

Title	有機強磁性体の探索
Author(s)	蒲地, 幹治
Citation	大阪大学低温センターだより. 77 P.13-P.17
Issue Date	1992-01
Text Version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/11094/4813
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

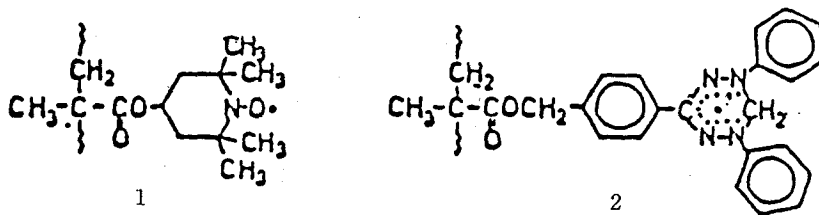
有機強磁性体の探索

理学部 蒲池 幹 治 (豊中4240)

1. はじめに

近年、有機磁性体に対する関心が高まり、その実現を目指す研究が年々増大している。平成4年度から、“分子磁性”と題する文部省の重点領域研究も始まり、有機磁性体の実現を目指す研究グループが誕生することになった。

筆者が有機磁性体に注目したのは、1977年にさかのぼる。安定なラジカルである4-ヒドロキシ2,2,6,6-テトラメチルピペリジーン-1-オキシル (TEMPOL) を用いて、ラジカル濃度決定のための較正曲線を作った際の体験を下に、次式のような側鎖にニトロキシルラジカルを有する高分子 (1) の ESR を測定した。



TEMPOLは 10^{-3} mol/l以下になると、等強度の鋭い3本線からなるESRスペクトルを示すが、高分子の側鎖にくみこんだものは、ラジカル濃度として 10^{-3} mol/l以下になっても1本線であり (図1)、予想通り、側鎖のラジカル間に交換相互作用が働いていることが明らかである。

これは、磁性につながるものであり、うまくデザインすれば、高分子磁性体が得られるかも知れないとの期待から、数人の人に磁性体の可能性を尋ねてみた。否定的な人もいたが、“難しいと思うが試みる価値がある”あるいは“出来たら面白い”などの言葉がかえって来た。そこで、安定な有機ラジカルを主鎖または側鎖にくみ込んだ高分子がどの程度作られ、有機磁性体としてどの程度検討されているかを調査した。安定な有機ラジカルを主鎖または側鎖に有する高分子合成は、既に幾つか報告されていたが、何れも酸化還元樹脂、酸化防止剤および電導性高分子を目指すもので、磁性に目を向けた研究は皆無であった^{1,2}。理論的には、McConnell、

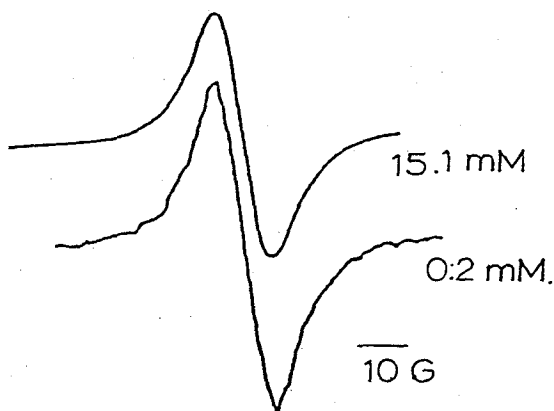


図1 側鎖に2,2,6,6-テトラメチルピペリジーン-1-オキシルを有するポリメタクリル酸エステル (PMOTMP) のESRスペクトル

又賀教授（基礎工）およびOvchinnikovらが有機磁性体の可能性を指摘していたが、何れも机上のものであり、それを実証した研究はなかった。筆者は、野桜俊一教授の許しを得て、4年生に配属されて来た玉置勝己君（現在、阪田商会）と有機磁性体を目指す研究に着手した。既成の方法で得たポリマー（1）やポリメタクリルアミドの側鎖にニトロキシルラジカルを有する高分子を合成し、教養部木下達彦教授に磁性測定面での御協力を依頼した。木下教授は心よく引き受けていただき、以後今日まで共同研究がつづいている。

