

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 30 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23750059

研究課題名（和文） 有機 Ni、Pd 錯体を鍵中間体とする環状ポリシラン及び類縁体の精密合成

研究課題名（英文） Precise synthesis of cyclic polysilanes and the relative products via nickel and palladium key intermediates

研究代表者

田邊 真 (Tanabe Makoto)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：80376962

研究成果の概要（和文）：本研究では、ニッケル触媒による鎖状と環状ポリシランの選択的合成を開発し、環状パラジウム中間体の反応性に関するデータを基に本高分子重合の反応機構を提案した。その結果、これら環状高分子、環状中間体の形成は鎖状構造より熱的安定性が高いことに起因する。側鎖にπスタック相互作用をもつ新しい構造概念の有機ケイ素高分子を合成し、その特異的な光学的性質を評価した。

研究成果の概要（英文）：This research covers selective preparation between linear and cyclic polysilanes catalyzed by nickel-phosphine catalysts and suggests their reaction mechanism on the basis of chemical properties for the cyclic palladium intermediates. Formation of the cyclic polysilanes and the cyclic intermediates is attributed to be higher thermally stable than the linear one. A new concept of polysilanes involving π-stacking interaction at the side substituents exhibits the unique optical properties.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：有機金属化学、高分子合成、ポリシラン、触媒、水素、合成化学、共役分子、環状分子

1. 研究開始当初の背景

ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)を主鎖とする高分子化合物は、Si-Si、Ge-Ge 結合電子が主鎖に沿って非局在化するσ共役を有し、これに起因した光、電子特性を持つ次世代機能性材料として注目されている。特に、ケイ素は、地表に無尽蔵に存在する資源であるため、資源有効利用と材料機能開発の両面から強く推進されている。

最近、本研究代表者は、10 族遷移金属-ゲルマニウム錯体とジオルガノゲルマンとの

反応から三、四原子 Ge で構成される環状遷移金属錯体を単一生成物として得て、さらに、

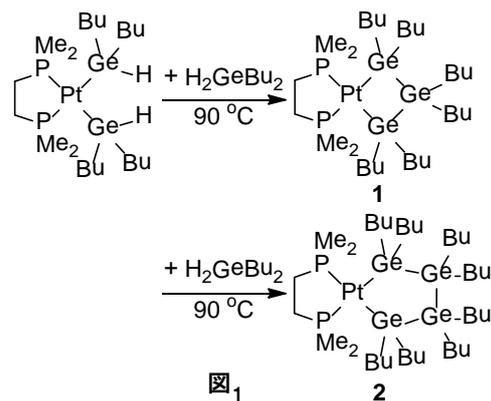


図 1

四員環PtGe₃型錯体(1)がH₂GeBu₂と反応して環拡大を起こし、五員環PtGe₄型錯体(2)を生成することを明らかにした(図1)。これらの環状遷移金属錯体は、有機ケイ素、有機ゲルマニウム高分子を得る脱水素縮合反応の重要な中間体として提案されている。従来、脱水素縮合反応には、オレフィン類の重合に高い活性を示すTiやZrなどの前周期金属元素が有効であり、高分子量のポリシラン、ポリゲルマンを生成することが知られている。しかし、これら電子欠乏な遷移元素は酸素親和性が高く、重合中に失活反応を伴い、幅広い分子量分布をもつポリマーを与える。一方、電子豊富な後周期金属錯体は酸素親和性が低く、重合中に失活することは少ない。このようにして、後周期金属触媒を利用する脱水素重合反応の研究が強く期待されている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、(1) 10族遷移金属元素の特性を活かした有機ケイ素、ゲルマニウム化合物の脱水素縮合反応を開発する、(2) その鍵中間体である環状金属錯体の反応性を徹底的に調査して反応機構に関する知見を得る、(3) π共役平面を側鎖置換基とするポリシランを合成し、主鎖ポリシランのSi-Si結合に由来するσ共役と側鎖平面スタック構造に由来するπ共役から生じる光・電気化学特性を理解する。

3. 研究の方法

(1) 錯体触媒による脱水素重合反応

後周期金属錯体の中で、ケイ素、ゲルマニウム化合物の脱水素反応に重合活性を示すニッケル触媒を中心に研究を展開する。重合条件を精査して、電子豊富な後周期金属錯体に特有な重合反応を開発する。

