

脱プロトン化-1ケイ素鎖伸長によるポリシランの新規合成法

岐阜大学 大学院自然科学技術研究科
物質・ものづくり工学専攻
准教授 成瀬 有二

オリゴシラン・ポリシラン





起業.tv

<https://kigyotv.jp/news/wearable/>

ウェアラブル端末の可能性

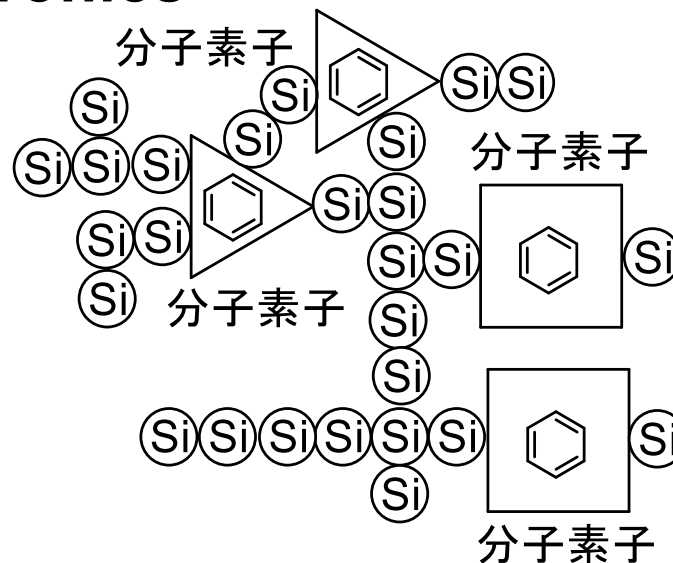
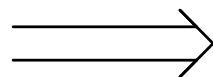
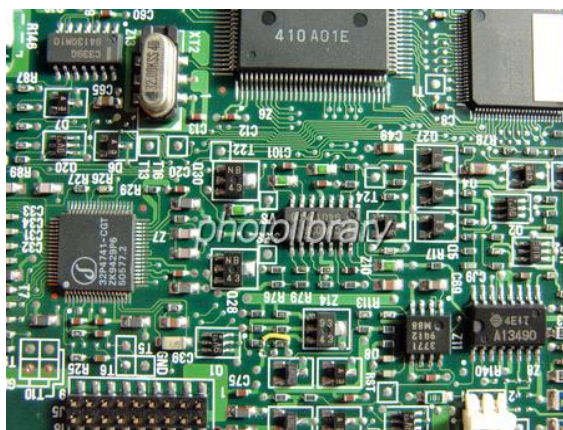
- ・コンピュータのさらなる高性能化の期待
- ・それに反してさらなる軽量化の必要性・半導体デバイスの製造・動作時の発熱からの限界
- ・体温・血糖などを利用した小電力発電による給電

