

# テトラクロロゲルマンをモノマーとする ポリゲルマンの電解合成

鈴木 淳史\*1 岡野 光俊\*2

## Electrochemical Synthesis of Polygermanes from Tetrachlorogermane

Atsushi Suzuki Mitsutoshi Okano

It was found that electrochemical reduction of tetrachlorogermane is dangerous because that causes emission of large amount of thermal energy. Copolymerization of tetrachlorogermane and dibutyldichlorogermane gave polygermanes with branching (network) structures. If one wishes to add branching (network) structures to linear  $\sigma$ -conjugated polymers, employment of tetrachlorogermane (as a monomer) is worth considering, because tetrachlorogermane is more easily obtained than trichlorogermanes.

### 1. 序論

#### 1-1. ポリゲルマン<sup>1-4)</sup>

ポリゲルマンはシグマ共役系高分子に属する高分子としてよく知られており、ゲルマニウム-ゲルマニウム結合の連続によって形成されるその主鎖において、シグマ電子は非局在化している。シグマ共役系高分子全般に関する解説は他に譲ることとし<sup>5,6)</sup>、ここではシグマ共役系高分子の中におけるポリゲルマンの位置づけについてまとめておきたい。

シグマ共役系高分子の中では、ケイ素の連鎖によって構成されるポリシランがこれまで最もよく研究され、続いてポリゲルマン、最も研究例の乏しいのがスズの連鎖によって構成されるポリスタンナンである。典型的ケイ素-ケイ素結合の長さは 2.35 Å であり、ゲルマニウム-ゲルマニウム結合のそれは 2.45 Å である。スズ-スズ結合の長さが 2.77 Å であることを考慮すると、シグマ共役系高分子においてポリシランとポリゲルマンは性質がよく似ており、ポリスタンナンはやや異なることが示唆される。実際、ポリシランやポリゲルマンが水に対して安定であるのに対し、ポリスタンナンは水と速やかに反応して分解することが知られている<sup>7)</sup>。

#### 1-2. 三次元的広がりを持つ共役系の構築

これまでに合成されてきたシグマ共役系高分子は直鎖、枝分かれ、ラダー、またはネットワークのいずれかの構造を持つ。直鎖高分子はジクロロ化合物、ラダー及び、ネットワーク高分子はトリクロロ化合物、枝分かれ高分子はジクロロ化合物およびトリクロロ化合物、をモノマーとしてそれぞれ合成されている。

従来非常に多くの研究が行われてきた直鎖高分子では、その吸収が紫外部にほぼ限られるのに対し、ネットワーク高分子では、その吸収が長く可視域へと裾を引き、その結果として高分子の着色が認められることは興味深い。このように、従来のジクロロモノマーに対しトリクロロモノマーの採用は、一連の興味深い化合物群の合成へとつながった。有機化学者の発想の当然の結果として、次にはテトラクロロモノマーの採用があることは言うまでもない。

#### 1-3. テトラクロロモノマーの持つ可能性

テトラクロロモノマーから合成されるシグマ共役系高分子には、どのような特性が期待されるのか、次に考えてみたい。

第一の特徴はテトラクロロモノマーから得られる高分

\*1 東京工芸大学大学院工学研究科光工学専攻

\*2 東京工芸大学工学部光情報メディア工学科助教授

2002年9月10日 受理

子における炭素含有量の低さである。このことはジクロロモノマーから合成される直鎖高分子とトリクロロモノマーから合成されるネットワーク高分子との違いとして既に注目されているものである。テトラクロロモノマーのみから得られる高分子は、末端処理された部分以外に炭素を含まず金属クラスターに非常に近い形となるので、その物性に興味を持たれる。

第二の特徴は、ジクロロモノマーとの共重合において考えるとわかりやすい。直鎖高分子ではブチル基に代表されるような典型的側鎖は、特に混み合った構造をとらない。しかしながら、トリクロロモノマー由来の構造が高分子中に入ると、3本の直鎖が1点に集まる構造になり、3本の直鎖に付属する側鎖は、非常に混み合うことになる。テトラクロロモノマーを採用すると、更に混み合った構造となることは容易に想像される。このような混み合いは主鎖の共役系が本来とろうとするコンホーメーションを不可能なものとし、テトラクロロモノマー導入部近傍の直鎖部分に通常とは異なるコンホーメーションを誘起する。これによって、直鎖部分のシグマ共役の状態に変化が生じる。

#### 1-4. 本研究の目的

以上のようにテトラクロロモノマーの採用は、新規なシグマ共役系高分子を得る観点から興味深い。そこで、本研究では、テトラクロロゲルマン単独の電解およびジクロロゲルマンとの共重合についての研究を行い、テトラクロロモノマーの持つ可能性について調べることを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2-1. 電解合成<sup>4,8)</sup>

