反応性，立体化学の制御による ケイ素系オリゴマー・ポリマーの 精密構造・機能制御

川上 雄資*

*Precision Design of Structure and Function of Silicon-containing
Oligomers and Polymers by the Precise Control of the Reactivity and
Stereochemistry of Silicon Compounds*

Yusuke Kawakami*

Precision design of structure and function of silicon-containing oligomers and polymers is described based on the precise control of the reactivity and stereochemistry of silicon compounds. Firstly, conversion of oxy anion to carbanion was achieved by the aid of the ring-opening of silacyclobutane derivatives by oxy anion, which was used to synthesize multi-block copolymers from epoxide and vinyl monomers. Secondly, synthesis of polycarbosiloxane was described based on newly found dehydrogenation reactions to give siloxane bonds from silane and silanol in the presence of various catalysts. Thirdly, stereo-chemical aspect of reactions of silicon compounds, and control of stereoregularity and optical activity of silicon-containing polymeric systems were described. Syndiotactic polysiloxanes was synthesized for the first time. Finally, structural control of polyhedral oligomeric silsesquioxanes was described. *Cis sym* cyclic tetrasiloxane was proved to be an important intermediate to form polyhedral oligomeric silsesquioxanes with various structures. A possible reaction mechanism was proposed for the formation of oligosilsesquioxane with controlled structure. Some applications of these compounds were also described.

Key words: silicon-containing oligomers and polymers, conversion of oxy anion to carbanion, multi-block copolymers, polycarbosiloxane, dehydrogenation reactions, stereoregularity and optical activity, syndiotactic polysiloxane, polyhedral oligomeric silsesquioxanes, *cis sym* cyclic tetrasiloxane, reaction mechanism

はじめに

地殻元素の0.08%を占めるに過ぎない炭素が生命に関わる分子を構成する中核元素であるのに対し，同族のケイ素は25.7%を占め，鉱物，セラミックスや半導体の主要構成元素として，道具や電子デバイスの機能実現のために必須である。

ケイ素系ポリマーは，ケイ素原子の酸素，ハロゲンとの高い親和性，ケイ素化合物における長い結合長，高い熱安定性，疎水性， σ 電子の共役などの動的・静的特性，反応特性，電子構造的特性をもち¹⁾，その構造を設計すれば，炭素系ポリマーとは異なる優れた機能を与えることができる。さらに，種々の基板との密着性もよく，膜状に成型でき，電子デバイスなど，種々の高性能先端材料の，さらなる精緻化，高度化を行う際に重要な材料である。

さて，ポリマーの物性は，その1次構造に依存する高次構造に支配され，物性を設計するためには，まず1次

構造の精密な設計と実現が必須である。近年，2重結合の開裂を伴う重合による炭化水素系ポリマー構造制御は飛躍的な進歩を遂げた。重合度，立体化学だけでなく，枝分かれ，ブロック，グラフト共重合体構造，および，それらの高次構造も精密に制御され，ポリマーの構造と機能との関連が解明されつつある。さらに，超分子構造など，新しい概念に基づく構造制御も進歩しつつある。

これに対して，ケイ素系ポリマーの構造制御は研究例も少なく，構造制御未だしの感がある。炭素-ケイ素，ケイ素-ケイ素2重結合が室温付近で必ずしも安定でないため，ケイ素系ポリマーには炭素系ポリマーに有効な手法が使いにくく，重縮合，開環重合が主な合成手法となっていることにも一因がある。

さて，最近，重縮合系でも重合度を制御できる系が報告されているが²⁾，立体化学の制御にまでには至っていない。我々は，基本的には，重縮合，重付加，開環重合で得られる，ケイ素系ポリマーの構造制御，機能開発に取り組んできた。本稿では，反応性，立体化学の特性に注意を払いながら，主に，ケイ素系ポリマー，オリゴマーの精密構造制御・機能化に対する試みについて述べたい。

* 北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科
(923-1292 石川県能美市旭台 1-1)

* School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology (1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292, Japan)

1. カルバニオンポンプの開発とマルチブロック共重合体の合成

ケイ素-酸素結合形成反応の利用

炭素に結合した水素と酸素に結合した水素とでは、酸性度が大きく異なり、オキシアニオンをカルバニオンに直接変換することは不可能である。我々は、スキーム1に示すように、シラシクロブタンの環歪みエネルギーと、ケイ素原子と酸素原子の大きな結合エネルギーを利用し、ケイ素-酸素結合の形成、ならびにシラシクロブタンの開環反応を伴うオキシアニオンからカルバニオンへの変換に98%の効率で成功し、これを“カルバニオンポンプ”機能と名づけた^{3a,b)}。

Scheme 1 Concept of carbanion pump. Transformation of less reactive (oxy) anions to more reactive carbanion accompanied by the ring-opening of silacyclobutane.