⇒ 上記の相反する要求に合った新たな素子

オリゴシラン・ポリシラン

- 分子素子の可能性

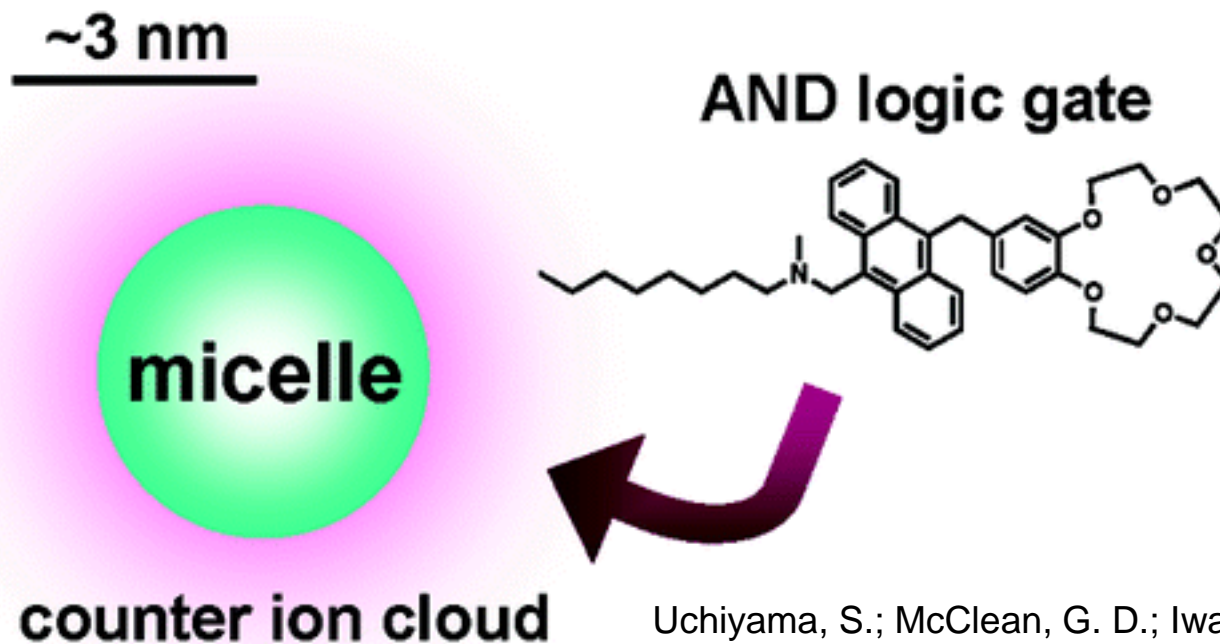
Molecular Electronics



- 決まった鎖長・構造を持つ分子が必要。

オリゴシラン・ポリシラン

- 分子素子を目指した研究例



Uchiyama, S.; McClean, G. D.; Iwai, K.; de Silva, A. P.
J. Am. Chem. Soc. **2005**, *127*, 8290.

- 回路を組むまでには至っていない。

オリゴシラン・ポリシラン

・今までにも**分子素子**を目指した研究の例はあるが、回路を組むまでには至っていない。

⇒ 配線が必要。導電性のあるオリゴシランが注目されている。

従来技術とその問題点

従来のオリゴシラン・ポリシランの合成法

- ・脱ハロゲン還元縮合法
- ・脱水素縮合法
- ・開環重合法

⇒ これらの方法では**望む鎖長**を持ち、**望む位置に置換基**を導入した分子の合成が**困難**。そのため、保護—脱保護を用いる脱ハロゲンカップリング法によって多段階合成されてきた。

新技術の特徴・従来技術との比較

- 今回の脱プロトン化ー1ケイ素鎖伸長によるオリゴシラン・ポリシラン合成法は、**繰り返しを増やすことで必要となる鎖長**にすることができ、導入する1ケイ素鎖によって**望む置換基を必要な位置に持つ**オリゴシラン・ポリシランを合成することができる方法。

