

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05468

研究課題名(和文) 配列制御シリコーンの合成

研究課題名(英文) Synthesis of Sequence-Controlled Silicones

研究代表者

松本 和弘 (Matsumoto, Kazuhiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：40512182

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、ポリシロキサン(シリコーン)の配列制御合成法を開発することである。これを実現するために、研究代表者がこれまでの研究で開発しているオリゴシロキサンのワンポット配列制御合成法により、両末端にアルコキシシリル基を有する配列制御オリゴシロキサンを合成し、これをトリヒドロシランと交互共重合させるアプローチをとった。研究計画の通り、ワンポット配列制御合成法を用いてスピロ環構造を有するオリゴシロキサン化合物を合成し、これをホウ素触媒存在下にて、トリヒドロシランと交互共重合することで、スピロ環構造を保持した大環状ポリシロキサンを得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ポリシロキサンは一般にはシリコーンとして知られており、耐熱性や耐寒性などの種々の優れた性質により、様々な産業分野で広く使用されている。Si-H基を有するポリシロキサンを官能基を有するオレフィンのヒドロシリル化により修飾する手法は、導入する官能基に応じて様々な特性を付与できることから、変性シリコーンの製造法として幅広く用いられている。本研究課題で開発したスピロ骨格という特徴的な主骨格を有し、なおかつ規則的にSi-H基を有するポリシロキサンも、各種オレフィンとのヒドロシリル化によって様々な官能基を導入できることから、新規な変性シリコーン材料としての応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：The objective of this study is to develop a synthesis method for sequence-defined polysiloxanes (silicones).

To achieve this objective, we adopted an approach in which sequence-defined oligosiloxanes bearing alkoxy silyl groups at both ends are synthesized by the one-pot sequence-controlled synthesis of oligosiloxanes that the principal investigator has developed in previous research, and then alternately copolymerized with trihydrosilanes.

As planned, oligosiloxane compounds with spiro structures were synthesized by the one-pot method, and alternating copolymerization of these compounds with trihydrosilanes in the presence of a boron catalyst was successfully carried out to obtain well-defined macrocyclic polysiloxanes that retain the spiro structures.

研究分野：有機合成

キーワード：シリコーン ポリシロキサン シロキサン 配列制御 ワンポット合成 合成化学

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ペプチドや核酸、糖鎖といった生体高分子は、モノマー構成単位を逐次的に反応させることで、その配列構造を精密に制御して合成する手法が確立されている。近年では、逐次的なクロスカップリング反応を駆使したオリゴアレン類やポリエン類などの炭素-炭素結合を主骨格に有する有機分子の逐次合成法も開発されている。このように優れた逐次的結合形成手法の登場により、多種多様な有機分子を効率的に供給することが可能となっている。このことが、現在の生命科学や創薬科学、さらには材料科学分野の著しい発展につながっているといても過言ではない。

シリコン(ポリシロキサン)は、耐熱性や耐寒性、化学的安定性などの種々の優れた物性を有していることから、単なるオイルやゴムとしてだけでなく、LEDや太陽電池モジュールの封止材、低燃費エコタイヤなどに幅広く用いられており、産業界にとって必要不可欠な材料となっている。その主骨格は、連続するシロキサン結合(Si-O-Si結合)により形成されていることから、上記の有機分子の逐次合成のように逐次的なシロキサン結合形成によって配列構造の制御されたポリシロキサン材料を合成することが本質的には可能である。しかしながら、現行のポリシロキサンの合成法のほとんどは、クロロシラン類あるいはアルコキシシラン類の加水分解/脱水縮合や環状シロキサン類の開環重合、シロキサン化合物の不均化によるものであり、これらの反応の原理的にその配列構造を精密に制御することは困難である。そのため、ポリシロキサンの配列制御合成法はこれまでに報告されていなかった。

