



Title	テトラフェニルポルフィリン金属錯体を側鎖に持つポリマーの合成とその磁氣的性質
Author(s)	程, 賢甦
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35970
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【4】

氏名・(本籍)	てい 程	けん 賢	そ 魁
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	7 8 6 5	号
学位授与の日付	昭 和 62 年 9 月 30 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	テトラフェニルポルフィリン金属錯体を側鎖に持つポリマーの合成 とその磁氣的性質		
論文審査委員	(主査) 教 授 野桜 俊一	(副査) 教 授 中村 晃	教 授 木下 達彦 助教授 蒲池 幹治

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はテトラフェニルポルフィリン及びその金属錯体を側鎖に有する新しいビニルポリマーの合成と含金属ポリマーの磁氣的性質の研究からなる。

テトラフェニルポルフィリンを側鎖に持つポリマーの合成は、ポルフィリン環の集合体としての興味から注目されていたが、これまで高分子反応による共重合によって導入されるのみで、単独重合はしないと考えられていた。但し、今回の研究でテトラフェニルポルフィリン環を側鎖に持つアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルからフィルム形成能を有する高分子になることを明らかにした。さらにその物理化学的性質の検討により高分子化にともないポルフィリン環の相互作用が増大し、低分子にはなかった半導体としての性質が生じることも明らかにした。この研究によりこれまでラジカル重合禁止剤と考えられていたポルフィリン環がビニルモノマーのラジカル重合にもまったく影響しないことがわかった。

新に合成した側鎖にテトラフェニルポルフィリンを持つポリマーと金属イオンの反応で側鎖に金属イオンを導入し、常磁性種を有するポリマーに変換した。高分子反応による金属導入は反応条件が制約されるので導入できる金属イオンはAg(Ⅲ), Cu(Ⅲ), Mn(Ⅲ)に限られた。その後、テトラフェニルポルフィリンVO(Ⅲ)錯体や希土類イオン錯体を側鎖にもつアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルガラジカル重合することを見出したので色々な金属イオンの導入が可能になった。

常磁性金属イオンを有するポリマーの磁氣的性質を磁化率とESRを用いて検討し、その結果を低分子モデルと比較した。磁氣的相互作用には高分子効果があらわれ、磁性発現に対する高分子鎖の役割を明白にした。

これらの金属イオンの中で $4f^9$ からなる Er(III) 錯体を有するポリマー或は VO(II) と Cu(II) 錯体を有する共重合体で強磁性相互作用を有するポリマーを得た。特に共重合体では室温でも飽和磁化と残留磁化が観測され、強磁性体であった。

論文の審査結果の要旨

程君の論文は二つの部分からなる。一つはテトラフェニルポルフィリン環を側鎖にもつビニルポリマーの合成である。いま一つはそのポルフィリン環に常磁性金属イオンを導入し、磁氣的性質を検討した研究である。

ポルフィリン環をもつ高分子は機能高分子として注目されてきたが、ポルフィリン環やフタロシアニン環はラジカル重合およびイオン重合の禁止剤と考えられていた。従って、これまでは高分子反応でポルフィリン環を導入する方法が用いられ、かさ高いポルフィリン環を多量に導入することは困難であった。程君の研究では、テトラフェニルポルフィリン環を側鎖にもつアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルを合成し、ラジカル重合により従来合成困難といわれてきた、ポルフィリン環をもつ単体重合体の合成に成功した。さらに重合溶媒の工夫により、重合度を上げ、フィルム形成能のある高分子をうることも明らかにした。

ポルフィリンモノマーに常磁性イオンを導入し、その単体重合により、常磁性イオンを側鎖にもつ高分子の合成にも成功した。この成果は種々の常磁性金属イオンを側鎖にもつ高分子の合成を容易にしたものである。

側鎖に常磁性種を有する高分子には、不対電子間の交換相互作用により、低分子には見られない磁氣的挙動が期待される。程君は、種々の常磁性イオンを高分子に導入し、その磁氣的性質を検討した。その結果、希土類イオンを導入したものは弱い強磁性を示すことを見出し、さらに Cu(II) と VO(II) とをほぼ 1 : 1 の割合で含む共重合体では強磁性相互作用が生じることを明らかにした。

以上、程君の研究は、これまで合成困難と考えられていたポルフィリン環およびその金属錯体を有する高分子の合成に成功し、さらに磁氣的相互作用を有する高分子の発見という新たな高分子の機能に先鞭をつけたものであり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。