

内令 22-21

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文審査報告書

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

2003 年 2 月

有機高分子から磁性体を創製できれば、既存の磁性材料とは全く異なる特性が期待できる。主なアプローチは、 π 共役高分子の非ケクレ位置に有機ラジカルを導入し、強磁性的にスピン整列したポリラジカルの合成である。最近、米 Rajca らは、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を精密合成し、10K 以下ではあるが純粋な有機高分子としてはじめて磁氣的異方性をもつ強磁性を報告している。しかしながら、極低温でしか存在できないトリアリールメチンラジカルは、材料としての展開に繋がらない。

そこで申請者は本論文で、室温大気下でも容易に扱えるラジカル種を取り上げ、有機高分子磁性体へと適用している。特に、二～三次元に拡張した高分子の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ている。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もう一つの多官能性共役サブパートと非ケクレ要件を満たしつつ重縮合することで、ナノ寸法の共役拡張体の合成にも成功している。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しようとする新しい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証明した内容となっている。

本論文は7章から構成されている、以下に各章の要点と評価を述べる。

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要領良く整理している。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的確に概説している。磁気力顕微鏡における主な検出法の長所・短所を明確にし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、軟磁性材料の測定例に触れつつまとめている。

第2章では、安定ラジカルであるテトラメチルピペリジンオキシド(TEMPO)を一連の濃度で非共役に連結させたナノ寸法のポリラジカル微粒子を合成、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詳細にまとめている。メタクリル酸を含むモノマー群を注意深くソープフリー乳化重合して得たナノ粒子は、表面に乳化剤が無いため続く高分子反応による TEMPO 基導入反応は容易に制御可能で、ラジカル濃度が 10 桁の範囲で異なる一連のナノ粒子の合成に成功している。また同様の TEMPO ナノ粒子をラジカル重合不可のメタクリロイルオキシ-TEMPO をアニオン分散重合することにより一段階で得ている点は、機能性高分子の合成法としては全く新規であり、特筆に値する。グラファイト基盤上に分散析出させたナノ粒子の MFM 測定では、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を観測している。MFM カンチレバーの加振周波数を共振点に対して高低変換することで磁気像の凹凸反転を誘起し、

得られた MFM 像が確かに磁気情報由来であることを巧みに証明している。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)する相関と低ラジカル濃度のナノ粒子で観測された「中空」の MFM 像は非常に意義深く、MFM 像の定量という未解決の問題に大きく貢献する研究例として位置付けられる。

第 3 章では、室温でも安定なポリ(アシルニトロキシド)を新たに分子設計し、高い電位での酸化還元特性について議論している。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要領良くまとめている。適切な保護基の選択により前駆モノマーまでの合成経路を確立、そのラジカル重合の条件を詳細に検討して高分子へと導いている。また、窒素原子に電子吸引基であるアシル基が置換するとニトロキシラジカルの酸化還元電位が高電位シフトすると予想されるため、予備的に対応するモノラジカルを合成、ニトロキシラジカルとしてはほとんど例がない n 型の酸化還元の可能性を電気化学測定から提示した点は新しい試みとして高く評価できる。

第 4 章は、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内容となっている。希土類元素イオンとの安定な錯体形成が知られているメタクリル酸をモノマー一成分とするナノ粒子を乳化重合により作成している。乳化剤は錯形成の障害にならないと判断し、乳化重合を上手に使い分けしている点は、機能性高分子微粒子合成の観点からも意義深い。ナノ粒子と Gd^{3+} の錯形成は pH 滴定により追跡し、全錯生成定数 $10^{14} M^{-3}$ と極めて安定な 3 配位 Gd 錯体の生成を明らかにしている。AFM では 100nm 径の球状粒子、正確に対応した位置に MFM 像を観測している。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、同じ不對電子量であっても Gd^{3+} ナノ粒子ではより明確な磁気濃淡像を証明している。これはスピン量子数の相違から説明でき、MFM 像の強度は微粒子中の不對電子量だけでなくスピン多重度にも影響されることを示している。この成果は MFM に供する高分子磁性体の分子設計に新たな指針を与えると予想でき、波及効果は非常に大きい。

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をスピン源として新たに選択し、安定な共役高スピン分子の合成と磁氣的相互作用の強さについて取りまとめている。所属研究室において知見のある 3,4'-スチルベンを強磁性カップラーとして用いているため、他のラジカル種との比較が容易となっている。パラジウム/ホスフィン触媒を用いたカップリング反応の有用性に着目し、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ている。電気化学測定よりアミニウムラジカルは 2 電

子移動で発生、分子内での強いラジカル間相互作用を明らかにしている。さらに申請者は、高電位かつ磁化測定の影響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均一反応を実現、高いラジカル発生のための手法を確立している。ESR 禁制遷移の温度依存性および SQUID 磁化測定より、高い π 共平面性を有するアミニウムパイラジカルは、基底-励起状態エネルギー差が非常に大きい基底三重項分子で、室温でも強磁性的にスピン整列していることを実証している。本成果は共役ポリ(アミニウムラジカル)設計の基礎として非常に有意義な知見である。

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ている。多方向から協同的に働く強磁性的相互作用を期待して、アミニウムラジカルが 1,3,5-ベンゼントリイルで連結された擬二次元拡張体をはじめ設計している。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する際、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 $>10^4$ の溶媒可溶性高分子量体を得ることに成功している。NMR および MALDI-TOF MS により高分子の架橋構造を明らかにした点は興味深い。ポリラジカルの平均スピン量子数は $8/2$ に達し、基底多重項分子であることを実証している。さらに、擬二次元共役ポリラジカルはナノ寸法で非常に強い交換相互作用を有していることから、MFM によりポリラジカル一分子に対応する明確なナノドットを観測しており、共役高分子磁性体の新たな展開例として先駆的な成果とすることができる。

第 7 章は、ナノ寸法の有機高分子磁性体が、MFM を用いることで従来の無機磁性とは全く異なる磁気感応素子と成ることを示した本研究の総括である。高分子磁性体がもつ他の機能をその検出法とあわせ、新たに展望している。

以上述べてきたように、本論文は室温でも安定なスピン源を有する有機高分子磁性体を新たに合成し、その磁気力顕微鏡像が高分子磁性体の磁氣的強さと相関して変化することをまとめたもので、高分子の精密合成と機能高分子の化学において新しくかつ重要な知見と言える。特に、化学的にボトムアップしてナノ寸法までスケールアップする合成手法は、次世代のナノ分子材料の構築に新たな道筋を示してもいる。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。

2003 年 1 月

審査員 (主査)	早稲田大学 教授	工学博士(早稲田大学)	西出 宏之
	早稲田大学 教授	工学博士(慶応義塾大学)	竜田 邦明
	早稲田大学 助教授	工学博士(早稲田大学)	武岡 真司