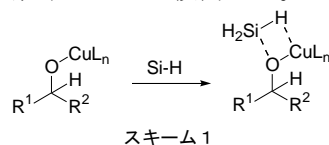
(1) ニッケル錯体触媒を用いるヒドロポリシランによるアセチレンのヒドロシリル化：式 1 に示されるヒドロオリゴシランのアセチレンへの付加反応は、これまでの知見によれば、比較的高温でも、ケイ素連鎖長が比較的短い場合にはその骨格を保持した生成物がある程度の選択性で得られることが分かっているが、置換基の種類と位置により著しい影響を受け、連鎖の切断を経た多種の副生成物も生成している。(シリル)(シリレン)錯体のような中間体の発生の抑制が重要な

ポイントであり、連鎖長、置換基や触媒の構造が如何にこの点に関係しているかについて系統的知見を集積することに努めた。



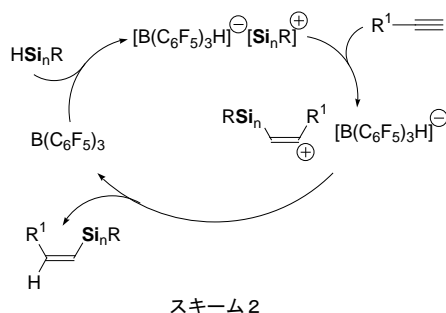
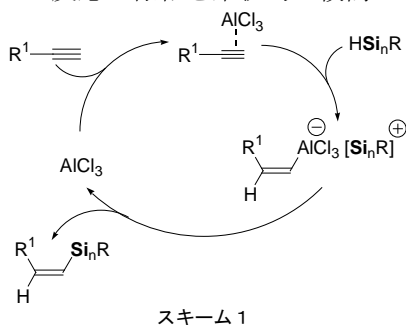
(2) 錯体触媒を用いるヒドロポリシランによる脱ハロゲンポリシラニル化：ヒドロモノシランによる脱ハロゲンシリル化は、ケイ素上の置換基の電子的影響を著しく受け、また、触媒の中心金属 M に応じた配位子を選択することが必須とされる。一般的には R-X 結合ではなく H-Si 結合の付加が先行する機構が提案されているが、H-M-Si 中間体の安定性はケイ素上の置換基に大きく依存することは良く知られており、常にそのメカニズムであるとは考えにくい。前項で述べたように、ヒドロポリシランの構造によってはアセチレンのヒドロシリル化がある程度の選択性で進行する予備検討結果や、R-X 結合の酸化的付加が先行する可能性も考慮すると、ヒドロポリシランによる脱ハロゲンポリシラニル化の成功可能性があると期待できる。脱ハロゲンシリル化については、ヒドロモノシランでも選択性は必ずしも満足すべき状況にはないため、ヒドロモノシランと対比させつつ、Pd 及び Rh 触媒を用いて芳香族ハロゲン化合物との反応の様相を明らかにすることとした。

(3) 銅触媒によるヒドロポリシランとアルコールの脱水素シリル化：銅触媒によるアルコールの脱水素シリル化の機構に関しては研究例がほとんどなく推定の域を出ないが、アルコキシド-銅結合と H-Si 結合のメタセシス(スキーム 1)を素過程として進行しケイ素は銅と結合しないと考えられる。この機構では Si-Si 結合の開裂はないことが期待できる。しかし、Lipshutz や Schubert らはやや異なる機構の可能性を示唆する結果を得ており、会合状態にあると考えられる銅触媒の素性が配位子により変化し反応の様相が大きく影響されることも予想される。本項目では、ヒドロポリシランの鎖長と Si-Si 結合の開裂の難易、触媒の会合等を念頭に置いた配位子の効果について検討した。



(4) ルイス酸触媒を用いるヒドロポリシランとアセチレンまたはオレフィンのヒドロシリル化：これまでの知見によれば、塩化アルミまたは  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  を用いる式 1 の反応の機構は例えばスキーム 1 及び 2 のように考え

られるが、ポリシラニルカチオンが発生するため、ポリシラン骨格の転位も同時に進行し反応の選択性を汚す可能性がある。しかし、反応性や骨格転位の難易は、基質の構造やLewis酸性の強さに影響される機構上の差異や律速過程が関係するものと思われる。種々のアセチレンやオレフィンについて、塩化アルミや  $B(C_6F_5)_3$  を触媒に用いて、ヒドロポリシランの反応の様相を系統的に検討した。



