

論文内容の要旨

論文題目 Synthesis of Poly(biphenylene ruthenacyclopentatrienylene), a New Organometallic Conducting Polymer with Ferromagnetic Interaction in Its Reduced State
新規 共役高分子錯体 ポリ(ビフェニレン ルテナシクロペンタトリエニレン)の合成とその還元体の強磁性的相互作用

氏名 倉科 昌

1. 序

遷移金属錯体間を 共役スペーサーで連結した有機金属高分子錯体は、共役鎖を介した金属核間の電子的相互作用によって電気的、磁氣的に特異な物性の発現が期待される物質群である (Fig. 1)。既に当研究室ではメタラサイクリング重合法によって、主鎖にコバル

ルタシクロペンタジエン環を含む高分子錯体が合成されている (Scheme 1)。この高分子錯体はポリチオフェンやポリピロールと等電子的な構造をもち、光導電性などの物性を示す。

メタラサイクリング重合法とは、原料錯体とジアセチレン類をメタラサイクル形成反応により連続的に付加環化させる高分子合成法である。しかし、このコバルト錯体を用いた反応では、置換基の位置が異なる異性体が生じるため、単一のコバルタサイクル環からなる高分子錯体の合成には至っていない。2分子のアセチレンからメタラサイクルを形成する反応はルテニウム錯体でも知られており、このルテニウム錯体を用いた反応では、コバルト錯体の場合のような異性体を生じない。そのため、このルテニウム錯体を用いた反応は単一のルテナサイクル環からなる高分子錯体の合成に利用することができる。

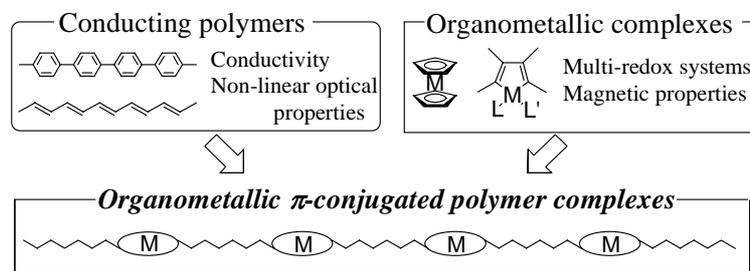
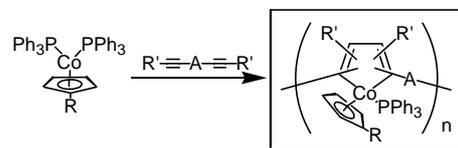


Fig. 1 Organometallic π -conjugated polymer complexes.

Scheme 1



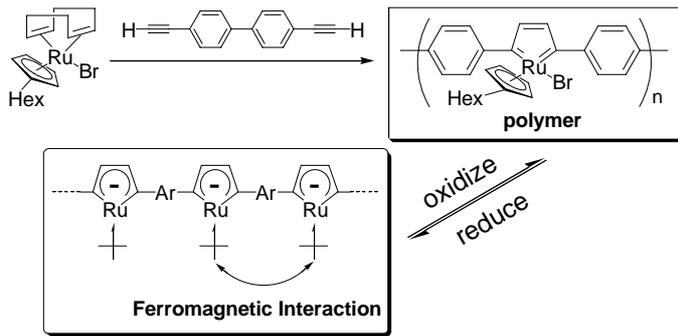
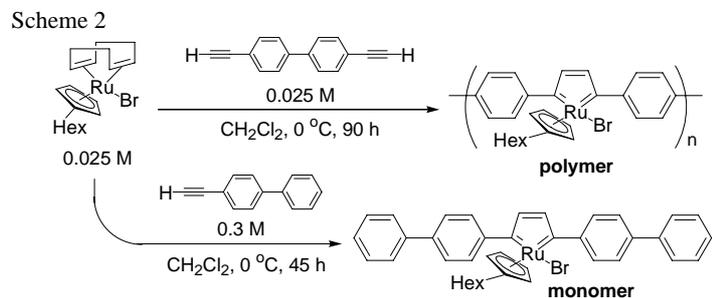


Fig. 2 The target polymer with ferromagnetic interaction in its reduced state.

