

学 位 論 文 題 名

Syntheses and Structural Elucidation of
Aromatic Polyacetylenes with Hetero Atoms

(ヘテロ原子を有する芳香族ポリアセチレン類の合成と構造解明)

学位論文内容の要旨

π 共役系高分子は電気伝導性・発光特性・液晶等の優れた機能を有するために、学問的な興味だけでなく、実際の応用もなされている材料である。その中でも、最も単純な一次元 π 共役系高分子であるトランスポリアセチレンは多量の不対電子を有するために常磁性を示すことが知られている。トランス体ポリアセチレンの電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルはローレンツ型の一本線であり、 g 値が自由電子に非常に近く、線幅が非常に狭いことが知られている。このスピンは π 性を持ち、ポリマー中を高速運動していることも知られており、ポリアセチレンのソリトンと呼ばれている。

本研究は、一置換アセチレンを立体規則的に重合できるロジウム錯体触媒: $[\text{Rh}(\text{norbornadiene})\text{Cl}]_2$ を用いて芳香族ポリアセチレン、例えば、フェニルアセチレン (PA)、パラアルコキシ PA とその重水素化物、ハロゲン置換 PA、トリフェニルアミノアセチレン、チエニルアセチレンを重合し、加熱及び加圧によって生成したシス-トランス幾何異性体に含まれるラジカルスピンの磁氣的振る舞いについて ESR 等の手法を用いて詳細に検討したものである。

本論文は序論及び総括を含む七章より構成されている。

第一章は序論であり、本研究の学問的背景と目的について述べた。

第二章では、パラ位にハロゲン原子を有する PA(pXPA) の Rh 触媒を用いた重合と、得られたポリマーの ESR による構造解析結果を示した。pXPA は Rh 触媒を用いて重合すると、シス体がほぼ 100% の割合で生成することが ^1H NMR、Raman スペクトル解析結果から確認された。このシス体ポリマーに約 200 kg/cm^2 の圧力を加えることによって、シス体からトランス体の一部幾何異性化したことが Raman スペクトルの結果から明らかになった。特に、パラ位にスピン軌道結合定数 (ζ) の大きなヨウ素を有するポリマー (PpIPA) は、加圧処理の前後で ESR スペクトルが大きく変化した。加圧処理前のスペクトルは単純な一本線スペクトルであったが、加圧処理後はスペクトルが二本に分裂して観測された。これは、異なる g 値を有する二つのスペクトル成分であり、それぞれシス体 ($g = 2.0069$)、トランス体 ($g = 2.0024$) に帰属された。シス体の g 値が非常に大きな値である理由として、シス体ではポリマー主鎖と側鎖のベンゼン環が同じ平面上にあるため、異性化によって発生したスピンのパラ位にあるスピン軌道結合定数の大きなヨウ素付近に多く存在するためであると考えられた。また、トランス体の g 値は自由電子の g 値とほぼ同じであり、これはトランス体の主鎖は平面構造をとっており、トランス主鎖と側鎖のベンゼン環が直行しているため、スピンのトランス主鎖に主に分布していて側鎖の電子密度が非常に低いことが考えられた。

第三章では、PA のパラ位に n -ヘキソキシ基を有するポリマー (PpHexOPA) を Rh 触媒を用い

て合成し、熱処理を行なった前後での ESR スペクトルの変化について示した。PpHexOPA は Rh 触媒を用いて合成した場合、シス体の割合がほぼ 100% のポリマーが生成することが、 ^1H NMR、Raman スペクトルの結果から確認された。得られたポリマーの ESR スペクトルは、室温での測定時には $g = 2.0030$ を有する線幅の広い一本線であったが、昇温した場合、スピン濃度の急激な増大、線幅の減少、 g 値の高磁場シフトが観測されたため、この熱処理によってシス-トランス幾何異性化が進行したことが推定された。さらに、昇温を続け 150°C を越えると、スペクトルに超微細構造が観測された。この超微細構造を詳細に解析するために、二次微分スペクトルを測定し、コンピュータシミュレーションを行った結果、観測されたスペクトルは超微細結合定数が 2.6 ガウス、強度比が $1:9:36:84:126:126:84:36:9:1$ の 10 本線の場合に良く一致した。これは異性化によって発生したスピントランス主鎖の 9 個の水素と磁氣的相互作用をしているためであると推定した。