#### 4. 研究成果

(1) ニッケル錯体触媒を用いるヒドロポリシランによるアセチレンのヒドロシリル化：Ni 錯体を触媒に用い、 $HSiMe_2SiMe_2R$  ( $R = Me, Ph, H$ ) とジフェニルアセチレンの付加反応を検討した。 $R = Me, Ph$  の場合には、ケイ素-ケイ素間結合を保持したまま Si-H 結合の正常な付加反応が進行することを見いだした。 $HSiMe_2SiMe_2H$  の場合にはケイ素-ケイ素間結合の切断が進行しテトラフェニルシロールが主として生成した。しかし、 $H(SiMe_2)_6H$  の場合には両 Si-H 末端で正常な付加反応が進行した。従って、 $HSiMe_2SiMe_2H$  の場合のみケイ素-ケイ素間結合の切断が異常に進行しやすいことが判明した。Pt 触媒や Pd 触媒ではケイ素-ケイ素間結合の切断と不均化反応が進行し、目的とする付加反応を選択的に進行させることが出来なかった。

(2) 塩化アルミ触媒を用いるヒドロポリシランとアセチレンのヒドロシリル化：塩化アルミ触媒によるアセチレン類のヒドロポリシランとの反応を検討した。脂肪族アセチレンでは、 $0^\circ C$ 、1 h という条件でさえ、内部アセチレンも含めて高収率かつケイ素-ケイ素間結合を切断することなく期待の反応

が進行した。ただし、塩素やシアノ基等の官能基が結合したアセチレンでは収率は必ずしも高くはなかった。一方、芳香族アセチレンでは収率は低くケイ素-ケイ素間結合の切断を経た転位生成物等の副反応も進行した。しかし、 $-42^\circ C$  でも触媒活性がありケイ素-ケイ素間結合の切断も大きく抑制できることを見いだした。

(3)  $B(C_6F_5)_3$  触媒を用いるヒドロポリシランとオレフィン及びアセチレンのヒドロシリル化： $B(C_6F_5)_3$  触媒によるオレフィン類のヒドロシリル化との付加反応は、単純末端オレフィンでは脂肪族、芳香族を問わず、室温数時間の反応で末端位置にジシラニル基が導入された生成物を高収率で与えた。内部オレフィンでは反応は遅く実質的には進行しなかったが、環状オレフィンでは高収率に生成物を与えた。この際、室温でのノルボルネンの反応ではジシラニル基が開裂した生成物もかなり生成した。非古典的ノルボルニルカチオンの安定性のため、ジシラニル化されたノルボルニルカチオン中間体へのヒドリドの攻撃による反応の完結が遅く、Si-Si の切断とシリル基の 1,3-転位に至る時間的余裕が生まれるものと考えられる。同様な Si-Si の切断とシリル基の 1,3-転位は基質がビニルシランの場合にも認められたが、シリル基及びジシラニル基のいわゆる  $\beta$  効果による  $\beta$  カチオンの安定化効果が関与しているものと考えられる。官能基化されたオレフィンに関し、クロロオレフィンでは脱塩素反応も進行し、アルコキシ化オレフィンでは脱アルコキシ化反応が主反応となった。アルケンニトリルではニトリル基への付加反応が先行し、その後オレフィン部分との反応が進行した。 $\alpha, \omega$ -ジエンでは環化は進行せず、高分子体が生成した。長鎖のヒドロポリシランや  $\alpha, \omega$ -ジヒドロポリシランも、スチレンとは異常反応することなく高収率で対応生成物を与えた。末端アルキンとの反応は実質的には進行せず、末端アルキン部分を持つオレフィンの反応や末端オレフィンと末端アルキンの混合物も実質的には反応しなかった。しかし、内部アルキン単体では問題なく反応することを見出した。Berke らが報告しているような、末端アルキンと  $B(C_6F_5)_3$  の反応における転位の難易が関係していると思われる。

