

巻頭言

- シリコーンの可能性 伊藤 真樹 …… 1

ひとこと

- 有機ケイ素化合物の光化学に魅せられて 水野 一彦 …… 3

トピックス—昨日今日そして明日のケイ素化学

- 有機ケイ素反応剤を利用する新規炭素-炭素結合形成反応の開発 三浦 勝清 …… 5
 光学活性ケイ素分子の合成研究 井川 和宣、友岡 克彦 …… 13
 シラ-菌頭-萩原カップリング反応 西原 康師 …… 18
 シルセスキオキサン誘導体「光硬化型 *SQ* シリーズ」の機能性コーティング剤としての開発
 北村 昭憲 …… 25
 パーフルオロアルキルシルセスキオキサンを用いた有機-無機ハイブリッドコーティング薄
 膜の表面特性 山廣 幹夫 …… 35

国際学会報告

- 第4回アジアケイ素化学会議 (ASiS-4) 報告 関口 章 …… 41
 第14回ゲルマニウム、スズ、鉛に関する配位及び有機金属化学に関する国際学会 (GTL-14)
 に参加して 斎藤 雅一 …… 44
 45th Silicon Symposium に参加して 大拙 晶裕 …… 47
 45th Silicon Symposium 参加報告 熊澤 直人 …… 49

協会賞・技術賞・奨励賞

- 多様な結合様式と特異な機能を有するケイ素化合物の創製 川島 隆幸 …… 52
 室温速硬化性シリコーンゴム材料
 木村 恒雄、坂本 隆文、亀田 宜良、勅使河原 守 …… 54
 含ケイ素メタラサイクル骨格の構築を基軸とする新規錯体・触媒の開発
 砂田 祐輔 …… 56

シリコンスクエア—会員の広場

- ミシガン大学紹介 海野 雅史 …… 58
 シンガポールで典型元素化学に挑戦 金城 玲 …… 59

研究室紹介

- 群馬大学理工学研究院 分子科学部門 (化学・生物化学専攻) 海野・武田研究室 …… 61
 東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻 後藤研究室 …… 62
 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科生体分子工学部門 清水研究室 …… 63

特別寄稿

- Berlin Calling: ISOS XVII and the 7th European Silicon Days on August 3-8, 2014
 Matthias Driess …… 64
 Peripheral Functionalisation of Si=Si Units as Enabling Preparative Tool
 Andreas Rammo and David Scheschkewitz …… 66

第17回ケイ素化学協会シンポジウムプログラム

…… 72

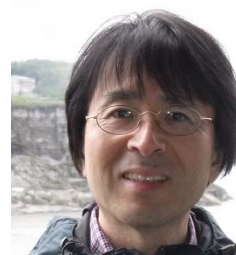
ケイ素化学協会より

- 入会の手続きおよび会員情報等の変更について …… 80

| | | |
|-----------------------|-----|----|
| ケイ素化学協会名誉会員、役員および顧問名簿 | ・・・ | 81 |
| 平成 24 年度会計決算報告書 | ・・・ | 82 |
| 決算監査意見書 | ・・・ | 83 |
| 編集後記 | ・・・ | 84 |

シリコーンの可能性

東レ・ダウコーニング（株） Associate Research Scientist 伊藤真樹



シリコーン (silicone) はシロキサン結合を主骨格とし、有機置換基を持つポリオルガノシロキサンの総称で、その名付け親は Kipping である。彼は 1900 年頃からのグリニャー反応による種々の Si-C 結合を持つ化合物の合成の研究の中で、ケトンに対応するケイ素化合物と期待されるものを合成し、ケイ素 (silicon) とケトン (ketone) の合成語として silicone と名づけた。しかしそれは彼が期待した物質ではなく、「ネバネバのがらくた (sticky messes)」であった。一方、1920 年に Staudinger はゴムやでんぷんといった天然物は高分子化合物であることを示唆し、1929 年になると Carothers はポリエステルやポリアミドの元となる縮合重合の実験を開始していた。

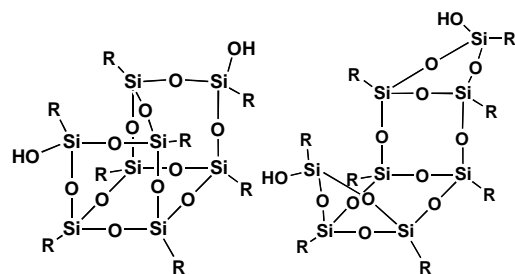
そんな時代、1930 年頃、Corning Glass Works の Sullivan は、ガラスよりも柔軟性がある、かつプラスチックより強く、耐熱性がある、いわば有機・無機ハイブリッド材料の創製を夢見て、有機化学者である Hyde を雇い、シリコーンの研究を始めた。同様の研究を行っていた Mellon Institute と合流し、原料シランの量産を Dow Chemical が受け持つこととなり、1943 年 Dow Corning の誕生とともにシリコーンの商業生産が開始された。同じ頃 1940 年、General Electric では Rochow が直説法として知られるメチル

