

# [Si(H)-C≡C]単位を有する含ケイ素ポリマーの加水分解

## Hydrolysis of Silicon-containing Polymer with [Si(H)-C≡C] Unit

折笠 匠・遠藤 紘美\*・伊藤 正義・石川 淳一\*\*

福島工業高等専門学校専攻科、物質・環境システム工学専攻

\*福島工業高等専門学校、物質工学科（現：花王株式会社）

\*\*三井化学株式会社

Takumi Oriyasa, Hiromi Endoh\*, Masayoshi Itoh and Jun-ichi Ishikawa\*\*

Fukushima National College of Technology,

Advanced Course in Chemical and Environmental System Engineering

\*Fukushima National College of Technology, Department of Chemistry and Biochemistry

\*\*Mitsui Chemicals, Inc.

(2009年9月11日受理)

### ABSTRACT

The hydrolysis of poly[(phenylsilylene)ethynylene-1,3-phenyleneethynylene], [-Si(Ph)H-C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C≡C-] (abbreviated MSP), which has Si(H)-C≡C unit in the molecule, were studied in the presence of several types of acid or base catalysts. Hydrolysis, depolymerization and crosslinking reactions were proceeded in the presence of NaOH, NH<sub>4</sub>F, and MgO catalysts. Crosslinking reaction was proceeded in the presence of HCl catalyst to produce cross-linked polymer.

**Key words:** silicon-containing polymer, hydrolysis, depolymerization, chemical resistance

### 1. 緒言

近年、ヒドロシリル化重合や脱水素重合によりポリカルボシラン類、すなわち Si-C 繰り返し単位を主鎖骨格構造とする高分子が合成され、耐熱性高分子やセラミックス前駆体としての利用が検討されている<sup>1)</sup>。著者らは分子内に[Si(H)-C≡C]単位を有するポリ[(フェニルシリレン)エチニレン-1,3-フェニレンエチニレン](Fig. 1, 以下MSPと略)が高い耐熱・耐燃焼性を有することを報告している<sup>2)</sup>。MSPはトルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン(THF)などの溶媒に易溶で、熔融成形が可能な熱硬化性樹脂である。またMSPを不活性ガス中、1000℃以上で焼成するとSiC微粒子が分散したガラス状炭素が94%の収率で得られる。現在、その特性評価およびこれらの特徴を利用して複合材料や電子材料への応用が検討されている<sup>3)</sup>。従来のエ

ンプラの基本単位として利用されているイミド基、アミド基、エステル基、エーテル基、スルホン基などに加えて、新しく[Si(H)-C≡C]単位を提案するものである。該ユニットを取り込んだ種々の高分子の合成が期待されている。

ここではMSP中における[Si(H)-C≡C]単位の耐薬品性、特に酸性、塩基性の雰囲気における加水分解性について検討することを目的とした。

通常、Si-C結合はホモリシスに対してかなり強い抵抗性を示し、遊離ラジカル反応の条件下ではSi-C切断よりC-H結合の切断が起こる<sup>4)</sup>。ヘテロリシスについては、ケイ素原子が大きいこと、ケイ素の電気陰性度が小さいこと、およびケイ素は炭素より多くの配位数を取ることができることから、Si-C結合はC-C結合よりも反応性が高いことが知られている<sup>5)</sup>。ヘテロリシスによるSi-C結合の分解反応( $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^1 + \text{R}^2\text{OH} \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{OR}^2 + \text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}^1$ )については、数多くの報告例があり、触媒にはBu<sub>4</sub>NF<sup>6)</sup>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>7)</sup>、KOH<sup>8)</sup>、KF<sup>9)</sup>およびBuLi<sup>10)</sup>などが用いられている。これらは、Si-C≡Cの分解反応を分子内へのエチニル基(HC≡C-)の簡便な導入法として利用したものである。例えば、

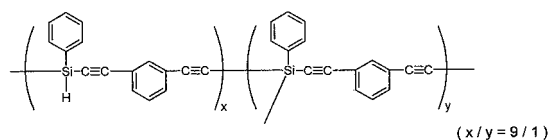


Fig. 1 Structure of MSP

Austin らはトリメチルシリルエチニル化合物を、室温で  $K_2CO_3$  のメタノール溶液で処理し、種々のエチニル化芳香族化合物を得ている<sup>11)</sup>。

