

側鎖に常磁性種を有する高分子の磁氣的挙動



蒲池 幹 治*

1. ま え が き

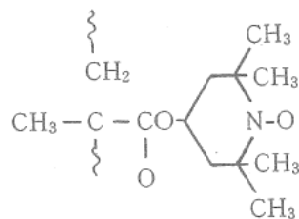
身のまわりを見ると、色々な所で物質の磁性が利用され、人間生活を潤している。モーター発電機、ビデオテープなど列記すればきりが無い。合成高分子の利用に注目すると、ゴム磁石や磁気テープにみられるように、合成ゴムの中に無機磁性体を分散させるか高分子表面に磁性体を塗布したもので、高分子自身が磁性をもった例ではない。強磁性を示すような高分子が合成できれば、軽量化に伴う省エネルギーはいうまでもなく、学問的にも、材料という観点からみても新しい展開が期待できる。筆者らは、高分子強磁性体の合成を終局の目的として、現在、常磁性種を側鎖にもつ高分子の磁氣的挙動を研究している。本稿では、その際得られた二、三の結果を紹介する。

2. 側鎖に常磁性種を有する高分子の ESR スペクトル

不対電子を有する化合物は、その電子スピンや電子の軌道運動により生じる磁気モーメントのため、それ自身分子磁石を形成する。この分子磁石が交換相互作用により配列し、それが三次元に広がる時マクロな磁性が発現する。従って、磁性発現の第一歩は多重項有機高分子の合成である。筆者らは¹⁾安定な有機ラジカルを側鎖にもつ高分子ラジカルを ESR スペクトルを測定していた時、 10^{-4} M 程度のラジカル濃度では、低分子モデルラジカルと著しく異なることを体験した。たとえば、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (Tempol) の ESR スペクトルは、約15 Gauss に分裂した等強度の3本線よりなるが、下記に

*蒲池幹治 (Mikiharu KAMACHI), 大阪大学理学部高分子学科, 助教授, 理学博士, 高分子合成

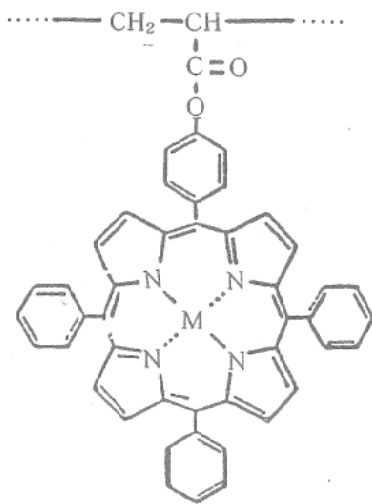
示すようにそのラジカルが高分子鎖に結合した場合には、幅広い1本線であり、その波形は濃度に無関係であった。これは側鎖に存在する不対電子間にスピン交換が起っていることを示している。したがって、交換相互作用をうまく調節すれば、高分子ラジカルを多重項分子にすることが可能である。この現象の出会いを契機に側鎖に常磁性種を有する高分子の磁氣的挙動の研究を開始した。



3. 磁氣的挙動

最初に注目したのは上記に示した2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルやフェルダジルなど安定な有機ラジカルを側鎖にもつ高分子であった¹⁻³⁾。その磁化率の温度変化を低分子モデルラジカルと比較したところ、後者はキュリー則に従うのに対し、高分子ラジカルはキュリー-ワイス則に従い、不対電子間に反強磁性相互作用が存在する。しかし、その相互作用は弱く、100 K 以下になってはじめて反強磁性相互作用が認められる程度であった。この研究を行っていた時、Eaton ら⁴⁾はテトラフェニルポルフィリン銀(II)錯体に上記のようなニトロキシルラジカルを結合すると常磁性種間に1000 Gauss 程度の交換相互作用が生じることを報告した。したがって、両者を側鎖にもつ高分子を合成すれば、高分子強磁性体を得る可能性があると予想し、両者を側鎖に持つ共重合体の