新技術の特徴・従来技術との比較

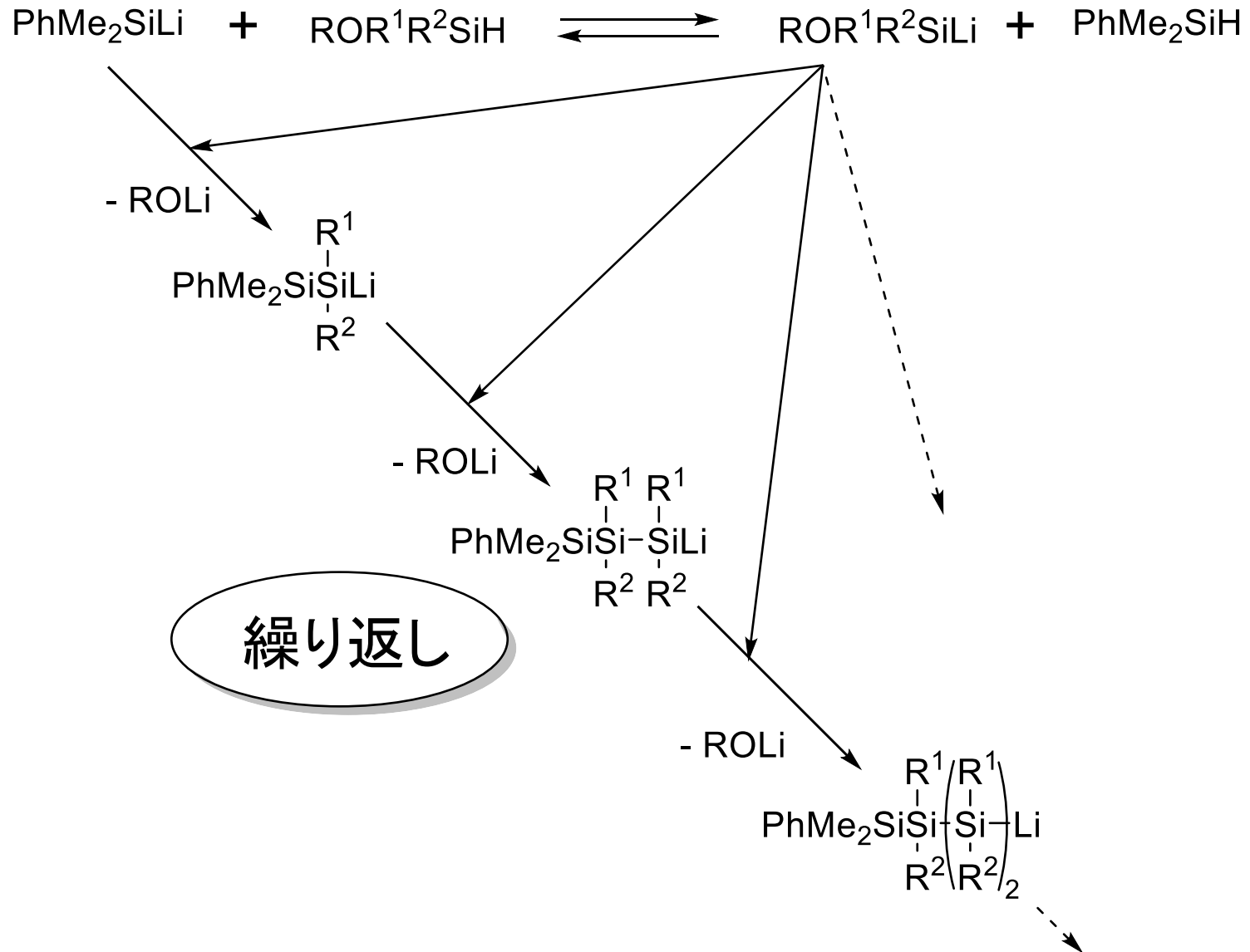
- ・脱プロトン化—1ケイ素鎖伸長によるポリマー合成
- ・導入する1ケイ素鎖ユニットを変えることで繰り返しのない高分子の合成の可能性
Cf. 繰り返しのない高分子:細胞中のDNAなど
- ・繰り返しの回数による長さ、および加える試薬を変えることでの異なるケイ素単位の導入を自在にコントロールできる可能性

新技術の特徴・従来技術との比較

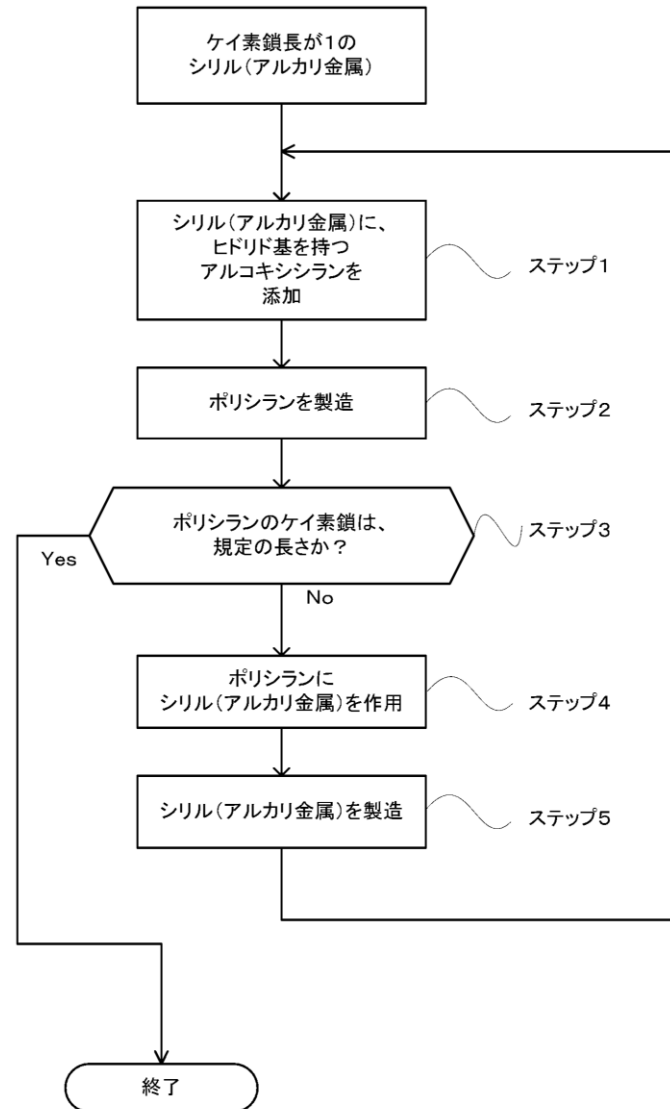
- ・ヒドリド基に容易に変換できる保護基をもつ1ケイ素鎖ユニット用いることで**側鎖などの伸長が可能**。

