

学 位 論 文 題 名

CONTROL OF CIS AND TRANS GEOMETRICAL
STRUCTURES OF SUBSTITUTED
POLYPHENYLACETYLENES PREPARED WITH
A Rh COMPLEX CATALYST(ロジウム錯体触媒により合成した置換ポリフェニルアセチレン類
のシス・トランス幾何構造の制御)

学位論文内容の要旨

1972年に半導体のポリアセチレン、 $\sim(\text{HC}=\text{CH})_n\sim$ をヨウ素でドーブすると、金属並の約 $2 \times 10^5 \text{ S/cm}$ の電気伝導度を示すことが報告されて以来、数多くの共役系ポリマーが合成されてきた。置換ポリアセチレンは無置換ポリアセチレンとは異なり、可溶性・抗酸化性等の長所を有し、興味深い電気伝導性・光導電性・磁性を示し、現在エレクトロルミネッセンスおよび非線形光学材料等に応用可能な材料として注目されている。従来、置換アセチレンのモノマーはチーグラー・ナツタ触媒やメタセシス触媒によって重合されてきた。後者のメタセシス触媒はモノおよびジ置換アセチレンを重合させ、有機溶媒に可溶の高耐熱性しかも高分子量のポリマーを与えるが、それにはシス体とトランス体が混ざっている。しかしながら、現在まで、この置換ポリアセチレンの幾何構造、即ちそのシス及びトランス体の幾何構造の推定方法やその定量方法が確立されていない。このため、現在まで、このような重要な物性と其の幾何構造との相関については不明のままである。

そこで本研究では、最も代表的な置換アセチレンの一つであるフェニルアセチレンに酸素等のヘテロ原子を含む置換基を導入したモノマーを合成し、当教室で見出されたモノ置換アセチレンの立体特異的重合触媒であるロジウムの二核錯体すなわち、 $[\text{Rh}(\text{ノルボルナジエン})\text{Cl}]_2$ 触媒を、アミンまたはアルコール溶媒の存在下で重合し、生成したポリマーの構造を拡散反射法 UV、共鳴ラマン、電子スピン共鳴 (ESR) 等の手法を用いて系統的に解析し、世界に先駆けて一般的かつ独自のシス及びトランスの幾何異性体の解析法および定量方法を確立すると共に、その両者の特徴を明らかにした。以下の章にその成果を示した。

第一章では、フェニルアセチレンのバラ位にアルコキシ基を導入したモノマーを Rh 錯体触媒により重合した場合、モノマーが立体規則的に重合し、シス体のポリマーが選択的に得られることを示した。このポリマーは、分子量が10万以上の高分子量にもかかわらず、シス体に特有な非常にシャープな線幅を有する $^1\text{H NMR}$ スペクトルを与えることを示した。

第二章では、フェニルアセチレンのバラ位にかさ高い大きなケイ素含有置換基、即ち、*tert*-ブチルジメチルシロキシ基を有するモノマーを、Rh 錯体触媒によって重合した場合、シス体を多く含むポリマーが生成することを示した。このポリマーは酸素の選択的透過性を示すことが期待されることから、キャスト法による製膜を試みた。その結果、テトラヒドロフラン溶媒にポリマーを溶解し、室温でキャストすると、シス体からトランス体へと容易に異性化することを見出した。

第三章では、フェニルアセチレンのオルト位にトリフルオロメチル基を有するモノマーのRh 錯体触媒とメタセシス触媒による重合について検討した。その生成したポリマーの幾何構造の比較を¹Hおよび¹⁹F NMR、共鳴ラマン、ESR、UV等の方法を用いて行い、いずれのポリマーもトランス体を多く含むことを明らかにした。しかし、Rh触媒により得られたポリマーは高度に頭-尾結合を有する立体規則構造を示すが、メタセシス触媒により得られたポリマーは頭-頭結合や尾-尾結合を含み、立体規則的ではないことを明らかにした。この幾何構造の差異はπ電子共役系に大きく影響を与え、Rh 触媒で得られたポリマーの実効共役鎖長は、乱れた構造を持つメタセシス触媒で合成したそれよりも長く、したがって、トランス構造が約 50 %程度のRhポリマーの薄膜で測定された三次の非線形光学係数 (THG)、 $\chi^{(3)}$ は 1.7×10^{-12} esu とメタセシス触媒で合成されたトランス体 100 %のポリマーのそれとほぼ同等であることを明らかにした。