## 2. 実験

### 2.1 MSP の加水分解

窒素雰囲気中、MSP ( $M_w=8420$ ,  $M_n=3440$ ,  $M_w/M_n=2.4$ ) 1.0g を 100mL の二口フラスコに入れ、溶媒として THF 20mL を加えた。さらに所定量の触媒を含む水溶液 1.0mL を加え 4 時間還流 (66°C) した。反応終了後、ゲル浸透クロマトグラフ (GPC, SHIMADZU LC-10A, カラム: Shodex GPC KF-802, KF-806L) および赤外吸収スペクトル (JASCO FT/IR 7300 FT-IR spectrometer) により、生成物の分子量測定と構造解析を行った。触媒には、塩酸 (HCl)、硫酸 ( $H_2SO_4$ )、水酸化ナトリウム (NaOH)、フッ化アンモニウム ( $NH_4F$ ) およびマグネシア (MgO) を使用した。

### 2.2 モデル化合物の加水分解

MSP の加水分解反応機構を明らかにするため、上述の MSP の加水分解において MSP の代わりにモデル化合物を用いて同様の反応を行った。 $[Si(H)-C\equiv C]$  単位を有するケイ素化合物の合成は困難であることから (市販品はない)、ここでは Si-H 結合を含まないが  $[Si-C\equiv C]$  単位を有する市販の 2 種類のケイ素化合物、(トリフェニルシリル) アセチレン ( $Ph_3Si-C\equiv CH$ ; 以下モデル化合物 1 と略) および 1-フェニル-2-(トリメチルシリル) アセチレン ( $Me_3Si-C\equiv CPh$ ; 以下モデル化合物 2 と略) を用いた。 $[Si-C\equiv C]$  単位における Si-C 結合の反応性を調べると同時に、ケイ素上の置換基の違い (フェニル基とメチル基) による加水分解性の比較も行った。反応終了後、高速液体クロマトグラフ (SHIMADZU LC-10A, カラム: TOSOH TSK-GEL ODS-120T)、ガスクロマトグラフ (SHIMADZU GC-14A, 検出器: FID) および赤外吸収スペクトルにより生成物

**Table 1** FT-IR and GPC analyses of reaction products of MSP in the presence of various catalysts

Run	Catalyst (mmol)	$M_w^a$	$M_n^a$	$[M_w/M_n]$	Spectral Data / IR $cm^{-1}$ (Strength <sup>b</sup> )			
					$\nu$ ( $\equiv C-H$ )	$\nu$ (Si-H)	$\nu$ (Si-C)	$\nu$ (Si-O-Si)
1	–	8450	3490	[2.4]	–	2159(vs)	949(vs)	–
2	HCl (1.0)	11840	3790	[3.1]	–	2154(vs)	950(vs)	1050(w)
3	HCl (10.0)	20100	4180	[4.8]	–	2154(vs)	950(vs)	1056(s)
4	$H_2SO_4$ (1.0)	8190	3210	[2.6]	–	2156(vs)	949(vs)	–
5	NaOH (1.0)	1200 / 100	930 / 60	[1.3 / 1.6]	3303(vs)	2104(w)	–	1134(vs)
6	$NH_4F$ (1.0)	1000 / 90	750 / 60	[1.4 / 1.4]	3295(s)	2154(w)	–	1134(vs)
7	MgO (2.5)	1610 / 80	780 / 60	[2.1 / 1.3]	3292(s)	2153(w)	–	1134(vs)

<sup>a</sup> Polystyrene equivalents. <sup>b</sup> vs: very strong, s: strong, w: weak

