

令和元年6月4日現在

機関番号：14303

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14530

研究課題名(和文)アリール化かご型シルセスキオキサンの高効率合成法開発と電子物性解明

研究課題名(英文) Elucidation of electronic properties of arylated cage-silsesquioxanes based on the development of highly efficient synthetic routes

研究代表者

井本 裕顕 (Imoto, Hiroaki)

京都工芸繊維大学・分子化学系・助教

研究者番号：40744264

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：かご型シルセスキオキサン(POSS)は、修飾された共役系分子と相互作用すると考えられている。しかし、これまでアリール化POSSを合成するには、不安定なシランカップリング剤を必要としたため研究例が少なく、その電子物性は未解明な点が多い。本研究では、PdおよびRh触媒によってハロゲン化アリールからPOSSを直接アリール化する手法を開発し、その反応機構を明らかにした。合成したアリール化POSSの光学測定と理論化学計算を組み合わせることによって、POSSと共役系分子がどのように相互作用するのかを系統的に調査した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

三次元構造を持つ分子は、例えばフラーレンなど、特異な電子物性を示すことで産学を問わず幅広く研究が展開されてきた。かご型シルセスキオキサンは立方体構造というユニークな三次元構造体であり、極めて高い耐熱性・透明性を持った分子である。本研究では、これまで未解明であったかご型シルセスキオキサンの電子物性を明らかにする強力なツールを確立することに成功した。実践的な分子修飾法が確立されたことで、この分野にブレークスルーがもたらされ、新たな電子材料群の創出に貢献することにつながる。

研究成果の概要(英文)：It has been predicted that polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) has an electronic effect on the substituted conjugation units, but the detail remained to be understood because of the absence of practical synthetic methods for aryl-POSS. In this work, we have developed direct arylation reactions of POSS. These reactions were applied to obtain various kinds of aryl-POSSs for the investigation of their optical and electronic properties. That is, Pd- and Rh-catalyzed reactions were developed, and the reaction mechanism was elucidated by computational methods. The UV-vis absorption spectra of the aryl-POSSs and computational evaluation revealed the contribution of the POSS units to the conjugated systems.

