

論文審査の結果の要旨

氏名 倉科 昌

本論文は3章と結語からなり、第1章は研究の背景と目的、第2章は新規 π 共役高分子錯体 ポリ(ピフェニレン ルテナシクロペンタトリエニレン)の合成とキャラクターゼーション、第3章は上記高分子錯体の物性、特に還元体の強磁性的相互作用について述べている。結語として研究成果のまとめと展望について述べている。以下に各章の概要を記す。

第1章では研究の背景として、関連事項である π 共役導電性高分子、 π 共役有機金属高分子錯体(特にメタラサイクリング重合法で合成されるポリメタラシクロペンタジエニレン)、分子磁性についてこれまでの研究を解説している。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り、ルテニウム錯体を用いた反応では、ルテナサイクル形成反応において異性体を生じないため、単一のルテナサイクル環からなる高分子錯体の合成に応用することができる可能性がある。それらの事実を踏まえて、本研究では、単一のルテナサイクル環からなる高分子錯体の合成により、磁氣的に興味深い性質を示す物質を得ることを目的としている。

第2章では、合成について記述している。目的のポリマーは窒素雰囲気下、原料錯体である(HexCp)RuBr(1,5-cod)と4,4'-ジエチニ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。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。また比較のために単核のルテナサイクルを合成した。このポリマーの¹H NMR スペクトルの解析から、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程度であることが示された。

第3章では高分子錯体の物性と還元体の強磁性的相互作用について述べている。モノマーとポリマーを電子スペクトルを比較したところ、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 π 共役が拡大していることが確認された。またモノマーとポリマーのサイクリックボルタモグラムにはそれぞれルテナサイクル環部分に基づく $E^0 = -1.03$ V, -1.01 V (vs. ferrocenium/ferrocene)に可逆な還元・再酸化波が観測された。モノマーに比べてポリマーでは波がブロードになっており、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が示された。

モノマーとポリマーの還元体をコバルトセン蒸気により化学的に生成させ、それぞれEPRスペクトルを凍結THF溶液中、4 Kで測定した。モノマーの還元体では、 $S = 1/2$ のルテニウムの5価(低スピン、 d^3)に基づく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、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。この結果から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。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。

結語では、以上の結果を総括し、今後の研究展望を述べている。以上、本論文は、巧みに分子設計された π 共役有機金属高分子錯体の合成と物性に関する新規な結果を詳細に記述しており、錯体化学、電気化学、材料科学の研究におおきなインパクトを与えたオリジナルな研究として評価できる。なお、本論文第 2, 3 章は西原 寛、村田昌樹、渡部徳子との共同研究であり、一部は既に学術雑誌として出版されたものであるが、論文提出者が主体となって実験および解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。