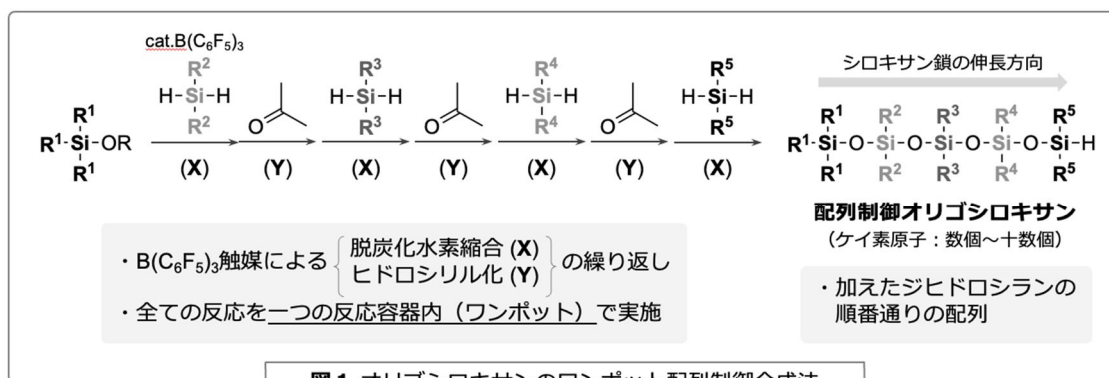
材料分野で広く用いられているポリシロキサン材料のうち、最も基本となるのがケイ素原子上にメチル基を2つ有する直鎖状のポリジメチルシロキサンであるが、このメチル基の一部をフェニル基やフルオロアルキル基、アミノアルキル基などの他の置換基に変えることにより、様々な特性を付与することができる(変性シリコンとして知られている)。この置換基導入の常法のひとつが、ヒドロシリル基(Si-H基)を有するポリシロキサンと官能基を有するオレフィンをヒドロシリル化により反応させる手法である。このヒドロシリル化は非常に信頼性の高い反応であることから、Si-H基を規則的に有する配列制御ポリシロキサンを合成することができれば、規則的な位置に様々な官能基を有する配列制御ポリシロキサンを合成できることになる。

2. 研究の目的

本研究課題の目的は、研究代表者がこれまでに開発している配列制御オリゴシロキサンのワンポット配列制御合成法により、数個~十数個のケイ素原子からなる配列制御されたオリゴシロキサンを合成し、これを重合させることでこれまでに誰も成し得ていないシリコン(ポリシロキサン)の配列制御合成法を開発することである。様々な配列構造を有するポリシロキサンを合成することで、その配列構造が熱物性などの物理的性質に及ぼす影響を明らかにする。