合成を企画した。しかし、ポルフィリン環も側鎖にもつビニル化合物の重合性に関する信頼できるデータがなかったのでテトラフェニルポルフィリンを側鎖にもつアクリル酸エステルを合成し、その重合性を検討した。その結果、ラジカル重合で高分子になることを明らかにし⁵⁾、金属塩との反応で、下記に示すようなテトラフェニルポルフィリン金属錯体を側鎖にもつ高分子を得た⁶⁾。



その磁氣的挙動を調べた際、テトラフェニルポルフィリン銀(II)錯体を側鎖にもつ高分子には、低分子モデル錯体でない強い反強磁性相互

作用が存在することを見出した⁵⁾。テトラフェニルポルフィリン銀(II)錯体の磁化率は $\theta = -22 \text{ K}$ のキュリーワイス則に従い、弱い反強磁性相互作用しか示さなかったが、それを高分子側鎖に結合したものはキュリー則から大幅なずれが観測された。(図1)磁気モーメントに注目すると、高分子系では室温あたりですでに低分子より小さく、温度の低下とともに急激に減少した。上記の結果は、高分子の側鎖にテトラフェニルポルフィリン銀(II)錯体を結合すると、常磁性種間に大きな反強磁性相互作用が生じることを示している。

この反強磁性相互作用(J)の大きさをもう少し定量的に見積るため、相互作用のない常磁性種サイトおよび3種の反強磁性的に結合した二量体サイト($J = -20 \text{ K}$, -120 K , -480 K)を仮定して、磁化率の温度変化のシミュレーションを行った。その結果を図2に示す。 $J = 0$, $J = -20 \text{ K}$, $J = -120$ および $J = -480 \text{ K}$ を有するサイトの比が2.0 : 4.5 : 19.5 : 74.0の場合に実験値と比較的よい一致が得られ、室温以下にネール点を有するサイトの存在を示唆している。高分子鎖に結合した反強磁性サイトは大変複雑で、四つのサイトブシミュレーションするのは単純化しすぎているが、室温以上にネール点の存在を示唆したことは、ポルフィリン銀(II)

