

【ONSA賞受賞論文】

『放射線を利用した新規有機合成反応の開発と有機ケイ素材料化学研究への応用』

大阪府立大学 先端科学研究所 岡 邦雄

序

近年の半導体産業やシリコン工業に見られるように、ケイ素を利用する産業の発展はめざましいものがある。これに伴ってケイ素化合物の入手が容易になり、有機化学の研究や有機ケイ素材料の開発研究の活発な展開が可能になった。ケイ素は電気的に陽性な元素であり、酸素やハロゲンと強い結合を作る。この特性を生かし、放射線誘起化学反応に応用すると、従来の方法では不可能であった新しい有機合成反応を開発することが可能となる。また、ケイ素は自身が連なった高分子体であるポリシランを形成するが、このポリシランは特異な光・電子物性を示すため、新規機能性材料として多方面からの注目を集めた研究が展開され始めており、その放射線化学特性の解明も重要な課題となっている。本稿ではケイ素試薬に放射線を照射することによって開発された新規有機合成反応と、新材料としてのポリシランの放射線に対する挙動について述べる。

1. クロロシラン類による放射線誘起還元反応

まず、シリコン工業において大量に生産されており、一般的に入手し易い試薬であるHSiCl₃を用いた放射線誘起合成反応の開発を目指した。カルボン酸エステルとの反応では、ジアルキルエーテルがほぼ定量的に生成する。メトキシ置換酢酸エステルとの反応により、この反応がSiCl₃ラジカルをキー中間体とする連鎖反応であることが判明した(図-1)。アルコール残基のR'が高高い場合には、O-R'結合が切断し中間にR'Clを生成して、最終的にアルカンが生成する(2式)。

また、通常のカルボン酸エステルでもAlCl₃触

媒存在下に反応させると、アルカンが生成する。

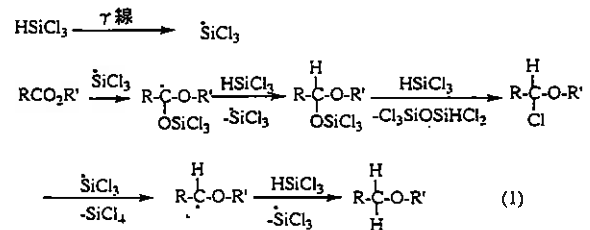


図-1 トリクロロシランによるカルボン酸エステルの放射線誘起還元反応機構

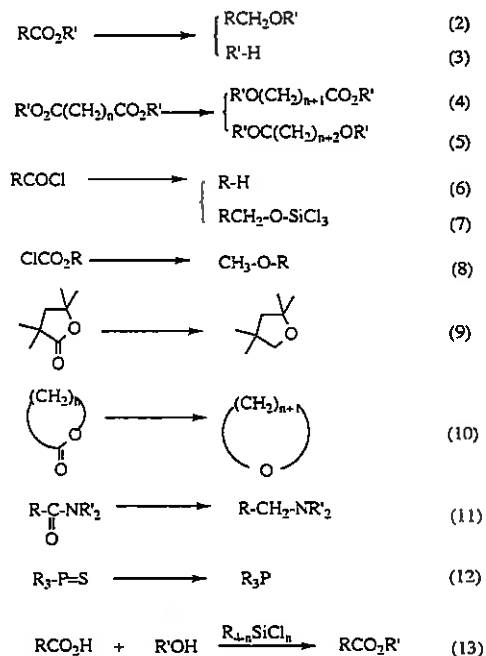


図-2 トリクロロシランを使う放射線誘起還元反応の例

環状エステルであるラクトン類からは環状エーテル類を得ることができる(9、10式)。

酸塩化物では、まず、塩素が引き抜かれアシルラジカルとなり、一般的には7式の反応となるが、Rが立体的な高い場合はCOを放出して6式の反応が起こる。アルコールの誘導体であるクロロギ酸エステルも塩素引き抜き反応が優先するが、