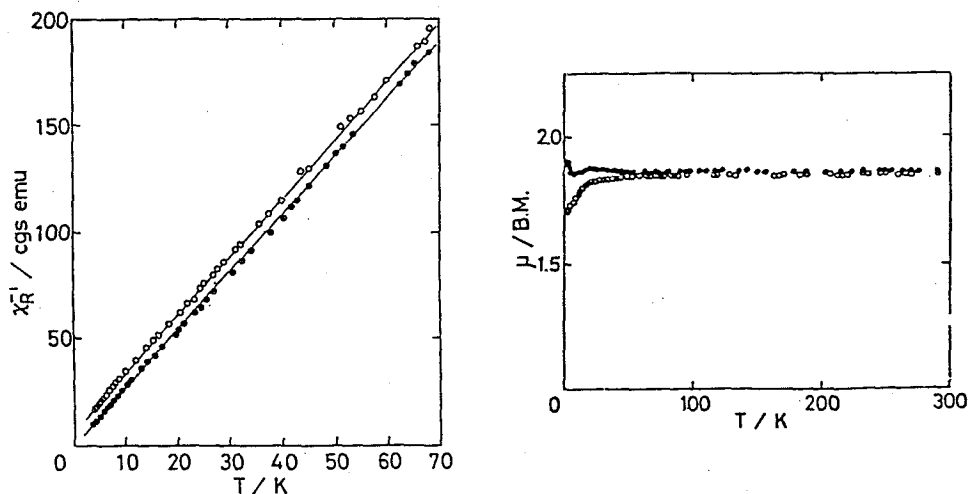


図2 側鎖に2,2,6,6-テトラメチルピペリジノー1-オキシルを有するメタクリル酸エステル (MOTMP) およびそのポリマーの磁化率 (χ_R) および磁気モーメントの温度依存性

2. 側鎖に安定ラジカルを有する高分子

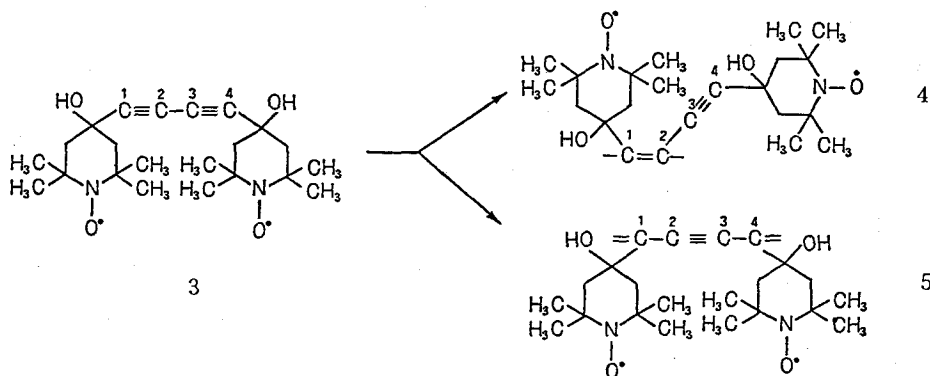
ポリマー（1）で得られた磁化率の逆数および磁気モーメントの温度変化を図2に示す³。

比較のためモノマー自身も測定した。磁化率の逆数の温度変化に注目すると、モノマーの場合には原点を通る直線で、Curie則に従っているが、高分子の場合でも $\theta = -3.3\text{K}$ 程度の弱い反強磁性にすぎず、当初期待したものからは程遠いものであった。その他のポリマーについても検討した。フェルダジルは不対電子が非局在化しているので、高分子の側鎖にくみこんだ場合、より大きな交換相互作用が期待される。フェルダジルを側鎖にもつ高分子（2）を合成し、磁化率や磁気モーメントの温度変化を調べたが、矢張り弱い反強磁性相互作用にすぎず、有機ラジカルを強磁性発現に利用するのは正しくないと判断し有機ラジカルを有する高分子を検討するのを中止した⁴。

