高分子磁性体

蒲池 幹治

Mikiharu Kamachi, 大阪大学理学部

1. はじめに

身のまわりを見渡してみると、ゴム磁石、磁気テープ、磁気ディスクなど多岐にわたる磁性材料が出まわり、人間生活に潤いを与えている。これらの磁性材料は、いずれも、高分子に磁性体を混合、塗布あるいはスパッタリングしたものであり、高分子自身は形態保持の役割を担っているにすぎない。もし強磁性を示すような有機分子が得られるならば、有機超伝導体とともにその用途は計り知れないものがある。有機超伝導物質に関しては、その存在が実証され、新たな開発が進められているが、高分子磁性体になると、その存在を予見する理論的考察はなされているものの、高分子磁性体の合成に関する研究報告はきわめて少ない。

昨年から今年にかけて、ソビエトとアメリカで高分子強磁性体の合成に成功したと報じられ^{1)~4)}、高分子磁性体に対する関心が急速に高まってきた。

本稿では、高分子磁性体およびそれを目指す基礎研究の現状を展望する。

2. 磁性発現と有機化合物

磁性は電子スピンとその軌道運動によって発現する。したがって、不対電子をもつ原子、イオンあるいは分子が磁性の担い手となる。不対電子をもつ原子、イオンおよび分子が集って固体になったとき、不対電子間に働く交換相互作用が固体の磁性を左右する。交換相互作用が無視できるような場合は常磁性体とよばれ、磁化率(χ)の温度変化は Curie 則 ($\chi = C/T$, C : 定数) に従うが、交換相互作用により不対電子のスピンが同じ向きに配列する場合や反対向きに配列する場合は Curie 則からずれ、Curie-Weiss 則 ($\chi = C/(T - \theta)$) に従うようになる。前者は電子スピン間に強磁性相互作用、後者は反強磁性相互作用が働く場合

であり、 θ の符号によって判定できる(強磁性: $\theta > 0$, 反強磁性: $\theta < 0$)。強磁性相互作用が広い範囲にわたるときには磁区が形成され、それを磁場中で配向させると磁石になる。

有機化合物は通常、構成原子の電子が対をなしており、磁気的には不活性(反磁性)である。したがって有機化合物に磁性発現を求めると、フリーラジカルやカルベンなどの不安定な化合物が対象になるので、あまり関心が寄せられなかった。一方、無機化合物の場合は、不対電子が Hund 則に従って安定な多重項状態をとることができるので、磁性体に関する研究はもっぱら無機化合物に向けられてきた。

有機強磁性体に関しては McConnell^{5),6)} (1963, 1967), 又賀⁷⁾ (1968), Ovchinnikov^{8),9)} (1977) および Tyutyulkov¹⁰⁾ (1985) らが理論面から強磁性体の可能性を提唱した。それらを指導原理として、いろいろな観点から有機強磁性体の分子設計が試みられている。

有機強磁性体を得るには、不対電子をもつ有機ラジカルの電子スピンを同じ向きにそろえることが必要である。しかし、有機ラジカルでは、分子間の交換相互作用は、スピンが逆向きに並ぶ反強磁性になる場合が多い。McConnell^{5),6)} は理論的考察を行ない、分子間相互作用を強磁性的にするために2つの見解を提示した。その一つは、相互作用する部位のスピン密度に注

蒲池幹治 大阪大学理学部高分子学科 (560 豊中市待兼山町1-1) 理博・助教授

昭和36年阪大大学院理学研究科修士課程修了。東レ入社。39年阪大助手、47年助教授、現在に至る。著書「合成高分子V」「高分子化学」(何れも分担執筆)、「高分子科学演習」「高分子データハンドブック」(何れも分担執筆および編集委員) <趣味>読書

目したものである。すなわち、分子間で交換相互作用する部位の不对電子密度が逆符号である場合には、交換相互作用は強磁性的になるから、有機ラジカルの相対配置をうまく調整すれば強磁性体が得られるであろうという見解である⁵⁾。岩村ら¹¹⁾は〔2,2〕パラシクロファン骨格をもつ3重項分子を合成し、その磁気的相互作用を検討することによりこの見解が妥当なことを実証した。もう一つは、電子供与体Dと電子受容体Aを交互に並べた電荷移動錯体およびそのイオン対の結晶 $D^+A^-D^+A^- \cdots$ に注目したものである。もしDまたはAを3重項分子にすれば、スピンの分子間相互作用は強磁性的になるはずである。したがって、3重項分子の電荷移動錯体またはそのイオン塩をつくれれば、強磁性体が得られる可能性があるという考えである。Breslow^{13),14)}はいろいろな3重項分子を合成し、その実現を目指した基礎研究を行なっているが、まだ強磁性体を得たという報告はない。Dormanら¹⁵⁾も有機ジラジカルの電荷移動錯体に注目し、類似の研究を進めているが、特筆すべき成果は得られていない。最近、Millerら^{4),16)}は、デカメチルフェロセン ($Fe(C_5Me_5)_2$) とテトラシアノエチレン (TCNE) の電荷移動錯体をつくり、その磁気的挙動を調べたところ、30 K あたりでスピンが1次元に連なったハイゼンベ

