

液晶中で配向した有機ラジカルファイバーの磁気特性

梅田 喜一¹, 栄村 弘希²

¹東京大学大学院 理学系研究科 化学専攻 大越研究室

²東京大学大学院 工学系研究科 化学生命工学専攻 加藤研究室

研究概要 – 有機ラジカル部位 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド (TEMPO) を含むアミノ酸誘導体ゲル化剤 (**1**) とシアノビフェニル液晶 (**2**) の複合体 (**1 + 2**)、および参照資料として有機ラジカル部位を持たないアミノ酸誘導体ゲル化剤 (**Ref**) と **2** の複合体 (**Ref + 2**) の合成と磁化測定を行った。磁化測定の結果、**1 + 2** は、反強磁性的相互作用を持つ常磁性体であることが分かった。1次元鎖状に配列した隣接サイト間の反強磁性的相互作用を記述したモデルである Bonner-Fisher モデルでフィッティングを行った結果、交換相互作用定数の値は $J = -0.88(6) \text{ cm}^{-1}$ と見積もられ、液晶との混合体中において有機ラジカル部位の配列に由来するスピン間の相互作用が存在することが示唆された。超伝導マグネット (8 T) を用いた磁場配向実験の結果、有機ラジカル部位のスピン磁化率に変化がない一方で、**1 + 2** において 9.9(2)%, **Ref + 2** において 5.6(1)% の反磁性磁化率の減少を観測した。これは、液晶 **2** が磁場方向に配向したことによると考えられる。反磁性磁化率の変化率は、用いるゲル化剤の影響を受け、**1 + 2** の変化率は **Ref + 2** の 1.8 倍の値を示した。反磁性磁化率の変化率のゲル化剤依存性は複合体の粘度やファイバーの集合構造に違いが生じることで、液晶が形成する配向構造の度合いが異なったためだと考えられる。その一方で、有機ラジカル部位のスピン間相互作用は磁場配向後も保たれたことが示唆された。

著者紹介 – 梅田 喜一: 専門分野は、金属錯体の合成および物性測定。本研究では、磁場配向実験、磁化測定およびその解析を行った。栄村 弘希: 専門分野は、有機合成・超分子。本研究では、化合物及び複合体の作製、ESR測定、液晶の磁場応答に関する考察を行った。

研究経緯 – 本研究は、MERIT自主キャンプ・コロキウムで栄村が本研究の材料について発表したところ、梅田が興味を持ち、本研究の材料の磁気測定を提案したことによって始まった。

1. 緒言

機能性有機材料の構築において、ナノからマイクロメートルレベルの構造が自発的に組み上がる自己組織化プロセスの活用が省エネルギー・環境低負荷・精密機能発現の観点から注目を集めている^[1]。液晶や一次元集合体を形成する分子の自己組織化を利用して、低次元イオン・電子伝導材料や刺激応答

発光材料などの機能性ソフトマテリアルが開発されてきた。近年では、ナノオーダーにとどまらずマイクロオーダーのスケールで分子集合体の制御することも可能になってきた。例えば、液晶を異方的なテンプレートとして用いることによって、ファイバー状集合体の形成方向を巨視的に揃えることができることが報告されている^[2]。

一方、有機ラジカルは不対電子のスピンの由来する磁気モーメントを有していることから、有機磁性材料としての応用が期待されている。他の機能材料同様に、有機ラジカル分子の集合構造の制御は、狙った磁気特性を発現させる上で重要である。

我々の研究室では、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド (TEMPO) をアミノ酸誘導体に導入した分子の自己組織化により、有機ラジカル分子で構成される一次元分子集合体と超分子ゲルを作製した。得られたゲルの磁化測定に成功し、自己組織化を用いた有機ラジカル分子の集合構造の制御が、新規磁性材料の開発に向けた有用なアプローチであることを示した。それによって形成した自己組織性ファイバーの磁気特性を報告した^[3]。しかし、これまでの研究では、分子のナノレベルの集合構造が磁気特性に大きな影響を与えることが示されてきたが、有機ラジカル分子の巨視的な集合構造と磁気特性の関係を明らかにした例はない。