#### 2-1-1 モノマー、支持電解質、溶媒の準備

テトラクロロゲルマン( $\text{GeCl}_4$ )はジェムコ社より購入したものを蒸留して用いた。ジブチルジクロロゲルマン( $\text{Bu}_2\text{GeCl}_2$ )はテトラブチルゲルマン( $\text{Bu}_4\text{Ge}$ )から、ジクロロ化して合成したものを使用した。

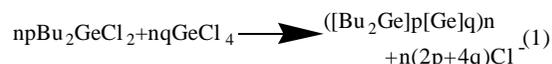
支持電解質である過塩素酸テトラブチルアンモニウム(以下 TBAP と略記)は、蒸留した乾燥酢酸エチルにより再結晶して不純物を除去し、真空乾燥したものを使用した。

電解溶媒の 1,2-ジメトキシエタン(以下 DME と略記)は、水素化カルシウムを加え窒素気流下で加熱還流後、蒸留したものを使用した。

#### 2-1-2 電解合成

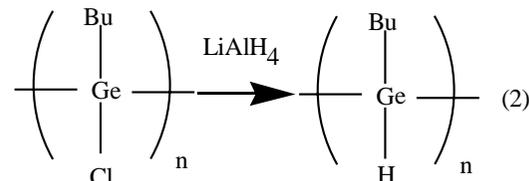
溶媒として DME45ml、支持電解質として TBAP1.9 g を用いて、陽極に銀線、陰極に白金板を使用し、一室型セル内で窒素雰囲気下、ポテンシオガルバナスタットとクーロンメーターにより定電圧電解した。電解は、モノマーを全て還元するために理論的に必要となる電気量の 80%までで行った。

この合成の電気化学反応の反応式を次に示す。



#### 2-1-3 高分子末端の処理と単離

電解終了後、電解液を別途調製したリチウムアルミニウムハイドライドのエーテル溶液中へ投入し、1時間以上室温にて攪拌することにより、生成した高分子の末端を水素化した。



反応後、水を加え過剰のリチウムアルミニウムハイドライドを失活させた後、エーテル抽出により有機層を取り出した。乾燥後、エーテルを減圧下にて除去し、残留物をメタノール中へ投入することで高分子のみを沈殿させた。また必要に応じソックスレー抽出により純度の高いポリゲルマンを得た。

### 2-2. 高分子の分析

#### 2-2-1 吸収スペクトル

十分な溶解度を得るためにテトラヒドロフランを溶媒とし、室温にて、紫外可視分光光度計(Shimadzu UV-2500PC)により測定した。

#### 2-2-2 分子量

分子量は、ポリスチレン標準試料を基準とし、Shodex KF-804 カラムを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した。溶媒にはテトラヒドロフランを用いた。この方法は直鎖高分子以外の高分子の分子量測定にはむかないが、これまで多くの研究者によって報告されているトリクロロ化合物から合成されるネットワーク高分子の分子量がゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより決定されているので、本研究においてもその値をもって分子量の目安とした。

### 3. 結果及び考察

#### 3-1. テトラクロロモノマー単独の電解還元

電解開始当初よりかなりの発熱が認められ、開始15分後には、セルの温度は 60°C程度まで上昇した。このような発熱はジクロロモノマーやトリクロロモノマーの電解還元においては全く認められないものである。セル内は白く濁り、電極表面は白色の膜で覆われていた。電解中に小爆発を起こしセルを破損する事故を2度起こしたので、実験の継続を断念した。

以上に見られる発熱は、電解の結果生成した不安定な化合物の発熱を伴う分解反応によるものと考えているが、その詳細は全くわかっていない。

#### 3-2. テトラクロロモノマーとジクロロモノマーの共重合

ジクロロモノマーから合成される直鎖高分子の合成におけるテトラクロロゲルマンの添加効果を明らかにするための実験を行った。直鎖高分子を形成するモノマーとしては、最もシンプルで研究例の多い、ジブチルジクロロゲルマンを使用した。図1は、ジブチルジクロロゲルマンのみを電解還元して合成したポリジブチルゲルマン、 $(\text{Bu}_2\text{Ge})_n$  の吸収スペクトルである。322nm にピークを持ち一般に知られている直鎖構造を有する高分子特有のスペクトル形状である。

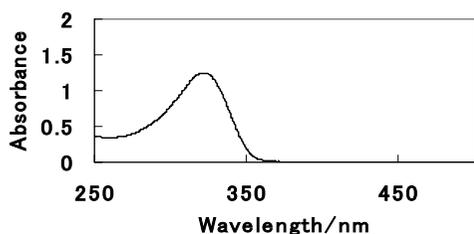


Fig.1 Absorption spectrum of  $(\text{Bu}_2\text{Ge})_n$  in tetrahydrofuran.