磁性発現には、矢張りd-電子やf-電子を利用しないと、初期の目的は達し得ないと判断し、以後、常磁性金属イオンを含む高分子を合成して磁氣的挙動を検討している。与えられた紙数制限もあり、金属イオンをもつ高分子での結果は、さわりだけにとどめるが、常磁性金属イオンを有するポルフィリン誘導体を側鎖にもつ高分子を合成し、その磁氣的挙動を検討して来た⁵。交換相互作用は有機ラジカルに比べて大きくなるものの、ほとんど反強磁性的であり、未だ満足なものは得られていない。

有機ラジカルを側鎖にもつ高分子を用いて強磁性体を目指す研究を中止してから3年後、ソビエトの

Ovchinnikovらはニトロキシルラジカルを側鎖にもつジアセチレン (3) を重合し、得られた重合体の中に少量ではあるが強磁性体が得られることを報告した⁶。高分子の構造は、明白でないが、次式の (4) および (5) の構造単位からなることが考えられている。



筆者らの合成した高分子 (1) と異なる点は、主鎖が π -共役系になっていることである。ジアセチレンの重合で得られる高分子は、結合交替がなく、共役系の高い高分子になるため、磁性発現には有効と考えられるが、上記の高分子では不対電子と主鎖の間は飽和結合で離されており、この高分子が強磁性体になるとは考え難いことであった。この報告には若干疑問が残るが、世界中の化学者に有機磁性体への関心を向けさせる切っ掛けを作ったことは評価できる。その後、色々な強磁性を有する高分子が報じられ、特に、今年になってから信頼できる低分子有機強磁性体が見出されている⁷。

3. 有機強磁性体の再検討

大きな強磁性を有する高分子磁性体の実現を目指していたので、過去の研究を通して気がついていた異常現象は、小さな効果として無視していた。例えば、図2のMAOTMP (6) の磁気モーメントに注目すると、極低温部で若干増加していることが明らかである。共同研究者である森博士とも少し話し合ったが、当時は装置上の問題かも知れないということで無視することにした。しかし有機化合物の分子間に働く強磁性的相互作用は本来弱いものであるという認識に立つと、意義のありそうなデータのように思えたので、杉本君 (M2) にこの実験を追試してもらったところ、十年前のデータが再現した。そこで極低温でさらに綿密な磁化率の測定を行なった。磁気モーメントの目安となる $\chi_p T$ の温度依存性を図3に示す⁸。

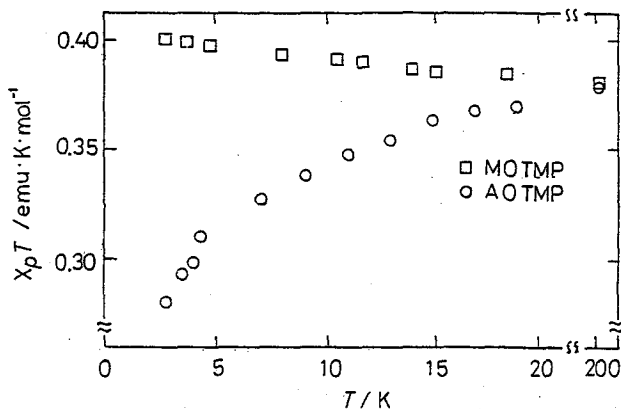
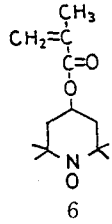
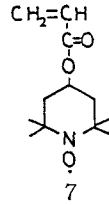