(2) 環状遷移金属錯体の合成と反応性

(1)で述べた重合反応に関する反応機構を考察するため、ケイ素、ゲルマニウムで構成される環状遷移金属錯体の合成と反応性を調査する。図1の反応式を基に、より安定な結合を形成するPt、Pd錯体を用いる。

(3) σ-π共役二重構造をもつ有機ケイ素高分子の合成とその性質

側鎖に平面置換基をもつケイ素モノマーを新たに合成して、Ni触媒による脱水素重合反応を検討する。合成したケイ素高分子は平面置換基の近接した重なり(πスタック相互作用)により、炭素高分子では実現できない特異な光・電気化学的特性を示すことが期待される。

4. 研究成果

(1) ニッケル触媒による鎖状及び環状ポリシランの選択的合成

従来、低級ヒドロシランの脱水素重合反応は高分子量の鎖状構造のポリシラン合成を研究対象としており、環状ポリシランはその副生成物として軽視されていた。本研究では、重合温度及び錯体触媒の電子的効果を調査し、鎖状及び環状ポリシランを合成する選択的合成反応を開発した。

強い電子供与性PMe₃配位子をもつNi触媒は、フェニルシラン(PhSiH₃)の脱水素重合反応に対して良好な重合活性を示し、分子量3000程度の直鎖状ポリシラン(3)を与えた。これに対して、二座リン配位子(PMe₂(CH₂)₂PMe₂)をもつNi触媒を用いて重合反応を検討すると、10員環程度の均一な分子量分布をもつ環状ポリシラン(4)を収率良く与えた(図2)。本重合の構造選択性は、ヘキシルシラン(HexSiH₃)をモノマーとする場合でも適用され、重合温度に対応して、鎖および環構造ポリシランを合成した。触媒配位子、重合条件に応じて、高分子構造が変化する有機ケイ素高分子の研究例は過去になく、本研究により初めて達成された。

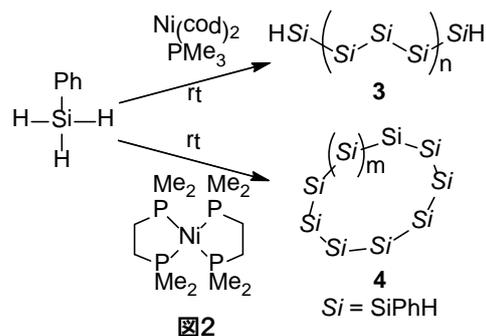
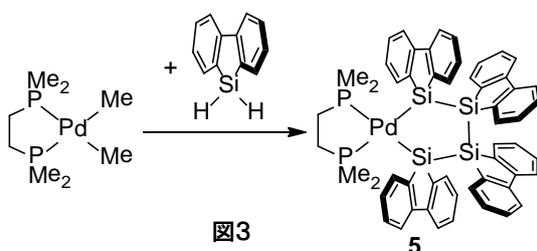


図2

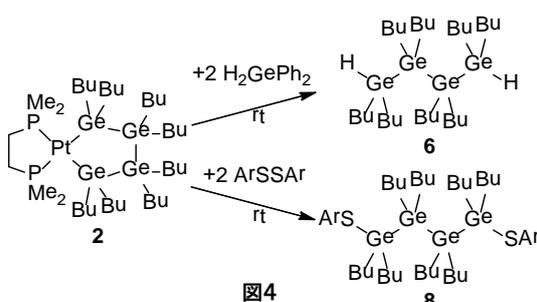
(2) 環状遷移金属錯体の合成とそのオリゴマーの末端修飾化

ケイ素、ゲルマニウムで構成される環状遷移金属錯体は、上記の脱水素縮合反応の重要な中間生成物である。図1のPtGe₄型錯体1の合成を基に、平面置換基シラフルオレン骨格を構成単位とするPdSi₄型錯体5の合成と単結晶構造解析を行った(図3)。

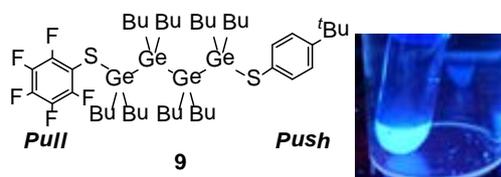


ニッケル錯体を用いた場合には、錯体の生成が確認されず、有機溶媒に不溶性ポリシランを与えた。錯体5の環状オリゴシラン錯体の報告例は少ない。その理由は、Si-Si結合形成において中間構造であるシリレン錯体(M=SiR₂)がゲルミレン錯体(M=GeR₂)より安定性が低いと考察される。図3で使用した縮環型ケイ素置換基は、共役平面構造によりシリレン中間体の安定化に強く関与していると考えられる。