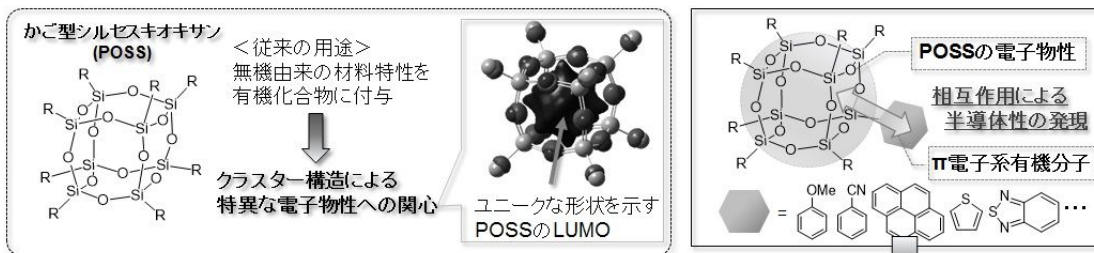
研究分野：有機無機複合材料

キーワード：有機無機複合材料 構造有機化学 有機元素化学

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

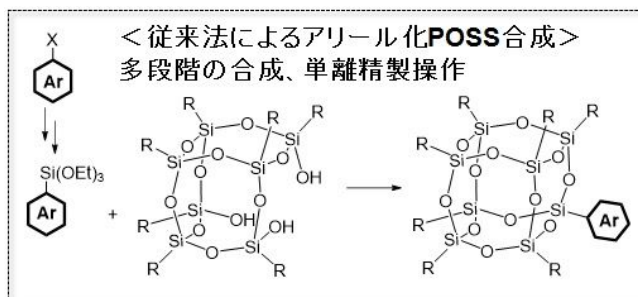
1. 研究開始当初の背景

かご型シルセスキオキサン(polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS) は、立方体型のシロキサン骨格に有機基が修飾された有機無機複合クラスター化合物である。POSS は、シリカ由来の優れた材料特性と有機合成に基づく設計容易性を兼ね備えている。そのため、機能性有機分子の耐久性向上を目的として利用されてきた。一方で近年、POSS 自体の電子物性にも関心がもたれ始めている。R. Laine らは、下図に示す POSS の LUMO が周辺置換基の π^* 軌道と相互作用すると報告している(Chem. Mater. 2008, 20, 5563)。J. Kieffer は POSS が電子アクセプターとして機能し、置換ベンゼンで修飾することで電子物性が制御できることを理論計算から示し、POSS が半導体材料になることを予言している(J. Phys. Chem. A 2009, 113, 9707)。POSS の内部空間の軌道を介して様々な周辺置換基が共鳴することで、多彩な電子物性の発現が期待される。また、POSS は耐久性などの材料特性に優れていることに加え、ナノ構造が完全に制御された単一分子であるため、実用性に優れた革新的な電子・光学材料が創出される。



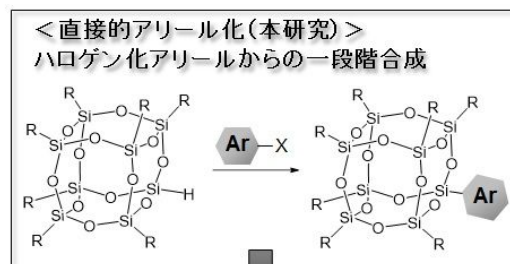
POSSの材料特性・ナノ構造を活かした新たな機能性材料の創出

しかしながら、アリール化 POSS の電子物性に興味を持たれるが、これまでに実験的な観点からの系統的な研究は行われていない。数種のアリール基を導入した研究例はあるが、熱特性を調べたものに限られている(Yandek, G. R. et al J. Phys. Chem. C 2012, 116, 16755 など)。また、これまでに知られている合成ルートでは、右に示した通り、多段階の合成と煩雑な精製が必要で、多数の誘導体を用いた系統的な検討のハードルとなっている。



2. 研究の目的

本研究では、未解明課題である POSS の電子物性に挑戦することとした。その際、POSS の直接的アリール化反応が有効なツールになると考えた。POSS の直接的アリール化反応は報告例が無く、実現すれば種々のアリール基導入工程が一段階に短縮される。本研究では、POSS の直接的アリール化反応を開発し、これまで実験研究がなされてこなかった「アリール化 POSS」の電子物性を解明し、さらに材料特性解析を行うことを目的とした。



POSSの電子物性解明に向けて 実験研究を著しく加速

3. 研究の方法

Si-H 基を持つ POSS に対してハロゲン化アリールを直接結合する反応を開発・改良した。Pd および Rh 触媒を用いて、触媒系・反応条件の最適化を行い、高収率かつ基質適用範囲の広い反応系を構築した。

確立した手法を用いて得られたアリール化 POSS に対して、光学測定・分子軌道計算を行うことで、そのフロンティア軌道準位などの電子物性を系統的に調査した。さらに、透明性・発光特性・導電性・耐熱性などの物性測定を行い、材料としての可能性を追究した。

4. 研究成果

アリール化 POSS の前駆体として Si-H 基を 1 つ有する heptakisobutylPOSS (1) を合成し、 $[Rh(cod)(MeCN)_2]BF_4$ あるいは $[Pd_2(dba)_3]/P(o-tol)_3$ 触媒を用いて種々のハロゲン化アリール (2) との直接的アリール化を検討した。いずれの触媒系においても、溶媒及びアミンはそれぞれ

ジイソプロピルエチルアミン及び DMF が最適であった。電子求引基・供与基・立体障害・ヘテロ元素を導入した基質においても反応が進行し、様々なアリール化 POSS (**3**) を得ることができた。一例を Table 1 に示す。