クロロシランの経済的な合成法を発明し、1947 年にシリコーンの商業生産を開始する。これに続いて日本では東芝と信越化学工業が 1953 年にシリコーンの市販を開始した。シリコーンはこのように研究開発と工業化がほぼ同時に起こった材料である。

シロキサンには M ($R_3SiO_{1/2}$)、D ($R_2SiO_{2/2}$)、T ($RSiO_{3/2}$) および Q ($SiO_{4/2}$) 単位というシロキサン結合の数と有機置換基の数が異なる 4 種の骨格構成要素がある。直鎖高分子であるポリジアルキルシロキサンは D 単位を主たる構成要素とし、シリコーンレジンと呼ばれるものは T、Q 単位を主成分とした三次元架橋高分子である。シリコーン製品の多くがポリジメチルシロキサンからなっているが、Hyde 博士が最初に開発したガラスファイバーのバインダーなどはいわゆるシリコーンレジンであった。直鎖高分子と異なり、T、Q 単位を主成分としながら M、D、T、Q 単位を原則的に自由に組み合わせられ、種々の置換基と合わせると、きわめて多様な分子構造を持たせることができる。さらに、シルセスキオキサンとして知られる T 単位のみからなるシリコーンレジン (あるいは置換基が $-OSiR_3$ である Q 単位からなるものも含む) では、環状四および五量体を中心とした環構造からなるいろいろな、かご型構造のオリゴ

マーが得られることが知られている。このような構造は一般的なシリコーンレジンの合成条件において自発的に生成すること、同じ分子式で多くの異性体が存在すること（文末の図参照）、またシルセスキオキサンだけではなく D 単位と T 単位を組み合わせたようなもっと一般的なシリコーンレジンにもかご型構造が存在することを筆者は明らかにしている。このことは、分子量と分子量分布で表すことができる直鎖高分子と異なり、シリコーンレジンは分子量数百のかご型オリゴマーから分子量数十万の高分子量体にいたるまで、種々の形態をした分子の集合であることを示唆している。すなわち、シリコーンレジンは分子量、分子量分布だけではなくこのような構造の違いまで記述しなければ表現できない、あるいは同じ分子式、分子量、分子量分布でも異なった構造、すなわち異なった物性を示すであろうレジンが存在すると言える。合成条件を変えれば異なった構造のレジンが得られると考えられる。ケイ素-酸素結合は炭素-炭素結合にくらべて結合エネルギーが高いこと、結合間距離が大きいこと、回転障壁が低いことなどから優れた耐熱性、耐候性、ガス透過性などを示し、透明性にも優れているが、分子間力が弱いため機械物性には劣ると言う欠点もある。しかし、上述のような構造の違いを精密に制御できた場合、まだ到達していない物性が得られるのではないだろうか？ 1960 年に GE の Brown らが *J. Am. Chem. Soc.* にポリフェニルシルセスキオキサンはラダー構造を有すると発表した。

Brown らのデータではラダー構造であると結論するには不十分であるし、本当にラダーポリシルセスキオキサンが得られたときに、それを証明することは難しいと思う。しかし、ポリフェニルシルセスキオキサンは他のシリコーンレジンに比べて確かに剛直で伸張した構造であることがうかがえる。ラダーポリシルセスキオキサンを合成するアプローチも見られる。またかご型構造であることによって特定の物性の発現が見られる研究もなされている。孫悟空が筋斗雲でいくら飛んでもお釈迦様の手から出られなかったように、我々はシリコーンが持つ本質的な物性の限界は超えられないと思う。しかし、きっとその限界にはまだ達していない。ポリイミドのように強靱でしかし透明な材料、高温 TFT プロセスに使用可能なフィルム基板、耐紫外線高分子、そんなものできないだろうか。そしてそれはいろいろな炭素系化合物に対応するケイ素化合物を合成しようとしていた Kipping が夢見ていたことなのかもしれない。



同じ化学式 $[(\text{RSiO}_{3/2})_6(\text{RSiOHO}_{2/2})_2]$ でも構造が異なり得る例（右の構造は推定）