

論文内容の要旨

博士論文題目： フッ化アルキル側鎖基を有するポリシラン共重合体に
関する研究

氏 名： 川部 琢磨

(論文内容の要旨)

主鎖がケイ素(Si)原子からできた σ 共役鎖状高分子、ポリシラン(PSi)は、主鎖 $\text{Si}\sigma\text{-Si}\sigma^*$ 遷移由来の光物性を示すことから、電子材料・光材料として注目されている。特に、2種類以上の有機ジクロロシランからなるPSi共重合化はPSiの新物性・新機能付与に対する重要な設計手法である。しかしながら、一般的なPSi合成法であるWurtz法は、モノマーとナトリウム(Na)の脱塩重縮合反応による不均一反応であるため共重合体生成機構は長らく未解明であった。さらに、共重合体の一次構造解析に対する有効な手法がなかったため明らかになっていなかった。本研究では、アルキル側鎖が異なる種々のジアルキルジクロロシランをWurtz法により共重合化した。特に、電子吸引性側鎖基の効果を検討するため、フルオロアルキル側鎖を持つmethyl-3,3,3-trifluoropropyldichlorosilane(M1)とアルキル側鎖のみを持つ*i*-butyl-*n*-decyldichlorosilane(M2)の共重合体(CoPSi)を合成し、CoPSiの主鎖一次構造解析ならびに共重合体生成機構について詳細に検討した。

ホモポリマー[poly(methyl-3,3,3-trifluoropropylsilane) (PSi1), poly(*i*-butyl-*n*-decylsilane) (PSi2)]を用い、 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR, UV, 発光, 発光励起スペクトル測定を比較検討した結果、CoPSiの主鎖一次構造はマルチブロック構造であることを明らかにした。また平均ブロック長を求めるため、フッ素アニオン(F⁻)によるPSi1ブロック選択的主鎖切断実験を新たに考案した。その結果、SEC測定からPSi1ブロックとPSi2ブロックの平均ブロック長(*L*)はPSi1: 3.5 nm, PSi2: 4.8 nmと算出することに成功した。さらに、マルチブロック形成機構解明のため、重合開始直後からのM1とM2の転化率をGC分析より算出した結果、モノマーの反応性の違いがブロック構造形成の主たる要因であることを明らかにした。すなわち、重合初期ではM1が優先的にNaと反応し重合性末端基を有するPSi1ブロックマクロマーを与え、続いてM2がNaと反応して重合性末端基を有するPSi1ブロックマクロマーを与え、溶液中、あるいはNa表面にて、PSi1ブロックとPSi2ブロックマクロマー同士のクロスカップリング反応によりマルチブロックCoPSiが形成するという重合機構を提唱した。

以上、本論文ではマルチブロック性を有するポリシランの微細構造解析に成功し、マルチブロック生成機構を提唱した。またPSi共重合体の応用として、マルチブロック性を利用したポリシランオルガノゲルの自発的形成を見出し、ナノ構造解析からゲル化に与える種々の要因を明らかにした。

(論文審査結果の要旨)

主鎖がケイ素(Si)原子からできた σ 共役鎖状高分子、ポリシラン(PSi)は、主鎖の $\text{Si}\sigma\text{-Si}\sigma^*$ 遷移に由来する特徴的な光物性を示すことから、電子材料・光材料として注目されている。特に、2種類以上の有機ジクロロシランからなる PSi 共重合化は PSi の新物性・新機能付与に対する重要な設計手法である。しかしながら、PSi の一般的な合成法である Wurtz 重合機構と共重合体の微細構造は、有力な解析方法がなかったために長らく未解明であった。

申請者は、アルキル側鎖が異なる種々のジアルキルジクロロシランを Wurtz 法により共重合化した。特に、電子吸引性側鎖基の効果を検討するため、フッ化アルキル側鎖を持つ methyl-3,3,3-trifluoropropyldichlorosilane(M1)とアルキル側鎖のみを持つ *i*-butyl-*n*-decyldichlorosilane(M2)の共重合体(CoPSi)を合成し、CoPSi の主鎖一次構造解析ならびに共重合生成機構について詳細に検討した。ホモポリマー [poly(methyl-3,3,3-trifluoropropylsilane) (PSi1), poly(*i*-butyl-*n*-decylsilane) (PSi2)]を用い、 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR, UV, 発光, 発光励起スペクトル測定から比較検討した結果、CoPSi の主鎖一次構造はマルチブロック構造であることを明らかにした。また、平均ブロック長を推定するため、フッ素アニオン (F^-)による PSi1 ブロック選択的主鎖切断実験を考案した。その結果、SEC 測定から PSi1 ブロックと PSi2 ブロックの平均ブロック長 (L)は PSi1: 3.5 nm、PSi2: 4.8 nm と算出することに成功した。さらに、マルチブロック形成機構解明のため、重合開始直後からの M1 と M2 の転化率を GC 分析より算出した結果、モノマーの反応性の違いがブロック構造形成の主たる要因であることを明らかにした。すなわち、重合初期では M1 が優先的に Na と反応し重合性末端基を有する PSi1 ブロックマクロマーを与え、続いて M2 が Na と反応して重合性末端基を有する PSi1 ブロックマクロマーを与え、溶液中、あるいは Na 表面にて、PSi1 ブロックと PSi2 ブロックマクロマー同士のクロスカップリング反応によりマルチブロック CoPSi が形成するという重合機構を提唱した。以上、本論文では、(1) 二種類のジアルキルジクロロ体の Wurtz 反応により得られた共重合体はマルチブロック構造であること、(2) マルチブロック構造の形成機構を考察したこと、(3) PSi 共重合体の応用研究として、フッ化アルキル基とアルキル基とからなるマルチブロック構造型、分子内・分子間 Si/FC 相互作用、van der Waals 相互作用の相乗効果による PSi のオルガノゲル化能が発現し、その内部構造を各種測定・解析により明らかにし、オルガノゲル化能を有する PSi の分子設計指針を与えた。本知見は、ポリシランのみならず多様な鎖状高分子にも適用できる可能性があり、高分子化学、ケイ素化学などの工学関連分野で学術的に大きな意義を持つとともに、有機ゲル化剤への波及効果が期待できる。よって審査委員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認め、審査結果を合格と判定した。