例：アルキル(アルコキシ)フェニルシランを用いて脱プロトン化し、1ケイ素鎖ユニットとして用いることで、鎖中にアルキルフェニルシリル基を導入しておき、後に、フェニル基をクロロ基を経てヒドリド基に変換することで新たな伸長点とすることができる。

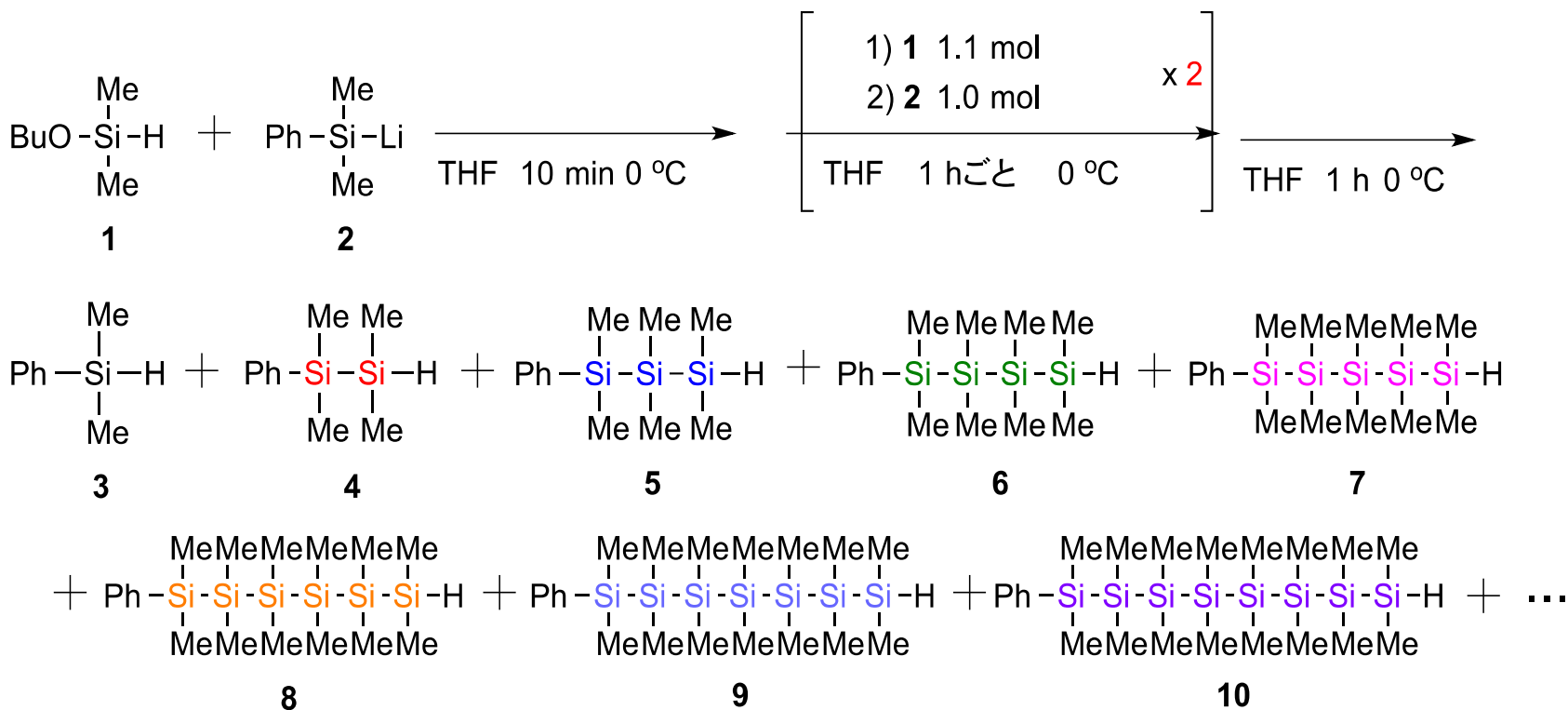
実際の合成法



実際の合成法



実際の合成法



実際の合成法

アルゴン雰囲気下、0 °Cでジメチルフェニルシリルリチウム(2) 2.3 ml(0.43 mol/L THF溶液 1.0 mmol)に1-ブトキシジメチルシラン(1) 0.13 g(1.0 mmol)を加え10分間反応させた。引き続きジメチルフェニルシリルリチウム(2) 2.3 ml(0.43 mol/L 1.0 mmol)を非常にゆっくりと滴下した後、1-ブトキシジメチルシラン(1) 0.13 g(1.0 mmol)を加え1時間反応させた。その後再度ジメチルフェニルシリルリチウム(2) 2.3 ml(0.43 mol/L THF溶液 1.0 mmol)を非常にゆっくりと滴下した後、1-ブトキシジメチルシラン(1) 0.13 g(1.0 mmol)を加え1時間反応させた。得られた反応混合物を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、ジエチルエーテルで抽出し