本研究では、液晶中に一方向に配向させた自己組織性ファイバーによって巨視的な集合構造を制御するために、ラジカル部位と水素結合性部位のリンカーに剛直なフェニル基を導入したアミノ酸誘導体を開発した。この有機ラジカル分子と液晶で構成される液晶複合体を用いて、配向した有機ラジカルファイバーの磁化測定を行い、配向構造と磁気特性の解明を目指した。

2. 実験方法

2.1. 物質

本研究に用いた物質を Figure 1 に示す。有機ラジカル部位 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド (TEMPO) を含むアミノ酸誘導体ゲル化剤 (**1**) を合成した。化合物 (**1**) (2 mol%) と液晶 (**2**) (98 mol%) を 383 K に加熱し、30 分間攪拌することにより、均一な複合体 (**1 + 2**) を作製した。また、ゲル化剤を有機ラジカル部位がない類似体 (**Ref**) に置換した複合体 (**Ref + 2**) を同様の手順で作製した。

2.2. 磁気特性の測定

電子スピン共鳴 (ESR) 測定は JEOL 社製 JES-FA200 X バンド ESR 分光計を用い、室温および 373 K で行った。中心磁場 322 mT、掃引時間 2 分、掃引幅 25 mT、マイクロ波周波数 9 GHz、パルス変調幅 0.1 mT、出力 50 mW で測定を行った。外部標準試料には、酸化マンガンを用いた。磁化測定は、Quantum Design 社製 MPMS-XL 超伝導量子干渉磁束計 (SQUID) を用いた。外部磁場 0.5 T を印加し、280 K から 2 K までの範囲での温度掃引測定を行った。試料はアルミ製のセル内に保持した。

2.3. 磁化測定試料の前処理

磁化測定前に行った試料の熱処理について示す。磁場配向させるには等方相 (液体) の試料を磁場中に投入し、冷却してネマチック相 (液晶) にする必要がある。示差走査熱量測定より **1 + 2** の 273 K からの加熱時の等方相 (液体) への転移温度は 348 K と見積もられている。そこで、403 K に設定したホットプレート上で加熱することで等方相 (液体) にし、その後室温まで 2 時間放冷する熱処理を施した。この磁場印加中の熱処理により、セル内の液晶および有機ラジカルファイバーの磁場配向を試みた。初めに等方相 (液体) 試料の放冷を無磁場下で行い、無配向試料を測定した。続いて、同じ試料を超伝導

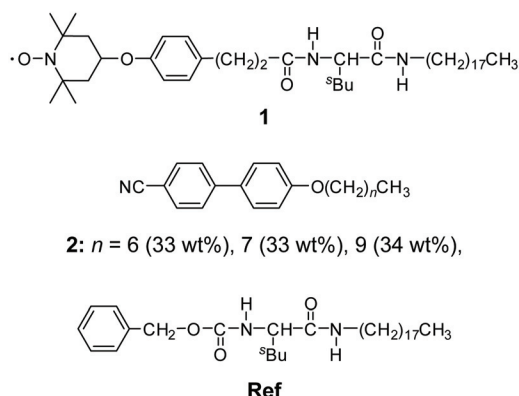


Figure 1. 本研究に用いた化合物。**1** は有機ラジカル部位として TEMPO を含むアミノ酸誘導体ゲル化剤、**2** は **1** と混合したスメクチック液晶、**Ref** は反磁性磁化率の見積もりのため用いた有機ラジカル部位を持たないゲル化剤。

マグネット (8 T) 内で2時間放冷することによって磁場配向を試みた。磁場印加に対する試料の繰り返し性を観測するために、無磁場下放冷からの磁場中放冷を3サイクル試し、それぞれについて測定を行った。