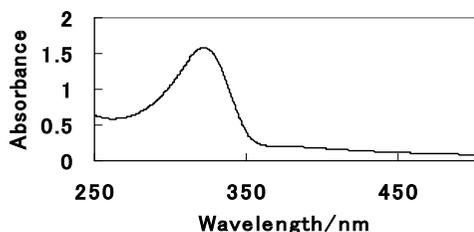


Fig.2 Absorption spectrum of  $([\text{Bu}_2\text{Ge}]_p[\text{Ge}]_q)_n$  in tetrahydrofuran ( $\text{Bu}_2\text{GeCl}_2 : \text{GeCl}_4 = 4:1$ ).

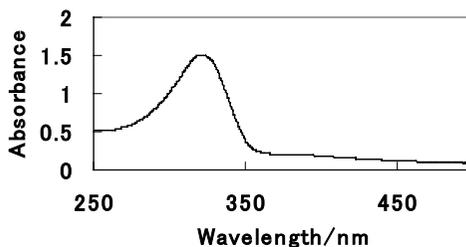


Fig.3 Absorption spectrum of  $([\text{Bu}_2\text{Ge}]_p[\text{Ge}]_q)_n$  in tetrahydrofuran ( $\text{Bu}_2\text{GeCl}_2 : \text{GeCl}_4 = 3:1$ ).

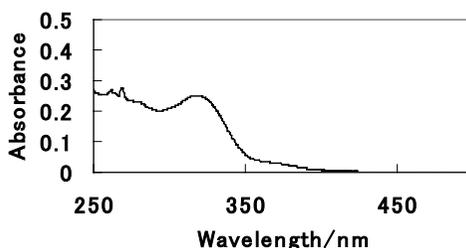


Fig.4 Absorption spectrum of  $([\text{Bu}_2\text{Ge}]_p[\text{Ge}]_q)_n$  in tetrahydrofuran ( $\text{Bu}_2\text{GeCl}_2 : \text{GeCl}_4 = 2:1$ ).

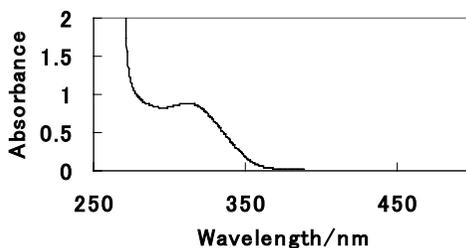


Fig.5 Absorption spectrum of  $([\text{Bu}_2\text{Ge}]_p[\text{Ge}]_q)_n$  in tetrahydrofuran ( $\text{Bu}_2\text{GeCl}_2 : \text{GeCl}_4 = 1:1$ ).

図2は、ジクロロモノマーとテトラクロロモノマーの比が4:1の場合に得られた高分子の吸収スペクトルである。吸収極大は、ポリジブチルシランとほぼ変わらぬ値であったが、ネットワークポリゲルマンにおいてよく知られている長波長へ裾を引く吸収が認められた。四官能性モノマーの導入により、一部ネットワーク(枝分かれ)

構造が形成されたものと解釈される。

図3から5は、加えるテトラクロロモノマーの割合を増やした場合の結果である。吸収極大は、あまり短波長にシフトすることなく、次第に不明瞭となった。テトラクロロモノマーから得られる高分子の溶解性が低いこと。ネットワーク高分子に最適化した単離法を用いていないことの影響により、図3から図5の結果はテトラクロロモノマーの割合の増大に伴うネットワーク化の増大の傾向をさほど明瞭には示していないが、実際に電解で得られている全高分子におけるネットワーク化した高分子の割合は確実に増加しているものと考えられる。

テトラクロロゲルマンの割合が増えると、電解時における発熱が確実に増大した。ジブチルジクロロゲルマンとの比が1対1の場合、テトラクロロゲルマン単独での電解還元の場合のような小爆発を起こすことはなかったものの、電解はかなりの発熱を伴い細心の注意を要した。

表1に一連の実験の収量、収率、分子量を示した。テトラクロロゲルマンを比較的少量添加すると、分子量は少々増大するが、さらにテトラクロロゲルマンの添加量を増加すると、分子量が低下する傾向が見られた。

### 3-3. その他類似モノマーの電解還元

図6は、ブチルトリクロロゲルマンと、テトラクロロゲルマンを4対1の割合で含む電解液を用い、電解還元により得られた高分子の吸収スペクトルである。ブチルトリクロロゲルマンのみを電解還元して得られる高分子と比較してスペクトル形状には違いが認められなかったが、溶媒に対する溶解性が少し低下していた。