また、実際にブロック共重合体の合成を行い、従来法では不可能であった、逐次添加法によるポリエチレンオキシド-ポリスチレン、またはポリメタクリル酸メチル-ポリエチレンオキシド3元ブロック共重合体の合成を可能にした^{3c)}。

2. ポリジメチルシロキサン

リチウムトリメチルシラノレートが昇華精製できることを見出し、スキーム2に示すように、構造の明確な反応性シロキサンオリゴマーや重合度の制御されたマクロモノマーを、次いでグラフト共重合体を合成した。

グラフト共重合体はポリマーブレンドより表面濃縮す

Scheme 2 Synthesis of graft copolymers with branches of controlled chain length by macromonomer method.

る⁴⁾。この概念は、2価イオンによるカルボキシル基の凝集による接着機能と、ポリシロキサンの剥離機能のバランスをもつグラフト共重合体の接着、再剥離機能に応用され、商品名ポストイットTMが3M社より実用化された。図1に示すように、接着性と剥離性のバランスは、マクロモノマーの分子量によって精密に制御できる。

Fig. 1 Dependence on the molecular weight of polydimethylsiloxane macromonomer as a component of reusable adhesives.

Chauhanらは、ポリシロキサン存在下で、還元反応により金属を析出させると、ナノワイヤーが形成される場合があることを示した⁵⁾。新規な使い方として興味深い。

3. ポリ(アリーレンシロキサン)

スキーム3に示すように、ビスヒドロシランと水などの活性水素化合物からのパラジウム、ロジウム、白金などを用いる触媒的な脱水素反応による、高重合度のポリ(アリーレンジシロキサン)の合成法を開発した^{6a-c)}。

Scheme 3 Synthesis of polymers from labile hydrogen compounds and silane by dehydrogenative polycondensation.

水との反応で得られるポリマーは結晶性であるが、種々の組成のフェニレンビスシラン異性体や化学構造を変化させたビスシラン化合物との組み合わせの系に適用すると、ほぼ、ランダムな組成をもつ共重合体が生成し、ポリマーの結晶性、熱物性を制御することができる。ビニル基やエポキシ基を導入すると、熱架橋による

高耐熱性(600℃)材料となった^{7a,b)}。ポリ(アリーレンジシロキサン)は、一般に耐熱性に優れ、シリコン基板との密着性も良い材料である。種々の官能基や構造の導入により、静電破壊電圧の高い、誘電率の低い、溶媒可溶性塗布型高性能層間絶縁膜材料となる可能性がある。触媒としては、 $B(C_6F_5)_3$ 、 $AgBF_4$ や $AuCl_3$ など有効である^{7b,8a,b)}。

4. 立体規則性、光学活性ポリマーの合成

ケイ素化合物は、 sp^2 型の化合物が安定に扱えない場合が多く、不斉選択による立体制御が難しい。従って、ケイ素系ポリマーの立体化学を制御するには、光学活性ケイ素化合物の立体特異的反応を利用する。つまり、 sp^3 型のケイ素中心の立体化学をいかに制御するかが重要である。光学活性ケイ素化合物は、天然には存在しないので、スキーム4に示すように、メントール誘導体とし、再結晶によりジアステレオ異性体を分離するのが基本である。

Scheme 4 Optical resolution of silicon compounds using menthol, and stereochemistry of the functional transformations.

リチウムアルミニウムヒドريدによる還元、塩素化はともに立体保持で進行する。また、臭素などのハロゲンによるケイ素-ナフチル結合の切断は、スキーム5に示すように、条件を選べば、高い選択性で立体反転する。

Scheme 5 Stereochemistry of the cleavage of silicon-(substituted naphthyl) bond by bromine. Inversion stereochemistry depending on the reaction condition.

スキーム4,5の立体化学を考慮して合成した光学活性アリルシランの重付加により、立体規則性を制御したポリカルボシランの合成に成功した(スキーム6)。ヒドロシリル化反応はケイ素原子の立体を保持して進化した⁹⁾。アセチレン誘導体に適用すると、立体規則性かつ光学活性ポリマーが得られる¹⁰⁾。

また、我々は、種々のケイ素化合物が、市販のセルロースやアミロース系の充填

Scheme 6 Synthesis of isotactic polycarbosilane by polyaddition of optically active allylsilane.

Scheme 7 Optically active and isotactic polycarbosilane by ring-opening polymerization.

Fig. 2 1H NMR of polymers synthesized according to Scheme 7.

a) Polymer from racemic monomer, b) polymer from optically pure monomer by anionic polymerization, c) polymer from optically pure monomer by Pt catalyst

剤を用いて、液体クロマトグラフ法により光学分割できることを示した¹¹⁾。単離した、アセチレン誘導体のHeck反応により光学活性ポリマーを得た¹²⁾。さらに、スキーム7に示すように、光学活性シラシクロブテンのパラジウム触媒による開環重合でも、光学活性、かつ、アイソタクチックポリカーボシランを得た^{13a)}。

さらに、トリエチルシランを連鎖移動剤として存在させ、立体規則性、分子量を初めて制御した。なお、アニオン重合では、立体規則性ポリマーは得られなかった^{13b)}。各反応段階でのラセミ化が原因である。

また、スキーム8に示すように、光学活性ジシロキサンの重付加や、あらかじめ、分子内ヒドロシリル化反応で得た環状化合物の位置選択的開環重合の制御によって、ほぼ完全に光学的に純粋でアイソタクチックなポリカルボシロキサンを得た¹⁴⁾。成長末端は、光学活性シラノレートであり、立体障害の少ないジメチルシリル基を攻撃して反応が進行する。

Scheme 8 Isotactic polycarbosiloxane by ring-opening polymerization of optically active cyclic carbosiloxane.

