

Title	SYNTHESES AND PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATIONS OF POLYMERS WITH TETRAPHENYLPORPHYRIN IN THEIR SIDE CHAINS.
Author(s)	荒又, 薫
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40848
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	あら 荒 又 また 又 薫 かおる
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 3 4 7 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 9 年 12 月 16 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 AND PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATIONS OF POLYMERS WITH TETRAPHENYLPORPHYRIN IN THEIR SIDE CHAINS. (テトラフェニルポルフィリンを側鎖に有するポリマーの合成とその 性質の物理化学的研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 蒲池 幹治 (副査) 教 授 中村 晃 教 授 森島洋太郎 助教授 原田 明 北大教授 山岸 皓彦

論 文 内 容 の 要 旨

これまで、高分子磁性体の研究の一環として側鎖にテトラフェニルポルフィリン (TPP) の常磁性金属錯体を有する種々のビニルポリマーが合成されている。その中でポリアクリル酸エステル型で TPP が主鎖に結合したものの銀錯体で反強磁性的相互作用が見いだされ、その相互作用はポリマーにあるカルボニル基によって仲介されていることが示唆されているが明白でない。本論文はこのことを確かめるためにカルボニル基を持たないポリスチレン型の polyVTPP とエステル結合ではなくアミド結合のカルボニル基を有するポリアクリルアミド型の polyAATPP およびポリメタクリルアミド型の polyMATPP を合成した。又共役した主鎖を持つポリフェニルアセチレン型の polyETPP も合成し、各々の銀 (II) 錯体における磁氣的相互作用について検討した。この研究で得られた銀 (II) ポルフィリンポリマーに酸素吸蔵能がある事を見出し、その本質を解明した。

側鎖に TPP を有する新規ポリマーの合成

(1) 側鎖に TPP を有するビニルポリマーのラジカル重合。

側鎖に嵩高い置換基である TPP を有するビニルモノマー, VTPP, AATPP, MATPP, をベンゾニトリル中 AIBN を開始剤として 60°C でラジカル重合したところ分子量数万のポリマーが得られた。これらモノマーについてスチレンとの共重合や時間分解 ESR の測定を行った結果, TPP は電子吸引力であること, 嵩高い TPP がビニル基に結合しているために立体的にひずみが生じ TPP モノマーラジカルでは共鳴安定の効果が側鎖がフェニル基のものに比べて小さくなっていることがわかった。

(2) ポリアセチレン型 TPP ポリマーの合成。

主鎖に共役系を持つ TPP ポリマーを得るために TPP に直接炭素-炭素三重結合がついた ETPP を合成した。このモノマーをトリエチルアミンを共触媒としてロジウム錯体により重合したところ高分子量のポリマーが得られた。重合度の高いものは一般の溶媒に不溶となった。

銀錯体ポリマーの性質

こうして得られたポリマーに常磁性である銀 (II) イオンを導入した。得られた銀 (II) ポリマーの性質につい

て可視吸収スペクトルや ESR スペクトルを用いて調べたところ、ポリマー側鎖の AgTPP 間に電子的相互作用が働いていることがわかった。これらの錯体の磁化率の温度依存性の測定結果より分子中にアミド結合由来のカルボニル基を有するポリマーでは反強磁性的相互作用が見られた。ポリスチレン型の polyAgVTPP が常磁性であることからカルボニル基がスピン伝達に関与していることが支持された。又ポリアセチレン型のものでも反強磁性的相互作用が観測され、主鎖共役が磁氣的相互作用を仲介しうることがわかった。

銀 (II) ポルフィリンポリマーの酸素との相互作用

銀ポルフィリンポリマーの ESR 測定より低温ではポリマー中の銀ポルフィリンと酸素とが相互作用していることがわかった。低温での赤外吸収およびラマンスペクトルの測定で酸素付加体由来のピークである $\nu(\text{O-O})$ が 728 cm^{-1} に、 $\nu(\text{Ag-O})$ が 545 cm^{-1} に観測された。この構造については酸素分子が二つの銀ポルフィリンを非対称な形で bridging している形が推測された。

論文審査の結果の要旨

本研究は側鎖にポルフィリンを有する高分子に関する三つの研究からなる。

一つは、側鎖に銀ポルフィリン環を有する新規ポリマーの合成である。アクリルアミド、メタクリルアミド、オレフィンおよびアセチレンの側鎖に銀 (II) ポルフィリン環を有するモノマーを合成し、その重合法を基礎的に調べると共に、その高分子化に成功した。

次に、得られた高分子の磁氣的性質を、磁化率や電子スピン共鳴法を用いて調べ、対応するモノマーとの比較から磁性発現に対する高分子効果のオリジンを明らかにした。

最後は、銀 (II) ポルフィリンポリマーの酸素吸着に対する研究である。銀 (II) ポルフィリンポリマーには、低分子には見られない酸素吸蔵力があり、異常な高分子効果の存在を発見した。新たな酸素吸蔵体の概念を提起した。

以上の様に、本研究は、新規な高分子の合成に成功し、さらに、これまで見いだされていなかった高分子の特性を明らかにした。