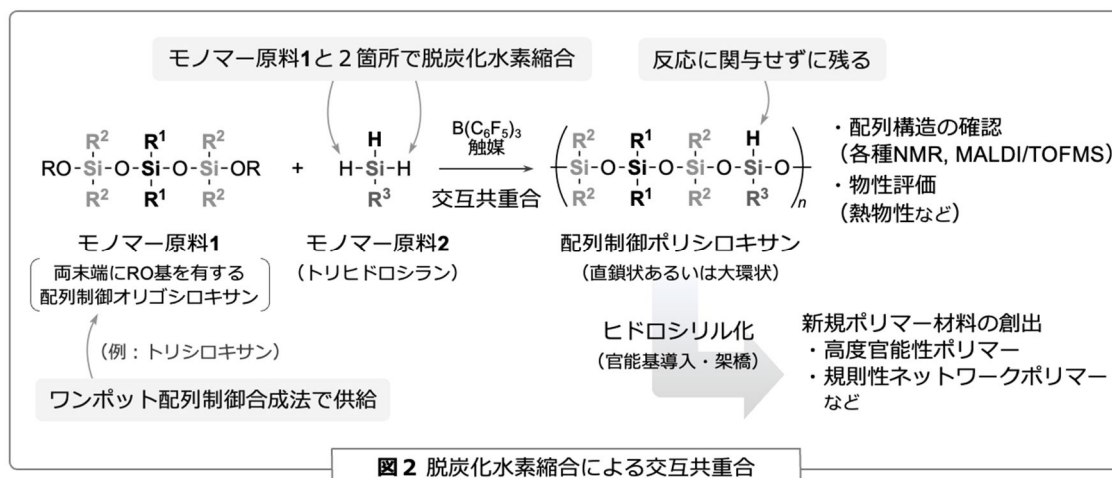
3. 研究の方法

研究代表者はこれまでの研究で、一つの反応容器内で、「ホウ素触媒(B(C₆F₅)₃)によるアルコキシシランとジヒドロシランの脱炭化水素縮合(X)」と「同じホウ素触媒によるカルボニル化合物のヒドロシリル化(Y)」を交互に繰り返し行うことで、数個~十数個のケイ素原子からなるオリゴシロキサンの配列構造を精密に制御しつつ、ワンポットで簡便に合成する手法を開発している(図1)。このワンポット配列制御合成法を用いると、厳密に制御しながら一つずつシロキサンユニット(-SiR₂-O-)を伸長できることから、加えたジヒドロシランの順番通りの配列構造を有するオリゴシロキサンが選択的に得られる。さらに、ジヒドロシランの代わりにトリヒドロシランを用いると、分枝状や環状の配列制御オリゴシロキサンを選択的に合成することもできる。これにより、これまで合成することができなかった、あるいは合成に多大な労力を要するため誰も合成しようとしなかった配列制御オリゴシロキサンを簡便に供給することが可能となっ



た。この手法をアルコキシ基あるいはヒドリドを2つ有する出発原料に対して適用すると、二方向へのシロキサン結合伸長によって、両末端にアルコキシ基を有する配列制御オリゴシロキサンを合成することもできる。

本ワンポット配列制御合成法により、ケイ素原子が十数個程度までの配列制御オリゴシロキサンを簡便に合成することができるが、それ以上の鎖長の配列制御シロキサンを合成することは収率と精製の問題から現実的ではなかった。そこで本研究課題では、この手法で合成される両末端にアルコキシ基を有する配列制御オリゴシロキサンをモノマー原料1に用い、これをトリヒドロシラン(モノマー原料2)との交互共重合によりポリマー化することで、目的とする配列制御ポリシロキサンの合成を検討することにした(図2)。この交互共重合にも、上記のワンポット配列制御合成で用いたのと同じホウ素触媒によるアルコキシシランとヒドロシランの脱炭化水素縮合を用いた。なお、ホウ素触媒によるアルコキシシランとヒドロシランの脱炭化水素縮合は、シロキサン結合形成の強力な手法として知られているが、その一方で、ホウ素触媒の活性が非常に高いため、シロキサン主鎖の組み替えやアルコキシシリル基とヒドロシリル基の交換反応などの副反応を引き起こすことが知られている。モノマー原料2にトリヒドロシランを採用したのは、これらの副反応を効果的に抑制できると考えたからである。すなわち、立体障害の小さなヒドリドを3つ有するトリヒドロシランは、ケイ素原子上で望みとする二度の脱炭化水素縮合が円滑に進行し、アルコキシシリル基とヒドロシリル基の交換反応を抑制できるものと期待した。また、残ったもう1つのヒドリド(Si-H基)は立体障害の大きな2つのシロキサン鎖に隣接するため、速度論的に反応性が著しく低下し、シロキサン主鎖の組み替えなどの副反応に関与することなく生成物中に残存するものと期待した。