さらに、スキーム 9 に示すように、光学活性ジオールを両端に持つ化合物のビスアミノシランとの重縮合によっても、立体規則性、かつ光学活性ポリカルボシロキサンを得た¹⁵⁾。

Scheme 9 Optically active isotactic polycarbosiloxane by polycondensation of optically active bis(silanol) and bis(amino)silane.

さて、シリルアニオンは、 sp^3 型で安定に存在できることは注目値する。スキーム 10 に示すように、(1-ナフチル)フェニルメチルメントキシシランを還元、塩素化して得られる、(1-ナフチル)フェニルメチルクロシランをトリメチルスズ誘導体とし、メチルリチウムと反応させることにより、(1-ナフチル)フェニルメチルシリルリチウムを立体選択性高く合成した¹⁶⁾。

Scheme 10 Synthesis of optically active silyllithium.

この試薬は、ドライアイス温度であれば、合成に使用できる十分な安定性を有する。このシリルリチウムの反応の立体化学は、原則として、ケイ素中心に関して保持、置換を受けるケイ素中心に関して反転であった¹⁷⁾。スキーム 5 に代表的に示したように、臭素によるケイ素-ナフチル結合の反転を伴う、立体選択的求電子切断反応にも成功した。電子供与性置換基の導入が立体選択性の向上に有効であった。トリフルオロメタンスルホン酸では、立体選択性は見られなかった。なお、ハロゲンによるケイ素-芳香核結合の切断を伴う、求電子置換反応では、立体選択性がハロゲンの種類や反応条件に依存することが指摘されている。また、ハロゲン化シランの置換反応の立体化学も反応条件の影響を受ける。図 3 に示すように、フルオロシランの場合には、このことが顕著に見られた。

低温では、ほぼ完全に立体反転で進行した反応が、60 °C では、ほぼ完全に立体保持で進行した。立体化学は、HMPA の添加などによっても制御できる。この反応を利用して、スキーム 11 に示すように、1 つのエナンチオマーから、両方のジシラン光学異性体も合成できた¹⁸⁾。

Scheme 11 Synthesis of both antipodes of optically active disilanes from one antipode of fluorosilane.

Fig. 3 Change in the stereochemistry of fluorosilane in nucleophilic substitution depending on the reaction conditions.

両方のケイ素原子が光学活性のジシランは、ケイ素-ナフチル基の切断を行い、2 官能性の光学活性ジシラン誘導体として、立体化学や光学活性が制御されたオリゴマー、ポリマー合成へ応用することを意図して設計したものであるが、残念ながら、この反応には成功していない。

この光学活性シリルアニオンを用いて得た光学活性シリル基を末端に導入したオリゴシランは、炭素とは異なるケイ素の立体的要請を反映し、より敏感にオリゴシランのコンホメーション変化を反映した¹⁹⁾。

光学活性ジシロキサンに結合したナフチル基も、臭素により立体選択的に切断することができ、光学活性ジシロキサン、ジシラン、およびジシラノールに変換できる²⁰⁾。これらのジシロキサンジオールは、光学活性カラムを用いる分離でも純粋に単離することができた^{8a)}。

スキーム 12 に示すように、脱水素カップリング反応を用いて、光学活性や立体規則性ポリシロキサン合成に展開した。ポリシロキサンの合成においては、ケイ素原子 1 個を含む光学活性体は、不安定で扱いにくいので、ケイ素原子 2 個を含む光学活性 1,3-ジシロキサンジオールと 1,3-ジヒドロジシロキサンを構成単位としてポリマーの合成を行った。

図 4 に示すように、ロジウム触媒では、ビスシランのラセミ化が一部進行し、シンジオタクチシティは低下したものの、立体規則性ポリシロキサンの合成に初め

Scheme 12 Synthesis of syndiotactic polysiloxanes from optically active disilane and disiloxane diol.

