

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、次世代の光機能性材料としてその有用性がますます期待されているポリシランをはじめとする含ケイ素高分子の精密合成について、特に、電極還元反応を積極的に活用することにより、従来になく優れた構造制御と高い反応効率を達成した結果について、二部、五章に分けて論述されたものである。

第一部では、ジクロロシラン類の電解重合系における各種電解反応因子を精査し、これまで、見過ごされてきた重合系へのジシラン類の添加効果および電解液中に共存する金属イオンの効果を明らかにするとともに、得られた知見を生かして、ポリシラン類の精密重合に関する新たな実験手法を開発した詳細について二章に分け論述している。

まず、第一章では、ジクロロシラン類の電解還元重合系に、ヘキサメチルジシラン、1,1,1-トリメチル-2,2,2-トリフェニルジシラン、ヘキサフェニルジシラン等のジシラン類を共存させ、生成ポリシランの収率や分子量への影響について精査している。クロロトリメチルシラン、クロロトリフェニルシランを単独、もしくは混合して反応系に加え、所定の電気量で通電を行うことで各種ジシランを生成させ、その反応溶液にジクロロメチルフェニルシランを加え、さらに通電を行うことで得られる生成物の評価を行った結果、収率38%-59%で分子量2000-3700のポリシランの合成に成功するとともに、クロロトリフェニルシランを加えた系では、生成物の分子量分布の幅が極端に狭くなるという新たな知見も得ている。そこで、トリフェニルシリル部位に着目し、あらかじめ調製した1,1,1-トリメチル-2,2,2-トリフェニルジシランを共存させ、その添加量を変化させることにより、その添加効果について検討を行った結果、ジシランを添加しない場合と比較して、わずかながら分子量の低下が認められたものの、クロロトリフェニルシランを添加した場合と同様、分子量分布の幅が極端に狭くなる傾向を確認している。さらに、本電解重合系の反応機構について、ジクロロシランが二電子還元を受け生成したシリルアニオンが、他のジクロロシランに求核攻撃し、ケイ素-ケイ素結合を形成するというシリルアニオン機構を提唱し、トリフェニルシリル部位を持つジシランを添加した場合は、環化反応を抑制する生長過程が想定でき、分子量分布の幅が狭くなったと考察している。

続く第二章では、マグネシウム電極を用いたジクロロシラン類の電極還元反応に対する各種溶存金属イオンの関与を明らかにすることにより、非溶出性電極を用いた新規電解重合系を開発している。あらかじめ基質に対して1当量のマグネシウムイオンを溶存させ、クロロジメチルフェニルシランを加え一晩攪拌を行ったところ、対応するジシランが収率13%で得られることを見出し、この結果より、本反応系における電解発生マグネシウムが、還元能を有する活性種となることを示している。続いて、マグネシウムイオン溶存条件で、白金陰陽極を用いて電極還元反応を試みた結果、収率

氏 名	こ がい やす みち 小 粥 康 充			
学位の種類	博 士 (工学)			
学位記番号	工 第 1 5 4 号			
学位授与の日付	平 成 1 7 年 3 月 2 2 日			
学位授与の要件	学位規程第4条第1項該当			
学位論文題目	The Exploitation of Highly Efficient Methods for the Synthesis of the Structure-Controlled Polysilanes and Related Copolymers (構造制御ポリシランおよび関連ポリマーの高効率合成法の開発に関する研究)			
論文審査委員 (主 査)	教 授	内 田	熊 男	
	(副主査)	教 授	松 原 凱 男	
	(副主査)	教 授	宮 澤 三 雄	

20%でジシランを得ることに成功し、非溶出性の電極を用いた電解反応では極めて珍しいSi-Si結合形成反応を達成している。しかし、通電による収率の向上が、わずかであったことから、反応の進行に関与しているマグネシウムイオンは、反応初期で消費され、再活性化することなく、以降は有効な通電が行えていないものと考察し、これに対する解決策として、マグネシウムイオンを連続して供給可能なフローセルを用いることを検討している。あらかじめ基質に対して0.2当量のマグネシウムイオンを溶存させた溶液を調製し、炭素電極を取り付けたフローセルを用いて、流速1.00-2.00 mL/h、流速1.00-2.00 mL/h、5 mAもしくは10 mAの定電流条件で検討を行った結果、電流効率が通常のバッチセルと比較して高いことを確認し、特に流速2.00mL/h、電流値5 mAの条件では、電流効率97%を達成している。さらに、このフロー電解系は、ジクロロシラン類の電極還元反応にも応用可能で、分子量10000以上で、分子量分布の幅が狭いポリシランが合成可能であることも見出している。

第二部では、ポリシラン類の高機能化をめざし、各種含ケイ素高分子の精密合成について、1) ケイ素鎖への炭素共役系の規則的な導入、2) ケイ素-ケイ素結合連鎖の制御、3) ケイ素-ゲルマニウム結合の導入、の三つの観点から重合反応設計、電解重合、生成ポリマーの評価を行っている。

