

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 26 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05856

研究課題名(和文) 錯体触媒を用いた機能性ポリシロキサンの創製

研究課題名(英文) Synthesis of functional polysiloxanes using molybdenum-catalyst

研究代表者

湊 盟 (Minato, Makoto)

横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：40239306

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は現代において、不可欠な材料であるポリシロキサンの特異な性質に着目し、この主鎖骨格上に様々な官能基を導入し、有機高分子機能材料を上回る性能が期待できる新たな機能性高分子材料を創製することを最終目標としている。申請者はこれまで遷移金属錯体と有機ケイ素化合物の反応を検討してきた。その過程で、2級有機シラン類($RR'SiH_2$)からポリシロキサン $-(RR'SiO)_n-$ を合成する重合反応に活性を示す新たなシリルモリブデン触媒を見出した。そこで、この触媒システムを利用し、多様な機能性官能基を有するシランモノマーを重合し、従来の手法では得ることのできなかつた新規なポリシロキサンを合成し評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で行う重合反応では、錯体触媒を利用することにより、繊細な機能性官能基を有するジヒドロシランモノマーを原料とし、これらの官能基が重合中に影響を受けることなくポリマーが得られるという点が独創的である。しかも従来法が多段階を要するのに対して、わずか一段階で簡便に行えるという利点がある。高い潜在能力を有すると期待されるものの、合成の難しさからこれまであまり利用されてこなかったSi-O結合骨格を有するポリシロキサンを、機能性材料へ展開し、その適用性を解明する点に学術的な特色がある。従来にない高機能の無機高分子の創製が期待される。

研究成果の概要(英文)：Using silyl-molybdenum complexes in conjunction with DMF (Me_2NCHO), dihydroorganosilanes ($R_1R_2SiH_2$) can be converted catalytically to polysiloxanes $-(R_1R_2SiO)_n-$. In the reactions, DMF plays a dual role of a solvent and more importantly as the oxygen source. The addition of fluoride compounds (TBAF ($(n-C_4H_9)_4NF$) or KF) as a cocatalyst has been found to enhance the molecular weight of the resulting polysiloxanes. Since the reactions proceed under mild conditions, a variety of dihydroorganosilanes bearing sensitive functional groups such as amino, methoxycarbonyl, perfluorophenyl, ferrocenylalkyl, and (-)-menthyl groups, were amenable to our protocol. The present one-step procedure is an efficient method for synthesis of functional polysiloxanes that are highly modified.

研究分野：有機金属化学

キーワード：ポリシロキサン 触媒的重合 機能性材料

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ポリシロキサンは Si-O 結合を繰り返し単位とした無機高分子の代表例である。側鎖にメチル基を持つものがシリコンの名称で市販される。Si-O 結合はイオン結合性が強く、強固で熱的安定性が極めて高い。一方、意外なことにこの結合は柔軟で、C-C 結合から構成される有機ポリマーよりも主鎖が動きやすいという特徴をもつ。これら特性を反映してポリシロキサンは優れた耐熱性、耐候性、耐寒性、電気絶縁性、離型性、撥水性など特異な性質とオイル、樹脂、ゴムなど多様な製品形態を示すことから現代文明の様々な分野でなくてはならない素材として利用されてきた。

大きな可能性を秘めているポリシロキサンではあるが、有機ポリマーのように機能性材料として広く展開されてはいない。この最大の理由は、製造の難しさにある。ポリシロキサンの工業的な合成はほとんどの場合、大気中で不安定なクロロシラン($RR'SiCl_2$)もしくはアルコキシシラン($RR'Si(OEt)_2$)を原料として行われる。これらのオルガノシリコン化合物は多くの官能基と反応し共存できない。またシリカゲルカラムを利用して精製することが難しいため、高純度のモノマーを得にくい。このクロロシランもしくはアルコキシシランを加水分解するとシラノール($RR'Si(OH)_2$)が生成する。そしてこれが脱水縮合するとポリシロキサンが得られる。この場合置換基 R,R'がシンプルなメチル基であれば、反応性が高く高分子量のポリマーが生成するが、より高いアルキル基になると反応性が急速に落ちるため、低分子量のオリゴマーしか得られない。従って、高いアルキル基を有する高分子量のポリシロキサンを合成するためには、酸もしくは塩基を触媒に用いてさらに重合反応を行わなければならない。この二段階目は平衡反応であり、生成物の分布は熱力学的安定性に対応した比率になるので、望む高分子量のポリシロキサンを効率よく合成するためには、詳細な反応条件の検討が不可欠であり、最適な条件を見つけるためには、多くの場合困難が伴う。このように現在汎用されているクロロシランもしくはアルコキシシランを出発として加水分解を経由する手法は、本研究で目的とするような繊細で複雑な官能基を有する高分子量のポリシロキサンの合成には不向きである。本申請では、多種多様な機能性官能基を有し、従来法では合成が困難であったポリシロキサンを、大気中で安定であり取り扱いが容易な 2 級有機ヒドロシラン類($RR'SiH_2$)を出発原料とし、「**申請者が開発した触媒反応を利用し、一段階で合成すること**」に学術的特徴がある。また生成するポリシロキサンは、主鎖の Si-O 結合の特異性により耐候性・耐熱性・撥水性などに優れ、炭素骨格からなる既存の機能性有機高分子を超える能力の付与が期待できる。