**Table 2** Hydrolysis of model compounds in the presence of various catalysts

Run	Catalyst (mmol)	Conversion <sup>a</sup> (%)	Product Yield <sup>b</sup> (%)		
			$R_3SiOH$	$RC\equiv CH$	$(R_3Si)_2O$
<b><math>Ph_3SiC\equiv CH</math></b>					
			<b><math>Ph_3SiOH</math></b>	<b><math>HC\equiv CH</math></b>	<b><math>(Ph_3Si)_2O</math></b>
1	–	0	0	–	0
2	HCl (1.9)	0	0	–	0
3	$H_2SO_4$ (1.0)	0	0	–	0
4	NaOH (4.0)	95.0	85.6	–	0
5	$NH_4F$ (2.7)	0	0	–	0
6	MgO (2.7)	9.65	3.2	–	0
<b><math>Me_3SiC\equiv CPh</math></b>					
			<b><math>Me_3SiOH</math></b>	<b><math>PhC\equiv CH</math></b>	<b><math>(Me_3Si)_2O</math></b>
7	–	0	0	0	0
8	HCl (2.7)	0	0	0	0
9	$H_2SO_4$ (1.0)	0	0	0	0
10	NaOH (4.0)	100	31.2	quant	76.0
11	$NH_4F$ (2.7)	0	0	0	0
12	MgO (2.5)	0.01	4.8	5.9	trace

<sup>a</sup> HPLC( $Ph_3SiC\equiv CH$ ) and GC( $Me_3SiC\equiv CPh$ ) yield based on the amount of model compound used.

<sup>b</sup> Yield were calculated by using analytical curves that was made from each chemical reagents.

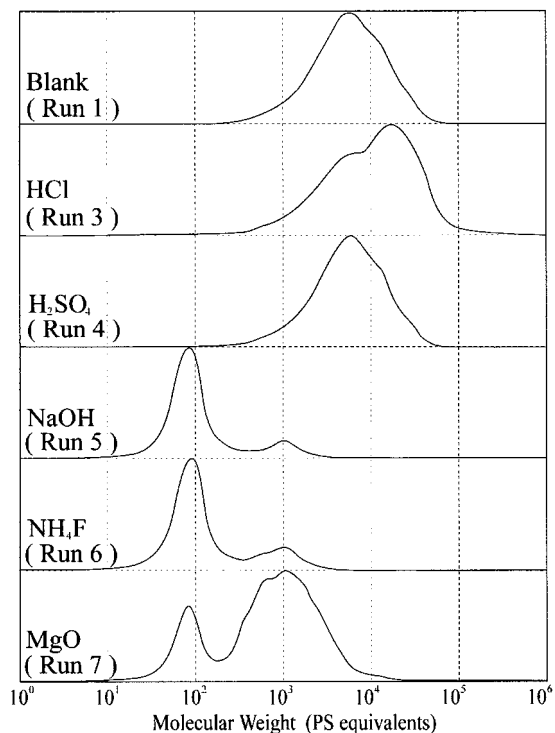


Fig. 2 GPC chromatograms of the reaction products of MSP in the presence of various catalysts

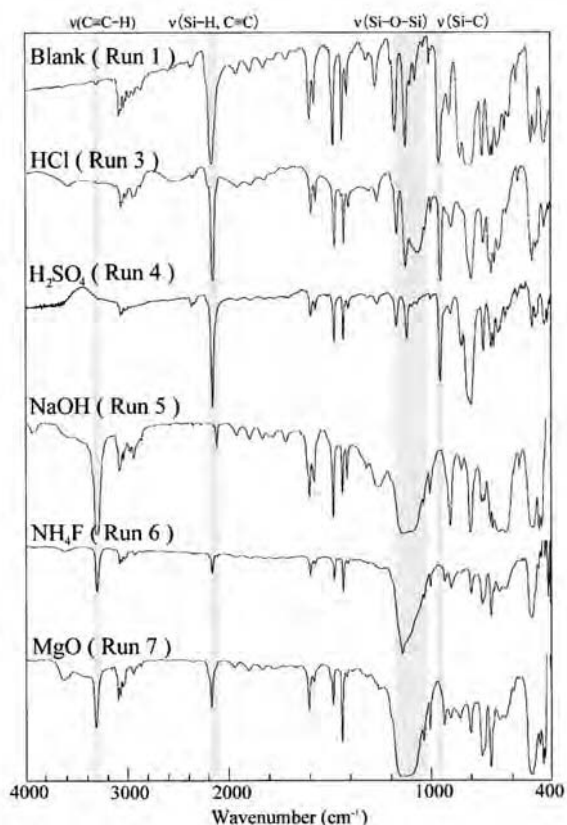


Fig. 3 IR spectra of the reaction products of MSP in the presence of various catalysts