これら環状ケイ素、ゲルマニウム錯体は、遷移元素と典型元素間の結合開裂反応を利用して、単一のオリゴマー分子を生成することが分かった。図1に示した五員環PtGe₄型錯体2は、二級ゲルマン(H₂GePh₂)との配位子交換反応により両末端にヒドリド基をもつテトラゲルマン(6)とビス(ゲルミル)白金錯体[Pt(GeHPh₂)₂(PMe₂(CH₂)₂PMe₂)] (7)を与えた(図4)。



ここでは、錯体2のPt-GeBu₂結合より7のPt-GePh₂結合が安定であり、その結合エネルギーの差を獲得して、速やかに交換反応が進行する。ジスルフィド(ArSSAr)との反応では、両末端にチオラト基を持つテトラゲルマン8を収率良く与えた。テトラゲルマン6とチオール(HSAr)との脱水素カップリング反応は、6のGe-Ge結合切断反応が進行する。このことから、環状錯体2を用いることで、両末端が修飾されたテトラゲルマンを得る簡便な合成法を見出した。ジスルフィドとの反応が段階的に進行することを利用すると、Push-Pull型の非対称ジチオラトテトラゲルマン(9)の合成も可能である。これらのジチオラトテトラゲルマンは硫黄原子の非共有電子対の影響により青色発光を示した(図5)。



(3) σ-π共役拡張型有機ケイ素化合物の合成と光学的特性の評価

成果(1)を基に、π共役平面を側鎖置換基にもつ有機ケイ素高分子の合成をおこない、主鎖ポリシランのSi-Si結合のσ共役と側鎖平面置換基のスタック構造に由来するπ共役の相乗効果によって生じる光・電気化学特性を調査した。

π共役平面をもつ側鎖置換基として、フルオレン骨格ケイ素モノマーを採用した。(2)で述べたように、無置換ケイ素フルオレンモノマーはNi触媒に対して重合活性を示すが、得られるポリマーの溶解度は極めて低く、その分析は困難であった。そこで、ポリマーの溶解度向上を目指して、2,7位にアルコキシ基をもつ新しいシラフルオレンモノマー(10)を合成した。モノマーは市販薬品から4段階で簡便に合成することができ、図6にはその最終過程の反応式を示した。アルコキシ基の鎖長が異なる3種のモノマーを合成し、EtO基をもつケイ素モノマーの結晶構造を示した。

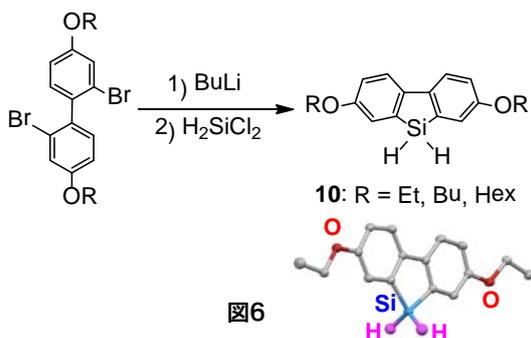


図6

ニッケル触媒を用いて、シラフルオレンモノマーの重合反応を検討した。合成したポリシランは有機溶媒に可溶であり、数平均分子量(M_n)は 1700、分子量分布(M_w/M_n)は 1.07 を示した(図7)。²⁹Si核NMRスペクトル測定の結果、末端にSiH基を有する鎖状構造であることがわかった。

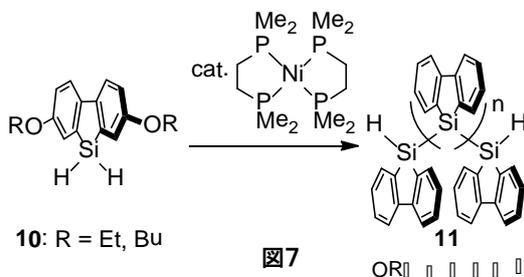


図7

図8に、シラフルオレンモノマー**10**とその重合体(**11**)の蛍光スペクトルを示した。高分子化により側鎖置換基の近接した配向に由来して、光学的性質が顕著に変化した。ケイ素モノマー**10**は強い蛍光を示すが(最大蛍光波長(λ_{em}) = 401 nm, 量子収率(Φ) = 0.18)、その重合体の蛍光波長は長波長側へシフト(λ_{em} = 418 nm)と、発光強度の減少が確認された(Φ = 0.05)。これは、ポリシランの側鎖平面置換基が π スタック相互作用をもつ範囲で隣接していることを示している。すなわち、光吸収したエネルギーが側鎖間の重なり軌道を通じて分散され、消光したと考えられる。この消光現象を考察すると、図9のように、側鎖平面置換基は高密度で配向し、剛直な直線状ポリシランを形成していると考えられる。