2. 研究の目的

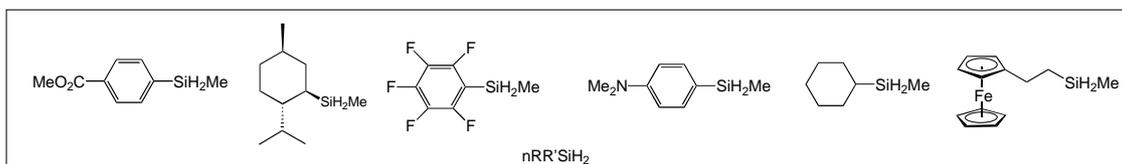
本研究においては、これまであまり利用されてこなかった Si-O 結合の基本骨格を持った新たなイオン交換樹脂、高分子金属錯体触媒、フォトレジスト材料、高分子医薬品などを合成し、この骨格の機能性高分子への適用特性を解明し、既存のものを凌ぐ無機高機能材料を創製することが最終目標である。今回の申請は全体計画の前半部として、申請期間内に多種多様な官能基を有するシランモノマーの分子設計と合成を行い、次いでこれらの重合反応を検討し、目的の機能性ポリシロキサンが効率良く得られる手法を確立する予定である。さらに合成した機能性ポリシロキサンを炭素骨格からなる有機高分子の類似体と比較検討を行い、その特性を明らかにする。

3. 研究の方法

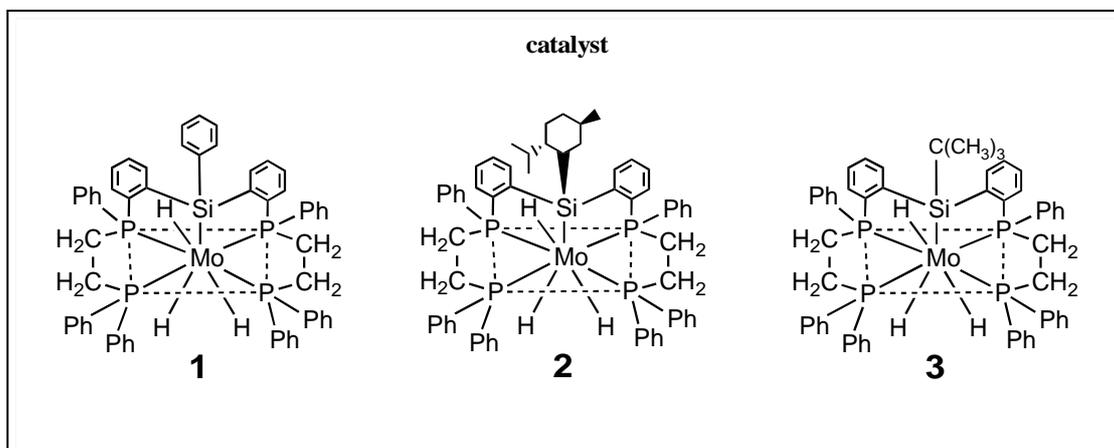
目的の機能性ポリシロキサンはもちろんのこと、重合に供する官能基を導入したシランモノマーも多くの場合既知物質ではないため、初めはシランモノマーの分子設計と合成を検討する。またこれらモノマーは現在までに我々が重合に成功してきたものに比べ、立体的並びに電子的に反応しにくいことが予想される。従ってより高活性な錯体触媒の探索をあわせて行う計画である。これらの結果を踏まえ、重合反応を検討し、分子量や収率などで優れたシステムを確立する。同時進行で生成したポリマーの機能性材料としての性能の評価をする計画である。

