

トリクロロシランの部分電解還元による 非対称置換直鎖ポリシラン合成の試み

戸塚 深^{*1} 岡野 光俊^{*2}

A New Reaction Pathway to Asymmetrically Substituted Linear Polysilanes via Partial Electrochemical Reduction of Trichlorosilanes

Shin Totsuka Mitsutoshi Okano

Asymmetrically substituted linear polysilanes are important as new functional materials because of their good film forming ability in addition to the unique properties of polysilanes. In order to obtain these polymers, asymmetrically substituted monomers has been used. However, preparation of such monomers requires several reaction steps and that makes the total yield of the target polymers very low. In order to establish a better preparation pathway, here presented new method utilized monosubstituted trichloromonomers, ($^1\text{RSiCl}_3$). First, partial electrochemical reduction of the monomers was carried out to obtain linear polymers, ($^1\text{RCISi}$)_n, and then subsequent reaction with Grignard reagent was carried out to introduce the second substituent group and to obtain the asymmetrically substituted polymers, ($^1\text{R}^2\text{RSi}$)_n. Thus obtained polymers contained more or less partial network structures in the dominating linear structures because of undesirable networking reactions during the electrochemical reactions. However they showed mostly the typical properties of linear polymers.

1. 序論

1-1. ポリシラン

ポリシランは、ケイ素原子の連鎖により構成される高分子であり、ゲルマニウム原子により構成されるポリゲルマンやスズ原子により構成されるポリスタンナンと共に、シグマ共役系高分子に属する。

ポリシランの合成や物性に関する研究は、Westらによって 1981 年に可溶性ポリシランの合成が報告されて以来、急激に進展した¹⁾。ポリシランを初めとするシグマ共役系高分子が注目されるに至ったのは、炭素によりその中心骨格が形成される従来の共役系高分子が π 電子の非局在化による π 共役系高分子であるのに対し、ポリシランに代表されるシグマ共役系高分子ではその名の通り σ 電子が非局在化した高分子であることによる。サーモクロミズムを初めとするシグマ共役系高分子の分子としての挙動を明らかにする学問的な研究²⁻⁶⁾に加え、その特徴的な性質を利用した応用の研究が進めら

れてきた。シリコンカーバイドの前駆体⁷⁻¹¹⁾、フォトレジスト¹²⁻¹⁴⁾、ホール輸送材料¹⁵⁻¹⁶⁾、光重合開始剤¹⁷⁾、非線形光学材料¹⁸⁻¹⁹⁾等としての応用が報告されている。

1-2. 非対称ポリシランの重要性

このように大変有用なポリシランであるが、有機 EL デバイス等、最先端の素子材料として利用される場合には、薄膜化が必須となる。高分子の薄膜化の方法は、様々なものが知られているが、最も簡便でありそれ故最も工業的に魅力的な方法は、スピンコーティングやディップコーティングといった湿式法である。ポリシランの研究においてその研究の中心となっているジアルキル置換の直鎖状ポリシランの場合（ポリゲルマンも）、結晶性が高く、これら湿式の方法を用いた場合には溶媒が蒸発する過程において結晶化が起こり、均一かつ表面の平滑な膜は得られない²⁰⁾。

一般に結晶性を下げるには分子の対称性を下げ

^{*1} 東京工芸大学大学院工学研究科光工学専攻

^{*2} 東京工芸大学工学部光工学科助教授

2001 年 9 月 10 日 受理

ることが有効である。一つのモノマーユニットあたり異なる二つの置換基を持つ非対称置換直鎖ポリシランでは、製膜性が良いことが知られている²⁰⁾。

1-3. 従来の非対称置換ポリシラン合成

ポリシランの合成方法はいくつか知られているが、最も多用されているのは Wurtz 型カップリング反応法²¹⁻²⁷⁾と電解還元法²⁸⁻³⁹⁾である。非対称置換直鎖ポリシランは、従来、いずれの合成方法の場合にも、非対称に置換されたジクロロ化合物をモノマーとして合成されている。しかし、モノマーである非対称置換のジクロロ化合物の合成には多段階の操作を要するため、合成過程全体を通したトータル収率が低下するという大きな問題点がある。そこで、非対称置換直鎖高分子をより効率的に合成する方法が求められている。