第二部一章では、ビスクロロシリルフェニレンとジクロロシラン類とを電解共重合することにより、オリゴシランユニットを構造中に有するポリカルボシラン共重合体を合成し、仕込み濃度比と、生成共重合体中の組成比との相関関係を明らかにし、あわせて、共重合体の熱に対する反応性について検討を行っている。1,4-ビス(クロロメチルフェニルシリル)ベンゼンを、ジクロロシラン類にはジクロロジメチルシラン、ジクロロメチルフェニルシラン、および、ジクロロジフェニルシランを選択し、濃度比を変化させ電解共重合を試みた結果、ジクロロジメチルシランおよびジクロロメチルフェニルシランを用いた電解共重合では、ジシラニレンフェニレンユニットの導入率が高く、ジクロロジフェニルシランを用いた電解共重合では、導入率は仕込み比とほぼ同等となることを明らかにしている。続いて、TG-DTAを用いて、得られた共重合体の熱に対する反応性に関して検討を行い、10%重量損失温度の比較では、全ての共重合体がジシラニレンフェニレンの単独重合体に比べより高い温度を示すことを確認している。一方、500℃における損失重量の比較を行ったところ、全ての共重合体の重量損失は、単独重合体に比べより大きな値となり、シラニレンユニットが多く存在した場合の方が、最終的には重量損失が大きくなることを明らかにしている。

第二章では、電極還元反応の温和な反応条件を生かし、配列制御ポリシランの合成に着手した。配列制御の手法として、あらかじめ構造制御を施したジクロロオリゴシランを調製し、それを基質として電解重合することにより、完全な組成、配列制御の達成を目標に各種検討を行っている。はじめに、クロロジメチルシランとジクロロジフェニルシランとの電解クロスカップリング反応によるトリシランの合成に着手し、条件検討を重ねた結果、収率75%で対応するトリシランを得ることに成功している。また、得られたトリシランの末端は電解を経た後もSi-H構造を保持していることを確認している。このヒドロシリル構造は、四塩化炭素のような塩素源と、過酸化ベンゾイルなどのラジカル源共存下、クロロシランへの変換が可能であることが知られており、調製したトリシランを収率80%でジクロロトリシランへ変換している。さらに、得られたジクロロトリシランを基質に用いて電解重合を行った結果、収率16-50%で、分子量4400-5500の、完全な配列制御を施したポリシランの合成に成功している。ジクロロジシランとクロロジメチルシランとのクロスカップリング反応により、テトラシランを、さらに、ジクロロテトラシランの調製も行っており、このジクロロテトラシランも電極還元反応により、収率40%で分子量3200の生成物を得ることに成功している。

第三章では、第二部、第二章において達成したポリシラン共重合体の完全な配列制御手法をさらに拡張し、配列制御シラン-ゲルマン共重合体の調製を行うとともに、得られた配列制御共重合体の光反応特性を、UV吸収スペクトルを用いて検討している。まず、クロロジメチルシランとジブチルジクロロゲルマンとの電解クロスカップリング反応により、対応するビスシリルゲルマンを収率35%で得た後、続いて、四塩化炭素、過酸化ベンゾイル共存条件でクロロ化を施し、67%で対応するビスクロロシリルゲルマンを得ることに成功している。得られたビスクロロシリルゲルマンを基質に、電解重合を試みた結果、分子量3900の配列制御シラン-ゲルマン共重合体を収率49%で得ている。一方、ジブチルジクロロゲルマンとジクロロジメチルシランを用いて電解共重合を行い、ランダムな配列のシラン-ゲルマン共重合体(分子量3000、Si/Ge=0.79)を収率17%で合成し、それぞれの共重合体をUV吸収スペクトルで比較した結果、まず、最大吸収波長は、ランダム共重合体が286 nm、配列制御共重合体が300 nmと、配列制御を施した共重合体の方が長波長側にシフトしていることを明らかにしている。また、モル吸光係数は、ランダム共重合体が1600であったのに対し、配列制御共重合体は、14000と飛躍的に向上していることを示し、この結果からも、配列制御を施すことは、構造上だけでなく、主鎖の電子状態由来の光反応性も変化させる重要な要因であると結論している。

## 論文審査結果の要旨

ポリシランは、熱耐久性セラミックスや、有機半導体などへの応用が期待され、多くの研究者から注目を集めている重要な高分子の一つであるが、未だ合成手法は少なく、これまでに報告されている様々なポリシランのほとんどは、現在でも、ジクロロシラン類にアルカリ金属を作用させるウルツ反応型の脱塩素縮合で合成されている。しかしながら、この反応は、アルカリ金属を使用し、比較的高温を必要とするなど、簡便な方法とは言い難く、比較的低収率で、生成ポリシランの分子量分布も多峰性を示すなどの問題点も有しており、より汎用性の高い合成法の出現が望まれている。本論文は、このようなニーズに応え、独自の電極還元反応手法により、ポリシランをはじめとする含ケイ素高分子の精密合成について、従来にない優れた構造制御と高い反応効率を達成した結果について、二部、五章に分けて論述されたものである。