本研究ではメタラサイクリング重合法を用い、ルテナサイクル環が芳香環を介して連結した構造を主鎖とする高分子錯体を合成し、その構造と物性の評価を行った。またこのポリマーのルテナサイクル環が可逆な還元・再酸化を示すことから、還元体を生成させた。EPR 測定により、この還元体においてルテナサイクル環上のスピンの相互作用していることを見出した(Fig. 2)。

2. 高分子錯体の合成および構造

目的のポリマーは窒素雰囲気下、原料錯体と 4,4'-ジエチルビフェニルをジクロロメタン中、0 で 90 時間反応させて合成した(Scheme 2)。十分な溶解度を得るために、ポリマーのシクロペンタジエニル環にはヘキシル基を導入した。またモデル錯体のモノマーとして、ルテニウム



原料錯体と 4-エチルビフェニルから単核のルテナサイクルを合成し(Scheme 2)、以下のスペクトル等の議論における比較対照に用いた。このポリマーの ^1H NMR スペクトルでは 7.86 ppm にルテナサイクルの水素に特徴的なシグナルと、5.12 ppm と 5.05 ppm にシクロペンタジエニル環に由来する 2 本のブロードなシグナルが観測された。水素に対応する 6-7 ppm にはシグナルが見られなかったことから、このポリマーは単一構造のルテナサイクル環のみで構成された高分子であることが確認された。

このポリマーの分子量分布を、ポリスチレンを基準とした GPC の測定から推定した。得られた平均分子量は $M_n = 3400$ 、 $M_w = 5800$ 、 $M_w/M_n = 1.7$ であった。重合度約 6 のオリゴマーが主な成分だが、最大重合度が 40 程度で最大分子量は 20000 を超えるということが示された。

3. 高分子錯体の物性と還元体の強磁性的相互作用

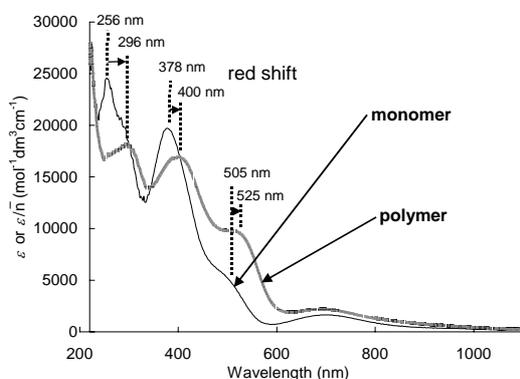


Fig. 3 UV-vis-NIR spectra of **monomer** and **polymer**.

モノマーとポリマーを電子スペクトルの測定において比較した(Fig. 3)。モノマーで 256, 378, 505 nm の吸収は、ポリマーではそれぞれ 296, 400, 525 nm に長波長シフトし、ポリマーの分子鎖中で共役が拡大していることが確認された。

電気化学測定において、モノマーとポリマーを比較した。サイクリックボルタモグラムにはそれぞれ $E^{01} = -1.03$ V, -1.01 V (vs. ferrocenium/ferrocene) に可逆な還元・再酸化波が観測された(Fig. 4)。ルテナサイクルが芳香族性を有していることから、これはルテ

ニウムだけの還元ではなく、ルテナサイクル環部分が全体として還元されているものと考えている。モ

ノマーに比べてポリマーでは波がブロードになっていた。これはポリマー中においてルテナサイクル部分が相互作用していることを示している。モノマーでは1種類の還元体しか生じないが、ポリマー中ではルテナサイクル部分が相互作用し、複数の段階の還元状態が存在する。さらにポリマーは多様な鎖長の成分で構成されており、それら多くの還元・再酸化波の重ね合わせが、全体としてひとつのブロードな波になって観測されていると考えられる。

モノマーとポリマーの還元体をコバルトセンの蒸気により化学的に生成させ、それぞれ EPR スペクトルを測定した(Fig. 5)。測定は凍結した THF 溶液中で、液体ヘリウムを用いて 4 K に冷却して行った。

モノマーの還元体では、わずかに三軸異方性を持つ軸対称なスペクトル($g_{\perp} = 2.18$, $g_{\parallel} = 1.99$)が得られた。これは $S = 1/2$ のルテニウムの 5 価(低スピン、 d^3)に相当するスペクトルと考えられる。超微細構造は、ルテニウムの同位体、 ^{99}Ru と ^{101}Ru ($I = 5/2$ 、天然存在比 計 30%)によるものとして理解できた。以上からモノマーの還元体では、不対電子がルテナサイクル環上に局在し、分子間では相互作用していないことが示された。