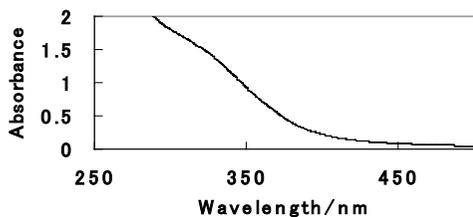


Fig.6 Absorption spectrum of  $([\text{BuGe}]_p[\text{Ge}]_q)_n$  in tetrahydrofuran ( $\text{BuGeCl}_3 : \text{GeCl}_4 = 4:1$ ).

本研究はポリゲルマンを研究対象したものであるが、一部ポリシランについても実験を行った。ポリゲルマンの場合と大きな違いは認められなかったが、テトラクロロシランの導入による高分子の不溶化が、ポリゲルマンの場合よりも顕著であるようであった。

Table.1 Synthetic Data

| No                                       | Monomer Ratio<br>$\text{Bu}_2\text{GeCl}_2\text{:GeCl}_4$ | Yield/g(%) | $M_w(\times 10^3)$ | $M_w/M_n$ |
|--|---|------------|--------------------|-----------|
| 1  | 4:1   | 1.86(59)   | 55                 | 37        |
| 2  | 3:1   | 1.72(56)   | 27                 | 21        |
| 3  | 2:1   | 1.94(62)   | 3.3                | 6.3       |
| 4  | 1:1   | 2.20(79)   | 1.2                | 1.7       |
| 5  | 1:0   | 1.08(36)   | 41                 | 19        |
| $\text{BuGeCl}_3\text{:GeCl}_4$          |   |            |                    |           |
| 6  | 4:1   | 1.93(44)   | 2.3                | 4.3       |
| $\text{Bu}_2\text{SiCl}_2\text{:SiCl}_4$ |   |            |                    |           |
| 7  | 4:1   | 1.05(62)   | 87                 | 110       |

## 4. まとめ

シグマ共役系高分子の合成におけるテトラクロロモノマーの採用は、有機化学の常識から考えて、誰もが興味を持ち試みようとする類いの研究である。しかしながら、テトラクロロモノマー単独や高い比率でテトラクロロモノマーを含む溶液からの電解(共)重合は、多量の発熱があり危険であることが明らかになった。この危険性に対する注意を広く研究者に喚起したい。

ジブチルジクロロゲルマンとテトラクロロゲルマンをモノマーとする共重合においては、ネットワーク(枝分かれ)構造を持つシグマ共役系が形成されたことを強く示唆する紫外吸収スペクトルの形状が認められた。これはテトラクロロゲルマンの持つ4つの塩素のうち少なくとも3つが反応し、ネットワーク(枝分かれ)構造の形成につながったものと解釈される。直鎖シグマ共役系へ何らかの理由により一部枝分かれ(ネットワーク)構造を導入する場合、モノマーの得やすさから考えるとトリクロロゲルマンを使用するよりもテトラクロロゲルマンを使用の方が手軽である。テトラクロロゲルマンは、市販のものを購入することができるが、トリクロロゲルマンは、格段に高価であり購入も困難である場合が多い。

シグマ共役系高分子の研究は、直鎖、ラダー、枝分かれ、ネットワーク構造というように、比較的シンプルな構造を持つ高分子の合成についてはその手法がほぼ確立されている。今後は、より複雑な構造を持つシグマ共役系の構築を狙う研究が増大すると予想される。本研究は、複雑なシグマ共役系の探求が危険性を伴う場合もあることを示しているようにも考えられる。パイ共役系高分子の一部にも、その合成過程において爆発を起こした例があることも思い出されるべきである。

## 参考文献

- 1) J. Yoshida, M. Okano, *Denki Kagaku* (Presently, *Electrochemistry*), 65(1995)619.
- 2) M. Okano, *Kobunshi*, 45(1996)158.
- 3) M. Okano, *Kinou Zairyo*, 15(1995)5.
- 4) M. Okano, K. Takeda, T. Toriumi, H. Hamano, *Electrochimica Acta*, 44(1998)659.
- 5) R. West, *J. Organomet. Chem.*, 300(1986)327.
- 6) R. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.*, 89(1989)1359.
- 7) M. Okano, N. Matsumoto, M. Arakawa, T. Tsuruta, H. Hamano, *Chem. Commun.*, (1998)1799.
- 8) S. Totsuka, M. Okano, *Tokyo Kogei Daigaku Kougakubu Kiyou*, 24(2001)32.