1-4. 本研究の着想

本研究では、置換基を一つ持つトリクロロ化合物をモノマーとして直鎖高分子を電解合成し、そこに Grignard 試薬を用いて第二の置換基を導入することにより、非対称置換直鎖高分子を合成するという簡便な方法を考案した。電気化学的方法では反応の進行を電気量の制御により比較的容易に制御できることを利用した方法であるが、これが可能であるためには、さらに、電解重合が高分子のネットワーク化を避けつつ直鎖高分子を与えるように進行することが必要である。我々は、次に示す以前の研究により、その可能性を示す実験事実を得ている⁴⁰⁾。

トリクロロ化合物を完全に電解還元してネットワーク高分子を合成する研究において、電解電気量を変化させてそのネットワーク化の程度を調べたところ、その電解生成過程では初期に直鎖高分子が生成し、その後ネットワーク化していくことを示唆する結果が得られたと報告されている。つまり、このことは、トリクロロ化合物の電解還元時における電解電気量を制御することにより、ネットワーク構造の発達を抑制し、直鎖高分子が得られる可能性があることを示している。

本研究は、以上の着想に基づき、非対称置換ポリシラン合成の可能性について明らかにすることを目的とする。本研究により示される結果は、ポリシランにとどまらず、ポリゲルマンやポリスタンナン

にも基本的に適用できるものである。

1-5. 本研究の電解系の特徴

最後に、本研究を可能にするところの電解系について述べる。Wurtz 型カップリング反応はアルカリ金属を使用するため危険である。これに対し、電解還元は非常に安全な方法であるので、ポリシランの工業的合成方法として最も注目されている方法である。いくつかの研究グループにより異なる方法が報告されているが、本研究において採用した我々のグループ独自の方法は、以下の点において他グループの方法よりも優れている。

- (1) 電極の極性の反転を必要としない。
- (2) 超音波の照射を必要としない。
- (3) 理論電気量により重合が完了する。
- (4) 電解合成法としては比較的高い分子量のポリシランが得られる。

特に、本研究においては(3)が重要であり、このことは、電気量の制御により、反応の進行の程度を容易に制御できることを示している。この特徴により初めて本研究が可能となることは特筆されるべきである。

2. 実験方法

2-1. 電解合成

2-1-1 前準備

モノマーであるメチルトリクロロシラン (MeSiCl_3)、ブチルトリクロロシラン (BuSiCl_3)、フェニルトリクロロシラン (PhSiCl_3) は市販のものを蒸留して用いた。

支持電解質である過塩素酸テトラブチルアンモニウム (以下 TBAP と略記する) は、単蒸留した乾燥酢酸エチルにより再結晶して不純物を除去し、真空乾燥したものを使用した。

電解溶媒の 1,2-ジメトキシエタン (以下 DME と略記する) は、水素化カルシウムを加え窒素気流下で加熱還流後、蒸留したものを使用した。

置換基を導入するための Grignard 試薬は、乾燥させた三つ口フラスコ内にモノマーと同モルのマグネシウムおよび適量のエーテルを入れ、そこに 1-ブロモブタン (もしくはヨードメタン、ブロモベンゼン) を滴下し調製した。電解反応の終了時間にあわせて調製した。

2-1-2 電解合成

溶媒として DME 30ml、支持電解質として TBAP1.9 g を用い、陽極に銀線、陰極に白金板を使用し、一室型セル内で、窒素雰囲気下ガルバノスタットとクーロンメーターにより定電流電解した。図 1 に電解セルを示す。