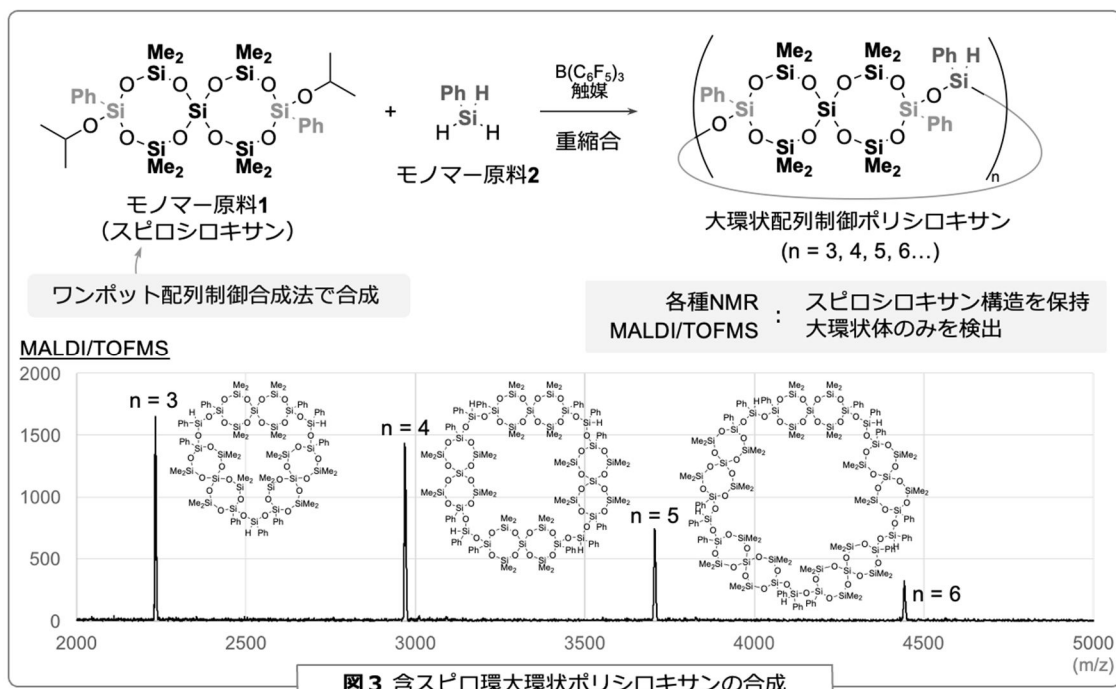
以上により、モノマー原料1の配列構造を生成するポリシロキサン中に温存させるとともに規則的にSi-H基を持たせることで、目的とする配列制御ポリシロキサンの合成法の開発を目指した。なお、モノマー合成から重合まで、シロキサン結合形成は一貫して同じホウ素触媒を用いることとなった。

4. 研究成果

まず始めに、モノマー原料1として両末端にアルコキシ基を有する直鎖状の配列制御オリゴシロキサンの合成を行い、トリヒドロシランとの交互共重合を検討した。その結果、配列制御オリゴシロキサンのケイ素原子上の置換基の立体障害が小さい場合(特にメチル基が2つの場合)に、バックバイティングにより、環状シロキサン(主に環状三量体)が切り出されるとともに、主鎖が短くなる副反応が顕著に起こることが見出された。このバックバイティングを抑制するために、ケイ素原子上の置換基に立体障害のより大きなフェニル基を導入したところ、バックバイティングが効果的に抑制され、目的とする脱炭化水素縮合が進行し、Si-H基を有するポリシロキサンが得られることがわかった。しかしながら、モノマー原料1とモノマー原料2が1:1や2:2で反応した、低分子量の大環状体が多く生成してしまうことも同時に判明した。モノマー原料1に鎖長の短い3量体や4量体、5量体を用いた場合に、この低分子量大環状体の形成が顕著であったが、より鎖長の長いオリゴシロキサンを用いても低分子量大環状体の形成を抑制することは困難であった。Si-O結合はC-C結合に比べて結合長が長く、Si-O-Si結合角は130~180°で変動しやすいことから、Si-O結合まわりの回転障壁が非常に小さく、シロキサン骨格はコンフォメーション変化を起こしやすい。このことが低分子量大環状体の形成およびバックバイティングの進行を促進しているものと考えられた。

