

学位論文題名

Structural Analyses of Aromatic Polyacetylenes Containing a Sulfur Atom Prepared by a [Rh(norbornadiene)Cl]₂ Catalyst

(ロジウム錯体触媒を用いて合成した硫黄原子を含む
置換ポリアセチレンの構造解析)

学位論文内容の要旨

従来、置換アセチレンは、チーグラー・ナッタ触媒： $\text{Al}(\text{Et})_3\text{-TiCl}_4$ およびメタセシス触媒： WCl_6 等を用いて重合され、高分子量の有機溶媒に可溶性ポリマーが得られてきた。しかし、高度に立体規則的な頭-尾構造を有するシス体及びトランス体ポリマーの合成は困難であった。一方、近年見いだされたロジウム錯体： $[\text{Rh}(\text{norbornadiene})\text{Cl}]_2$ はアミンやアルコールの存在下において、一置換アセチレンを高度に立体規則的に重合させ、ラセン構造を有するシストランソイド体構造の置換ポリアセチレンを室温でも短時間に高収率で与えることが明らかにされている。

本論文は、芳香族アセチレンの側鎖に硫黄原子を含む新規置換アセチレンモノマーをロジウム錯体を用いて立体規則的に重合し、生成したポリマーに圧力を印加し、その前後の幾何構造、分光特性、磁気特性、及び固相のモルフォロジーを様々な機器を用いて詳しく検討したものである。

第1章では、側鎖に硫黄原子を含有するアルキルチオフェニルアセチレン (pRSPA)、アルキルスルフィニルフェニルアセチレン (pRSOPA)、アルキルスルホニルフェニルアセチレン (pRSO₂PA) の合成とそのモノマーの Rh 錯体による重合及び生成ポリマーの幾何構造の解析結果を示した。ポリマー収率は重合溶媒に依存し、特に、クロロホルム、トルエンを用いた場合、高収率でポリマーが得られた。生成ポリマーの ¹H NMR、Laser Raman スペクトル解析から、主鎖の幾何構造はいずれの場合もシス体であることが明らかになった。

第2章では、メチルチオフェニルアセチレン (pMeSPA) の Rh 錯体による重合及び生成ポリマーの構造解析結果を示した。生成したポリマー主鎖の幾何構造は重合温度に依存し、重合温度が下がるにつれてシス体のポリマーの含有量が増加することが明らかになった。このシス体ポリマーに約 200 kg/cm² の圧力を印加し、処理前後のポリマーの ¹H NMR、Laser Raman、電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルを測定した結果、圧力印加によってシス体からトランス体に容易に幾何異性化が起きることが明らかになった。固相の拡散反射紫外可視 (DRUV-Vis) スペクトルから、加圧によって、その吸収極大 (λ_{max}) は 470nm から 490nm へ長波長シフトすることを見出した。

第3章では、オクチルチオフェニルアセチレンモノマー (pOctSPA) の Rh 錯体による重合及び生成ポリマーの構造解析結果を示した。重合溶媒にエタノールとクロロホルムを用いた場合、生成ポリマーの色は、それぞれオレンジ、赤色を示した。両者の DRUV-Vis スペクトルは、それぞ

れ 430 nm と 540 nm に λ_{\max} を示した。色の異なる両ポリマーの $^1\text{H NMR}$ 、Laser Raman、ESR スペクトル測定結果は、主鎖の幾何構造はいずれもシス体であることを示した。粉末 X 線回折 (XRD) 測定から、両者は、ラセン構造のシス体鎖が集合して形成された疑へキサゴナル結晶構造、即ちカラムナーを形成しており、その含有量は赤色ポリマーの方がオレンジ色のポリマーに比べて非常に多いことが明らかになった。この赤色ポリマーを加圧すると主鎖はシス体からトランス体に幾何異性化し、それに伴いカラムナー量が大幅に減少し、それと同時に λ_{\max} は 540 nm から 400 nm に大幅に短波長シフトすることを見出した。この様に、生成ポリマーの λ_{\max} は、カラムナー含有量に強く依存し、外部刺激により制御可能であることが示された。

第 4 章では、Rh 錯体を用いて合成したポリブチルスルフィニルフェニルアセチレン (PpBuSOPA) に含まれてラジカル種の ESR 法による解析結果を示した。生成したポリマーの ESR スペクトルは単純なシングレットではなく、非対称な線形を示した。また、測定時に照射するマイクロ波の照射強度、即ちマイクロ波の飽和効果から、このスペクトルは 2 成分のラジカル種から構成されていることが明らかになった。この 2 成分は、シス体ラジカルとトランス体ラジカルに相当すると仮定し、計算機シミュレーションを行い、 g 値が大きいシス体ラジカルは、不對電子が側鎖の硫黄原子上まで局在化し、一方、 g 値の小さいトランス体ラジカルは、自由電子の g 値に近い値を示すことから、非常に長いトランス共役鎖上を運動できるソリトン様のラジカルであることが推測された。この様に、置換ポリアセチレン中に安定化されている不對電子は 2 種類の異なる構造で存在することが明らかになった。

第 5 章では、側鎖のアルキル鎖長が異なる直鎖チオアルキル基を有する PA モノマー (pRSPA) の Rh 錯体による重合結果、そして、生成ポリマーの高次構造とアルキル鎖長との関係を示した。生成ポリマーの XRD パターンから、側鎖アルキル基が長くなるにつれてカラムナー含有量が増加し、そのカラムの直径も増加することが明らかになった。以上から、側鎖の構造を変化させた場合、カラムナー構造と色を制御することが可能であることが示された。

