

Title	金属ージエン錯体高分子の分子設計とその化学的機能
Author(s)	野田, 一平
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33355
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	野 田 一 平
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 5 9 7 4 号
学位授与の日付	昭 和 58 年 3 月 25 日
学位授与の要件	理学研究科 高分子学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	金属—ジエン錯体高分子の分子設計とその化学的機能
論文審査委員	(主査) 教授 中村 晃 (副査) 教授 野桜 俊一 教授 小高 忠男 教授 高橋 成年

論 文 内 容 の 要 旨

鉄、ルテニウム等の遷移金属を主鎖あるいは側鎖に含む有機金属ポリマーには従来の高分子化合物に見られない物理的および化学的性質があることが予想される。しかし、有機金属モノマーは、一般に金属部分が触媒と反応しやすい為には重合は困難な場合が多く、高分子量のポリマーを得る為にはモノマーの分子設計が重要である。

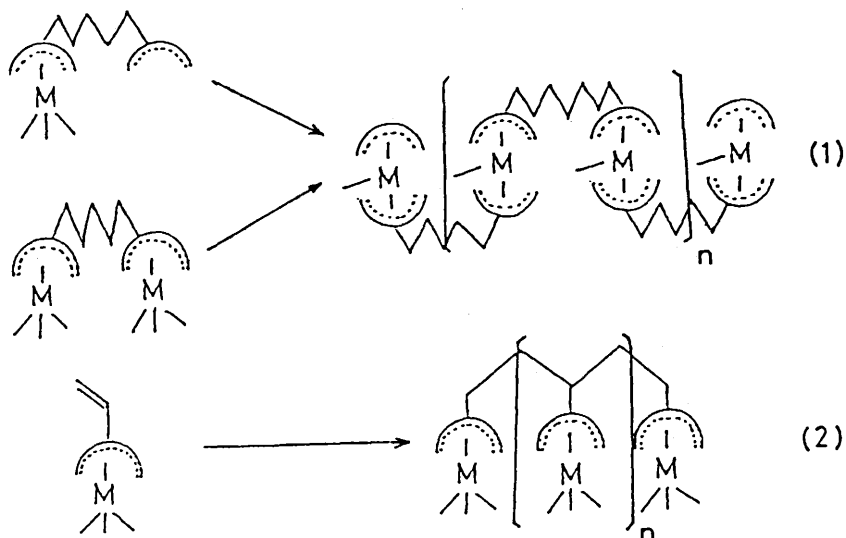
本研究では、ルテニウム—ジエンあるいは鉄—ジエン錯体が熱的にも空気中でも安定であり、かつ種々の親電子試剤との反応も可能であることに着目し、これらの有機金属単位を含む高分子錯体の合成とその化学的機能の探索を目的として研究を行なった。

重合方法としては(1)式に示したような二官能基性モノマーの縮合的反応と(2)式に示したビニル基を有する有機金属モノマーの重合反応を検討した。

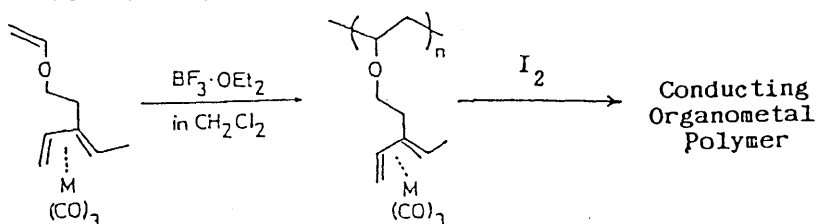
(1)式に示したモノマー合成の為に α, ω - μ -(CH_2) $_n$ -ビス (ジエン) とメタルカルボニルとの反応を調べた。 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ との反応では予想した μ -(CH_2) $_n$ -ビス [$\text{Fe}(\text{CO})_3$ -ジエン] が収率よく得られるのに対し、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ との反応では(CH_2) $_n$ の鎖長により生成物の構造は著しく異なる。 $n=3$ のときは分子内反応により μ -(CH_2) $_3$ - $\text{Ru}(\text{CO})$ (ジエン) $_2$ のみが生成するが、 $n \geq 4$ のときは目的の μ -(CH_2) $_n$ -ビス [$\text{Ru}(\text{CO})_3$ -ジエン] が得られた。さらに、(1)式による縮合重合を行なう為に、いくつかの反応を試みた。

(2)式のビニル型モノマーとしてペンタジエン- $\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ru}$) を有するビニルエーテルを合成し、カチオン重合により収率よく目的のポリマーを得た。

化学的機能探索の一環として、 $\text{I}_2, \text{NO}_2\text{SbF}_6$ を得られたポリマーにドーピングした結果、 $10^{-3} \Omega^{-1}$



cm^{-1} 程度の半導性を示すことを見出した。従来の有機金属高分子でえられた $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ に比べてはるかに高い値であり注目に値する。



本ポリマーは炭素配位子や金属の置換により数多くの同族体が合成できる点で電導性有機金属ポリマーの基幹となる新型のものである。

論文の審査結果の要旨

遷移金属を含む有機金属ポリマーには従来のポリマーに見られない独特の性質が予期されているが、これまで良い合成法が少く、新しい方法論が待望されている。野田君はまずポリマー合成法として a) 二官能性有機金属化合物間の縮合、および b) ビニル基を持つ有機金属化合物のイオン重合、をとりあげ、これらの方法に適した分子構造を持つものを各種系統的に新たに合成し、構造をX線解析などによって確定したあと高重合を試みた。

有機金属部分として、空气中安定でしかも適当な反応性のある1,3-ジエン鉄トリカルボニルまたは1,3-ジエンルテニウムトリカルボニル基を持つものを用いた。縮合重合法では生成物が不溶化し良いポリマーは得られなかったが、イオン重合法ではとくにビニルエーテル基を持つ有機金属の時、容易に高重合体が得られ、空气中安定な膜を作る事に成功した。この膜をヨウ素を用いてドーブすると半導性を示し、その値($\sim 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)は従来の類似型のポリマー(例えばポリビニルフェロセン)と比べ約1万倍に達した。

野田君の研究は以上述べたようにジエン金属トリカルボニル構造を側鎖に持つポリマーが溶媒可溶で空气中安定な透明な膜を作り、しかもドーピングによって半導性を持つ取扱い容易な高分子材料となる事をはじめて見出したものであり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。