

1998-26

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

Synthesis of Open-Shell Poly(1,2-phenylenevinylene)s
and Their Magnetic and Optical Properties

開殻系ポリ(1,2-フェニレンビニレン)の
合成と磁気、光物性

申請者

高橋 正洋

Masahiro Takahashi

応用化学 高分子化学

1998年 11月
(西暦)

共役高分子はその非局在化した共役電子構造により、興味ある電子・光物性を示すので幅広く研究されている。その新しい対象の一つが開殻共役高分子である。多数のラジカルを配置したπ共役高分子の中には、古典的なケクレ構造が描けず、多数の不対電子が残る一群があり、非ケクレ型または開殻系の共役(高)分子と呼ばれる。不対電子のスピン密度分布が互いに強磁的に重なりうる開殻系高分子では、スピンが整列し磁性有機(高)分子となり得ることが理論と実験の両面から立証されつつある。開殻系共役高分子はその化学構造の形式から、主鎖中にラジカルを有する主鎖型と、側鎖にラジカルを有する側鎖型に大別できる。いくつか研究例のある主鎖型では、スピン密度分布が近接の共役系に閉じ込めらるのに対し、側鎖型でのそれは主鎖の共役系上に広く非局在しているため、より興味深い電磁・光物性が期待できる。また主鎖型ではラジカル欠損が共役系の切断につながるが、側鎖型では共役系を保ち得る。従来の閉殻系共役高分子では非局在化したπ電子に由來した物性として、高い光非線形性と高速応答が報告されているが、側鎖型開殻系共役高分子ではさらに非局在しており、光非線形性の面からも未知の可能性がある。しかし合成上の困難さから、この側鎖型の開殻系高分子の研究はほとんどなされていない。

本論文は、側鎖型の開殻系共役高分子の合成、およびその磁性・光非線形性を、主に開殻ポリ(フェニレンビニレン)を中心に実験した結果をまとめたものである。1章の序論に続き2、3章では、低温、固相でもラジカル発生可能な光開裂反応を開殻共役高分子へ適用して、ポリ(4-フェノキシル-1,2-フェニレンビニレン)へと誘導した成果である。4章では、開殻系共役高分子の光非線形性をはじめて評価し、著しく大きな3次の非線形性を見出した内容をまとめた。5、6章では側鎖ラジカル種と主鎖ポリマー種として、各々トリアリールアミンのカチオンラジカルおよびフェニレンエチニレンに置き換えた開殻系共役高分子について記述した。7章では開殻系共役高分子のもたらす新しい物性の将来展望とその波及効果を述べた。

第1章では、開殻系共役高分子の定義と考え方、また設計指針を述べた。繰り返しユニットとなる開殻共役系バイラジカルをトリメチレンメタン型、テトラメチレンエタン型と同類の *m,m'*-二置換ジフェニル型、ペンタメチレンプロパン型、*m*-フェニレン型と同類の *o,m'*-および *m,p'*-二置換ジフェニル型の四種へ分類し、開殻系共役高分子への拡張の経路を系統的に明示した。主鎖型、側鎖型を含め、π共役構造とスピン整列との相関、開殻電子構造の分子軌道的特徴を概説するとともに、従来報告された開殻系共役高分子を分類・整理した。

第2章では、光開裂反応によりフェノキシルを発生するビスアリルオキシフオスフィンアジドをポリ(1,2-フェニレンビニレン)の4位に導入したポリラジカル前駆体ポリマーを合成した。ポリ(4-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-1,2-

フェニレンビニレン)をブチルリチウムによりアニオン化、(2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェノキシ)ジクロロホスフィンとの縮合、トリメチルシリルアジドによるアジ化を経て、光開裂基ビスアリルオキサレート基を高い収率で導入した。フィルム固相中あるいは2-メチルテトラヒドロフラン溶液中、70Kの低温下でも、紫外線照射によりフェノキシルを光開裂基あたり90%の高効率で生成できた。このポリフェノキシルの強磁性的性質とスピン整列を、ESR、SQUID低温磁化測定から確認した。

第3章では、同じく光開裂によってフェノキシルを発生するジアリールオキサレートを側鎖にもつモノマーとして、2-ブロモ-4-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)トルエンのブチルリチウムによるアニオン化、2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニルオキサリルクロライドとの縮合、ベンジル位の臭素化、ホスホニウム塩の生成、Wittig反応を経て、2-ブロモ-4-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-(2",4",6"-トリ-*t*-ブチルフェニル)オキサリル)スチレンを新しく合成した。これをHeck反応により頭-尾結合を精密に制御して重合し、ポリ(4-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-(2",4",6"-トリ-*t*-ブチルフェニル)オキサレートフェニル))-1,2-フェニレンビニレンを得た。固相低温下でも、紫外光照射によりジアリールオキサレート部が光開裂し、ポリ(4-フェノキシル-1,2-フェニレンビニレン)が生成する結果をまとめた。以上、これら光開裂基を利用した側鎖型の開殻系共役高分子の生成法を確立し、化学的な安定性が不十分であるこれら高分子合成の足掛かりとした。