Fig. 4 ^{13}C NMR of syndiotactic polymer synthesized according to Scheme 10.

a) Polymer from racemic monomer, b) polymer obtained from optically pure disiloxane diol and 84% optically pure 1,3-bis(dehydro)disiloxane

て成功した²¹⁾。

モデル反応の検討の結果では、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ が選択性の高い触媒となる可能性がある^{8b)}。さらなる検討が必要である。

この反応を、ジシロキサンジオールや水を2官能性の一成分、トリヒドロシランを3官能性の成分とする三次元化反応に展開し、ゲル骨格そのものが光学活性であるポリシルセスキオキサゲルを合成した²²⁾。

5. ポリシルセスキオキサン

5.1 ポリヘドラルオリゴシルセスキオキサン (POSS)

ケイ素-酸素結合を有するポリマーでは、ケイ素原子と結合している酸素原子の数により、物質としての性質が大きく異なる。ケイ素に酸素が2個結合したポリシロキサンは、基本的には直鎖状屈曲性のポリマーである。ケイ素に酸素が4個結合した物質はガラスであり、硬いがもろい。ケイ素原子に1個のアルキル(芳香核を含む)基、3個の酸素原子が結合した(T構造という)ポリシルセスキオキサンは、ポリシロキサンよりは多様な、また、ガラスよりは、規則正しい構造をとることができる。

ポリシルセスキオキサンは、3官能性ケイ素化合物の加水分解によって得られ、置換基、合成条件に依存して、図5-7に示すように、ランダム構造、ラダー構造²³⁾、立方体8官能性のペンタシクロ[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]オクタシロキサン(T₈)構造²⁴⁾、ダブルデッカー構造²⁵⁾など、種々の構造の化合物として得られる²⁶⁾。

1946年、Scottが⁵、ジメチルクロロシランとメチルトリクロロシランの共加水分解反応において、かご状メチルシルセスキオキサンの生成を示唆した²⁷⁾。Brownら

Fig. 5 Random polysilsesquioxane by the hydrolysis of tri-functional silicon compounds.

Fig. 6 Ladder polysilsesquioxane.

Fig. 7 Representative cage structures of oligosilsesquioxane.

は、フェニル誘導体について検討し、完全縮合型でも、 T_8 だけでなく、 T_{10} や T_{12} も生成すること、シクロアルキルの場合には不完全縮合型の T_7-OH_3 が主生成物になることを示している^{24,28)}。Feher は、 T_7-OH_3 につき詳しい報告をしている²⁹⁾。

我々は、トリメチルベンジルアンモニウムドロキシドの存在で、フェニルトリエトキシ(メトキシ)シラン、メチルやトリメチルシリル置換フェニルトリメトキシシランより T_8 を得た³⁰⁾。Bassindale らは、テトラブチルアンモニウムフルオリド存在下で T_8 誘導体が収率よく得られると報告している。併せてこの際、 T_{10} や T_{12} も生成すること、ケージ内にフッ素イオンが取り込まれることも示している³¹⁾。Laine らは、エタノール中、KOH 存在下で T_8 が90%の収率で得られると述べている³²⁾。

さて、このようなかご状化合物はどのように生成し、どうすればその構造を制御できるのであろうか。Brown は、等量の水酸化ナトリウムの存在下で、図8に示す、水酸基がすべてシス位に存在する環状4量体の選択的生成を報告している³³⁾。

Fig. 8 *Cis sym* cyclic tetramer by the hydrolysis of tri-functional silane.

その後、Feher^{29d)}、Ishikawa³⁴⁾らによっても酸性条件での生成が確認された。Shchegolikhina は、 $Si : H_2O : Na = 1.0 : 1.0 : 1.0$ の条件が、一般的にシス環状4量体を与える条件であることを確認し、X線結晶解析を行って、メチル、エチル、ビニル、フェニルなどの4量体構造を決定した。また、銅イオンの添加により、シス5量体なども生成することを認め、反応場におけるキレート効果の重要性を示した³⁵⁾。また、反応の際に、溶媒除去法を工夫すると収率が向上することも示され、フェニル基の

-

位にブromo、ビニル、クロロメチルなどの置換基を持つシス環状4量体が立体選択的に得られている³⁶⁾。また、0.5等量の水酸化ナトリウムを用いると、ダブルデッカー型 T_8-DDOH_4 が生成する²⁵⁾。

我々は、単離したシステトラシロキサンテトラオールを種々のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドなどで処理すると、スキーム13に示すように、完全縮合し

Scheme 13 Synthesis of T_8 from cyclic tetramer.

た T_8 が得られることを見出した³⁷⁾。

立体化学の制御された環状オリゴマーが完全縮合型ケージ構造 POSS の中間体の1つであることが示された。この際、異性体混合物を用いると、 T_8 の他に、 T_8-DDOH_4 の分子量に相当するピークが質量分析で観測され、シス異性体以外の異性体からは、ラダーや T_8-DDOH_4 などが生成している可能性があり、反応機構的に興味深い。さらに、イソプロパノール中、室温で、 T_8 をケイ素原子に対し1等量の水酸化ナトリウムで処理すると、少量の1つのシロキシ基をもつシス環状4量体(5個のケイ素原子を含む)とともに、シス環状4量体が主生成物として得られ、溶媒の還流温度で0.5等量の水酸化ナトリウムで処理すると、スキーム14に示すように、 T_7-OH_3 を経て T_8-DDOH_4 が生成することも見出した。

Scheme 14 Formation and of T_7-OH_3 , T_8-DDOH_4 from T_8 , and their interconversion catalyzed by acid or base.