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒留去後、生成物(オリゴシラン)を通常のシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒:ペンタン)で分離し、各オリゴシランをHPLC(展開溶媒:クロロホルム)により分離し、溶媒留去後、¹H NMR, MSにより分析した。

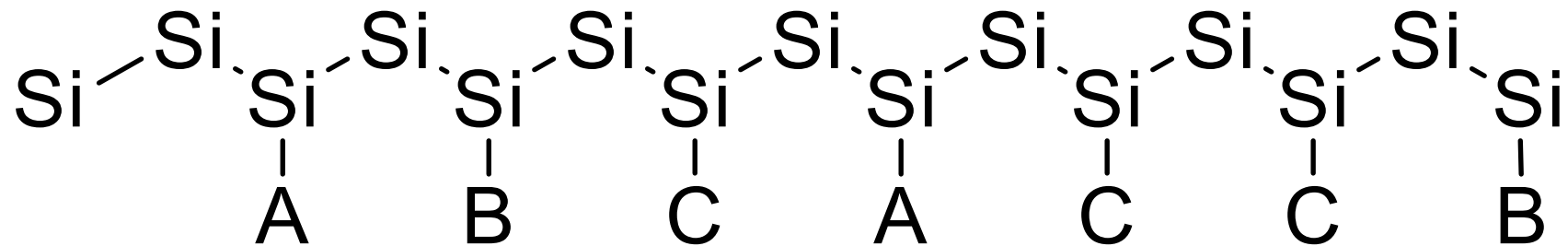
Si鎖長	3	4	5	6	7	8	9
収率[%]	21	5.2	3.8	2.3	1.8	0.6	0.2
収量[g]	0.115	0.037	0.033	0.025	0.022	0.008	0.002
収量 [mmol]	0.59	0.15	0.11	0.07	0.05	0.02	0.0044

実際の合成結果

- 現在ケイ素鎖長が(8+1(最初のフェニルシリルリチウムに由来))まで単離・同定に成功。
- 繰り返しの回数を増すことで鎖長が長くできることを確認。
- オリゴシラン(ペンタメチルジシラン)からのシリルリチウムによる脱プロトン化とケイ素求電子剤との反応によって、鎖長の延伸したオリゴシランの生成を確認済み。

想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、繰り返しのない、決まった鎖長を持つオリゴシラン・ポリシランの製造に適用することで工程・収率のメリットが大きいと考えられる。

