

内 22-29

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

Synthesis of Nanometer-Sized and Multi-Spin Macromolecules
and their Magnetic Force Microscopic Images

ナノ寸法の多スピン高分子の合成とその磁気力顕微鏡像

申請者

道信 剛志

Tsuyoshi Michinobu

応用化学専攻 高分子化学研究



2002 年 11 月

既存の磁性材料とは全く異なる特性を期待して、有機高分子から磁性体を創製する試みが続けられている。 π 共役高分子の非ケクレ位置に有機ラジカルを導入し、強磁性的にスピンの整列したポリラジカルを合成する道筋が主流である。昨年、トリアリールメチンラジカルをスピン源とした構造明確で高分子量の網目状共役ポリラジカルが、10K 以下において純有機高分子としては初めて磁氣的異方性を示したと米 Nebraska 大 Rajca が報告し、この課題は非常に注目されている。しかしながら、トリアリールメチンラジカルは極低温でしか存在できず、材料としては全く展開できない。

本論文では、室温大気開放下でも容易に扱えるラジカル種を取り上げ、高分子磁性体へ適用した。特に、二～三次元的に拡張した高分子では、単一分子径がナノメートル寸法になることに着目し、その新しい切り口から合成を進めた。従来のポリラジカル合成では報告のない乳化重合や分散重合によるナノ粒子の作成はその一例である。また、多官能性の多スピン共役オリゴマーを一つのサブパートとし、非ケクレ要件を満たすもう一つの多官能性共役サブパートと重縮合することにより、共役系を保ちつつナノ寸法の拡張体を合成することも試みた。得られた高分子磁性体の非常に微弱な磁気モーメントを検出する手法として、磁気力顕微鏡(MFM)を初めて適用し、ナノ寸法の単一分子が有する磁性の強弱を磁気像の強度として多値表現できることを本論文では明らかにしている。

本論文は 7 章から構成されており、1 章は序論、2、3 章では飽和主鎖の側鎖にニトロキシラジカルを多数有するポリラジカル合成とその磁気像および酸化還元特性について実験成果をまとめた。4 章では 2 章との比較からスピン多重度が大きいガドリニウムイオンを含む高分子磁性体の合成と磁気像について明確にした。5、6 章では室温での多重項が期待できるトリアリールアミニウムラジカル共役オリゴおよびポリラジカルのはじめての合成と酸化還元特性および磁氣的相互作用の強さについて取りまとめた。各章の概要は以下の通りである。

第 1 章では、有機高分子磁性体の分子設計と理論的背景を概説するとともに、強磁性高分子を得るためのいくつかのアプローチを年代に沿って整理した。常磁性を超えた振る舞いをする有機高分子について未解決点も指摘しつつ詳述した。また磁気力顕微鏡の基本原理と特徴を他の磁性観測法と比較しつつ概説した。磁気力顕微鏡における主な検出法の長所・短所を明確に述べて目的に合う測定法の選択を強調するとともに、有機磁性体のような微弱な磁化を検出する際の留意点について実際の測定例を交えて取りまとめた。

第 2 章では、安定ラジカルである 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(TEMPO)を一連の濃度で非共役に連結させたナノスケール径のポリラジカル微粒子(ナノ粒子)を合成し、MFM 測定からラジカル濃度分布を反映する磁気像を見出した成果をまとめた。ナノ粒子は続く高分子反応の障害とならないよう乳化剤無しのソープフリー乳化重合により合成した。共重合モノマー組成と仕込

み濃度を注意深く選択し、油層形成剤および少量の架橋剤と共重合して 200—400nm 範囲内でほぼ単分散のナノ粒子を得た。塩化チオニルで酸クロライド誘導体とした後、4-アミノ-TEMPO と反応させ、10 桁の範囲でラジカル濃度が異なる一連のナノ粒子を得た。他方、ラジカル重合不可のビニルモノマー 4-メタクリロイルオキシ-TEMPO を出発物としては、適当な分散安定剤共存下、ブチルリチウムを開始剤としてアニオン分散重合することにより一段階で高ラジカル濃度のポリラジカルナノ粒子を得ることに成功した。ナノ粒子をグラファイト基盤上に分散析出させ MFM 測定したところ、原子間力顕微鏡 (AFM) 像に正確に対応した位置に明確な磁気応答が現れた。MFM カンチレバーの加振周波数を、共振点に対して高周波数側から低い側へ切り変えると磁気像の凹凸反転が誘起された。これらより、観測された MFM 像は確かに磁気情報由来であることを証明した。さらに、MFM 像の強度がナノ粒子中のラジカル濃度に依存して減少(または増加)する相関を明らかにした。高分子反応で作成した低ラジカル濃度のナノ粒子では、粒子表面にのみ均一にラジカル基が存在することにより観測される興味深い「中空」の MFM 像も提示した。