Si-Si結合とC=C結合が連結するジアルケニルジシランは、 σ 共役と π 共役構造に由来す

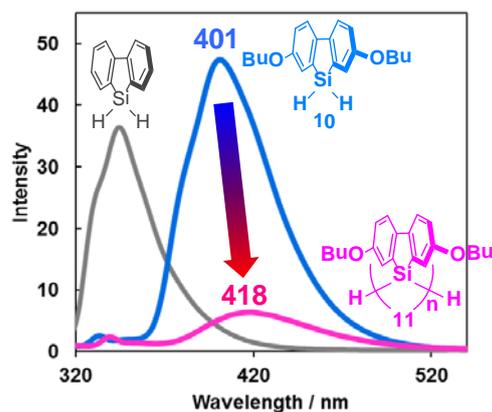


図8

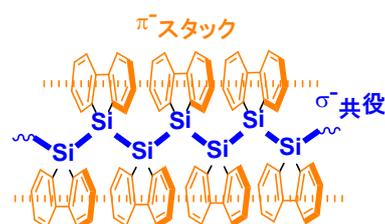


図9

る興味深い光化学特性を示した。ケイ素配位子が橋架けするニッケル二核錯体(**12**)とジアルケニルアルキンとの反応では、Si-H結合へのアルキンの挿入、分子内Si-Si結合形成のタンデム型反応によりC=C-Si-Si-C=C構造をもつジシラン(**13**)を与えた(図10)。アリール基のパラ位の置換基が異なる6種類のジシランを合成し、溶液あるいは固体状態における光学的性質を調査した。

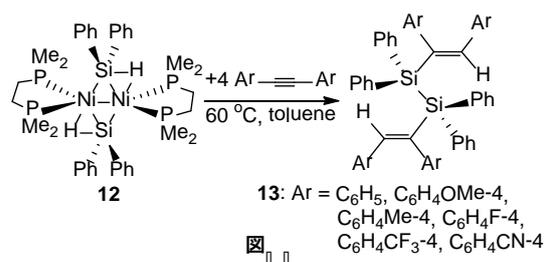


図10

溶液状態における**13**の蛍光波長は、 λ_{em} = 323-338 nmの範囲で観測された。固体状態では消光することなく、**13**のほとんどが393-427 nmの範囲で長波長シフトした。これらの誘導体の中で、無置換(C₆H₅)のジアルケニルジシランは顕著に長波長シフト(488 nm)して観測された(図11)。その主たる要因は置換基の電子的効果ではなく、**13**の結晶構造に強く依存していることがわかった。

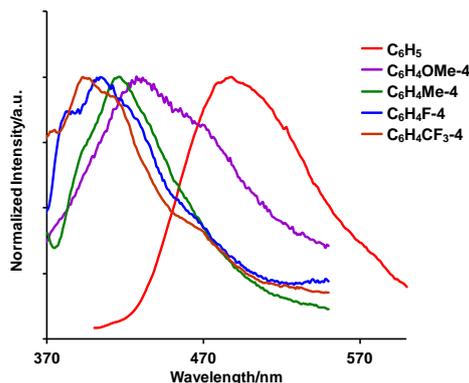


図11

一般に、Si-Si結合の σ 軌道とC=C結合の π 軌道が連結した σ - π 共役構造は、これら2つの結合性軌道が効果的に重なるように捻じれた分子構造が安定である。しかし、顕著に長波長シフトした無置換ジアルケニルジシランの結晶構造は、Si-Si結合とC=C結合が同一平面に存在していた。そのため、これらの σ 軌道と π 軌道は全く重なることができず、光照射下では、電子供与性Si-Si結合から電子受容性C=C結合への分子内電荷移動に基づく強発光を示すことが明らかになった(図12)。ジシランのSi-Si結合とC=C結合の電荷移動型発光は分子構造の捻じれが関連しているという興味深い知見を得た。