2.4. 磁化測定値の補正

1 + 2 で観測される磁化率 χ_{obs} は、有機ラジカル部位のスピンの磁化率 χ_{spin} と有機分子由来の反磁性磁化率 χ_{dia} の2成分の足し合わせ $\chi_{\text{obs}} = \chi_{\text{spin}} + \chi_{\text{dia}}$ として得られる。無配向試料におけるスピンの磁化率は **1 + 2** のゲル化剤を有機ラジカル部位がない類似体 **Ref** に置換した **Ref + 2** の測定値を **1 + 2** の測定値から差し引くことで得た。磁場配向試料における反磁性磁化率の変化率の見積もりには、磁場配向試料の測定値から無配向試料の測定値を差し引いた値を用い、スピン間の相互作用の影響がない 50 – 280 K の範囲から算出した。

3. 結果と考察

3.1. 無配向試料の磁気特性

1 + 2 の電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルを Figure 2 に示す。373 K において3つの非等価なピークが観測された一方、室温ではブロードなピークが1つ観測された。373 K における g 値は、2.006 と計算された。373 K での3つの非等価なピークの分裂は、TEMPO 部位を特徴づける超微細結合の分裂であると考えられる。**1 + 2** は 373 K では等方相 (液体)、室温では結晶相 (固体) である。室温において超微細結合の分裂が観測されなかった原因として、有機ラジカル部位が配列したことで隣接するスピン間に相互作用が働いたこと、TEMPO 部位が高粘度な環境に置かれるため分子運動の抑制されたことの2つが考えられる。

スピン磁化率と温度の積 $\chi_{\text{spin}}T$ の温度依存性を Figure 3 に示す。 $\chi_{\text{spin}}T$ は 280 – 50 K においてほぼ一定の値を示し、50 K 以下では温度が下がるに従って

値が減少する振る舞いを示した。 $\chi_{\text{spin}}T$ が 280 – 50 K でほぼ一定である振る舞いは、**1 + 2** のスピンのキュリー-ワイス常磁性的振る舞いを示すためであると考えられる。280 K における $\chi_{\text{spin}}T$ 値は $0.359 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ でスピン $S = 1/2$ を持つ系で予測される $\chi_{\text{spin}}T$ 値 $0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ に対して 95.7% と、よい一致を示した。 $\chi_{\text{spin}}T$ 値が 50 K 以下で減少していることから、**1 + 2** のスピンの反強磁性的な相互作用が働いていると考えられる。**1** のスピンを持つ有機ラジ

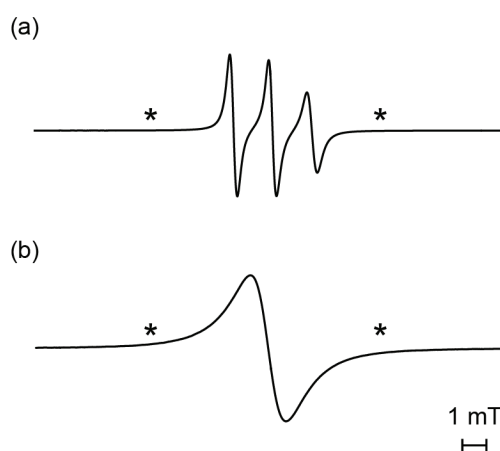


Figure 2. **1 + 2** の (a) 373 K と (b) 室温における ESR スペクトル。アスタリスクは外部標準の Mn^{2+} を示す。

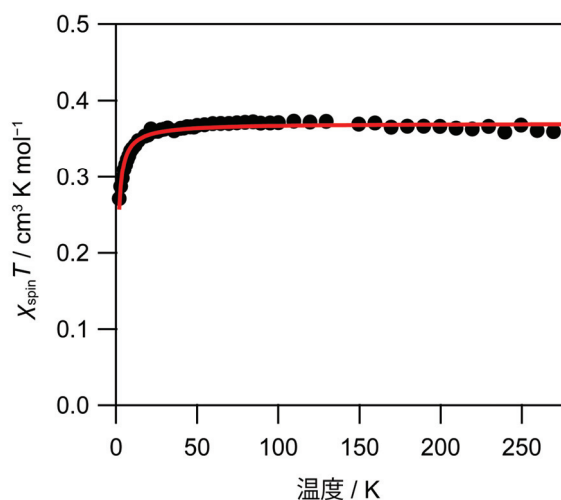


Figure 3. **1 + 2** の $\chi_{\text{spin}}T$ 値の温度依存性。黒丸は実測値、赤線は1次元状に配列した $S = 1/2$ の反強磁性的な相互作用を持つサイトを仮定したモデルである、Bonner-Fisher モデルにおけるフィッティング曲線を示す。