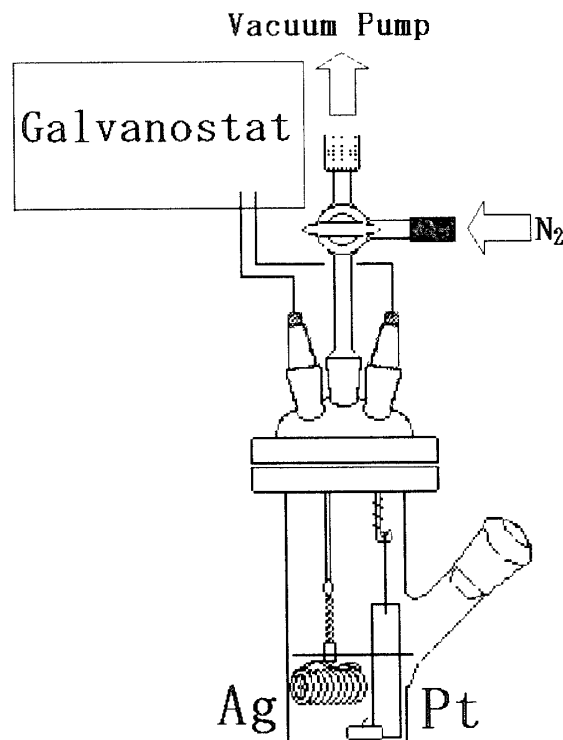
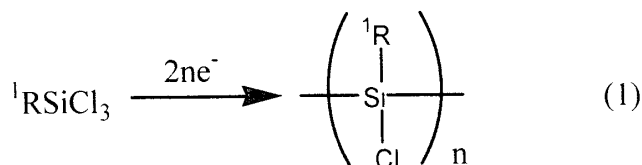


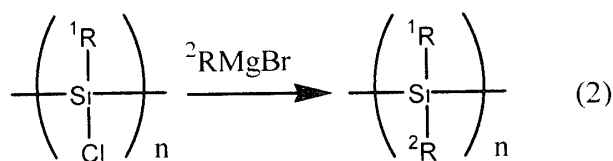
Fig.1 Electrochemical Cell

電気化学反応の反応式を次に示す。



2-1-3 置換基導入および単離

電解後別途 (2-2-1 に記した) 調製した Grignard 試薬の溶液を、注射器を用いて電解セル中に導入し、置換基導入を行った。この溶液を、2 時間室温にて攪拌することにより反応させた。反応式を次に示す。



反応後、水を加え過剰の Grignard 試薬を失活させた後、エーテル抽出により有機層を取り出した。エ

ーテルを減圧下にて除去した後、残留物を少量のトルエンに溶かし、メタノール中へ投入することで高分子のみを沈殿させ単離した。また必要に応じてソックスレー抽出による精製を行った。

2-2. 高分子の分析

2-2-1 吸収スペクトル

十分な溶解度を得るためにテトラヒドロフランを溶媒とし、室温にて、紫外可視分光光度計 (Shimadzu UV-2500PC) により測定した。

2-2-2 蛍光スペクトル

ペンタンを溶媒として、室温にて、分光蛍光光度計 (Shimadzu RF-5300PC) により測定した。

2-2-3 分子量

分子量は、ポリスチレン標準試料を基準とし、Shodex KF-804 カラムを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した。溶媒にはテトラヒドロフランを用いた。

2-2-4 ^1H NMR スペクトル

重クロロホルムを溶媒として、日本電子製の 500MHz の NMR (JNM-ECP500) により測定した。

3. 結果及び考察

3-1. 本法の有効性

典型的なポリシランとして最も豊富な実験データが知られているブチル基を置換基とする高分子を選び、本法の有効性について検討した。図 2~4 の比較により説明する。

図 2 は、ブチルトリクロロシランをモノマーとしてほぼ完全に電解還元する従来の方法によりネットワーク高分子を合成した場合の、得られた高分子の紫外可視吸収スペクトルである。ピークを持たず吸収が長波長まですそを引いているネットワーク構造を有する高分子特有のスペクトル形状⁴¹⁾である。

図 3 は、ジブチルジクロロシランをモノマーとして電解する従来の方法により、直鎖のポリジブチルシランを合成した場合の、得られた高分子の溶液の紫外可視吸収スペクトルである。吸収極大が 310nm

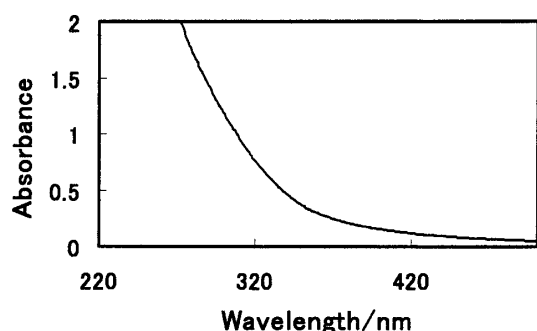


Fig.2 Absorption spectrum of $(\text{BuSi})_n$ in tetrahydrofuran prepared by electrochemical reduction of butyltrichlorosilane.