今回合成した一置換アリール化 POSS の中で、heptaisobutylphenylPOSS に関して、光学測定および DFT 計算を行った。ベンゼンと比較して、その吸収波長は長波長シフトしており、DFT 計算から LUMO の低下によるものと分かった。一方で、トリメトキシシリル基が置換したベンゼンとほぼ等しい吸収波長および HOMO・LUMO 準位であったことから、POSS 骨格全体からの影響はほとんどなく、頂点のケイ素原子のみから影響を受けたものと考えられる。

さらに、かごの一頂点が欠損した不完全 POSS にも着目し、その欠損部位にアリール基を導入する手法も開発した。具体的には、欠損部位に Si-H 基を持つ不完全 POSS に対して、Pd 触媒を用いてハロゲン化アリールと反応させた。得られたアリール化不完全 POSS は PMMA 中にて良好な分散性を示し、優れたナノフィラーとなることが分かった。また、不完全 POSS の「高い分散性」や「複数の官能基を効率的に導入できる点」を利用し、不完全 POSS を用いた高分子や両親媒性分子を合成してその特性評価を行った。

Table 1. Selected results of the direct arylation of POSS

Run	Aryl halide	Product	yield of 3 ^a [%]
1		3a	87 (78)
2		3b	87 (62)
3		3c	81 (74)
4		3d	78 (71)

^aNMR yield (bare) and isolated yield (in a parenthesis).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

井本裕顕、和田怜、湯村尚史、中建介、Transition-Metal-Catalyzed Direct Arylation of Caged Silsesquioxanes: Substrate Scope and Mechanistic Study、European Journal of Inorganic Chemistry、査読有、印刷中
DOI: 10.1002/ejic.201900126

加藤諒一、井本裕顕、中建介、One-pot strategy for synthesis of open-cage silsesquioxane monomers、Polymer Chemistry、査読有、印刷中
DOI: 10.1039/C9PY00036D

和田怜、井本裕顕、中建介、Palladium-Catalyzed Arylation of Open-Cage Silsesquioxanes toward Thermally Stable and Highly Dispersible Nanofillers、Bulletin of the Chemical Society of Japan、査読有、印刷中
DOI: 10.1246/bcsj.20190027

井本裕顕、加藤諒一、中建介、Open-cage silsesquioxane necklace polymers having closed-cage silsesquioxane pendants、Polymer Chemistry、査読有、9 巻、2018 年、4108-4112
DOI: 10.1039/C8PY00758F

井本裕顕、加藤諒一、本田智子、遊佐真一、中建介、Self-association behavior of amphiphilic molecules based on incompletely condensed cage silsesquioxanes and poly(ethylene glycol)s、Polymer Journal、査読有、50 巻、2018 年、337-345
DOI: 10.1038/s41428-017-0021-7

湯浅颯太、佐藤友理、井本裕顕、中建介、Fabrication of composite films with poly(methyl methacrylate) and incompletely condensed cagesilsesquioxane fillers、Journal of Applied Polymer Science、査読有、135 巻、2017 年、46033-46033
DOI: 10.1002/app.46033

[学会発表](計 24 件)