カル部位は、**2** との複合体中において 1 次元に配列することが見出されている。本系のような 1 次元鎖状に配列したスピンのうち隣接サイト間での反強磁性的相互作用 ($H = -J \sum S_i S_{i+1}$) を考慮したモデルとして Bonner-Fisher モデルが知られている^[4]。そこで、有機ラジカル部位に含まれるスピン間に存在する磁氣的相互作用 (交換相互作用定数 J) を見積もるために、次式で表すような各サイトが $S = 1/2$ の場合の Bonner-Fisher モデルでフィッティングを行った。

$$\chi_{\text{spin}} = \frac{Ng^2\mu_B^2}{kT} \cdot \frac{0.25 + 0.074975x + 0.075235x^2}{1 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3}$$

ここで、 $x = |J|/kT$ であり、 g 値は ESR 測定で得られた値である $g = 2.006$ を用いた。フィッティングの結果、 $J = -0.88(6) \text{ cm}^{-1}$ と見積もられ、残差因子 $R = \Sigma[(\chi_{\text{spin}})_{\text{exp}} - (\chi_{\text{spin}})_{\text{calc}}]^2 / \Sigma[(\chi_{\text{spin}})_{\text{exp}}]^2$ は $R = 1.2 \times 10^{-3}$ であった。交換相互作用定数の値は、類似体の自己組織性ファイバーが示した値 $J = 0.99(1) \text{ cm}^{-1}$ と同程度であり^[3]、有機ラジカル部位の配列は液晶との混合体中においても同様のスピン間の相互作用を示すことが示唆された。

3.2. 磁場配向試料の磁気特性

50 – 280 K におけるスピン磁化率を差し引いた磁場配向による反磁性磁化率の変化を Figure 4 に示す。**1+2** と **Ref+2** の両方で反磁性磁化率の絶対値が小さくなる振る舞いが見られた一方、**1+2** と **Ref+2** の反磁性磁化率の変化率が異なっていた (Figure 4)。反磁性磁化率の変化率を見積もったところ、**1+2** が 9.9(2)%、**Ref+2** が 5.6(1)% であった。

1+2 と **Ref+2** の反磁性磁化率の変化率が同一であると仮定した磁化率変化量 (観測値) の温度依存性を Figure 5 に示す。50 K 以下における **1+2** の磁化率の変化のばらつきは、**1** の常磁性成分と比較して **2** の反磁性成分が小さいため、反磁性成分と測定レンジが異なることによって生じていると考えられる。**1+2** と **Ref+2** の反磁性磁化率の変化率の温度依存性は誤差の範囲内でほぼ一致しており、磁場配向に

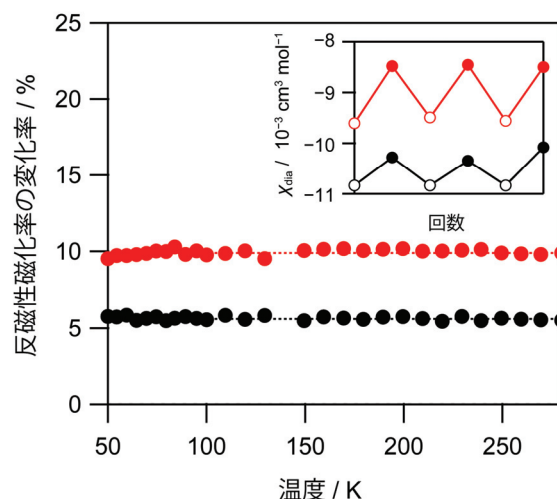


Figure 4. **1+2** と **Ref+2** の各温度における反磁性磁化率の変化率。赤丸は **1+2** の反磁性磁化率の変化率、黒丸は **Ref+2** の反磁性磁化率の変化率を示す。(挿入図) 各測定サイクルにおける 280 K、外部磁場 0.5 T における反磁性磁化率 (χ_{dia})。等方相 (液体) 試料の無磁場中での放冷と 8 T の磁場中での放冷を 3 回繰り返した。白抜き赤丸は無磁場中で放冷した **1+2**、白抜き黒丸は無磁場中で放冷した **Ref+2** を示す。赤丸は 8 T の磁場中で放冷した **1+2**、黒丸は 8 T の磁場中で放冷した **Ref+2** を示す。