以上、著者は、側鎖に硫黄原子を含む新規置換ポリアセチレンは圧力によるシス→トランス異性化が引き起され、その時生成したラジカルの構造解析可能であることを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 助 教 授 田 畑 昌 祥
副 査 教 授 覚 知 豊 次
副 査 教 授 宮 浦 憲 夫

学 位 論 文 題 名

Structural Analyses of Aromatic Polyacetylenes Containing a Sulfur Atom Prepared by a [Rh(norbornadiene)Cl]₂ Catalyst

(ロジウム錯体触媒を用いて合成した硫黄原子を含む
置換ポリアセチレンの構造解析)

近年、Rh 錯体触媒：[Rh(norbornadiene)Cl]₂ を用いて合成された置換ポリアセチレンの基礎及び応用研究の進歩発展が大変著しく、例えば、導電性、強磁性、磁気メモリー、酸素・窒素富化、分子認識、非線形光学、エレクトロルミネッセンス等の機能が明らかにされている。また、最近このポリマーが固相と溶液状態でラセン構造を取ることも明らかにされ、多くの分野から注目を集めている。この置換ポリアセチレンの物理化学的性質はポリマーの幾何構造、例えば、シス体およびトランス体の存在とその量に支配されているはずであり、またこのポリマーを新素材として実際に応用するためには、とりわけ、その幾何構造を正確に決定する方法を確立するための研究が不可欠である。

本論文では、側鎖に硫黄原子を含む置換アセチレンをロジウム触媒によって立体規則的に重合し、生成したポリマーの幾何構造と共に、物性を詳しく検討し、さらに、加圧による構造と物性の変化を詳しく検討したものである。その主要な成果は以下に要約される。

1) パラ-メチルチオフェニルアセチレン(pMeSPA)の Rh 錯体による重合と生成ポリマーの構造解析結果から、生成したポリマー主鎖の幾何構造は重合温度に依存し、重合温度が下がるにつれてシス体含有量が増加すること、また、このポリマーを加圧すると、トランス体へ幾何異性化することを明らかにした。加圧前後のポリマーの ESR スペクトルは単純なシングレットではなく、非対称な線形を示していたため、照射するマイクロ波の照射強度、即ちマイクロ波の飽和効果を使って、このスペクトルは 2 成分のラジカル種から構成されていることを推定した。この 2 成分がシス体のラジカルとトランス体のラジカルに相当すると仮定し、計算機シミュレーションを行った。その結果から、g 値が大きいスペクトル成分はシス体ラジカルに帰属し、これは不對電子に対して主鎖の四つのプロトンが磁氣的に等価であること、一方、g 値の小さいスペクトル成分はトランス体ラジカルと帰属し、これは自由電子の g 値に近い値を示すことから、非常に長いトランス共役鎖上を運動できるソリトン様のラジカルであると推測した。この様に、置換ポリアセチレン中に安定化されている不對電子はシスラジカルとトランスラジカルの

二種類の異なる構造で存在することを明らかにした。

2) パラ-ブチルスルフィニルフェニルアセチレン (pBuSOPA) モノマーの Rh 触媒による重合から得られたポリマーの主鎖の幾何構造は ^1H NMR、Laser Raman スペクトルからシス体構造であることを明らかにした。このシス体ポリマーの加圧前後の ESR スペクトルは非対称な線形を示したことから、ポリマー中にやはりシスラジカルとトランスラジカルの2成分が含まれていると推定した。また、そのシス体ラジカルの立体構造を明らかにするため、半経験的量子化学的計算法 (AM1 法) を用い、その安定化構造の予測を試みた。その結果、側鎖の硫黄原子上に高いスピン密度を示すキノイド構造が存在する可能性を見出した。この計算結果は、シス体ラジカルが非常に大きな g 値 ($g = 2.0081$) を与える理由として、スピン軌道結合定数が非常に大きい硫黄原子にラジカルの不対電子が局在化するためであると説明できた。更に、シス体ラジカルは 1:2:1 の triplet のスペクトルを与えるが、その原因は、硫黄原子に局在している不対電子と隣接するメチレン基上の二つのプロトン : H_β , H_β' との磁氣的相互作用の結果であると説明した。

3) パラ位に長さの異なるアルキルチオ基を有するフェニルアセチレンモノマー (pRSPA) の Rh 触媒による重合により得られたポリマーの広角 X 線回折 (XRD) 測定より、生成ポリマーは、ラセン構造のシス体鎖が集合した擬ヘキサゴナル構造、即ち、カラムナーを形成していることを明らかにした。側鎖のチオアルキル基が長くなるにつれて、そのカラムナーの直径は 15 Å から 41 Å に増大し、そしてカラムナー結晶量の割合も 8% から 72% に増大することを見出した。カラムナーを形成する安定な分子構造を推測するため、分子力場計算法、MM2 法を用いてその安定構造を求めた。その結果、やはりラセン構造がエネルギー的に安定であることが示唆され、特に、P α MeSPA の場合、40 ユニットのモデル化合物の計算から求めたラセンの直径と XRD から求めた直径 15.6 Å がほとんど一致した。以上の様に、計算値と実測値が良く一致することから、計算機によるカラムナー直径の事前評価が十分可能であることが明らかになった。

これを要するに、著者は、硫黄を含む置換ポリアセチレンの合成に成功すると共に生成ポリマーの圧力によるシストランス異性化を行い、本ポリマー中にはシスラジカルとトランスラジカルの2成分が含まれていること、更にシス体ラジカルには主鎖または側鎖に不対電子が安定化されていることを初めて明らかにしたものであり、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対して貢献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があるものと認める。