複数のラジカルを同一分子内に有する有機化合物では、その不対電子間に相互作用が期待される。相互作用の強さは、ラジカルを結ぶ化学構造に依存すると考えられている。最近¹⁾のようなテトララジカルで5重項状態が確認された¹⁾。このような電子構造を高分子に拡張したポリラジカルでは、理論的には重合度に比例してスピン多重度が増大するはずである。

ポリエン構造にラジカルを高い濃度で組み込めば、不対電子の非局在化またはスピン分極機構によるスピンの up-down の伝播が可能となり、磁気的な相互作用は有効に伝達されると考えられる。この指針に基づき著者らが合成した置換ポリアセチレン (**2a~5a**; 分子量 1~4 万) を化学的に酸化すると、ポリラジカル (**2b~5b**) に変換される^{2)~4)}。溶媒可溶な **2~5** は構造が明確で、不純物の混入も回避できる。紫外光電子分光および可視スペクトルから、主鎖の π 共役系の広がり、**2a** > **3a** > **4a** > **5a** の順に低下し、かさ高い側鎖置換基の空間配置の効果が共役主鎖の電子状態に反映された。特定条件のもとで酸化反応を制御すると、スピン濃度が極めて高いポリラジカルが得られる ($\sim 4.9 \times 10^{23}$ spin/mol)。ポリラジカルは、化学的に安定で、室温、大気下でも長期間高いスピン濃度が維持された。

スピン濃度の増加に伴って見られる磁気的相互作用は、ラジカル部位の化学構造によって全く異なった。**2b** では、側鎖で生成した不対電子が、ほとんど主鎖に移動し非局在化しており、接近した不対電子間には反強磁性的な相互作用が働いた^{2),3)}。**3b~5b** で

は、不対電子は側鎖 m, p -位のアリル骨格内に局在化しているが、主鎖に沿って広がった π 電子系を介するスピン分極効果が期待される。ESR 信号強度の温度特性より、**3b, 4b** では Curie 則から予測されるよりも大きなスピン磁化率が認められたが⁴⁾、主鎖共役系の広がりが小さい **5b** は反強磁性的相互作用を示した。主鎖の電子状態、側鎖ラジカル構造の空間配置がこれらポリラジカルの磁性を支配している。興味深いことに、比較的高温側 (120 K 以上) でも不対電子間の磁気的な相互作用が保たれていた。

高分子鎖全体に広がった高スピン状態がポリラジカルで実現すれば、無機の磁性体でみられる平行スピンの集団 (磁区) が一本の高分子鎖で具体化されるわけで、高分子性にに基づく新しい磁気的協同現象への期待は大きい。

文 献

- 1) B. Kirste, M. Grimm, H. Kurreck: *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 108 (1989)
- 2) H. Nishide, N. Yoshioka, K. Inagaki, E. Tsuchida: *Macromolecules*, **21**, 3119 (1988)
- 3) N. Yoshioka, H. Nishide, E. Tsuchida: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **187**, 145 (1990)
- 4) H. Nishide, N. Yoshioka, T. Kaneko, E. Tsuchida: *Macromolecules*, **23**, 4487 (1990)

西出 宏之 Hiroyuki Nishide (早稲田大学理工学部・教授, 工博, 専門=高分子合成, 錯体化学)

吉岡 直樹 Naoki Yoshioka (同上・学振特別研究員, 工博, 専門=高分子合成)