ルグモデルに対応する磁化がみえ始め、5 K で強磁性体になることを明らかにした。このときの飽和磁化は $1.1 \times 10^4 G/mol$ である。

又賀⁷⁾は、ジカルベン **1** が5重項分子¹⁷⁾であることに注目し、**2** および **3** のような高分子が合成できれば、多重項分子となるため、高分子磁性体になる可能性があると言及した。この提言はその後、伊藤と岩村の協同研究^{18)~20)}に発展し、現在、7, 9, 11, 13 重項分子が合成されている。これらの分子は有機多重項分子であり、従来の有機分子にはない特異な磁気的挙動を示すが、カルベンからなるため、150 K あたりまでしか安定に存在しない点で問題がある。

ソビエトの物理学者 Ovchinnikov^{8),9)}は、**4, 5** のような共役形ポリマーが合成できれば、高分子鎖内の不对電子の交換相互作用は強磁性的になるはずであるから、高分子磁性体は夢でないとの見解を提示した。この見解を報じて10年後、合成化学者の協力を得て高分子有機磁性体の合成に成功した^{1),2)}。

3. 高分子有機磁性体

Korshak, Ovchinnikov ら^{1),2)}は、1,4-ビス (2,2,6,6-テトラメチル-4-オキシペリジン-1-オキシル) ブタイン **6** を合成し、それを加熱または紫外線照射により、黒色粉末状ポリマーを得た。このポリマーは不溶であり、その構造は明らかではないが、赤外吸収スペクトルから、**7** と **8** のような2つの構造単位からな

図 1 磁化率の磁場依存性

ると推定されている。このポリマーの中には、磁石とともに動く部分が存在する。磁化率の温度および磁場依存性を調べると、図 1 に示すように、4.2 K 以下では常磁性種の配列が加わり、必ずしも強磁性体とはいえないが、25 K 以上になると自発磁化が現われていることより、強磁性体になった部分が存在することを示している。このときの自発磁化は 0.022 G/g であり、理論的に予想される値の 0.1% にすぎないが、強磁性を示す部分のキュリー点は 150~190°C であり、ポリマーの分解点 (310°C) まで磁化を保持することが報告されている。強磁性体を示す部分の割合を高めることができれば、有機磁石としての利用が期待できそうである。

化合物 6 をよくみると、主鎖と側鎖の間に π 系の共役はない。したがって、Ovchinnikov^{11,2)} が以前に予言した化合物とは少し異なるタイプである。筆者ら²¹⁾ は、以前に、同じ 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルを側鎖にもつポリメタクリル酸エステルを合成し、その磁気的性質を検討したことがある。その場合、弱い反強磁性相互作用が観測されたにすぎず、主鎖を共役系にすることが磁性発現に大変有効なことを示している。

IBM の Torrance³⁾ は、1,3,5-トリアミノベンゼン をヨウ素によって重合、生じた黒色不溶性ポリマーの中に強磁性を示す部分が存在することを見いだした。再現性という点で問題はあがるが、強磁性を示す部分には飽和磁化、残留磁化が存在する上、420°C に加熱すると、磁化が消失することより有機強磁性体と考えられている。その構造は図 2 のように書かれているが、不溶のポリマーであり、真の構造は明らかでない。おそらく共役系の広がった橋かけポリマーになり、その中の一部の芳香環がヨウ素と電荷移動錯体あるいはイ

図 2 トリアミノベンゼンから得られたポリマーの構造 (仮想的)

オン塩をつくり、そのが磁性発現に重要な役割を果たしていることが予想される。

4. 常磁性金属イオンを導入した高分子磁性体

磁性発現に常磁性金属イオンの交換相互作用を利用するのも高分子磁性体を得る一つの方法である。すなわち、金属イオンを主鎖または側鎖に導入すれば、金属イオンの交換相互作用を通して、新たな高分子磁性体の出現が期待できる。

筆者ら^{22),23)} は、テトラフェニルポルフィリンを側鎖にもつポリアクリル酸エステルのポルフィリン環がスタックしていることに注目し、いろいろな常磁性イオン導入後 (化合物 9) の磁気的挙動を検討した。その結果^{24),25)}、Ag (II) を導入したものは、Curie 則か

テトラフェニルポルフィリン銀 (II) およびそれを側鎖にもつポリマーの ESR スペクトル

ら大幅にずれ、低分子モデルにはみられない大きな反強磁性的挙動を示した。また9個のf電子を有するEr (III) を導入したものは、4 K あたりに強磁性的挙動を示すことが明らかになった²⁶⁾。さらに、この研究を2種の金属イオンを含む共重合体に拡張した際、VO (II) と Cu (II) を、ほぼ1:1の割合で導入したポリマーでは、磁化率の温度依存性が強磁性的である上、弱いながらも飽和磁化が観測されたので、部分的には強磁性体が生じていると考えられる²⁷⁾。そのX線測定を行なったところ、非晶性パターンであり、不純物の混入とは考え難い。磁性発現の原因はまだ明白でないが、下記に示す Kahn²⁸⁾ の見解と関連があるかも知れない。