(4) 銅触媒によるヒドロポリシランとアルコールの脱水素シリル化： $[HCu(PPh_3)]_6$  を触媒とするエタノールと  $H(SiMe_2)_nR$  ( $n = 2 \sim 6, R = Me, Ph$ ) との脱水素オリゴシラニル化は、オリゴシラニル基の構造を保ったまま高収率に進行した。両は全く進行しなかった。しかし配位子の効果は著しく、 $PPh_3$  に替えて dppe を用いると  $H(SiMe_2)_nH$  ( $n = 3 \sim 6$ ) に

いてはオリゴシラニレン基の構造を保った  $\text{H}(\text{SiMe}_2)_n(\text{OEt})$  と  $(\text{EtO})(\text{SiMe}_2)_n(\text{OEt})$  の混合物が高収率で得られた。また、アルコールの反応性は  $n = 3$  については  $\text{PhCH}_2\text{OH} > \text{EtOH} > \text{PhOH}$  となり、単純なヒドロシランの場合とは異なる様相を示した。しかし、 $n = 2$  の場合については不均化が著しく進行した。本手法を  $\text{H}(\text{SiMe}_2)_3\text{H}$  とヒドロキノンの反応に応用することで、 $(\text{SiMe}_2)_3$  ユニットと *p*-フェニレンジオキシ基を繰り返し単位とする交互共重合体を得ることも可能であった。

(5) 錯体触媒を用いるヒドロポリシランによる脱ハロゲンポリシラニル化： $\text{H}(\text{SiMe}_2)_2\text{Me}$  による  $\text{PhI}$  のジシラニル化は種々の配位子の Pd 錯体で検討したが、Si-Si 結合の開裂した生成物が多量に生成した。Rh 錯体では反応性が低かったが、その検討の過程でシロキシ基またはアルコキシ基で置換されたヒドロシランが  $\text{PhI}$  と高選択的に反応し、脱ハロゲンシラニル化生成物が従来の触媒より高収率で得られることを見出した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① 加藤野面、田村祐介、柏原泰吾、三治敬信、田中正人、*AlCl<sub>3</sub>-Catalyzed Hydrosilylation of Alkynes with Hydropoly silanes, Organometallics*、査読有、29 巻、2010、5274-5282
- ② 加藤野歩、三治敬信、田中正人、深沢哲也、石田慎太郎、久新荘一郎、*A Ladder Polysilane Wrapped with Amylose, J. Organomet. Chem.*、査読有、694 巻、2009、3212-3214

[学会発表] (計7件)

- ① 田中正人 (発表確定)、*Manipulation of Silicon Compounds with Transition Metals*、4th Asian Silicon Symposium、平成 24 年 10 月 21-24 日、つくば
- ② 田中正人、津久井友也、三治敬信、*B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Catalyzed Hydrooligosilylation of Alkenes and Alkynes*、16th International Symposium On Silicon Chemistry、平成 23 年 8 月 18 日、Hamilton (Canada)
- ③ 田中正人、津久井友也、三治敬信、*B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Catalyzed Hydrooligosilylation of Alkenes and Alkynes*、1st Munich Forum on Functional Materials:

*Frontiers in Silicon Chemistry 2011*、平成 23 年 4 月 14 日、Munich (Germany)

- ④ 津久井友也・三治敬信・田中正人、*B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 触媒を用いた不飽和炭化水素のヒドロオリゴシラニル化*、第 9 日本化学会春季年会、平成 23 年 3 月 26 日、神奈川大学
- ⑤ 津久井友也・三治敬信・田中正人、*B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 触媒を用いた不飽和炭化水素のヒドロオリゴシラニル化*、第 14 回ケイ素化学協会シンポジウム、平成 22 年 11 月 19 日、湯河原
- ⑥ 望月駿・柏原泰吾・福澤信一・田中正人、*Pd-NHC 錯体触媒を用いる 1 級シランのアルケンへのヒドロシラニル化*、第 59 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、平成 22 年 5 月 22 日、東京農工大学
- ⑦ 加藤野歩・津久井友也・柏原泰吾・三治敬信・田中正人、*ルイス酸触媒を用いたアルケン及びアルケンへのヒドロオリゴシラニル化*、第 13 回ケイ素化学協会シンポジウム、平成 21 年 10 月 30 日、唐津 (佐賀)

[その他]

ホームページ等

<http://www.res.titech.ac.jp/~gosei/tanaka/index.html>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

田中 正人 (Tanaka Masato)  
東京工業大学・資源化学研究所・教授  
研究者番号：20343163

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：