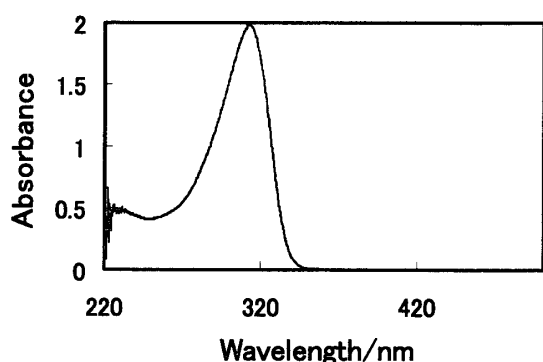


Fig.3 Absorption spectrum of $(\text{Bu}_2\text{Si})_n$ in tetrahydrofuran prepared by electrochemical reduction of dibutyldichlorosilane.

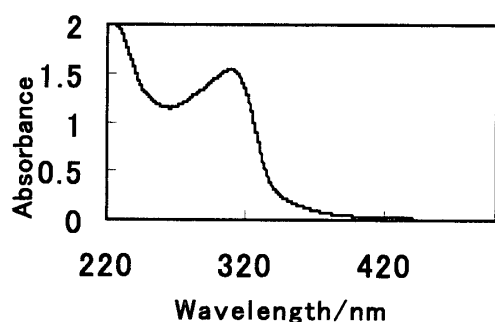


Fig.4 Absorption spectrum of $(\text{BuBu}_x\text{Si})_n$ in tetrahydrofuran prepared by partial electrochemical reduction of butyltrichlorosilane and subsequent reaction of the formed polymer with BuMgBr .

にあり、これは直鎖高分子特有のピーク³⁸⁾である。

図4は、本研究の方法で、ブチルトリクロロシランをモノマーとして電気量50%まで電解した後、Grignard試薬によりブチル基を導入して合成した高

分子 $(\text{BuBu}_x\text{Si})_n$ のスペクトルである。長波長へ少しすそをひいた形状であり、一部ネットワーク構造を有する構造と考えられるが、直鎖高分子に特徴的な吸収極大が308nmに見られ、本法の有効性が理解される。

3-2. 合成結果

本研究の有効性が示されたので、様々な非対称直鎖構造の合成を試みた。表1に今回合成した様々な高分子の合成結果を示す。

モノマーにはブチルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシランを用いた。後から化学反応により導入した置換基はブチル基、メチル基、フェニル基である。電解電気量は理論的にはトリクロロ化合物の有する三つの塩素のうち二つが反応する66%であるが、実際にはやや少な目の50%で比較的良好な結果を得た。分子量はいずれの場合にも5000以上であり、シグマ共役系高分子としては十分な分子量を持っていた。また収率に関しても一部を除き良好であった。

3-2-1 導入する置換基の種類による違い

出発モノマーをブチルトリクロロシランおよびメチルトリクロロシランとした場合には、後から導入する置換基をメチル基、ブチル基、フェニル基とすることにより収率が順次低くなった。これは、この順で置換基がかさだかくなり、置換基の導入が困難になった結果として理解することができる。

3-2-2 出発モノマーの種類による違い

電解されるモノマーの置換基の違いにより、直鎖構造の生成しやすさが変化する可能性が考えられる。今回、明確な結果は得られていないが、メチル基およびフェニル基を持つモノマーを出発モノマーとした場合には、収率が低くなっておりあまり良好な結果を与えていない。これは、メチル基やフェニル基を持つポリシランが比較的溶媒和されにくいという一般的な傾向と関係がある可能性がある。図5および図6に示すように、スペクトル形状を見ても、図5では十分に長波長まで吸収が観察されていないし、図6ではピークが二つ見られるというやや奇妙な現象が見られる。