一方、ポリマーの還元体の EPR スペクトルはモノマーのそれとは全く異なり、磁場の広い範囲で多くのシグナルが得られた。ここで、もし、ポリマーの還元体において、ルテナサイクル環上にあるスピン同士に全く相互作用がないのであれば、そのスペクトルはモノマーの還元体のものと同じになるはずである。測定濃度はモノマーの還元体(0.27 mM)よりもポリマーの還元体(0.03 mM、ルテナサイクル換算)の方が薄いため、スペクトルの相違は分子間での相互作用によるものではない。また、もし、分子内のスピン同士の相互作用が反強磁性的であれば、そのスピンは相殺してシグナルが消失する。そこで、このポリマーの還元体中では、ルテナサイクル環上にあるスピン同士が同一分子内で強磁性的に相互作用していると考えた。 $g = 4$ 付近の三重項状態($S = 1$)に帰属されるシグナルは、スピン同士の相互作用が強磁性的であることを支持している。

$g = 2$ 付近のシグナルは主に孤立したルテナサイクル上のスピンによるものと考えられるが、三重項状態のシグナルも重ね合わされていると考えられる。また、幅の広いシグナルが 50, 200, 550, 850 mT 付近に観測され、これらは3個以上のスピンが相互作用しているためだと考えられる。これらの現象をより詳細に明らかにするには、均一成分で構成されたオリゴマー(二量体や三量体)を選択的に合成し、その還元体の磁気的挙動を明らかにする必要があると考えている。

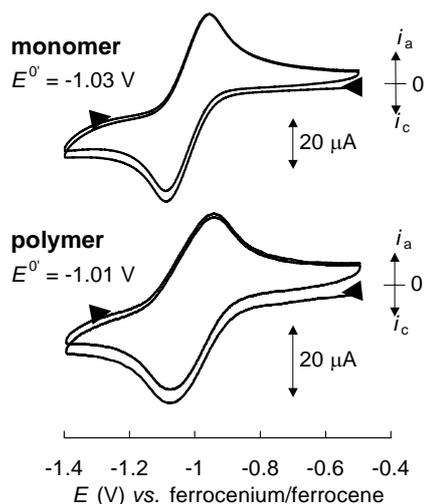


Fig. 4 Cyclic voltammograms of **monomer** (top) and **polymer** (bottom) on a glassy carbon disk in 0.1 M $\text{Bu}_4\text{NClO}_4\text{-CH}_2\text{Cl}_2$ at a scan rate of 0.1 V s^{-1} .

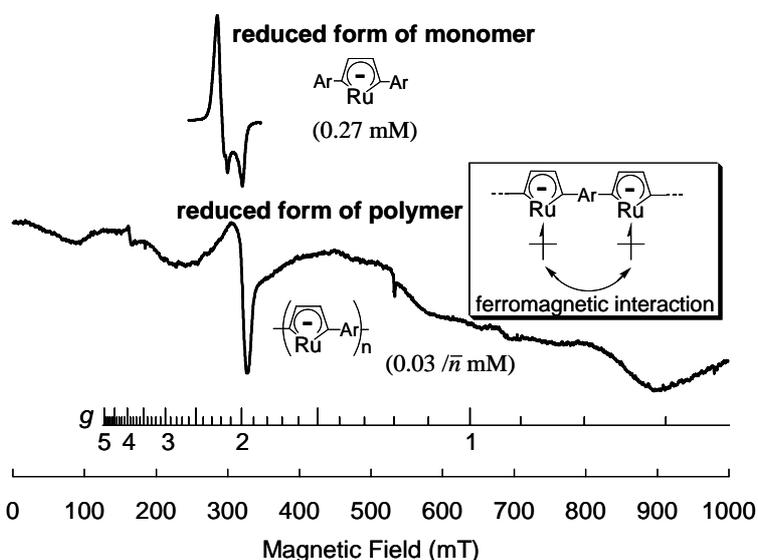


Fig. 5 EPR spectra of reduced forms of **monomer** (top) and **polymer** (bottom) at 4 K.