(1) 上田幸歩、佐藤友理、井本裕顕、中建介、カルバゾール含有不完全かご型シルセスキオキサン誘導体の合成と物性、日本化学会第 98 回春季年会、2019 年

- (2) 石田彩乃、橋本真理、井本裕顕、中建介、不完全かご型シルセスキオキサンを用いた可溶性ネットワークポリマーの合成、日本化学会第 98 回春季年会、2019 年
- (3) 李麗娜、井本裕顕、中建介、Synthesis of soluble hybrid polymers based on fluorinated incompletely condensed cage silsesquioxanes、IPC2018 (国際学会)、2018 年
- (4) 和田怜、井本裕顕、中建介、直接的アリール化反応を用いたアリール置換オクタシルセスキオキサン合成法の開発、第 67 回高分子討論会、2018 年
- (5) 加藤諒一、井本裕顕、中建介、主鎖・側鎖にかご型シルセスキオキサンを有するポリマーの合成、第 67 回高分子討論会、2018 年
- (6) 和田怜、井本裕顕、中建介、遷移金属触媒によるかご型シルセスキオキサンの直接的アリール化反応、第 67 回高分子年次大会、2018 年
- (7) 李麗娜、井本裕顕、中建介、Synthesis of hybrid polymers based on trifluoropropyl-substituted incompletely condensed caged-type silsesquioxane、第 67 回高分子年次大会、2018 年
- (8) 加藤諒一、井本裕顕、中建介、不完全かご型シルセスキオキサンをモノマーとするペンダント型高分子の合成、第 67 回高分子年次大会、2018 年
- (9) 加藤諒一、井本裕顕、中建介、二官能性不完全かご型シルセスキオキサンをモノマーとする高分子の合成、第 67 回高分子年次大会、2018 年
- (10) 佐藤友理、湯浅颯太、井本裕顕、中建介、不完全かご型シルセスキオキサンフィラー含有ポリメタクリル酸メチルフィルム of 作製と評価、日本化学会第 98 回春季年会、2018 年
- (11) 橋本真理、藤井駿一、井本裕顕、中建介、二官能かご型シルセスキオキサンモノマーを用いたメタロ超分子ポリマーの合成、日本化学会第 98 回春季年会、2018 年
- (12) 和田怜、井本裕顕、中建介、水素置換オクタシルセスキオキサンとハロゲン化アリールの直接的アリール化反応、第 36 回無機高分子研究討論会、2017 年
- (13) 和田怜、井本裕顕、中建介、ロジウム触媒を用いたアリール置換ヘプタイソブチルオクタシルセスキオキサンの合成、第 63 回高分子研究発表会(神戸)、2017 年
- (14) 藤井駿一、井本裕顕、中建介、二官能性ヘキサイソブチル置換 T8-モノマーのヒドロシリル化重合によるオリゴシロキサン共重合体の合成と特性、第 63 回高分子研究発表会(神戸)、2017 年
- (15) 加藤諒一、井本裕顕、中建介、様々な置換基を有する両親媒性不完全かご型シルセスキオキサン誘導体の合成と会合挙動、第 63 回高分子研究発表会(神戸)、2017 年
- (16) 森本智、井本裕顕、中建介、配向無秩序結晶への相転移を示す一官能性ヘプタイソブチル POSS 固溶体、第 66 回高分子討論会、2017 年
- (17) 李麗娜、井本裕顕、中建介、二官能性フッ素含有かご型オクタシルセスキオキサンによる主鎖型ポリマーの合成と特性評価、第 66 回高分子討論会、2017 年
- (18) 藤井駿一、井本裕顕、中建介、ビスアミノプロピルヘキサイソブチル置換かご型オクタシルセスキオキサンを用いたポリアゾメチンフィルムの作製、第 66 回高分子討論会、2017 年
- (19) 和田怜、井本裕顕、中建介、直接的アリール化によるアリール置換オクタシルセスキオキサン合成法の開発、第 66 回高分子討論会、2017 年
- (20) 湯浅颯太、井本裕顕、中建介、不完全かご型シルセスキオキサン誘導体の置換基変化による物性制御、第 66 回高分子討論会、2017 年
- (21) 加藤諒一、井本裕顕、中建介、完全 - 不完全連結かご型シルセスキオキサン誘導体を基盤

とした高分子の合成、第 66 回高分子討論会、2017 年

- (22) 藤井駿一、井本裕顕、中建介、二官能性ヘキサイソブチル置換 T8-モノマーのヒドロシリル化重合によるオリゴシロキサン共重合体の合成と物性評価、第 66 回高分子年次大会、2017 年
- (23) 加藤諒一、井本裕顕、中建介、様々な置換基を有する両親媒性不完全かご型シルセスキオキサン誘導体の合成、第 66 回高分子年次大会、2017 年
- (24) 和田怜、井本裕顕、中建介、ロジウム触媒を用いた水素置換ヘプタイソブチルオクタシルセスキオキサンへの直接アリール化、第 66 回高分子年次大会、2017 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

該当なし

取得状況 (計 0 件)

該当なし

〔その他〕
該当なし

6 . 研究組織

(1)研究分担者
該当なし

(2)研究協力者
該当なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。