CO₂ への分解は起こらず、ギ酸エステルを経てメチルアルキルエーテルに還元される(8式)。ジカルボン酸エステルとの反応では、まず、モノエーテル体となり、次いでジエーテル体に還元される(4、5式)。この還元反応はカルボン酸のpKaおよびアルコールの電子供与性によって支配されることを解明した。HSiCl₃を用いる放射線誘起還元反応は、アミド類からアミン類への還元や(11式)、チオリン酸エステルから硫黄も取り去る反応にも有効である(12式)。還元反応のほかにもクロロシラン類は有用な有機合成試薬であり、カルボン酸およびアルコールと混合させるだけで、対応するエステルを合成する場にも用いることができる(13式)。

2. ケイ素材料の放射線化学

ポリシランでは主鎖を形成するシグマ電子が非局在化しており、紫外線領域で強い吸収を示すとともに、有機化合物としては最高のホールドリフトモビリティや非線形光学特性を示すことから先端材料として近年注目を集めている。耐放射線材料としての可能性を探るために、ポリシラステチレン{(PhMe₂)_m(Me₂Si)_n}の固体、および溶液状態での放射線照射を行なった。ポリシランは殆ど架橋せず、主鎖切断による分解が起こる。フェニル基によるポリシランの放射線分解制御作用を見るために3種類のモデル化合物の放射線分解性を調べ、ケイ素原子に結合するフェニル基の数が多ほど放射線分解が押えられることを明らかにした(図-3)。

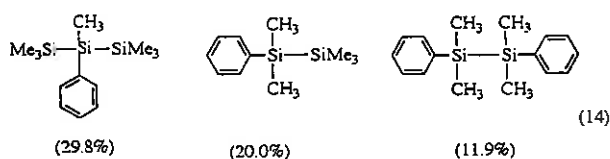


図-3 1440kGy照射時のポリシランモデル化合物の分解率

ポリシラステチレンのモデル化合物であるMe₃Si-PhMeSi-SiMe₃を照射すると、シリルラジカ

ル(R₃Si \cdot)、シリレン(R₂Si \cdot)やシレン(R₂Si=CR₂)などの反応活性種を生成する(図-4)。

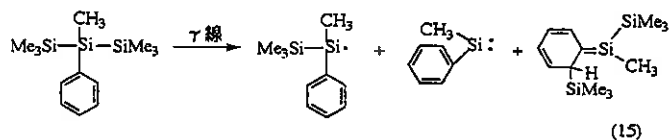
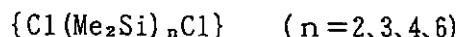


図-4 放射線によって発生するケイ素反応活性種

また、(Me₂Si)₆をベンゼン中でγ線照射すると、ベンゼンからのエネルギー移動を経てシリレンが効率よく発生する。従って、放射線を用いれば高温反応や紫外線照射が制限される温度や反応容器を用いてケイ素の反応活性種を発生させることが可能となる。ポリシランの合成には、一般的にR₂SiCl₂を出発物質とするが、機能性ポリシランを開発するためには、より複雑な出発物質の入手が必要である。(Me₂Si)₆をR_{4-n}CCl_n中でγ線照射して、機能性ポリシラン合成に重要な



を得た。また、新しい機能を付与したポリシランとして、極性の大きな{(CH₂CH₂O)_n}を側鎖に導入したポリシラン(図-5)を合成したところ、水溶性になり種々の極性物質と相互作用をすると共に、放射線照射によって架橋のG値を大きくすることができた。これは主鎖を紫外線で切断させ、γ線で側鎖を架橋させるという二つの機能を同時に持つ高分子といえ、レジスト材料などとして有用であろう。

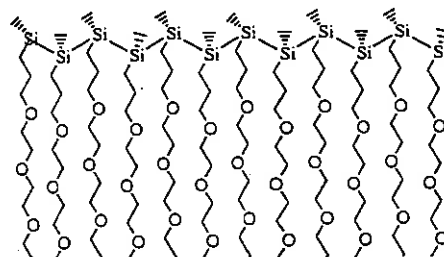


図-5 水溶性を有する新型ポリシラン

以上、放射線照射が非常に有用であった有機合成反応と新規なケイ素材料開発について概説した。