この際、重水素化フェニル誘導体との混合物を用いて置換基の生成物中における分布を検討し、ケイ素単位が T_8 中でどのように分布するのかを調べた。表1, 2に結果を示す。

T_8 からのシス環状4量体の生成の段階では、ケイ素単位のスランプリングはあまり起こっていないが、 T_7-OH_3 や T_8-DDOH_4 では、ほぼ完全にスランプリングが起こっていることがわかった³⁸⁾。

このような事実に基づいて、大胆ではあるが、現在、反応機構についてはスキーム15に示すように考えている。

すなわち、トリアルコキシシランの加水分解縮合による初期生成物は、直鎖オリゴマー、1, 2, 3 などであろう。ケイ素原子数が3を超えると、環化する可能性が生じ、3 *cis*, 4 *cis*, 5 *cis* などが、系中で熱力学的安定性に従って生成するであろう。この際、系の塩基性は、このような平衡達成の速度を支配する。シロキサン環化系では、

Table 1 Distribution of deuterated-phenyl group in the cyclic tetramer produced from T₈.

Ph/Ph-d ₅	relative intensity	[M+Na] ⁺ (obs'd)	[M+Na] ⁺ (calc'd)
only Ph	72	863.16	863.20
3/1	80	867.84	868.23
2/2	97	872.82	873.27
1/3	100	877.91	878.30
only Ph-d ₅	85	883.81	883.33

Table 2 QDMALDI TOF MS data of T₇OH₃TMS and T₈DDOH₄TMSPh-T₈ after end-capping of the co-hydrolysis products with TMS.

Ph/Ph-d ₅	relative intensity (100% for the highest peak)	[M+Na] ⁺ (obs'd)	[M+Na] ⁺ (calc'd)
T ₇ OH ₃ TMS	6/1	1174.61	1174.21
	5/2	1180.15	1179.25
	4/3	1185.22	1184.28
	3/4	1189.26	1189.31
	2/5	1195.16	1194.34
	1/6	1199.09	1199.37
T ₈ DDOH ₄ TMS	7/1	1384.50	1384.27
	6/2	1389.99	1389.30
	5/3	1394.82	1394.33
	4/4	1399.65	1399.36
	3/5	1403.99	1404.39
	2/6	1409.81	1409.42
	1/7	1415.48	1414.46

環状4量体が熱力学的に最も安定だと考えられる。この環状4量体が、直接2量化、あるいは、ケイ素4個の直鎖オリゴマーと段階的に平衡に支配されながら縮合してT₈を与えられと考えられる。T₁₀やT₁₂も同様に得られると考えられる。T₈-DDOH₄は、一般に水酸化ナトリウムが等量の半分程度存在する場合に得られるので、シス

環状4量体の2量化で得られるとは考えにくい。完全な平衡系で、ケイ素1個の単位が縮合して得られると考えられる。T₇-OH₃も同様である。この際、生成物の溶解度が非常に重要である。溶媒に対する溶解度は、生成物が系から沈殿して、系の平衡系から外れ、特定の化合物を得るのに重要である。POSSの生成反応において、置換基、溶媒、触媒、温度、水の量などが重要な役割を果たすのはそのためである。現在では、まだ生成物の構造制御を精密に行うことができないが、いずれ、それとも可能になるであろう。

5.2 シルセスキオキサン構造を用いる機能材料

複数のシロキサン結合導入による、不必要なガラス転移温度の低下を防ぐために、枝分かれ型とし、ケイ素に3個の酸素が結合した構造とした、図9に示すポリマーをコンタクトレンズ材料へ展開できた³⁹⁾。

Fig. 9 Representative polystyrene having branched oligosiloxane as side chains for contact lens.

この際、側鎖の局所的な運動性が大事であることを、固体²⁹Si NMRを用いるスピン-格子緩和時間の測定で明らかにした。図10に示すように、側鎖は、主鎖から離れるほど高い運動性をもち、この局所的な運動性を、気体透過性と相関づけることができた。

Scheme 15 A proposed mechanism of the formation of various POSS derivatives.

Fig. 10 Spin-lattice relaxation time of silicon atoms in the side oligosiloxane chain.