第4章では、以上述べた開殻系共役高分子の独特的電子構造に着目し、光非線形性をはじめて測定した内容である。対象とした高分子試料は、開殻系共役高分子としてポリ(4-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-オキシフェニル)-1,2-フェニレンビニレン)、対応する閉殻系共役高分子としてポリ(4-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-1,2-フェニレンビニレン)である。これらクロロホルム溶液にピコ秒のパルスレーザーを用いたz-スキャン法を適用し、誘導吸収(吸収飽和)と非線形屈折率の波長依存性を測定した。三次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ は実部と虚部成分に分けて解析した。開殻系共役高分子では閉殻の同族体とは全く異なり、三桁も $\chi^{(3)}$ の増大を示し、閉殻系共役高分子ポリジアセチレンで従来報告されている最高値($\sim 10^{-9}$ esu)に匹敵する $\chi^{(3)}$ を与えた。また、 $\chi^{(3)}$ の波長依存性は、従来の閉殻系ポリ(フェニレンビニレン)とは異なる非常に長波長領域で共鳴効果を示した。開殻系共役高分子の電子構造が三次の光非線形を増大させる機構として、巨大二光子共鳴過程の可能性を考察した。

第5章では、ポリ(1,2-フェニレンビニレン)共役骨格を1,2-フェニレンエチレン骨格に置き換え、同じくフェノキシルを側鎖に有した開殻系の線状二量体、三量体を合成した。線状二量体、三量体は、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-トリメチルシリルフェニル基をもつ臭化ベンゼン誘導体とエチニルベンゼン誘導体をパラジウム触媒により逐次的にカップリングして、ジフェニルアセチレン骨格を逐次的に構築

し、脱保護基反応、酸化して得た。環状三量体 2,8,14-トリス-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-オキシフェニル)トリスベンゾトリスデヒドロ[12]アヌレンは、4-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-トリメチルシリルオキシフェニル)-2-ヨードエチルベンゼンを銅塩とした後、Castro 反応により環化、トリメチルシリル基の脱保護基反応、酸化により得た。ESR、SQUID 磁化測定から、二量体は基底三重項、三量体は基底四重項であった。スピニ間の強磁性的相互作用定数は、対応するフェニレンビニレン誘導体の半分近くまで減少し、不対電子を連結する共役構造の重要さと 1,2-フェニレンビニレン骨格の有用性を示した。さらに、環状三量体ではスピニ濃度が低い場合でもスピニ多重度を高く保つことができ、開殻構造としての環状体の効果が認められた。

第 6 章では、側鎖ラジカル種に着目し、前章までのフェキシルより大きなスピニの非局在性と、化学的な安定性が期待できるトリアリールアミンのカチオンラジカルを側鎖 4 位に持つポリ(1,2-フェニレンビニレン)を合成した。2-プロモ-4-ヨードトルエンヘパラジウム触媒を用いたカップリング反応により *N,N*-ジ-(4'-*t*-ブチルフェニル)アミノ基を導入、ベンジル位の臭素化、ホスホニウム塩の生成、Wittig 反応を経て、2-プロモ-4-(*N,N*-ジ-(4'-*t*-ブチルフェニル)アミノ)スチレンをモノマーとして合成した。Heck 反応により構造を制御して重合し、ポリ(4-(*N,N*-ジ-(4'-*t*-ブチルフェニル)アミノ)-1,2-フェニレンビニレン)を得た。また、3,4'-ジ-プロモスチルベンへ同様のカップリング反応によりアミノ基を構築し 3,4'-ジ-(4-(*N,N*-ジ-(4'-*t*-ブチルフェニル)アミノ)スチルベンを前駆体として合成した。これらを、酸化してカチオンラジカルから成る開殻系共役(高)分子へと誘導した。ラジカル半減期は数日と安定であった。ESR 測定より、側鎖ラジカルのπ共役系への広い非局在化を確認した。低温磁化測定から、基底多重項と、100K 以上の強い強磁性相互作用定数を明らかにした。

第 7 章では、開殻系の共役高分子の磁気的および光学的物性を取りまとめ、新しい機能材料として展開できる可能性を高分子化学の立場から述べた。