Table 1 Synthetic Data

No	Polymer	Monomer	R-MgX	Electrolysis /%	Yield/%	Mw ($\times 10^{-3}$)	Mw/Mn
1	(BuBu ₂ Si) _n	BuSiCl ₃	Bu	5.5	1.2	1.9	2.8
2	(BuMe ₂ Si) _n		Me	5.0	5.0	1.1	4.4
3	(BuBu ₂ Si) _n		Bu	5.0	2.8	6.9	7.6
4	(BuPh ₂ Si) _n		Ph	5.0	1.5	8.1	2.9
5	(MeMe ₂ Si) _n	MeSiCl ₃	Me	5.0	2.8	... ^{a)}	... ^{a)}
6	(MeBu ₂ Si) _n		Bu	5.0	1.9	1.8	1.4
7	(MePh ₂ Si) _n		Ph	5.0	1.8	5.6	2.7
8	(PhMe ₂ Si) _n	PhSiCl ₃	Me	5.0	8.3	1.4	3.5
9	(PhBu ₂ Si) _n		Bu	5.0	1.2	8.0	1.5
10	(PhPh ₂ Si) _n		Ph	5.0	1.6	5.2	1.2

a) not soluble in tetrahydrofuran

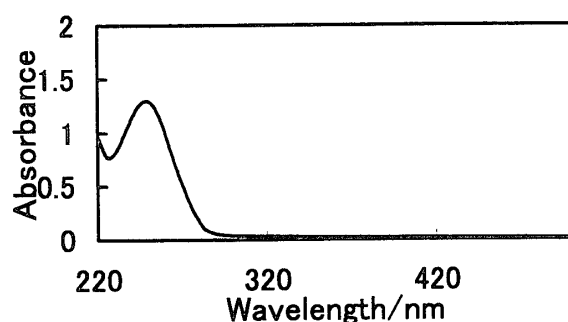


Fig.5 Absorption spectrum of (MePh₂Si)_n in tetrahydrofuran prepared by partial electrochemical reduction of methyltrichloro silane and subsequent reaction of the formed polymer with PhMgBr.

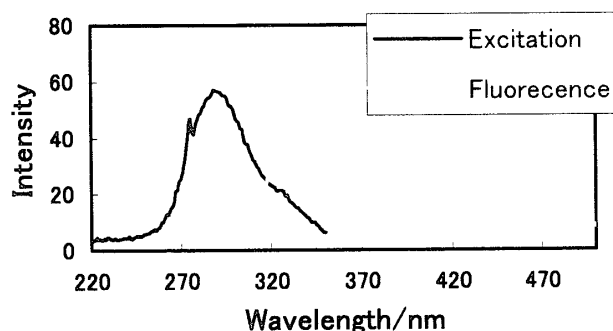


Fig.7 Fluorescence and excitation spectra of (BuPh₂Si)_n in pentane prepared by partial electrochemical reduction of butyltrichlorosilane and subsequent reaction of the formed polymer with PhMgBr.

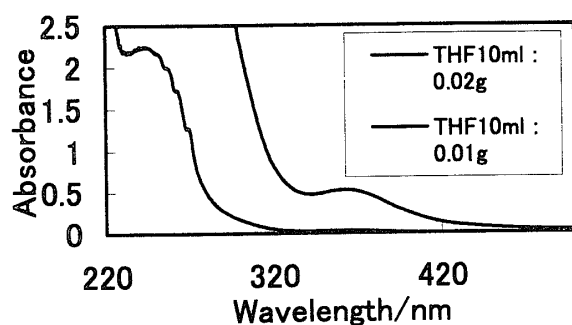


Fig.6 Absorption spectra of (PhMe₂Si)_n in tetrahydrofuran prepared by partial electrochemical reduction of phenyltrichloro silane and subsequent reaction of the formed polymer with MeMgBr.