第四章では、パラ位に長さの異なるアルコキシ基を有するポリフェニルアセチレンの加圧効果について検討した結果を示した。これらのポリマーは100 kg/cm²程度の圧力により容易にシス-トランスの異性化反応を起こし、この時、かなり長いトランス共役平面鎖が生成することを見出した。このトランス鎖は長波長側の550~600 nm に吸収極大を示し、新規の電気及び光学的機能材料として有望であることを示した。

第五章では、オルト及びパラ位にアルコキシ基を有するポリフェニルアセチレンを用いて、加圧によるシス-トランス異性化に対する置換基の位置効果について検討した結果を示した。パラ置換体と比べ、オルト置換体の方が効率良く異性化し、より長いトランス共役平面鎖を生成し、その共役鎖長、 $\sim \text{HC}=\text{CR} \sim_n$ は拡散反射UV及び共鳴ラマン法を用いて、最大で n = 50 程度と見積もることができた。

第六章では、強い電子吸引性のニトロ基をパラ位に導入したフェニルアセチレンを合成し、そのRh触媒による重合性とその幾何構造を検討した結果を示した。得られたポリマーにはトランス体が既に含まれ、ESRと量子化学的計算で推定したシス体の構造が良く一致し、詳しい幾何構造の推定が可能であること、更に、このポリマーを加圧すると、560~620 nm にUV吸収がシフトし、長鎖のトランス共役鎖が生成することを明らかにした。

第七章では、Rh錯体触媒を用いて合成した置換ポリアセチレンはらせん構造を取っていること、そしてこれが自己集合体としての擬ヘキサゴナル相（カラムナー）を形成することを示した。このカラムナー構造はアルコキシ基のアルキル鎖を長くするほど生成し易いこと、また、そのカラムの直径はアルコキシ基の長さにより自由に制御でき、ナノホール構造のポリマーになり、更にこのポリマーのシス-トランス異性化温度をそのアルコキシ基の長さを変えることにより自由に制御できることを新しく見出した。

第八章では、上記のカラムナー構造の形成が、重合溶媒から析出した新鮮なポリマーをクロロホルム等の蒸気にさらすと容易に促進されることを示した。アルコキシ基が短い時は、溶媒処理により、ポリマーは黄色から赤色に変化すると共にカラムナー化が促進され、一方、アルコキシ基が長い時は、色は黄色から赤~黒色に劇的に変化し、高度にカラムナー化が進行することを見出している。そして黒色の高度カラムナー化したポリマーは、その二重結合が三次元的にスタッキングした共役系を形成したものであることをUV法の結果から示唆している。

以上のように、本論文では置換アセチレンをRh錯体触媒を用いて重合すると選択的にシス体が生成することを、拡散反射UV、共鳴ラマン、ESR等の分光学的手法を使って系統的に研究し、世界で始めて明らかにした。また、らせん構造を持つシス体は自己組織としてカラムナーを形成し、このカラムナー化は、このシス体の溶媒処理によっても促進され、大きな共役系を形成することを示した。更に、シス体ポリマーの加圧処理は多量のπ-ラジカルの発生とシス-トランス異性化を促し、長いトランス共役平面鎖が生じることを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 横 田 和 明
副 査 教 授 山 崎 巖
副 査 教 授 市 川 恒 樹
副 査 教 授 高 井 光 男
副 査 助 教 授 田 畑 昌 祥

学 位 論 文 題 名

CONTROL OF CIS AND TRANS GEOMETRICAL STRUCTURES OF SUBSTITUTED POLYPHENYLACETYLENES PREPARED WITH A Rh COMPLEX CATALYST

(ロジウム錯体触媒により合成した置換ポリフェニルアセチレン類
のシス-トランス幾何構造の制御)