ホログラフィは、3次元、高容量記録が可能であり、また、ディスプレイ材料としても使い得ることより興味もたれている。グレーティングをいかに精密、かつ安定に作製できるかが、今後のホログラフィの可能性を決定づける。重要なのは、重合(記録)時における明確、かつ安定な相分離構造に基づくグレーティングの形成である。

図11に示す、トリメトキシ(エトキシ)シリル基を有するアクリレートが多官能アクリレートと組み合わせ、多官能アクリレートの濃度を下げることで、初期の過剰な架橋を抑え、光重合架橋時に、空気中の水分による、トリアルキルシリル基のゾル-ゲル反応によるシルセスキオキサンの形成による架橋を同時に起こさせることで、明確な相分離と安定性を両立させたグレーティングの形成ができた。この際、トリアルコキシシリルメタクリレートのスペーサーの親水性を増すと、より有効であった⁴⁰⁾。

Fig. 11 Sol-gel reactive vinyl monomers. Cross-linking by hydrolysis of trialkoxysilyl group of methacrylate, which was added to adjust the concentration of acrylate function, with atmospheric water catalyzed by proton species produced from the initiator system by the irradiation of laser, adjusts the cross-linking of multi-functional acrylate, and forms well-balanced grating

5.3 特定構造シルセスキオキサンを用いる機能材料

特異な構造を持ち、その物性に興味を持たれるシルセスキオキサンを機能材料へと展開するためには、必要な官能基を導入したり、ポリマー系に組み込んだりする必要がある。Laineらは、フェニル T_8 構造のニトロ化、還元によるアミノ基への変換³²⁾、プロモ化などを行っている。これらを足場に、さらにフルオレンを結合する

と、色素の π 系とケイ素の軌道の共鳴により、エミッションスペクトルがレッドシフトすること、420 nmの青色発光に近づけることができる可能性があること、量子効率 100% 近くまで向上することなどが述べられており、非常に興味深い。今後の詳細な検討を待ちたい⁴¹⁾。

我々も、 Q_8 構造にカルバゾールを導入すると、図12に示すように、スピンコートで形成した固体膜においてもカルバゾールの会合が抑えられ、発光がシャープになることを示した⁴²⁾。

Fig. 12 Emission spectra of carbazole derivatives. a) Ethylcarbazole, b) POSS with carbazoles as substituents, c) poly(vinylcarbazole)

不完全縮合型の T_7OH_3 は、トリクロロシラン誘導体などと反応させて、1官能性の T_8 誘導体へと変換できる^{43,44)}。Lichtenhanは、メタクリレートを導入した⁴⁵⁾。共重合によりポリマー中に、 T_8 構造を導入し物性の向上を図っている。特定構造を持つPOSSの応用の可能性については、大学での検討のみならず、企業から特許もたくさん出されている。最近、チッソは、図13に示すフルオロアルキル T_7OH_3 よりのポリマー、サイラマックスTMを表面修飾剤、粘着剤として上市した。

Fig. 13 An example of commercialized polymer with POSS.

ダブルデッカー型POSSは、メチルシリルブリッジを架けて利用されることが多い⁴⁶⁾。

特許によると、POSSの耐熱性を利用した高性能半導体層間絶縁材料への展開などが考えられている。

(2007年10月1日受理)