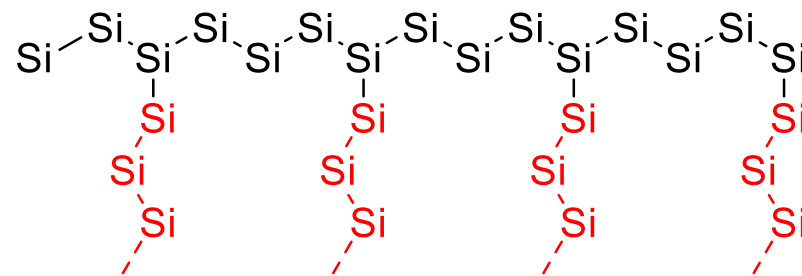


想定される用途

- また、鎖長や分岐の決まっているブロック共重合体・グラフト共重合体といった従来法では合成が困難だった高分子に展開することも可能と思われる。

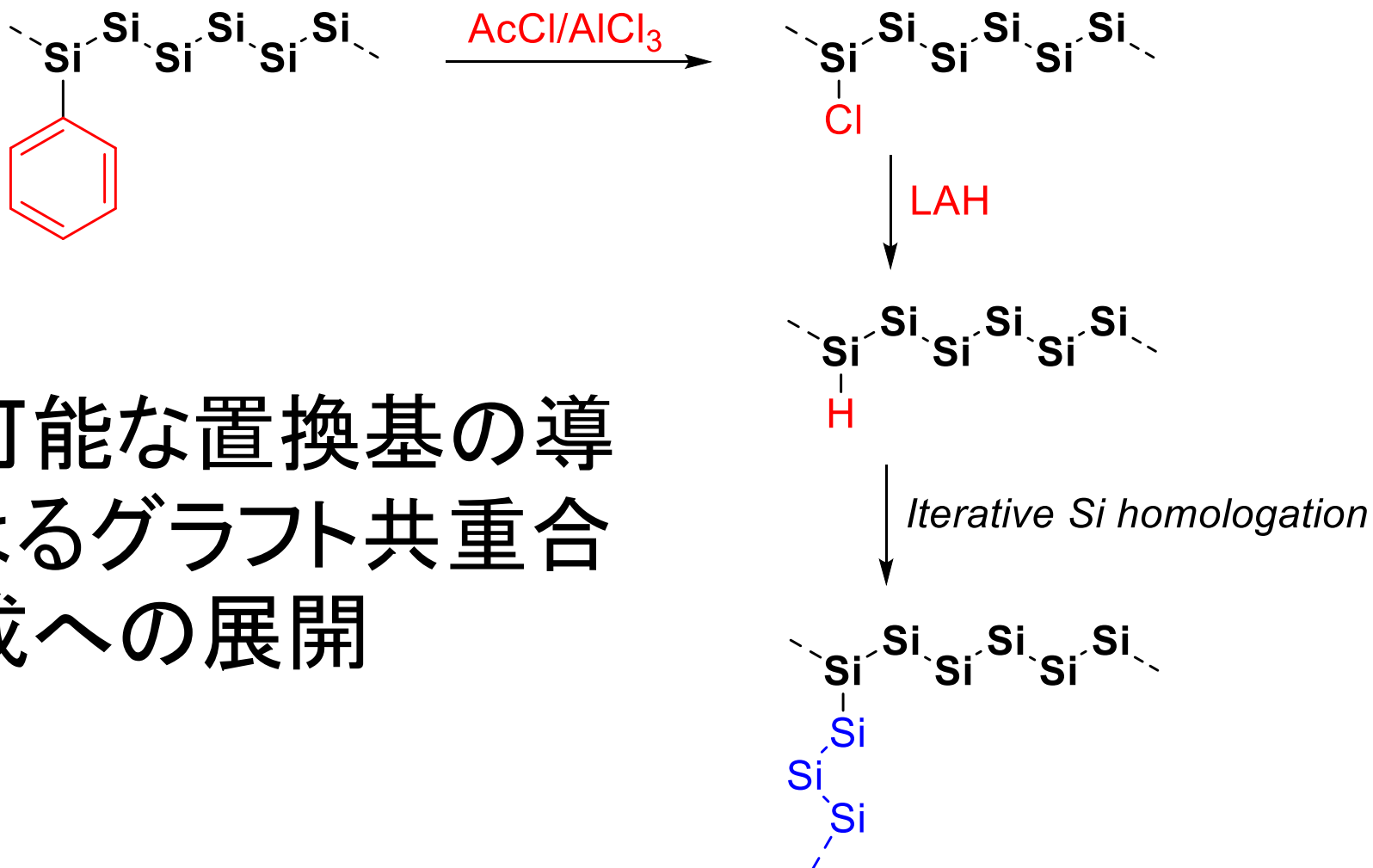


ブロック共重合体



グラフト共重合体

想定される用途



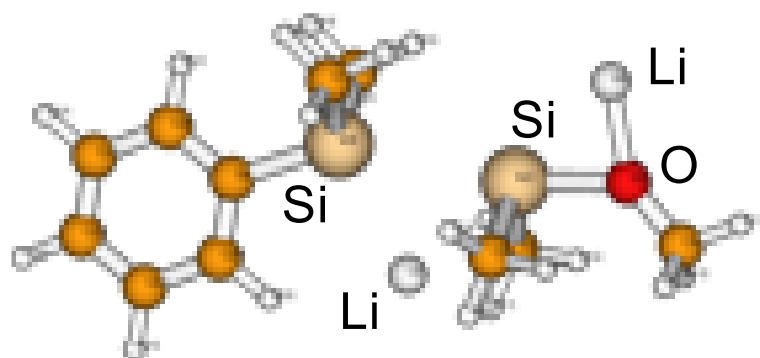
- 変換可能な置換基の導入によるグラフト共重合体合成への展開

実用化に向けた課題

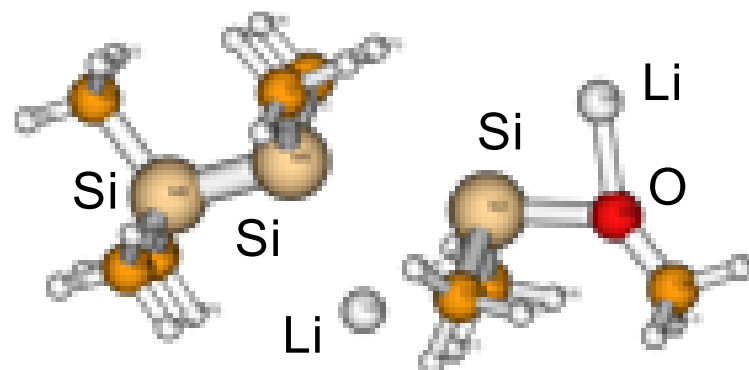
- 現在、実際にオリゴシランの合成・単離方法の確立まで開発済み。しかし未解決の点として、収率・選択性の向上がある。
- 実用化に向けて、収率・選択性のさらなる向上ができるような反応条件を確立する必要。
- 未解決の収率・選択性の向上については、理論計算によるシミュレーションにより改良の指針を得る。

理論計算によるシミュレーション

- 遷移構造



$\text{Me}_2\text{PhSiLi} + (\text{MeO})\text{Me}_2\text{SiLi}$ TS



$\text{Me}_3\text{SiSi}(\text{Me}_2)\text{Li} + (\text{MeO})\text{Me}_2\text{SiLi}$ TS

B3LYP/6-311+G**

Cf.

アルコキシメチルリチウム二量化反応

Naruse, Y.; Hayashi, A.; Sou, S.-i.; Ikeda, H.; Inagaki, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, 74, 245.

アルコキシシリルリチウム二量化反応

Tanaka, Y.; Hada, M.; Kawachi, A.; Tamao, K.; Nakatuji, H. *Organometallics* **1995**, 17, 4573.

企業への期待

- ライセンス供与による技術の移転を希望。
- 分子素子への応用に向けた、ケイ素オリゴマーの同定・分離、スケールアップ等の技術を持つ企業との共同研究を希望。
- 分子構造を規定したブロック共重合体、グラフト共重合体の合成と応用展開について共同研究を希望。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : ポリシランの製造方法
- 出願番号 : 特願2017-0042305
- 出願人 : 岐阜大学
- 発明者 : 成瀬 有二、亀山 弘明、
日比野 隼大

産学連携の経歴

- 2000年-2001年 (株)三洋化成 エステル化触媒に関する設計・検討

お問い合わせ先

岐阜大学

知的財産部門 神谷英昭

TEL 058-293-3182

FAX 058-293-3346

e-mail h_kamiya@gifu-u.ac.jp