置換ポリアセチレンは無置換ポリアセチレンとは異なり、可溶性や抗酸化性などの特性を有し、その共役ポリマーとしての物性から広い応用が期待される機能性材料である。しかし、置換ポリアセチレンの物性に大きな影響をもつ幾何構造のシス体とトランス体の定量方法が未だ確立されていない。

本論文は、置換アセチレンの一つであるフェニルアセチレンに含酸素置換基を導入したモノマーについてロジウム錯体触媒を用いた立体特異的重合を行い、生成したポリマーの幾何構造を各種の機器分析により系統的に構造解析して、幾何構造の定量法を確立し、さらに幾何構造に基づくポリマーの特性を明確にすることを目的とした研究の結果をまとめたものである。その主要な成果は、次の点に要約される。

1) フェニルアセチレンのパラ位にアルコキシ基およびケイ素含有置換基を導入したモノマーをロジウム錯体触媒で重合した。アルコキシ基置換モノマーでは立体規則的重合によりシス体のポリマーが選択的に生成し、そのポリマーでは、高分子量であるにもかかわらず、シス体に特有な非常にシャープな¹HNMRスペクトルが観測されることを確認した。*tert*-ブチルジメチルシロキシ基置換モノマーではシス体を多く含むポリマーが生成し、酸素選択透過性が期待されるこのポリマーではキャスト法による性膜の過程でシス体からトランス体に容易に異性化する特異な性質を見出した。

2) フェニルアセチレンのオルト位にトリフルオロメチル基を有するモノマーのロジウム錯体触媒およびメタセシス触媒による重合を行った。生成ポリマーの構造解析を¹HNMR および¹⁹FNMR、共鳴ラマン、ESR、UVなどの機器分析法を用いて行った結果、いずれの触媒によるポリマーもトランス体を多く含んでいた。しかし、ポリマーの結合の規則性は異なり、ロジウム触媒からのポリマーが高度に規則的な頭-尾結合を有するのに対して、メタセシス触媒からのポリマーには頭-頭や尾-尾結合を有する乱れが見られた。このような結合方向の規則性はポリマーの π 電子共役の実効鎖長に影響し、ロジウム触媒からのポリマーでは実効鎖長が長く、トランス体が50%程度でもメタセシス触媒からのトランス体100%のポリマーと同程度の三次非線形光学係数を示すことを明らかにした。

3) パラ位に鎖長の異なるアルコキシ基を有するポリフェニルアセチレンの加圧によるシス トランス異性化を検討した。これらのポリマーは100kg/cm²程度の圧力で異性化し、かなり長い共役平面鎖が形成した。このトランス鎖は長波長側の550-600nmに吸収極大を示し、ポリマーが新規な機能性材料としての可能性を有することを見出した。オルト位にアルコキシ基をもつポリマーも加えて、異性化に対する置換位置の効果を検討した。オルト置換体はパラ置換体よりも効果的に異性化し、長いトランス共役平面鎖が形成され、その共役鎖長は最大で50程度と見積もられた。

4) ロジウム錯体触媒からの置換ポリアセチレンのポリマー鎖はらせん構造になり、これが自己集合し擬ヘキサゴナル相からなるカラムナー構造を形成することを見出した。カラムナー形成の容易さ、カラムの直径、そして異性化温度はアルコキシ基の鎖長によって変化し、これらを自由に制御できた。また、重合溶媒から析出した新鮮なポリマーをクロロホルムなどの溶媒の蒸気にさらすと、カラムナーの形成が促進されることも見出した。溶媒処理によるカラムナー化はポリマーの色の変化を伴い、アルコキシ基の鎖長が短い場合には黄色から赤色へ、長い場合には黄色から赤ないし黒色へ劇的に変わった。黒色の高度にカラムナー化したポリマーは二重結合が三次元的にスタッキングした共役系を形成していることをUV法の結果から明らかにした。

これを要するに、著者はロジウム錯体触媒重合により得た置換ポリフェニルアセチレンの構造解析からポリマーの特性を明らかにし、それを基にしてさらにポリマーの機能化へ展開したものであり、高分子合成および高分子機能材料に関して有益な知見を得ており、高分子化学の進歩に寄与するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。