3-3. 蛍光、励起スペクトル

直鎖ポリシランの溶液中の蛍光は、340～360nm 付近に観測される^{42,43)}。図7に表1、No.4に示した高分子のペンタン溶液の蛍光、励起スペクトルを示す。蛍光スペクトルは360nmに、励起スペクトルは290nmにピークを示し、直鎖構造特有の特性が観察された。紫外可視吸収スペクトルは、得られた高分子中にある程度のネットワーク構造が存在することを示す結果であったが、蛍光、励起スペクトルでは、ネットワーク高分子の蛍光が弱いために、ほとんど直鎖高分子のものに近い特性が得られた。

3-4. ¹H NMR

直鎖構造が占める割合を評価するために、¹H

NMR による分析を行った。今回合成したポリブチルフェニルシランを ^1H NMR で測定し、ブチル基とフェニル基に由来するピークの積分値を得た。その積分値を比較することによって、各置換基の存在割合を計算した。各置換基に由来するピークの δ 範囲は、文献値を参考に次に示した δ 範囲を使用した。ブチル基は 0.82~1.65ppm、フェニル基は 7.20~7.61ppm である。

フェニルトリクロロシランをモノマーとして電解した後からブチル基を導入した高分子、及び、ブチルトリクロロシランをモノマーとして電解し、後からフェニル基を導入した高分子について分析を行った。その結果、後から化学反応により導入した置換基の導入率はいずれの場合も 66% となった。この結果より、得られた高分子のうち 6 割程度は非対称直鎖構造であると考えられる。その他の部分はネットワーク化した構造や、置換基が導入されずに加水分解した構造と考えられる。

4. まとめ

従来の合成法では、非常に多くの手間がかかっていた非対称置換シグマ共役系高分子について、トリクロロ化合物の部分電解還元と Grignard 試薬による第二の置換基導入を利用した新規合成法を提案した。

合成条件の設定はやや難しく、現時点ではほとんどの場合にネットワーク構造が一部共存していると考えられた。さらに置換基や電解条件を検討し、より直鎖構造の生成し易い合成条件の探索が重要と考えられる。

一方、蛍光スペクトルの実験結果に象徴されるように、この合成法により得られた高分子の構造自体は純粋な直鎖高分子ではなくても、直鎖高分子によく類似した特性を示す場合があることが明らかとなった。

参考文献

- 1) R. West, L. D. David, P. I. Djurovich, K. L. Stearley, K. S. V. Srinivasan, and H. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, 103(1981)7352.
- 2) P. Trefonas III, J. R. Damewood, Jr., R. West, and R. D. Miller, *Organometallics*, 4(1985)1318.
- 3) L. A. Harrah and J. M. Ziegler, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 23(1985)209.
- 4) R. D. Miller, D. Hofer, J. Rabolt, and G. N. Fickes, *J. Am. Chem. Soc.*, 107(1985)2172.
- 5) J. R. Damewood and R. West, *Macromolecules*, 18(1985)158.
- 6) J. R. Damewood, *Macromolecules*, 18 (1985) 1973.
- 7) S. Yajima, J. Hayashi, and M. Mori, *Chem. Lett.*, (1975)931.
- 8) S. Yajima, K. Okamura, and J. Hayashi, *Chem. Lett.*, (1975)1209.
- 9) S. Yajima, Y. Hasegawa, Y. Hayashi, and M. Iimura, *J. Mat. Sci.*, 13(1978)2569.
- 10) Y. Hasegawa, M. Iimura, and S. Yajima, *J. Mat. Sci.*, 15(1980)720.
- 11) J. P. Wesson and T. C. Williams, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 17(1979)2833.
- 12) R. D. Miller, D. Hofer, D. R. McKean, C. G. Willson, R. West, and P. Trefonas in L. Thompson, C. G. Willson, and J. M. J. Frechet (Eds.), *Materials for Microlithography*, ACS Sym. Series 266, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1984 p293-310.
- 13) D. C. Hofer, R. D. Miller, and C. G. Willson, *SPIE, Advances in Resist Technology*, 469 (1984)16.
- 14) D. C. Hofer, R. D. Miller, C. G. Willson, and A. R. Neureuther, *SPIE, Advances in Resist Technology*, 469(1984)108.
- 15) M. Abkowitz, F. E. Knier, H. J. Yuh, R. J. Weagley, and M. Stolka, *Solid State Commun.*, 62 (1987)547.
- 16) J. Kido, K. Nagai, Y. Okamoto, and T. Skotheim *Appl. Phys. Lett.*, 59(1991)2760.
- 17) R. West, A. R. Wolff, and D. J. Peterson, *J. Radiat. Curing*, (1986)35.
- 18) F. Kajzar, J. Messier and C. Rosilio, *J. Appl. Phys.*, 60(1986)3040.
- 19) J. -C. Baumert, G. C. Bjorklund, D. H. Jundt, M. C. Swalen, and R. J. Twieg, *Appl. Phys. Lett.*, 53(1988)1147.
- 20) 深井泰州修士論文、東京工芸大学大学院工学研究科光工学専攻、2001 年 2 月。
- 21) J. P. Wesson and T. C. Williams, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 17(1979)2833.
- 22) R. West, L. D. David, P. I. Djurovich, H. Yu, and R.