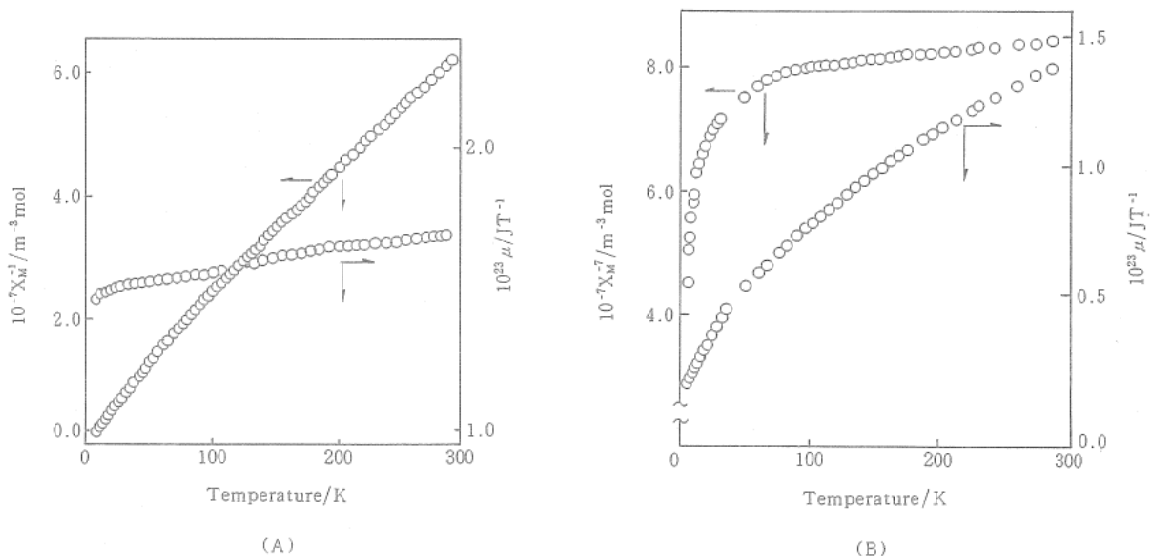


図1 テトラフェニルポルフィリン銀(II)およびそれを側鎖に有する高分子の磁化率および磁気モーメントの温度依存性

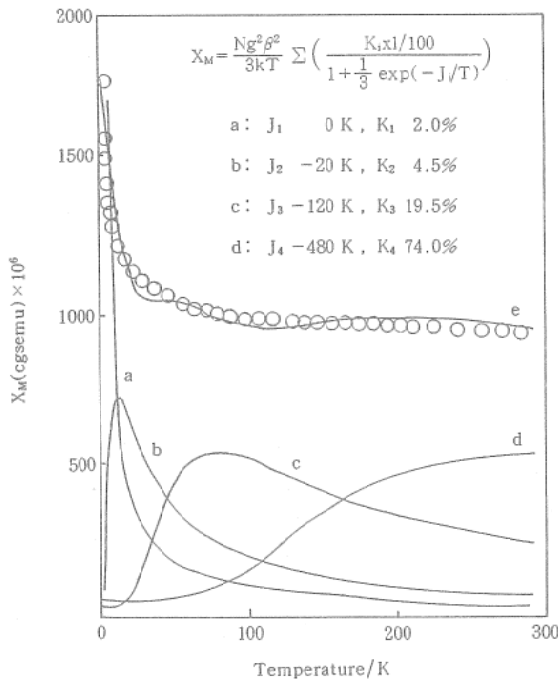


図2 高分子の磁化率の温度変化とシミュレーション. a: 常磁性種が2%存在する時の理論曲線. b: $J = -20$ Kが4.5%存在する時の理論曲線. c: $J = -120$ Kが19.5%存在する時の理論曲線. d: $J = -480$ Kが74%存在する時の理論曲線. e: 曲線a-dを重ね合わせた理論曲線

を側鎖にもつ高分子は反強磁性相互作用を有する高分子であると結論できよう。以上、単独重合体の結果であったが、常磁性種をもたないメタクリル酸メチル (MMA) との共重合体を合成し、常磁性種間に反磁性種を導入すると、MMAの含量の増大と共に反強磁性相互作用は減少した。MMAの含量が50%を越えると、磁化率の温度依存性は θ の小さいキュリー-ワイス則に近づいてくる。これは側鎖間の磁氣的相互作用が磁性発現に重要な役割を果していることを示している。類似の現象がテトラフェニルポ

ルフィリンVO (II)を側鎖にもつ場合にも観測されている。

4. おわりに

筆者らの目的は、強磁性を有する高分子のデザインである。その点では未だ成功していないが、現在までの結果は、高分子鎖をうまく利用すれば高分子磁性体を得る可能性があることを示唆している。昨年、Ovchinnikouら⁷⁾は側鎖にピペラジン-1-オキシルを有するポリジアセチレンを合成し、それが強磁性体になることを報告した。高分子磁性体の合成は新しい研究分野として、色々な観点から試みられ今後大きな進展を遂げると考えられる。終りに臨み上記の研究遂行に絶えず暖い励しと有益な御助言を賜っている野桜俊一教授、磁化率の測定に御協力いただいている教養部木下達彦教授、森和亮博士に深謝致します。また、本研究は野桜研究室出身の玉置勝己君 (阪田商会) および秋元英郎君 (三井ポリケミカル) の協力によるものであり、ここに併記して謝意を表します。

文 献

- 1) S. Nozakura and M. Kamachi: Makromol. Chem. Suppl., 12, 255 (1985)
- 2) M. Kamachi, M. Tamaki, Y. Morishima, and S. Nozakura, W. Mori, and M. Kishita: Polym. J., 14, 363 (1982).
- 3) M. Kamachi, H. Enomoto, W. Mori, and M. Kishita: Polym. J., 18, 439 (1986).
- 4) K. M. More, S. S. Eaton, and G. R. Eaton, J. Am. Chem. Soc., 103, 1087 (1981).
- 5) M. Kamachi, H. Akimoto, and S. Nozakura: J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 21, 693 (1983)
- 6) M. Kamachi, H. Akimoto, W. Mori, and M. Kishita: Polym. J., 16, 23 (1984).
- 7) Y. V. Korshak, A. A. Ovchinnikou, A. M. Shapris, T. V. Medvedeva, and V. N. Spektor: JETP Lett., 43, 399 (1986).