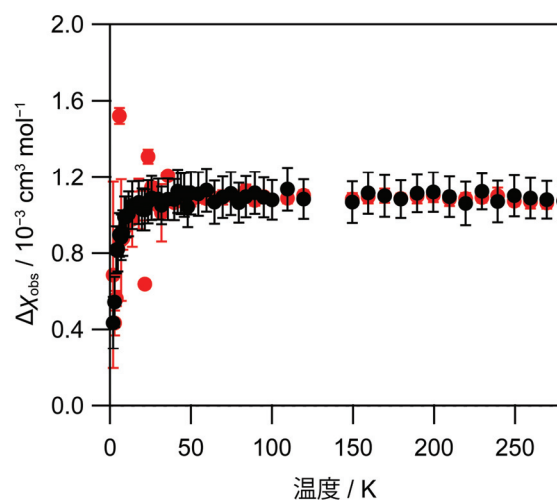


Figure 5. **1+2** と **Ref+2** の外部磁場 0.5 T での各温度における磁化率の観測値 χ_{obs} の変化。赤丸は **1+2** の磁化率の変化。黒丸は **Ref+2** の磁化率の変化を **1+2** の磁化率の変化率に合わせて 1.8 倍にスケールしたものを示す。

よる磁化率変化は反磁性成分によるものであり、有機ラジカル部位のスピン磁化率成分には変化は観測されなかったと考えられる。これは、ナノスケールにおける有機ラジカル部位の磁場配向による配列変

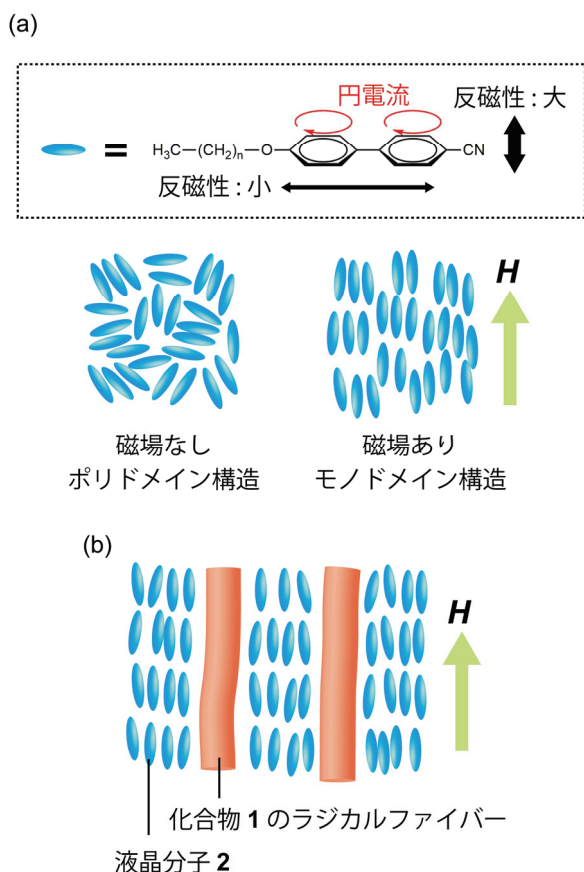


Figure 6. (a) 液晶の磁場配向 と (b) アミノ酸誘導体ゲル化剤 - スメクチック液晶複合体の集合構造の模式図。

化が、スピン間の相互作用を保つ程度であったことによると考えられる。 χ_{dia} の変化率がゲル化剤の存在量 (2 mol%) を上回っていたことと合わせて、磁場配向による反磁性磁化率の変化は、液晶の応答によるものであると考えられる。