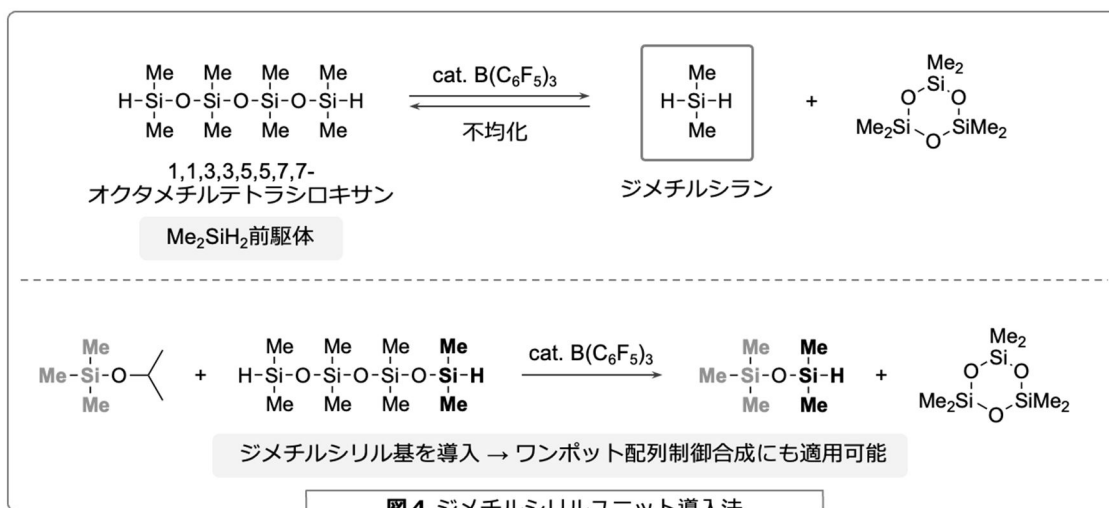
バックバイティングの進行と低分子量大環状体の生成を防ぐために、コンフォメーション変化を起こしやすい直鎖状のオリゴシロキサンではなく、構造的にコンフォメーション変化を起こしにくい、環状骨格を有するオリゴシロキサンを設計することにした。そこで着目したのが、2つの環が1つの原子を共有するスピロ構造である。上記の副反応を抑制するだけでなく、得られるポリシロキサンはスピロ構造を主骨格に有することになるため、一般的に広く用いられて

いる直鎖状のポリシロキサンとは異なる特異な物性を発現することが期待される。2つのアルコキシ基を有するスピロシロキサンは、上記のワンポット配列制御合成法により、4つの Si-H 基を有する市販のケイ素化合物を二重閉環させることで良好な収率にて合成することができた。得られたスピロシロキサンとフェニルシランをホウ素触媒存在下にて反応させたところ、目的通りに脱炭化水素縮合により交互共重合が進行することがわかった(図3)。¹H、¹³C および ²⁹Si NMR による解析から、バックバイティングなどの副反応の進行は確認されず、得られたポリシロキサンは Si-H 基を有していることがわかった。また、末端構造(アルコキシ基や SiH₂ 基)が確認できなかったことから、ここで生成したポリシロキサンもやはり大環状体であることが示唆された。MALDI-TOFMS 分析を行ったところ、[3+3] 体以上の大環状体に帰属されるピークのみが観測され、鎖状ポリマーや副反応により分子構造が乱れたポリマーは検出されなかった。[1+1] 体と [2+2] 体が生成しなかったのは、スピロ構造の導入によるコンフォメーションの既定と立体障害によるものと考えている。また、サイズ排除クロマトグラフィーにより分子量分布測定を行ったところ、ポリスチレン換算での数平均分子量 M_n は 3.68 kDa、分子量分布 D_w は 2.70 となり、最大で 100 kDa 程度の高分子量体の生成も確認した。その一方で、用いたスピロシロキサンは比較的大きく、1 ユニットの分子量が 740 程度あることから、[3+3] 体や [4+4] 体、[5+5] 体と思われるピークが分離していた。そこで、リサイクル分取サイズ排除クロマトグラフィーによる単離を試みたところ、[3+3] 体と [4+4] 体を分離することができた。原料に用いたスピロシロキサンはキラルであるため、得られたポリシロキサンはジアステレオマー混合物となりうる。NMR による解析から、単一ジアステレオマーではなく混合物であることが示唆されたが、その分離精製には至らなかった。その一方で、スピロシロキサンの光学活性体を原料に用いることができれば、上記の交互共重合により、光学活性な含スピロ環大環状ポリシロキサンを合成し、環サイズにより分離可能となる指針を得ることができた。さらに、示差走査熱量計(DSC)により、得られた大環状ポリシロキサンの熱物性を評価した。直鎖状ポリシロキサンについては、フェニル基含有率が高いほど、高いガラス転移温度を示すことが知られているが、この新規な大環状ポリシロキサンは同程度のフェニル基含有率を有する直鎖状のポリシロキサンに比べて高いガラス転移温度を有することが明らかとなった。より詳細な解析は必要であるが、この高いガラス転移温度の発現には、スピロ構造によりコンフォメーション変化が抑制されていることが関与しているものと考えている。