文 献

- 1) S. Patai, Z. Rappoport, ed., *"The Chemistry of Organic Silicon Compounds"*, John Wiley & Sons, New York (1989)
- 2) T. Yokozawa, A. Yokoyama, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 147 (2007)
- 3) (a) Md. R. Sheikh, I. Imae, K. Tharanikkarasu, V. M-J. Le Strat, Y. Kawakami, *Polym. J.*, **32**, 527 (2000); (b) Md. R. Sheikh, K. Tharanikkarasu, I. Imae, Y. Kawakami, *Macromolecules*, **34**, 4384 (2001); (c) J-Y. Hyun, Y. Kawakami, *ibid.*, **36**, 856 (2004)
- 4) (a) Y. Kawakami, Y. Miki, T. Tsuda, R. A. N. Murthy, Y. Yamashita, *Polym. J.*, **14**, 913 (1982); (b) Y. Kawakami, T. Aoki, Y. Yamashita, *Macromolecules*, **18**, 580 (1985); (c) Y. Kawakami, I. Imae, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 1245 (1999) and references cited therein.
- 5) (a) B. P. S. Chauhan, J. Rathore, R. Sardar, P. Tewari, U. Latif, *J. Organometal. Chem.*, **686**, 24 (2003); (b) B. P. S. Chauhan, R. Sardar, *Macromolecules*, **37**, 5136 (2004); (c) B. P. S. Chauhan, J. Rathore, T. Bando, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8493 (2004)
- 6) (a) Y. Li, Y. Kawakami, *Macromolecules*, **32**, 3540 (1999); (b) *idem*, *ibid.*, **32**, 6871 (1999); (c) *idem*, *ibid.*, **32**, 8768 (1999)
- 7) (a) Y. Liu, I. Imae, Y. Kawakami, *Polym. Int.*, **53**, 1259 (2004); (b) L. Xue, Y. Kawakami, *Polym. J.*, **39**, 379 (2007)
- 8) (a) D. Zhou, Y. Kawakami, *Macromolecules*, **38**, 6902 (2005); (b) S. Shinke, T. Tsuchimoto, Y. Kawakami, *Silicon Chem.*, **3**, 243 (2007)
- 9) (a) Y. Kawakami, K. Takeyama, K. Komuro, O. Ooi, *Macromolecules*, **31**, 551 (1998); (b) Y. Kawakami, T. Takahashi, Y. Yada, I. Imae, *Polym. J.*, **30**, 1001 (1998)
- 10) Y. Kawakami, K. Nakao, S. Shinke, I. Imae, *Macromolecules*, **32**, 6874 (1999)
- 11) S. Shinke, Y. Kawakami, *Chromatographia*, **53**, 140 (2001)
- 12) Y. Kawakami, M. Omote, I. Imae, E. Shirakawa, *Macromolecules*, **36**, 7461 (2003)
- 13) (a) K. Uenishi, I. Imae, E. Shirakawa, Y. Kawakami, *Macromolecules*, **35**, 2455 (2002); (b) Y. Kakihana, K. Uenishi, I. Imae, Y. Kawakami, *ibid.*, **38**, 6321 (2005)
- 14) (a) Y. Li, Y. Kawakami, *Macromolecules*, **31**, 5592 (1998); (b) *idem*, *ibid.*, **32**, 548 (1999); (c) *idem*, *ibid.*, **33**, 1560 (2000)
- 15) M. Murano, Y. Li, Y. Kawakami, *Macromolecules*, **33**, 3940 (2000)
- 16) M. Omote, T. Tokita, Y. Shimizu, I. Imae, E. Shirakawa, Y. Kawakami, *J. Organomet. Chem.*, **611**, 20 (2000)
- 17) K. Suzuki, Y. Kawakami, D. Velmurugan, T. Yamane, *J. Org. Chem.*, **69**, 5383 (2004)
- 18) K. Suzuki, Y. Kawakami, *Organometallics*, **22**, 2367 (2003)
- 19) (a) H-S. Oh, I. Imae, Y. Kawakami, *Chirality*, **15**, 231 (2003); (b) H-S. Oh, L-S. Park, Y. Kawakami, *ibid.*, **15**, 646 (2003); (c) H-S. Oh, I. Imae, Y. Kawakami, S. S. S. Raj, T. Yamane, *J. Organomet. Chem.*, **685**, 35 (2003)
- 20) (a) M. Oishi, Y. Kawakami, *Org. Lett.*, **1**, 549 (1999); (b) *idem*, *Macromolecules*, **33**, 1960 (2000)
- 21) M. Oishi, J. Y. Moon, W. Janvikul, Y. Kawakami, *Polym. Int.*, **50**, 135 (2001)
- 22) (a) M. Seino, I. Imae, Y. Kawakami, *Polym. J.*, **35**, 197 (2003); (b) M. Seino, M. Oishi, I. Imae, Y. Kawakami, *ibid.*, **34**, 43 (2002)
- 23) (a) J. F. Brown, Jr., L. H. Vogt, Jr., A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kiser, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6194 (1960); (b) S. Kyushin, R. Tanaka, K. Arai, A. Sakamoto, H. Matsumoto, *Chem. Lett.*, **28**, 1297 (1999); (c) M. Unno, A. Suto, K. Takada, H. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 215 (2000); (d) M. Unno, A. Suto, H. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1574 (2002)
- 24) J. F. Brown, Jr., J. H. Vogt, Jr., P. I. Prescott, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1120 (1964)
- 25) (a) Y. Morimoto, M. Yamahiro, K. Watanabe, N. Ootake, J. Inagaki, K. Yoshida, K. Ohguma, *Int. Pat. Appl.*, PCT/JP 02/09538 WO 03/024870 A 1 (Mar. 27, 2003); (b) D. W. Lee, Y. Kawakami, *Polym. J.*, **39**, 230 (2007)
- 26) R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 1409 (1995)
- 27) D. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 356 (1946)
- 28) J. F. Brown, Jr., L. H. Vogt, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4313 (1965)
- 29) (a) F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1741 (1989); (b) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, R. L. Blanski, K. J. Weller, J. W. Ziller, *Organometallics*, **10**, 2526 (1991); (c) F. J. Feher, D. Soulivong, G. T. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11323 (1997); (d) F. J. Feher, J. J. Schwab, D. Soulivong, J. W. Ziller, *Main Group Chemistry*, **2**, 123 (1997)
- 30) (a) C. Pakjamsai, Y. Kawakami, Y., *Polym. J.*, **36**, 445 (2004); (b) C. Pakjamsai, N. Kobayashi, M. Koyano, S. Sasaki, Y. Kawakami, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 4587 (2004); (c) C. Pakjamsai, Y. Kawakami, *Design. Monom. Polym.*, **8**, 423 (2005)
- 31) (a) A. R. Bassindale, Z. Liu, I. A. MacKinnon, P. G. Taylor, Y. Yang, M. E. Light, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.*, **2003**, 2945; (b) A. R. Bassindale, H. Chen, Z. Liu, I. A. MacKinnon, D. J. Parker, M. Pourny, P. G. Taylor, Y. Yang, M. E. Light, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.*, **689**, 3287 (2004); (c) A. R. Bassindale, M. Pourny, P. G. Taylor, M. B. Hursthouse, M. E. Light, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 3488 (2003); (d) A. R. Bassindale, D. J. Parker, M. Pourny, P. G. Taylor, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, *Organometallics*, **23**, 4400 (2004)
- 32) S. G. Kim, J. Choi, R. Tamaki, R. M. Laine, *Polymer*, **46**, 4514 (2005)
- 33) J. F. Brown, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4317 (1965)
- 34) S. Yamamoto, N. Yasuda, A. Ueyama, H. Adachi, M. Ishikawa, *Macromolecules*, **37**, 2775 (2004)
- 35) (a) O. I. Shchegolikhina, Yu. Pozdnyakova, M. Antipin, D. Katsoulis, N. Auner, B. Herrschaft, *Organometallics*, **19**, 1077 (2000); (b) Yu. A. Pozdnyakova, A. A. Chetverikov, K. A. Lyssenko, A. S. Peregudov, M. I. Buzin, E. V. Matukhina, O. I. Shchegolikhina, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **56**, 77 (2007); (c) O. I. Shchegolikhina, Yu. A. Pozdnyakova, A. A. Chetverikov, A. S. Peregudov, M. I. Buzin, E. V. Matukhina, *ibid.*, **56**, 83 (2007)
- 36) M. Ronchi, M. Pizzotti, A. O. Biroli, P. Macchi, E. Lucenti, C. Zucchi, *J. Organomet. Chem.*, **692**, 1788 (2007)
- 37) S. Tateyama, Y. Kakihana, R. Ito, Y. Kawakami, to be published.
- 38) Z. Li, Y. Kawakami, to be published.
- 39) (a) Y. Kawakami, T. Aoki, H. Hisada, Y. Yamamura, Y. Yamashita, *Polym. Commun.*, **26**, 133 (1985); (b) Y. Kawakami, H. Karasawa, H. Kamiya, T. Aoki, Y. Yamashita, *Polym. J.*, **18**, 237 (1986); (c) Y. Kawakami, N. Kishimoto, K. Takeshita, T. Watanabe, *Desig. Monom. Polym.*, **2**, 93 (1999)
- 40) (a) Y. H. Cho, Y. Kawakami, *Silicon Chem.*, **3**, 219 (2007); (b) Md. A. Hoque, Y. H. Cho, Y. Kawakami, *React. Funct. Polym.*, in press; (c) Y. H. Cho, G. Suzuki, Y. Kawakami, *Polym. J.*, in press.
- 41) C. M. Brick, Y. Ouchi, Y. Chujo, R. M. Laine, *Macromolecules*, **38**, 4661 (2005)
- 42) I. Imae, Y. Kawakami, *J. Mater. Chem.*, **15**, 4581 (2005)
- 43) F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3850 (1986)
- 44) S. E. Anderson, C. Mitchell, T. S. Haddad, A. Vij, J. J. Schwab, M. T. Bowers, *Chem. Mater.*, **18**, 1490 (2006)
- 45) J. D. Lichtenhan, Y. A. Otonari, M. J. Carr, *Macromolecules*, **28**, 8435 (1995)
- 46) M. Seino, T. Hayakawa, Y. Ishida, M. Kakimoto, K. Watanabe, H. Oikawa, *Macromolecules*, **39**, 3473 (2006)