- Sinclair, Am. Ceram. Soc. Bull., 62 (1983)825.
- 23) P. Trefonas III, P. I. Djurovich, X-H. Zhang, R. West, R. D. Miller, and D. Hofer, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 21(1983)819.
- 24) X-H. Zhang and R. West, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 22(1984)159.
- 25) X-H. Zhang and R. West, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 22(1984)225.
- 26) J. M. Ziegler, L. A. Harrah, and A. W. Johnson, SPIE, 539(1985)166.
- 27) D. C. Hofer, K. Jain, and R. D. Miller, IBM Tech. Disclos. Bull., 26(1984)166.
- 28) C. Biran, M. Bordeau, P. Pons, M. P. Leger and J. Dunogues, J. Organomet. Chem., 382 (1990)C17.
- 29) T. Shono, S. Kashimura, M. Ishifune, R. Nishida, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1990)1160.
- 30) A. Kunai, T. Kawakami, E. Toyoda, M. Ishikawa, Organometallics, 10(1999)2001.
- 31) T. Shono, S. Kashimura, H. Murase, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1992)896.
- 32) A. Aeyach, P.-C. Lacaze, J. Satge, and G. Rima, Synth. Met., 58(1993)267.
- 33) M. Okano, T. Toriumi, K. Takeda, Y. Kurimoto, T. Ohyama, and H. Hamano, Denki Kagaku (Presently, Electrochemistry), 62(1994)1163.
- 34) L. Martins, S. Aeyach, M. Jouini, P.-C. Lacaze, J. Stage, and G. Rima, Appl. Organomet. Chem., 38(1997)4607.
- 35) S. Kashimura, M. Ishifune, H.-B. Bu, M. Takebayashi, S. Kitajima, D. Yoshihara, R. Nishida, S. Kawasaki, H. Murase, and T. Shono, Tetrahedron Lett., 38(1997)4607.
- 36) M. Okano, T. Toriumi, and H. Hamano, Denki Kagaku (Presently, Electrochemistry), 65(1997)493.
- 37) K. Huang, L. A. Vermeulen, Chem. Commun., (1998)247.
- 38) M. Okano, T. Toriumi, and H. Hamano, Electrochim. Acta, 44(1998)659.
- 39) M. Okano, N. Matsumoto, M. Arakawa, and T. Tsuruta, Chem. Commun., (1998)1799.
- 40) M. Okano, H. Fukai, M. Arakawa, and H. Hamano, Electrochem. Commun., 1(1999)223.
- 41) P. A. Bianconi and T. W. Weidman, J. Am. Chem. Soc., 110(1998)2342.
- 42) Ya-Ping Sun, R. D. Miller, R. Sooriyakumaran, and J. Michl, J. Inorg. Organomet. Polym., 1 (1991)3.
- 43) L. A. Harrah and J. M. Ziegler, Macromolecules, 20(1987)601.