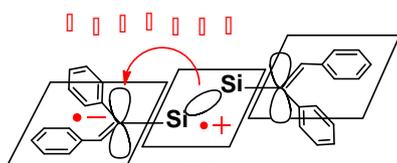


図12

本研究では、申請時に提案した研究課題を概ね達成することができた。具体的には、類例の少ない環状ポリシラン合成の確立、反応機構に関する中間構造の決定、共役構造が拡張された新しいポリシランの光学的性質に関する新しい知見を得た。今後の研究課題として、ポリシランの分子量を向上することであり、これにはより高活性な触媒探索を早急に検討する必要がある。高分子量ポリシランを用いて、フィルム作成、高分子鎖配向の考察、導電性測定等をおこない、新しい有機ケイ素高分子の物性を明らかにしたい。

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 11 件)

- ① 田邊真, 高橋淳, 福田智子, 小坂田耕太郎, Nickel-Catalyzed Cyclopolymerization of Hexyl- and Phenylsilanes, *Organometallics* 32, 1037-1043 (2013) 査読有. DOI: 10.1021/om301052f
- ② 田邊真, 高橋淳, 山田哲行, 小坂田耕太郎, Dipalladium Complexes with Bridging Monoalkyl or Monophenyl Silyl Ligands in the Solid State and in Solutions, *Organometallics* 32, 1815-1820 (2013) 査読有. DOI: 10.1021/om3012486
- ③ 田邊真, 湯本遼平, 小坂田耕太郎, 三治敬信, 田中正人, Preparation and Properties of Perarylated 3,4-Disila- 1,5-hexadienes. A Fluorescent Disilane Accommodated in the Crystal Lattice, *Organometallics* 31, 6787-6795 (2012) 査読有. DOI: 10.1021/om300551t
- ④ 田邊真, 出口尚史, 小坂田耕太郎, Ring-opening Reaction of a Pergermylated Platinacyclopentane Forming 1,4-Bis(arene-thiolato)tetragermanes, *Organometallics* 31, 7386-7393 (2012) 査読有. DOI: 10.1021/om300655m
- ⑤ 田邊真, Recent Researches on Activation and Dehydrocoupling of Amine-Boranes at Transition-Metal Centers, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* 60, 34-47 (2012) 査読有. DOI: <http://dx.doi.org/10.4019/bjscc.60.34>
- ⑥ 田邊真, 湯本遼平, 小坂田耕太郎, Reaction of alkyne with dinickel-diphenylsilyl complexes. An emissive disilane formed via the consecutive Si-C and Si-Si bond-making processes, *Chem. Commun.* 48, 2125-2127 (2012) 査読有. DOI: 10.1039/C2CC16063C
- ⑦ 田邊真, 石川尚子, 千葉舞, 井手智仁, 小坂田耕太郎, 棚瀬知明, Tetrapalladium Complex with Bridging Germylene Ligands [Pd{Pd(dmpe)}₃(μ_3 -GePh₂)₃]. Structural Change of the Planar Pd₄Ge₃ Core, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 18598-18601 (2011) 査読有. DOI: 10.1021/ja208565q
- ⑧ 田邊真, Jian Jiang, 山澤英人, 小坂田耕太郎, 大村智通, 杉野目道紀, Dinuclear Palladium and Platinum Complexes with Bridging Silylene Ligands. Preparation using (Aminosilyl)boronic Ester as the Ligand Precursor and Their Reactions with Alkynes, *Organometallics* 30, 3981-3991 (2011) 査読有. DOI: 10.1021/om200156g