第四章では Rh 錯体触媒を用いて立体規則的に合成した PPA の ESR スペクトルについて検討した。PPA も熱処理をすると超微細構造を持つ ESR スペクトルが観測された。観測された複雑なスペクトルを単純化するために側鎖のベンゼン環の水素を重水素化した PPA- d_5 を合成し、そのスペクトル解析を行なった。重水素 (核スピン $I = 1$) の磁気回転比 ($\gamma_D = 0.41064 \times 10^{-4} \text{ rad s}^{-1} \text{ g}^{-1}$) は水素 ($I = 1/2$, $\gamma_H = 2.68510 \times 10^{-4} \text{ rad s}^{-1} \text{ g}^{-1}$) の約 $1/6.5$ であるため、重水素化したポリマーのスペクトルの線幅は狭くなり、スペクトルが単純化されることが予想される。PPA- d_5 の ESR スペクトルは室温では単純な一本線であったが、昇温した場合スペクトルが変化した。約 150°C で観測されたスペクトルは非対称な線形を示した。この時、測定時に照射するマイクロ波の照射強度、すなわちマイクロ波の飽和効果から、このスペクトルは二成分のラジカルから構成されていることが明らかになった。この二成分はシス体ラジカルとトランス体ラジカルに相当し、この結果はこれまでの当研究室の実験結果からも支持された。さらに、約 250°C まで昇温を続けると、スペクトルに超微細構造が観測された。この超微細構造を詳細に解析するために、二次微分スペクトルの測定を行なった結果、観測されたスペクトルは対称な線形を示した。この超微細構造は主鎖上のスピン近傍に存在する H_β , $\text{H}_{\beta'}$, H_γ , $\text{H}_{\gamma'}$, H_δ , $\text{H}_{\delta'}$ との磁氣的な相互作用によって分裂していることが推測された。

第五章では、側鎖に正孔輸送材料として知られているトリフェニルアミンを側鎖に有するアセチレン (BBEA) でも Rh 錯体触媒を用いて重合できることを明らかにし、得られたポリマーの構造解析結果を示した。PBBEA の ^1H NMR スペクトルはこれまでに当研究室で合成してきた置換ポリアセチレンと異なり、 5.8 ppm 付近のシス体主鎖由来のプロトンピークが明瞭に観測されず、線幅の広いスペクトルが得られた。また、ポリマー粉末の ESR スペクトルは、非常に狭い線幅 (6 ガウス) であり、ポリマー 1 g あたり 10^{18} 個という大量のスピンが室温において検出された。以上のことはこのポリマーがトランス体であることを示しており、重合中にシス-トランス幾何異性化が進行したものと考えられた。

第六章では、側鎖に光機能性材料として知られるチオフェン環を側鎖に有するポリアセチレン (PETH) を合成し、可視光照射前後における構造変化について検討した結果を示した。シス体の PETH に可視光を照射した場合、 ^1H NMR, UV, ESR スペクトルが大きく変化した。これは光照射によって、ポリマーがシス体からトランス体に幾何異性化したためであると考えられた。

第七章では、以上を総括し、置換ポリアセチレン中に存在するラジカルスピンの振る舞いを ESR 法を用いて詳細に解析した結果についてまとめた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 覚 知 豊 次

副 査 教 授 市 川 恒 樹

副 査 教 授 中 野 環

副 査 助 教 授 平 沖 敏 文

学 位 論 文 題 名

Syntheses and Structural Elucidation of Aromatic Polyacetylenes with Hetero Atoms

(ヘテロ原子を有する芳香族ポリアセチレン類の合成と構造解明)