第一部では、ジクロロシラン類の電解重合系における各種電解反応因子を精査し、重合系へのジシラン類の添加効果および電解液中に共存する金属イオンの効果を明らかにするとともに、得られた知見を生かして、ポリシラン類の精密重合に関する新たな実験手法を開発した詳細について二章に分けて論述している。

まず、第一章では、ジクロロシラン類の電解還元重合系に、ヘキサメチルジシラン、1,1,1-トリメチル-2,2,2-トリフェニルジシラン、ヘキサフェニルジシラン等のジシラン類を共存させ、生成ポリシランの収率や分子量への影響について精査した結果、クロロトリフェニルシランを加えた系では、生成物の分子量分布の幅が極端に狭くなるという新たな知見を得ている。さらに、トリフェニルシリル部位に着目し、あらかじめ調製した1,1,1-トリメチル-2,2,2-トリフェニルジシランを共存させ、その添加量を変化させることにより、その添加効果について検討を行った結果、ジシランを添加しない場合と比較して、わずかながら分子量の低下が認められたものの、クロロトリフェニルシランを添加した場合と同様、分子量分布の幅が極端に狭くなる傾向を確認している。さらに、本電解重合系の反応機構について考察し、重合成長末端のアニオン種がその都度ジシラン由来のシリル基で準安定化を受けながら副反応の少ない重合が達成される機構を提唱している。ジシランの添加という簡便な方法によって、電解重合により、分子量分布の狭い良質なポリシランを合成する手法を見出したことは、合成化学的にも意義深い。

第一部第二章では、マグネシウム電極を用いたジクロロシラン類の電極還元反応に対する各種溶存金属イオンの関与を明らかにすることにより、非溶出性電極を用いた電解重合系を新たに見出すとともに、フローセルを利用した新規電解重合系を開発している。まず、マグネシウムイオン溶存条件で、白金陰陽極を用いて電極還元反応を

試みた結果、収率20%でジシランを得ることに成功し、非溶出性の電極を用いた電解反応では極めて珍しいSi-Si結合形成反応を達成している。つづいて、マグネシウムイオンを連続して供給可能な炭素電極を取り付けたフローセルを用いて、流速2.00mL/h、電流値5 mAの条件で、クロロシラン類を電解し、電流効率97%でジシランを得ることに成功している。さらに、このフロー電解系を用いたジクロロシラン類の電解重合により、分子量10000以上で、分子量分布の幅が狭いポリシランが合成可能であることも見出している。この研究で開発された非溶出性電極を用いたフロー式電解重合システムは、今後、セルのマイクロ化も含めて、ポリシランの新規精密重合フローシステムの初期モデルを与えるものとして興味深い。

第二部では、ポリシラン類の高機能化をめざし、各種含ケイ素高分子の精密合成について、1) ケイ素鎖への炭素共役系の規則的な導入、2) ケイ素-ケイ素結合連鎖の制御、3) ケイ素-ゲルマニウム結合の導入、の三つの観点から重合反応設計、電解重合、生成ポリマーの評価を行っている。第二部第一章では、ジシラニレンフェニルユニットによる $\pi$ 共役炭素系高分子部分、および、オリゴシリルユニットを含むケイ素連鎖部分とを有する共重合体の合成に成功し、電解共重合の共重合体組成曲線を決定している。さらに、得られた共重合体の熱に対する反応性についても、TG-DTAを用いて、モノマーユニット組成との相関から精査し、材料としての基本物性に関する重要な知見を提供している。

第二部第二章では、主鎖の配列を完全に制御したポリシラン共重合体の合成を達成している。具体的には、クロロジメチルシランとジクロロジフェニルシランとの電解クロスカップリング反応によるトリシランの合成、トリシランの末端Si-H構造を手がかりとしたクロロシランへの変換、調製したジクロロトリシランをモノマーに用いた電解重合という一連の反応により、収率16-50%で、分子量4400-5500の対応する完全に配列制御を施したポリシランの合成に成功している。さらに第二部第三章では、この手法を拡張し、主鎖にゲルミレンユニットを含む配列制御共重合体の合成を達成している。まず、クロロジメチルシランとジブチルジクロロゲルマンとの電解クロスカップリング反応により、ビスシリルゲルマンとし、続いて、対応するビスクロロシリルゲルマンに変換、得られたビスクロロシリルゲルマンをモノマーに電解重合を試みた結果、分子量3900の配列制御シラン-ゲルマン共重合体を収率49%で得ることに成功している。

これら手法は、段階的なケイ素鎖の伸長反応にも応用可能で、オリゴシラン類の精密合成にも広範に利用可能であり、ケイ素化学の発展にも寄与するものであると評価できる。また、それぞれ得られたポリシラン、シラン-ゲルマン共重合体については、UV吸収スペクトルを用いて基本的な光物性を評価しており、ユニット配列と光機能性との相関について非常に重要なデータを含んでいる。

以上、本論文で得られた成果は学術的にも工業的にも極めて意義あるもので、博士(工学)論文として十分価値あるものと認めた。