

Title	Syntheses of New Polymers Containing Metalloporphyrins and Their Physicochemical Behavior
Author(s)	青田, 浩幸
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3065778
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	あお 　 た 　 ひろ 　 ゆき 青 　 田 　 浩 　 幸
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 1 0 6 0 7 号
学位授与年月日	平成 5 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科高分子学専攻
学位論文名	Syntheses of New Polymers Containing Metalloporphyrins and Their Physicochemical Behavior (金属ポルフィリンを有する新しいポリマーの合成とその物理化学的挙動)
論文審査委員	(主査) 教授 蒲池 幹治 (副査) 教授 中村 晃 教授 寺本 明夫 助教授 森島洋太郎

論 文 内 容 の 要 旨

1. ポルフィリン常磁性金属錯体を主鎖または側鎖に有するポリマーの合成を行ない、その磁氣的挙動についての研究を行なった。フェリ磁性を示す高分子磁性体を得るために、磁気モーメントの大きさがことなる 2 種類のジフェニルエチオポルフィリン常磁性金属錯体 (銅-マンガンおよびバナジル-マンガン) を主鎖に交互に配列したポリアミドは弱い反強磁性的相互作用しか示さず、フェリ磁性体は得られなかった。次にこれまで当研究室で研究されてきたテトラフェニルポルフィリン常磁性金属錯体を側鎖に有するビニルポリマーよりも主鎖-ポルフィリン間距離の近い新しいタイプのビニルポリマーの合成を行った。この新しいビニルポリマーはこれまで研究されてきたポリマーより強い磁氣的相互作用を示した。このなかで、バナジルを有するポリマー中には磁石を近づけると動く部分が少量存在した。このポリマーを磁石に応答する部分としない部分に分けて ESR スペクトルを測定したところ動く部分には強磁性体が存在することが示唆された。また、動かない部分の磁化率の温度変化を測定したところ、弱い強磁性的相互作用が働いているのが確認された。

2. 親水基、疎水基、および発色団として少量のテトラフェニルポルフィリン亜鉛錯体 (ZnTPP) を有する両親媒性高分子電解質の合成を行ない、その光物理化学的挙動の研究を行った。この高分子電解質を水に溶かしたとき、疎水基の形成するマイクロメイン中に発色団がとりこまれる (個室化) のが確認された。この個室化により ZnTPP 励起三重項状態が非常に長寿命になった (約 20 ms. この寿命は、液体窒素温度における凍結系での寿命に匹敵する)。これは、系に存在する極少量の酸素による励起三重項状態の消光が個室化により抑制されたために起こったと考える。また、この長寿命化に伴い、ZnTPP のリン光、および熱活性型遅延蛍光が室温、溶液状態で初めて観測された。次にメチルピオロゲンおよびスルフォニウム塩をアクセプターに用いて光誘起電子移動反応の研究を行った。個室化により電荷移動錯体の形成は完全に抑制され、また、正方向の電子移動反応は 2 桁程遅くなるが、逆電子移動反応も抑制されるために ZnTPP カチオンラジカルの蓄積が観測された。メチルピオロゲンの系において、個室化されていない系では励起後 1 μ s の時点ではカチオンラジカルの蓄積はほとんど見られなかったのに対し、個室化された系ではその蓄積が光励起後数 ms におよび観測された。一方、分解性アクセプターであるスルフォニウム塩を用いた場合の個室化系では、カチオンラジカルの蓄積が光励起後数十分におよび観測された。

論文審査の結果の要旨

本論文は、光合成系や酸素運搬系などの生体現象で重要な役割を担っている金属ポルフィリンおよびその誘導体を主鎖および側鎖に組み込んだ新たな高分子を合成し、その物理化学的性質を検討したものである。この研究を通して、強磁性を有する高分子を見いだした上、新たな光機能高分子を設計した。その成果は、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。