近年、Kahn²⁸⁾ は、いろいろな常磁性イオンからなる複核錯体の磁気的性質を研究し、強磁性を発現させるためには、2つの金属の不对電子軌道に重なりがないような分子設計をすべきであるとの見解を提唱した。この見解を実証するような複核錯体が Cu (II) と VO (II) を含む化合物で得られている²⁹⁾。この点を考慮すると、上記のポリマーでも Cu (II) と VO (II) の磁気的相互作用により、部分的には強磁性を示すサイトの存在が考えられる。

主鎖に金属イオンをもつポリマーとして金属キレートポリマーがあり、その磁性を検討した研究もあるが³⁰⁾、何れも弱い反強磁性であり、特筆すべき成果はない。

5. おわりに

高分子磁性体をめぐる研究の現状とその指導原理になっている概念を紹介してきた。現在、強磁性を示す有機高分子は、含金属ポリマーを含めても、ほんの数例報告されているにすぎず、まさに、ようらん期に入ったところである。新たな有機材料になるまでには、幾多の障壁が存在すると思うが、幅広い分野の人々の

英知により、優れた機能材料の登場を期待したい。本稿がその一里塚となれば幸いである。

文 献

- 1) Y.U. Korshak, A.A. Ovchinnikov, A.M. Shapiro, T. V. Medvedeva, V.N. Spektor: *JETP Lett.*, **43**, 399 (1986)
- 2) Y.U. Korshak, T.V. Medvedeva, A.A. Ovchinnikov, V.N. Spektor: *Nature*, **326**, 370 (1987)
- 3) J.B. Torrance: *Synth Metals*, **19**, 709 (1987)
- 4) T.S. Miller, J.C. Calabrese, H. Rommelmman, S.R. Chittapeddi, R.W. Zhang, W.M. Epstein: *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 796 (1987)
- 5) H.M. McConnell: *J. Chem. Phys.*, **39**, 1910 (1963)
- 6) H.M. McConnell: *Proc. R.A. Welch Found Chem. Res.*, **11**, 144 (1967)
- 7) N. Mataga: *Theor. Chim. Acta.*, **10**, 372 (1968)
- 8) A.A. Ovchinnikov: *Dokl. Nauk Acad.*, SSSR, **236**, 957 (1977)
- 9) A.A. Ovchinnikov: *Theor. Chim. Acta*, **47**, 297 (1978)
- 10) N. Tyutyulkov, O.E. Polansky, P. Schuster, S. Karabunali, C.I. Ivanov: *Theor. Chim. Acta*, **67**, 211 (1985)
- 11) H. Iwamura: *Pure. Appl. Chem.*, **58**, 187 (1986)
- 12) 岩村 秀, 泉岡 明: 日化誌, 1987, 595
- 13) R. Breslow: *Pure. Appl. Chem.*, **54**, 927 (1982)
- 14) R. Breslow, J.B. Juan, R.Q. Klutz, C.-Z. Xia: *Tetrahedron*, **38**, 863 (1982)
- 15) E. Dorman, M.J. Nowak, K.A. Williams, R.O. Angus, Jr., F. Wudl: *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2594 (1987)
- 16) J.S. Miller, A.J. Epstein: *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3850 (1987)
- 17) K. Itoh: *Chem. Phys. Lett.*, **1**, 235 (1967)
- 18) 手木芳男, 伊藤公一: 固体物理, **20**, 347 (1985)
- 19) Y. Teki, T. Takui, H. Yagi, K. Itoh, H. Iwamura: *J. Chem. Phys.*, **83**, 539 (1985)
- 20) Y. Teki, T. Takui, K. Itoh, H. Iwamura, K. Kobayashi: *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2147 (1986)
- 21) M. Kamachi, M. Tamaki, Y. Morishima, S. Nozakura, W. Mori, M. Kishita: *Polym. J.*, **14**, 363 (1982)
- 22) M. Kamachi, H. Akimoto, S. Nozakura: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 693 (1983)
- 23) M. Kamachi, X.S. Cheng, T. Kida, A. Kajiwarra, M. Shibasaki, S. Nagata: *Macromolecules*, **20**, No.11 (1987)
- 24) M. Kamachi, H. Akimoto, W. Mori, M. Kishita: *Polym. J.*, **16**, 23 (1984)
- 25) N. Nozakura, M. Kamachi: *Makromol. Chem. Suppl.*, **12**, 255 (1985)
- 26) 蒲池幹治, 程 賢魁, 野桜俊一: 第5回希土類討論会要旨集, 2B05 (1987)
- 27) K. Kamachi, X.S. Cheng, H. Aota, W. Mori, M. Kishita: *Chem. Lett.*, No. 12 (1987) 印刷中
- 28) O. Kahn: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **24**, 834 (1985)
- 29) A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, P. Rey: *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2191 (1987)
- 30) J.C. Scott, A.F. Garito, A.J. Heeger, P. Nannelli, H. D. Gillman: *Phys. Rev.*, **B12**, 356 (1975)