ポリフェニレン、ポリチオフェン等のパイ共役系高分子は種々の優れた機能、例えば、導電性、強磁性、酸素富化、湿度センサー、分子認識、非線形光学、エレクトロルミネセンス等を有する材料であることが明らかにされている。その中で、最も単純なパイ共役系高分子であるポリアセチレンの側鎖に置換基を導入した場合、物性が大きく変化することも明らかにされており、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、すなわちシス体とトランス体の存在量に大きく影響されるはずであり、従って、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、側鎖にヘテロ原子を含む種々の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、生成したシス体ポリマーの固相における幾何構造を詳しく検討し、加熱および加圧によってシス体からトランス体へ幾何異性化したポリマー中に含まれるスピンの磁氣的振舞いについて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) パラ位にスピン軌道結合定数の大きなハロゲン原子を有するポリフェニルアセチレンはロジウム錯体触媒を用いて立体規則的に重合可能であり、 ^1H NMR, Laser Raman, 電子スピン共鳴 (ESR) の測定結果から主鎖の幾何構造はシス体であることを明らかにした。また、生成ポリマーに加圧処理を行うと、トランス体に幾何異性化することを明らかにした。4種類のハロゲンのうち、最もスピン軌道結合定数の大きなヨウ素を有するポリマーの ESR スペクトルは、加圧前には単純な一本線であったが、加圧後には二本に分裂して観測された。観測された二本線は g 値が大きく異なっており、二成分のラジカル種から構成されているものと推定した。大きな g 値 ($g = 2.0069$) はシス体を意味し、異性化によって発生したスピンのヨウ素付近に多く存在するためであると推測した。また、小さな g 値 ($g = 2.0024$) はトランス体に帰属でき、この g 値が自由電子の g 値とほぼ同じ値であることから、トランス共役鎖上を運動しているソリトン様のラジカルであると推測した。さらに、観測された g 値とスピン軌道結合定数には相関があるので、置換基のスピン軌道結合定数が既知な場合、 g 値を事前に予測できることを見出した。このように、置換ポリアセチレン中に安定化されているラジカルに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) フェニルアセチレンのパラ位に *n*-ヘキソキシ基を有するポリマーをロジウム錯体触媒によって重合し、得られたポリマーを熱処理によってシス体からトランス体へ幾何異性化させた場合、スピン濃度の急激な増大、線幅の変化、*g* 値の高磁場シフトが ESR スペクトルから観測され、さらに、スペクトルに超微細構造が観測されることを明らかにした。この超微細構造は異性化によって発生したスピンのトランス主鎖の 9 個の水素と磁気的な相互作用をしているためであり、コンピュータシミュレーションの結果と一致した。さらに、このポリマーのベンゼン環の 4 つの水素を重水素化したポリマーを合成し、同様の実験を行った。重水素化することによりスペクトルの線幅が狭くなり、スペクトルが単純化され、ポリマー中のスピンのトランス主鎖の水素と磁気的な相互作用をしていることを強く支持した。

3) 側鎖にトリフェニルアミンを有するフェニルアセチレンモノマーをロジウム錯体触媒によって重合した。得られたポリマーの ^1H NMR の線幅は非常に広く、ESR スペクトルの線幅が 6 ガウスと非常に狭く、スピン濃度が非常に高く、 10^{18} spins/g と大量に検出されることを見出した。この値は通常のロジウム錯体触媒によって得られる数値と大きく異なっているため、得られたポリマーはトランス体であることを示唆した。これは側鎖が立体的に非常に大きなため、重合中にシス-トランス幾何異性化が既に進行していることを表している。また、側鎖にチオフェン環を有するアセチレンもロジウム錯体触媒によって合成するとシス体ポリマーが得られるが、このポリマーを可視光照射すると、 ^1H NMR, UV, ESR スペクトルが変化した。これは光照射によってシス-トランス幾何異性化が起こったものと推測した。

これを要するに、著者は、芳香族置換ポリアセチレンとその重水素化物の合成に成功するとともに、生成ポリマーの圧力、熱、光によるシス-トランス幾何異性化を行い、本ポリマーにはシスラジカルとトランスラジカルの二成分が含まれていること、さらに、シスラジカルは、側鎖置換基にかなり局在化し、一方、トランスラジカルのスピンは主に主鎖上に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、高分子合成および機能性高分子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。