- ⑨ 田邊真, 出口尚史, 小坂田耕太郎, Chemical Properties of Tetragermaplata-cyclopentane. Insertion of an Alkyne into a Pt-Ge Bond and Silylation Caused by H_2SiPh_2 , *Organometallics* 30, 3386-3391 (2011) 査読有.
DOI: 10.1021/om200275w
- ⑩ Juliana Ivanova, Ivayla N. Pantcheva, Mariana Mitewa, Svetlana Simova, 田邊真, 小坂田耕太郎, Cd(II) and Pb(II) Complexes of the Polyether Ionophore Antibiotic Salinomycin, *Chem. Cent. J.* 5, 52 (2011) 査読有.
DOI: 10.1186/1752-153X-5-52
- ⑪ Neli Mintcheva, Ivelina Georgieva, Tzvetan Mihaylov, Natasha Trendafilova, 田邊真, 小坂田耕太郎, NMR, IR and DFT studies of phenylplatinum complexes with *O*-monodentate coordinated silsesquioxanate and auxiliary phosphine ligands, *J. Organomet. Chem.* 697, 23-32 (2011) 査読有.
DOI: org/10.1016/j.jorganchem.2011.09.023
- [学会発表] (計 16 件)
- ① 田邊真, 出口尚史, 高橋淳, 小坂田耕太郎, 環状遷移金属錯体を利用するオリゴゲルマンの末端官能基化, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 22-25 日, 立命館大学.
- ② 大嶺俊平, 田邊真, 小坂田耕太郎, 橋架けゲルミン-パラジウム二核錯体の合成と分子構造評価, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 22-25 日, 立命館大学.
- ③ 金子暁, 酒井優, 田邊真, 小坂田耕太郎, 橋架けシリレン-パラジウム, 白金二核錯体の合成と不飽和有機分子との反応, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 22-25 日, 立命館大学.
- ④ 田邊真, 湯本遼平, 小坂田耕太郎, Group 10 Transition Metal Complexes with Bridging Si Ligands: Their Unique Structures and Chemical Properties, 4th Asian Silicon Symposium (ASIS-4), 2012 年 10 月 21-24 日, つくば国際会議場.
- ⑤ 大嶺俊平, 田邊真, 小坂田耕太郎, Di- or Trinuclear Transition Metal Complexes with Germylene Ligands Leading to the Ge-Ge Bond Formations, 4th Asian Silicon Symposium (ASIS-4), 2012 年 10 月 21-24 日, つくば国際会議場.
- ⑥ 高橋淳, 田邊真, 小坂田耕太郎, Nickel-Catalyzed Dehydrocoupling of Primary and Secondary Silanes: Selective Formation of Linear and Cyclic Polysilanes, 4th Asian Silicon Symposium (ASIS-4), 2012 年 10 月 21-24 日, つくば国際会議場.
- ⑦ 高橋淳, 田邊真, 小坂田耕太郎, Ni, Pd 錯体触媒によるケイ素高分子の鎖と環の構造規制: σ - π 共役型ポリシランへの展開, 第 62 回錯体化学会討論会, 2012 年 9 月 21-23 日, 富山大学.
- ⑧ 田邊真, 小坂田耕太郎, Dinuclear Complexes with Bridging Silylene or Silyl Ligands. Their Unique Structures and Reactivity Toward Alkynes, 44th Silicon Symposium, 2012 年 6 月 15-17 日, Brock University, Ontario, Canada.
- ⑨ 田邊真, 出口尚史, 小坂田耕太郎, 環状遷移金属錯体を鍵中間体とするオリゴゲルマンの効率的合成とその性質, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 25-28 日, 慶応大学.
- ⑩ 湯本遼平, 田邊真, 小坂田耕太郎, 新規ケイ素架橋ニッケル二核錯体と分子内 Si-Si 結合形成を経由する発光性ジシランの合成, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 25-28 日, 慶応大学.
- ⑪ 高橋淳, 福田智子, 田邊真, 小坂田耕太郎, ヒドロシランの触媒的環化カップリング重合とその反応機構, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 25-28 日, 慶応大学.
- ⑫ 田邊真, 高周期 14 族元素が橋架けする多核遷移金属錯体の合成と変換反応, 第八回有機元素化学セミナー, 2012 年 11 月 21-22 日, 京都大学.
- ⑬ 田邊真, ケイ素化合物を配位子, 単量体とする新しい遷移金属錯体, 高分子の合成, 第 15 回ケイ素化学協会シンポジウム, 2012 年 10 月 21-22 日, 兵庫.
- ⑭ 湯本遼平, 田邊真, 小坂田耕太郎, ケイ素-ニッケル二核錯体とアルキンとの反応による σ - π 共役分子の合成と発光挙動, 第 15 回ケイ素化学協会シンポジウム, 2012 年 10 月 21-22 日, 兵庫.
- ⑮ 出口尚史, 土戸良高, 須崎裕司, 田邊真, 小坂田耕太郎, 環状白金錯体による有機ゲルマニウムオリゴマーの効率的合成と発光挙動, 第 61 回錯体化学会討論会, 2012 年 9 月 17-19 日, 岡山理科大学.
- ⑯ 田邊真, 小坂田耕太郎, Preparation and Properties of the Metallacycloalkanes Composed of Heavier Group 14 Elements, 94th Canadian Chemistry Conference and Exhibition, 2012 年 6 月 6-9 日, Montreal, Canada.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田邊真 (Tanabe Makoto)
東京工業大学・資源化学研究所・助教
研究者番号: 80376962