4. 研究成果

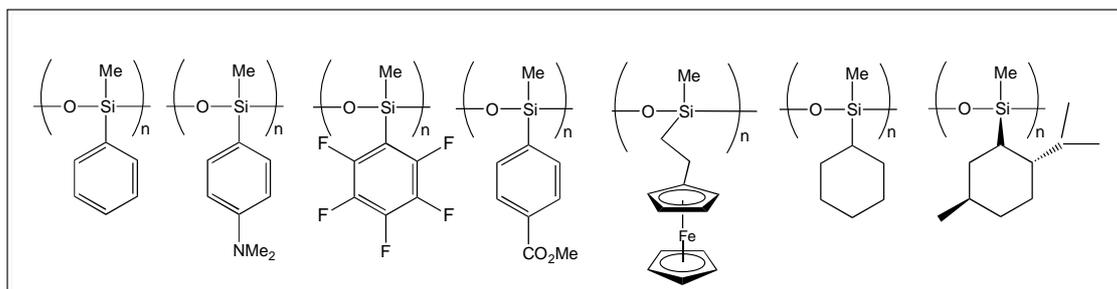
1)モノマーとして利用する 2 級有機ヒドロシラン類($RR'SiH_2$)は前述したように非常に安定な化合物であり、水溶媒を使った抽出や大気中でのカラムクロマトグラフィーによる精製が容易に行える。この利点を生かし、様々な官能基を有する一連のジヒドロシラン類を合成した。



2) 目的とする重合反応に高活性が期待できるシリル-モリブデン錯体の検討を行ない, 先に開発した錯体 **1** よりも, 立体的に嵩高い錯体 **2** あるいは電子供与能力が大きい錯体 **3** が収率や重合度の面で触媒として優れていることを見出した。



3) 1), 2) の結果をふまえて, 以下に示す一連のポリシロキサンの合成に成功した。なおこれらのポリマーの重量平均分子量は最大で1万程度に達した。いずれのポリシロキサンもこれまで報告例はあまりなく新規性が高い。また, 錯体 **2** を用いた場合は, 生成したポリシロキサンは, 光学活性であり錯体触媒のキラリティに依存する不斉誘起が生じていることもわかった。この結果は, 本研究で得られたポリシロキサンの光学分割カラムの担体への展開が期待できる。



なお, 新規に合成した錯体触媒および各ポリシロキサンの構造解析は研究分担者である大阪大学産業科学研究所の周大揚博士が行った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 森川 徳幸、湊 盟	4. 巻 55
2. 論文標題 ポリシランを用いたUV硬化型インキの硬化挙動に関する研究	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本印刷学会誌	6. 最初と最後の頁 118-126
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Makoto Minato, Toshiki Nanami, Kenzi Kogoma, Takashi Ito	4. 巻 47
2. 論文標題 Formation of Metal-coordinated Doubly Chelating Pentadentate Ligands by the reactions of [MoH4(Ph2PCH2CH2PPh2)] with Organohydrodisilanes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1105-1107
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.180472	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Makoto Minato, Chiharu Sorai, Takashi Ito, Masashi Kiguchi, Midori Kato	4. 巻 7
2. 論文標題 Synthesis and Spectroscopic Properties of Ferrocenyl Derivative Containing Donor and Acceptor Groups	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 International Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 284-294
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4236/ijoc.20127.73022	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 森川徳幸，湊盟	4. 巻 2
2. 論文標題 ポリシランを用いたUV硬化型インキの硬化挙動に関する研究	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本印刷学会誌	6. 最初と最後の頁 56-64
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 清水貴裕、湊 盟
2. 発表標題 不斉置換基を有する2級ヒドロシランを原料とした光学活性ポリシロキサンの触媒的合成
3. 学会等名 日本化学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石倉健、湊 盟
2. 発表標題 シリルモリブデン錯体を触媒に用いたフェロセンを側鎖に持つポリシロキサンの合成
3. 学会等名 日本化学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 清水貴裕、湊 盟
2. 発表標題 芳香族置換基を含む2級ヒドロシランを原料とした触媒的ポリシロキサン合成
3. 学会等名 日本化学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋野 繭、湊 盟
2. 発表標題 ポリシランを重合開始剤として利用するビニルモノマーの重合反応
3. 学会等名 日本化学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 清水貴裕, 湊盟
2. 発表標題 不斉置換基を有する2級ヒドロシランを原料とした光学活性ポリシロキサンの触媒的合成
3. 学会等名 日本化学会第98春期年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石倉健, 湊盟
2. 発表標題 シリルモリブデン錯体を触媒に用いたフェロセンを側鎖に持つポリシロキサンの合成
3. 学会等名 日本化学会第98春期年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森川徳幸, 湊盟
2. 発表標題 ポリシランを用いたUV硬化型オフセットインキの密着性に関する研究
3. 学会等名 日本印刷学会 第137回研究発表会 春期研究発表会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 森川徳幸, 湊盟	4. 発行年 2017年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 623
3. 書名 UV硬化樹脂の配合設計、特性評価と新しい応用	

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	周 大揚 (Zhou Dayang) (00324848)	大阪大学・産業科学研究所・助教 (14401)	