の定性・定量分析と構造解析を行った。生成物の構造解析は、推定されるいくつかの類似化合物（市販品）の赤外吸収スペクトルと比較検討しながら行った。

### 3. 結果および考察

Table 1 に種々の触媒共存下における MSP の反応結果を、Table 2 に種々の触媒存在下におけるモデル化合物の反応結果を示す。また、Fig. 2 に MSP の反応生成物の GPC クロマトグラムを、Fig. 3 に FT-IR スペクトルを示す。

MSP/THF/H<sub>2</sub>O 系すなわち触媒が存在しない Blank (Table 1 の Run 1) では、反応の前後で分子量に変化はなく、Mn (数平均分子量) は 3490 であった。モデル化合物においても Blank (Table 2 の Run 1 および Run 7) では反応は進行しなかった。

塩酸触媒存在下では、触媒量が 1.0mmol の系 (Table 1 の Run 2) でわずかに分子量の増加がみられた。FT-IR 測定を行ったが Blank とほぼ同じスペクトルを示し、構造の変化を確認することができなかった。そこで触媒量を 10mmol に増やし、反応を行ったところ黄白色の固体が生成した。GPC 測定によれば、生成物の分子量分布のピーク位置

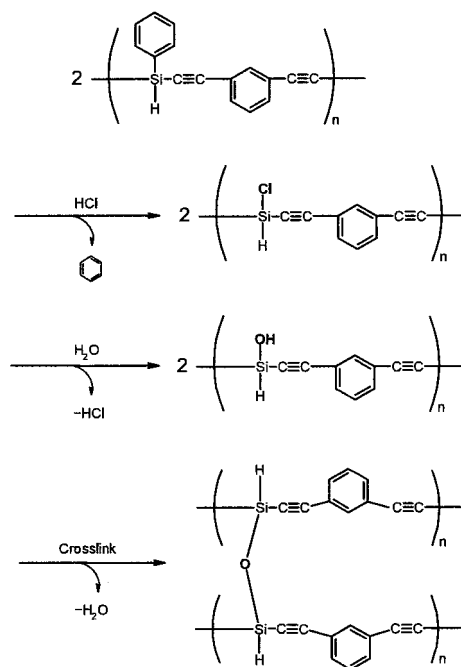


Fig. 4 Crosslinking reaction of MSP in the presence of HCl catalyst

が Blank よりも高分子量側にシフトしていることがわかる。FT-IR 測定では Si-C、Si-H、Si-O-Si の伸縮振動が確認された。これらの結果から塩酸を触媒として用いた反応では Fig. 4 に示すように反応が進行すると推定した。すなわち脱シリプロトン化( $\equiv\text{Si-Ph} + \text{HCl} \rightarrow \equiv\text{Si-Cl} + \text{PhH}$ )が起こり、その後加水分解反応が進行し( $\equiv\text{Si-Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{Si-OH} + \text{HCl}$ )、さらに生成したシラノールの脱水縮合により架橋して Si-O-Si 結合が生成したものと考えられる。ケイ素-アリアル結合はケイ素-アルキル結合に比べて容易に切断される。Gilman らはトリメチルフェニルシラン ( $\text{Me}_3\text{Si-Ph}$ ) とベンジルトリメチルシラン ( $\text{Me}_3\text{Si-CH}_2\text{Ph}$ ) について塩化水素酸による分解反応を行い、トリメチルフェニルシランのみがクロロトリメチルシランとベンゼンに分解したと報告している<sup>12)</sup>。すなわち Si-Ph は切断されやすく、MSP においても Si-Ph のみが切断され Si-C $\equiv$ C は切断されなかった。モデル化合物においては反応が進行しなかった。

硫酸触媒存在下では、生成物に分子量変化がほとんど認められず、また FT-IR 測定においても生成物は MSP とほぼ同一のスペクトルを示し反応しなかった。濃硫酸による Si-C 結合の分解はいくつか報告があるが<sup>13)14)</sup>、触媒量の含水硫酸による分解は報告されていない。モデル化合物においても反応は進行しなかった。