図3 MOTMPおよびAOTMPの磁気モーメントの温度依存性



MOTMP



AOTMP

比較のため、メタクリル酸エステルのメチル基を水素に置き換えたアクリル酸エステル(7)についても同じ実験をした。前者は温度が低下するにつれて、磁気モーメントが増大し強磁性的挙動が示すが、後者は温度の低下と共に急速に減少し反強磁性的挙動であった。有機ラジカルで強磁性的相互作用が分子間で起こるだろうか？疑問を持ったまま分子科学研究所に出向いて再現性を検討した。矢張りすっきりした気持ちにはなれなかった。何かもっと積極的な証明法はないものだろうかと思っていたところ、マイクロ熱センターの徂徠道夫教授が磁性体の磁気転移の熱容量測定に興味を持たれていることを知り、教授室を訪ねた。徂徠教授も筆者らのデータに興味を示していただき、共同研究がスタートした。マイクロ熱センターで得られたラジカル(6)の熱容量の温度変化を図4に示す⁸。0.14Kに磁気相転移にもとづく鋭いピークが観測され、さらに解析の結果少なく共1次元的には強磁性的配列をおこすことが明らかになった。未だ強磁性体とまではいいきれないが、更に、詳細な実験を通して、不明な点を明らかにしたいと思っている。

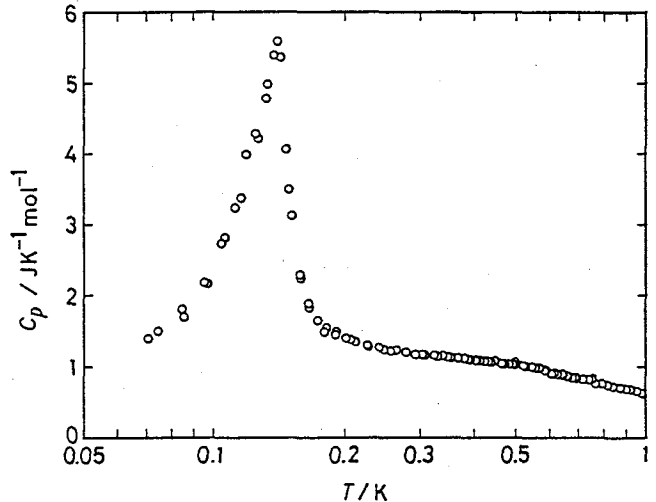


図4 MOTMPのモル熱容量の温度依存性

4. さいごに

有機磁性体の研究をはじめた動機から、その展開さらに最近の結果について述べてきた。よりよい有機強磁性体の何れ登場すると思うが、現時点ではその道程のけわしさを実感する。一方、磁石に応答する高分子強磁性体も二、三報告されている。「一体そのギャップは何か」化学における大変興味深いテーマである。

参考文献

- 1) 蒲池幹治：化学と工業41 (1988) 1025.
- 2) 高分子学会編：高分子新素材便覧 (丸善 1989).
- 3) M. Kamachi, M. Tamaki, Y. Morishima, S. Nozakura, W. Mori, and M. Kishita :

Polym. J., 14 (1982) 363.

- 4) M. Kamachi, H. Emomoto, M. Shibasaka, W. Mori, and M. Kishita : Polym. J., 18 (1986) 439.
- 5) M. Kamachi, H. Akimoto, W. Mori, and M. Kishita : Polym. J., 16 (1984) 23.
- 6) Y. U. Korshak, T. V. Medvedeva, A. A. Ovchinnikov and V. N. Spektor, Nature 326 (1987) 370 (1987).
- 7) M. Kinoshita, P. Turek, M. Tamura, Y. Nozawa, D. Shiomi, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, M. Takahashi, K. Awaga, T. Inaba, and Y. Maruyama, Chem. Lett., 1991, 1225.
- 8) H. Sugimoto, H. Aota, A. Harada, Y. Morishima, M. Kamachi, W. Mori, M. Kishita, N. Ohmae, M. Nakano, and M. Sorai, Chem. Lett. 1991, 2095.