PROFILE

川上雄資 北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科・教授

〔経歴〕1973年3月東京大学大学院修了、米国ミシガン大学化学科留学を経て、1976年1月名古屋大学助手、講師、助教授を経て1992年4月北陸先端科学技術大学院大学教授(材料科学研究科)。評議員、保健管理センター所長、材料科学研究科長を歴任。米国アーバン大学化学科夏期招聘教授、中国青島化工大学兼任教授、韓国慶北国立大学 Foreign Distinguished Professor. Polymer International Executive Editor, Macromolecular Research, International Advisory Board を歴任。平成15年度高分子学会三菱化学賞受賞、平成19年度 Rensselaer Polytechnic Institute (USA) Reed Lectureship。〔専門〕高分子化学、特にケイ素系ポリマーの精密合成と機能開発。

〔連絡先〕e-mail: kawakami@jaist.ac.jp

次号予定

巻頭言

創薬研究と有機化学にかける思い.....長瀬 博

総説および総合論文

有機ホウ素化合物の触媒的合成化学.....宮浦 憲夫ら
 温度応答性高分子触媒を用いる環境調和型酸化反応システムの開発.....濱本 博三ら
 不斉トリフルオロメチル化反応の開発.....柴田 哲男ら
 孤立した有機ナノチューブ形成のための分子構造要素と組織化.....清水 敏美
 有機/無機界面での物質認識を基軸とする無機ナノクラスター種の機能開拓小西 克明ら

Review de Debut

触媒的不斉 Friedel-Crafts 反応.....田中 慎二
 パラジウムの分子内転位.....安井 義純

十字路

トリフルオロボレート塩.....宮浦 憲夫ら
 温度応答性高分子.....濱本 博三
 ジフルオロカルベン.....柴田 哲男
 Job プロット小西 克明

新しい合成ほか