一方、MSP の反応において塩基触媒の水酸化ナトリウム、フッ化アンモニウムおよびマグネシア触媒存在下では、淡黄色で粘調な液が生成した。

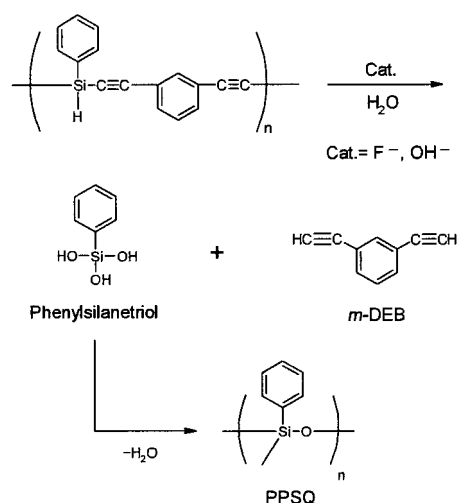


Fig. 5 Hydrolysis of MSP in the presence of base catalysts

GPC クロマトグラムでは2つのピークが認められ、いずれも低分子量側にシフトしていた。FT-IR 測定では $\equiv\text{C-H}$ と Si-O-Si の伸縮振動が確認され、Si-H、Si-C の伸縮振動の吸収はほぼ消失した。これらの結果から水酸化物イオンおよびフッ化物イオン存在下の反応は Fig. 5 のように進行したと推定される。すなわち MSP は求核触媒存在下で加水分解され、フェニルシラントリオールと *m*-ジエチニルベンゼン (*m*-DEB) に分解される。生成したフェニルシラントリオールは脱水縮合して、ポリフェニルシルセスキオキサン (PPSQ;  $[\text{PhSiO}_{1.5}]$ ) になったと考えられる。

モデル化合物では、水酸化ナトリウムとマグネシア触媒存在下で加水分解反応が進行した。フッ化アンモニウム触媒存在下では反応が進行しなかった。また、ケイ素上の置換基 (フェニル基とメチル基) の違いによる加水分解性の違いはみられなかった。水酸化物イオン存在下での Si-C 分解反応は古くから知られており、Gilman らは 1-フェニル-2-(トリフェニルシリル) アセチレン ( $\text{Ph}_3\text{Si-C}\equiv\text{CPh}$ ) の分解を報告している<sup>15)</sup>。また、最近 Chuit らによって、フッ化物イオンなどの求核触媒存在下における Si-X (X=H, O, N, C, Si) 結合の分解反応を検討し、Fig. 6 のような反応機構で進行することを提案している<sup>16)</sup>。ケイ素は空の d 軌道を有しており、5 配位、6 配位化合物を形成しやすい。このため求核試薬と容易に反応して、より反応性の高い 5 配位中間体 **1** を形成し、そこへ水が求核攻撃し遷移状態 **2** を経て Si-X 結合は