第 3 章では、室温でも安定なポリ(アシルニトロキシド)を新たに合成し、高い電位での酸化還元特性について議論した。ラジカルユニットあたりの分子量をなるべく小さくするという設計指針を基に、高分子中のラジカル密度を高くする要件を合成の難易度と関連づけてまとめた。窒素原子に電子吸引基であるアシル基が置換すると一般的にニトロキシラジカルの化学的な安定性は低下することが知られている。そこで、第 3 級炭素で両端を置換、室温大気開放下でもニトロキシラジカルが安定に存在することを実証した。

第 4 章では、有機ラジカルの代わりにスピン量子数 7/2 のガドリニウムイオン (Gd^{3+}) を錯形成させたナノ粒子をコントロール試料として合成し、その MFM 像についてポリラジカル粒子の結果と比較考察した。希土類元素イオンと安定な錯体を形成することが知られているメタクリル酸をモノマー成分とするナノ粒子を作成した。メタクリル酸の分配係数が大きい共モノマーとの乳化重合を種々条件下で実施、メタクリル酸含有率 40% 余、平均粒径 100nm、狭い分散度でできた。ナノ粒子を硝酸 Gd^{3+} 塩水溶液中で攪拌、容易に錯形成できた。pH 滴定により算出された全錯生成定数は $10^{14} M^{-3}$ で、極めて安定な 3 配位 Gd 錯体の生成を明らかにした。AFM では 100nm 径の球形粒子を観測し、正確に対応した位置に MFM 像が現れた。ナノ粒子中の Gd^{3+} 濃度と MFM 応答強度の相関は、ポリラジカルナノ粒子での相関と同様であったが、同じ不対電子量であっても Gd^{3+} ナノ粒子ではより明確な磁気濃淡像を与えた。これはスピン量子数の違いを反映していると考えることができ、MFM 像の強度は微粒子中の不対電子量だけでなくスピン多重度にも左右されると結論づけた。

第 5 章では、化学的に安定かつスピン伝達能が大きいトリアリールアミニウ

ムラジカルがスチルベンの3,4'-位に置換した共役バイラジカルを新しく合成し、その電子状態と磁氣的性質について考察した。3,4'-スチルベンは強磁性カップラーとして知られており、ラジカル間相互作用およびスピン分極能の大きさを見積もるのに適している。パラジウム/ホスフィン触媒を用いたカップリング反応から、同族体を合成する従来法(主に Ullmann 反応)よりも高い収率で目的化合物を得た。電気化学計測よりアミニウムラジカルは 2 電子移動で発生し、ラジカル間の強い相互作用が示された。高電位かつ磁化測定の障害にならない酸化剤として NO 塩を選択し、18-クラウン-6 によるジクロロメタンへの可溶化を見出すことで高いラジカル発生率を達成した。ESR 禁制遷移の温度依存性および SQUID 磁化測定より、アミニウムバイラジカルは基底三重項分子で、その基底-励起状態エネルギー差は非常に大きく、室温でも強磁性的にスピン整列していることを実証した。

第 6 章では、前章の結果を受けて、室温でも強固にスピン整列した共役ポリ(アミニウムラジカル)の合成およびその磁氣的性質の議論へと展開した。分子構造に立脚して多方向から協同的に働く強磁性的相互作用を期待して、トリアリールアミニウムが *m*-フェニレンで連結された擬二次元拡張体をはじめて合成した。パラジウム/ホスフィン触媒による芳香族アミン合成法を多官能性モノマー間の重縮合反応に適用した。2 級アミン構造を含まず高分子量体に達するよう、Flory 式に従い仕込み官能基比を調節するとともに、立体障害を回避しうるモノマーの組み合わせを選択することにより、分子量 $>10^4$ で溶媒可溶な高分子量体を得た。電気化学測定では多段の可逆な酸化還元波が明確に現れ、隣接ラジカル間の強い相互作用を示唆した。NO 塩で化学酸化して得たポリラジカルを SQUID 磁化測定したところ、低温域での磁化曲線はスピン量子数 $8/2$ の理論曲線と一致し、基底多重項分子であることを確認した。さらに、擬二次元共役ポリラジカルはナノメートル寸法であることおよび磁気力顕微鏡がスピン多重度の違いを描像しうること(4 章)から、ポリ(アミニウムラジカル)について MFM 測定した。2 章の TEMPO 微粒子よりも明らかに強い磁気濃淡像を示し、ポリラジカル分子内の共役系を介した非常に強い交換相互作用すなわち室温強磁性の証明とした。

第 7 章では、MFM が高分子磁性体を検出する手法として有効であり、またナノ寸法の高分子磁性体が従来の無機磁性とは全く異なる磁気感応素子と成りうることを示した本研究内容を基にして、有機高分子磁性体研究の位置づけと将来展望について言及した。