

Title	Novel Straight Linear Multimetal Systems with the Metal—Metal Multiple Bond
Author(s)	中野, 博之
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39914
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	なかのひろし 中野博之
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 12349 号
学位授与年月日	平成8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	Novel Straight Linear Multimetal Systems with the Metal – Metal Multiple Bond (金属間多重結合を持つ新規一次元高分子錯体の研究)
論文審査委員	(主査) 教授 中村 晃 (副査) 教授 蒲池 幹治 教授 山口 兆 助教授 真島 和志

論文内容の要旨

炭素 p 軌道の一次元共役系を持つ高分子化合物は、ポリアセチレン、ポリジアセチレンなどが知られており、有機導電体、非線形光学デバイス、液晶デバイスなどを目的として盛んに研究されている。遷移金属を含む共役系は機能性の多彩な d 電子を持ち将来の素子として有望であるが、これまで主鎖に金属間結合を含んだ共役高分子は全く知られていなかった。本研究では有機金属共役系を構築する素反応として金属間 4 重結合の開裂反応を探索すると共に、共役高分子の構成ユニットとして金属間結合を持つ一次元多核錯体を合成、研究し、それらを一次元に結合させることにより金属間多重結合を持つ新規一次元高分子錯体を合成した。金属原子を一次元に配列するために重要な架橋配位子として 3 種類の異なる金属配位可能原子 O, N, P がピリドン骨格により一次元に保持された、6-diphenyl phosphino-2-pyridonate (以下 pyphos と略す) を用いた。まず Mo-Mo 4 重結合を持ち、分子の両端に 2 個ずつの P が存在しその間に遷移金属が存在可能な空間が空いている 2 核錯体 $\text{Mo}_2(\text{pyphos})_4$ (1) を合成した。その空間は Mo-Mo 4 重結合のちょうど延長線上にあるため、P に遷移金属原子 M (例えば Pd, Pt) を配位させることにより、4 個の金属原子 MMoMoM が一次元に並んだ錯体 $\text{Mo}_2\text{M}^n_2\text{X}_4(\text{pyphos})_4$ (2) ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) を得ることができた。錯体 2 の M-Mo 距離は 2.9\AA であり強い結合はないが、この錯体を還元することにより Mo-Mo 結合が開裂し M-Mo 間 (2.7\AA) に強い結合がある 4 核錯体 $\text{Mo}_2\text{M}^n_2\text{X}_2(\text{pyphos})_4$ (3) を合成することに成功した。錯体 3 は多重結合で 4 個の金属原子が直線状に連結された初めての錯体であり、金属間結合共役系を形成していると考えられる。この 4 核錯体 $\text{Mo}_2\text{Pd}^I_2\text{Cl}_2(\text{pyphos})_4$ (3 a) の 3 次の非線形光学特性を縮退 4 光波混合法で研究した。得られた分子超分極率と X 線解析より得られた密度から計算される 3 a の結晶の非線形感受率 ($1.2 \times 10^{-9} \text{esu}$) は既報告の有機系高分子材料の最大値と同程度であり、金属間結合を有する一次元化合物が非線形光学材料として有望であることを見いだした。さらにこの値は 2 核錯体 1 の 2 倍の大きさであり、金属間結合共役系を広げることが非線形光学特性の向上に有効であることが明らかとなった。また Pd (I) の錯体 3 a を還元し Pd (0) 錯体 $\text{Mo}_2\text{Pd}^0_2(\text{pyphos})_4$ (4) を合成した。錯体 4 は 3 と同様の金属間共役系を持っており、その影響でクロロベンゼン、 CH_2Cl_2 と反応するほどの高反応性を示すことを見いだした。さらに共役系 3 の分子間に 2 座配位子 pyrazine を導入することにより一次元高分子錯体を合成した。また 3 の軸配位子交換反応で分子の両端にアセチリドを導入することに成功し、アセチリド架橋による有機金属共役高分子の研究を行った。以上のように本研究では一次元金属間結合共役系を初めて合成し、非線形光学特性、金属原子の活性化にそれらが有用であることを明らかにするとともにその高

分子化にも成功した。

論文審査の結果の要旨

遷移金属を主鎖に持つ高分子は、金属独特の特徴が累積して現れるためそれらの機能が注目されている。本論文では特に金属間に $M \equiv M' \equiv M' \equiv M$ 型の多重結合のあるものを合成し、それらの光学的性質を調べNLO特性を見い出した。

よって本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。