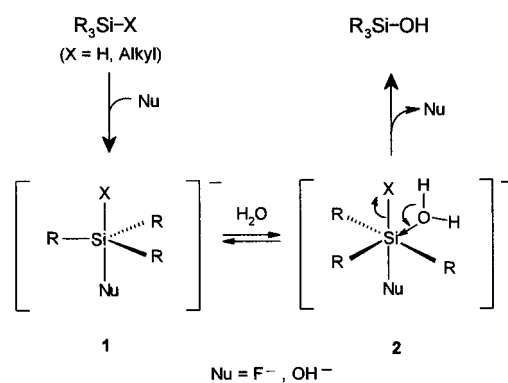


Fig. 6 Nucleophile-catalyzed hydrolysis mechanism

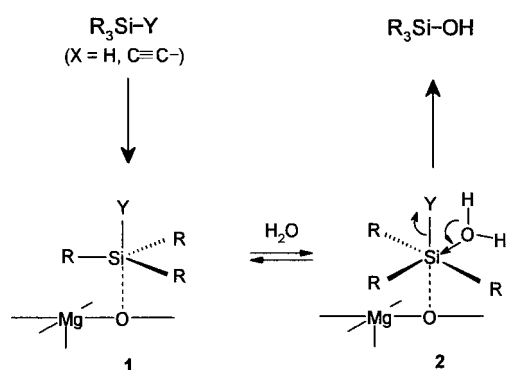


Fig. 7 Presumed mechanism of hydrolysis on magnesia surface

切断される。求核触媒の触媒活性は  $\text{Bu}_4\text{NF} > \text{NaF} > \text{NH}_4\text{F} > \text{CsF} > \text{NH}_4\text{OH} > \text{no catalyst} > \text{HCl}$  と報告している。

固体触媒であるマグネシア触媒存在下では、Fig. 7 に示すようにマグネシアの塩基点（表面酸素イオン）とケイ素が結合して5配位中間体を形成し加水分解されたか、あるいは水が触媒表面に解離吸着することにより生成する水酸化物イオンが求核触媒として作用し、Si-H および Si-C≡C結合が切断されたものと推定される。

#### 4. 結言

主鎖中に[Si(H)-C≡C]単位を有する含ケイ素高分子MSPについて、種々の触媒存在下での加水分解反応を検討し、MSPの加水分解性（耐薬品性）を明らかにした。

酸触媒の存在下では加水分解性は低く、硫酸では全く反応が見られなかった。少量の塩酸ではほとんど反応が見られなかったが、塩酸の濃度を上げると架橋反応が進行し、高分子量体が生成した。

塩基触媒の水酸化ナトリウム、フッ化アンモニウムおよびマグネシアの存在下で[Si(H)-C≡C]単位は容易に加水分解され、MSPはフェニルシラントリオールと *m*-ジエチルベンゼンに分解し、フェニルシラントリオールは脱水縮合してポリシルセスキオキサンが生成することを明らかにした。

#### 謝 辞

本研究は、舟山義一氏、芳賀俊彦氏に多大なるご協力を得て進められ、実現したものである。各位に対し、深く感謝を申し上げます。

#### 文 献

- 1) 桜井英樹監修, 有機ケイ素ポリマーの新展開, シーエムシー, (2002)
- 2) Masayoshi. Itoh, Kenji. Iwata, Jun-ichi. Ishikawa, Hiroshi. Sukawa, Hideaki. Kimura, Koichi. Okita, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **39**, 2658. (2001)
- 3) 黒木重樹, 柿ヶ野武明, 石川淳一, 伊藤正義, 沖田晃一, 高分子論文集, **54**, 229. (1997)
- 4) 熊田誠, 有機ケイ素化合物の化学, 化学同人, (1972)
- 5) Henry. Gilman, G. E. Dunn, *Chem. Rev.*, **52**, 77. (1953)
- 6) Deglinoenti. A, Capperucci. A, Scafato. P, Mecca. T, Reginato. G, *Synlett*, **11**, 1739. (1999)
- 7) Kehoe. J. M., Kiley. J. H., English. J. J., Johnson. C. A., Petersen. R. C., Healey. M., *Org. Lett.*, **2**, 969. (2000)
- 8) Fabian. K. H., Elwahy. A. H. M., Hafner. K., *Tetrahedron Lett.*, **41**, 2855. (2000)
- 9) Andreini. B. P., Benetti. M., Carpita. A., Rossi. R., *Tetrahedron*, **43**, 4591. (1987)
- 10) Mikami. K., Kawamoto. K., Nakai. T., *Chem. Lett.*, **11**, 1719. (1985)
- 11) William B. Austin, Norman Bilow, William J. Kelleghan, Kreisler S. Y. Lau, *J. Org. Chem.*, **46**, 2280. (1981)
- 12) Henry. Gilman, Frederick J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2066. (1949)
- 13) Leo H. Sommer, Leslie J. Tyler, Frank C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2872. (1948)
- 14) Robert F. Steiner, Kaloman Laki, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 882. (1951)
- 15) Henry Gilman, A. G. Brook, Lewis S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4531. (1953)
- 16) Claud Chuit, Robert J. P. Corriu, Catherine Reye, J. Colin Young, *Chem. Rev.*, **93**, 1371. (1993)