ついで、得られた含スピロ環ポリシロキサンが規則的に Si-H 基を有することから、様々なオレフィン類とのヒドロシリル化を行った。触媒には、ヒドロシリル化によく用いられる白金触媒(Karstedt 触媒)を採用し、オレフィンには単純な 1-オクテンだけでなく、エポキシ基を有するグリシジルアリルエーテルやフリーの水酸基を有するエチレングリコールモノアリルエーテル、各種クロスカップリング反応による変換反応が可能なクロロ基を有する *p*-クロロスチレンを用いた。いずれのオレフィンのヒドロシリル化も、スピロ構造と大環状構造を保持したまま定量的に進行することがわかった。これにより、あらかじめ含スピロ環ポリシロキサンを合成しておけば、オレフィンのヒドロシリル化によるポスト官能基化によって、多様な修飾が可能であることを見出した。この含スピロ環ポリシロキサンは、そのスピロ環構造に起因して主鎖構造が比較的剛直であることから、従来の直鎖状のポリシロキサンとは異なる物性を示すことが期待される。

また、従来のワンポット配列制御合成法では、モノマーにジヒドロシラン類を用いているため、ジメチルシリルユニットを導入することができなかった。ジメチルシランが常温常圧で気体であるため、反応系中に正確な量を導入することが困難なためである。そこで、ワンポット配列制御合成の条件下にてジメチルシランを放出する取り扱いの容易な前駆体を検討した。その結果、1,1,3,3,5,5,7,7-オクタメチルテトラシロキサンがジメチルシラン前駆体として有効であることを見出した(図4)。1,1,3,3,5,5,7,7-オクタメチルテトラシロキサンが、ホウ素触媒($B(C_6F_5)_3$)存在下にて、速やかにジメチルシランと環状3量体に不均化するものを利用したものである。この不均化は可逆反応であり、副反応を伴って様々なシロキサン化合物へと分解することが報告されていたが、生じたジメチルシランを目的反応で速やかに消費することにより、収率よくジメチルシリル基を導入することができた。この1,1,3,3,5,5,7,7-オクタメチルテトラシロキサンを用いることにより、シリコン材料の基本となるジメチルシリルユニットをワンポット配列制御合成法にて導入することが可能となった。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kawatsu Takahiro, Fuchise Keita, Takeuchi Katsuhiko, Choi Jun-Chul, Sato Kazuhiko, Matsumoto Kazuhiro	4. 巻 12
2. 論文標題 Well-defined hydrogen and organofunctional polysiloxanes with spiro-fused siloxane backbones	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 2222 ~ 2227
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0py01503b	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 MATSUMOTO Kazuhiro	4. 巻 64
2. 論文標題 Precise Synthesis of Discrete Sequence-defined Oligosiloxanes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Petroleum Institute	6. 最初と最後の頁 307 ~ 316
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1627/jpi.64.307	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 Kawatsu Takahiro, Choi Jun Chul, Sato Kazuhiko, Matsumoto Kazuhiro	4. 巻 42
2. 論文標題 Facile Synthesis of Sequence Defined Oligo(Dimethylsiloxane co Diphenylsiloxane)s	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecular Rapid Communications	6. 最初と最後の頁 2000593 ~ 2000593
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/marc.202000593	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5件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 松本 和弘
2. 発表標題 オリゴシロキサンの配列制御合成
3. 学会等名 第70回 高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本 和弘
2. 発表標題 シリコンの精密合成に向けて
3. 学会等名 第30回記念万有福岡シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松本和弘
2. 発表標題 配列制御を伴うシロキサンの精密合成
3. 学会等名 石油学会第62回年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuhiro Matsumoto
2. 発表標題 One-Pot Iterative Synthesis of Sequence-Controlled Oligosiloxanes
3. 学会等名 19th International Workshop on Silicon-Based Polymers (ISPO 19) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松本和弘
2. 発表標題 シロキサンの精密合成
3. 学会等名 第23回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------