磁場配向における磁化率変化のメカニズムを表す模式図を Figure 6 に示す。液晶は、磁場印加で磁場と並行な方向に配向することが知られており^[5]、本系も同様の振る舞いを示したと予想される。芳香環の反磁性成分は、芳香環を回る反磁性電流によって生じるため、面方向に対して強い異方性を持つ。面と水平方向の成分は小さく、垂直方向の成分は大きい。磁化測定で観測する磁化率の成分と今回の実験において印加した磁場は同一方向である。磁場印加によって **1 + 2** および **Ref + 2** の反磁性成分が減少し

たのは、液晶分子 **2** が磁場方向に配向することによって、芳香環の面が磁場と水平方向に向いたことによると考えられる。**1 + 2** の変化率は **Ref + 2** の変化率の 1.8 倍であったことより、用いるゲル化剤が変化率に影響を与えることが示唆された。ゲル化剤の種類によって、複合体の粘度やファイバーの集合構造に違いが生じることにより、液晶が形成する配向構造が異なるためだと考えられる。

4. 結論

有機ラジカル部位を有するアミノ酸誘導体と液晶の複合体 **1 + 2**、および参照資料として有機ラジカル部位を持たないアミノ酸誘導体と液晶の複合体 **Ref + 2** の磁化測定を行った。有機ラジカル部位を有する自己組織性ファイバーの配向制御と磁気特性の解明を目指し、超伝導マグネット (8 T) を用いて磁場配向させた試料についても同様な磁化測定を行った。無配向試料の磁化測定を行った結果、**1 + 2** は、交換相互作用定数 $J = -0.88(6) \text{ cm}^{-1}$ で表される反強磁性的相互作用を持つ常磁性体であり、液晶との混合体中においても有機ラジカル部位のスピン間が相互作用を示すことが示唆された。磁場配向試料の磁化測定の結果、**1 + 2** では 9.9(2)%、**Ref + 2** では 5.6(1)% の反磁性磁化率の減少を観測した。一方で、スピン磁化率の変化は観測されなかった。反磁性磁化率の減少は、液晶が磁場印加によって磁場と並行な方向に配向したことによると考えられる。反磁性磁化率の減少はゲル化剤によって異なり、**1 + 2** は **Ref + 2** と比較して 1.8 倍と大きな変化を示した。また、本系の分子数比はゲル化剤 **1** に対して液晶が 49 と、液晶が大半であるにも関わらず、用いるゲル化剤の違いによって、異なる磁化の変化率を与えた。このことから、アミノ酸誘導体ゲル化剤は液晶の磁場応答性あるいは集合構造に特異な影響を与えることが示されたと考えられる。その一方で、有機ラジカル部位の磁氣的相互作用は磁場配向後も保たれたことが示唆された。

謝辞

本研究の遂行にあたり、指導教官である理学系研究科 化学専攻 大越慎一 教授、工学系研究科 化学生命工学専攻 加藤隆史 教授には多大なご支援、ご協力をいただきましたことを深く感謝致します。ESR 測定におきましては理学系研究科 化学専攻 中林耕二 助教、磁化測定におきましては、筑波大学大学院 数理物質科学研究科 物性・分子工学専攻 所裕子 准教授にお世話になりましたのでお礼申し上げます。MERIT プログラムの副指導教官である、工学系研究科 物理工学専攻 鹿野田一司 教授、理学系研究科 物理学専攻 高木英典 教授は本研究の提案を快くご許可いただいたことにも感謝致します。そして、このような共同研究の機会を与えて下さいました MERIT プログラムに心より感謝致します。

参考文献

- [1] (a) J.-M. Lehn, *Science* **2002**, 295, 2400. (b) T. Kato, *Science* **2002**, 295, 2414. (c) *Supramolecular Soft Matter: Applications in Materials and Organic Electronics*, ed. T. Nakanishi, John Wiley & Sons, Hoboken, **2011**.
- [2] T. Kato, Y. Hirai, S. Nakaso, M. Moriyama, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1857.
- [3] Y. Wu, Y. Hirai, Y. Tsunobuchi, H. Tokoro, H. Eimura, M. Yoshio, S. Ohkoshi, T. Kato, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 3007.
- [4] J. C. Bonner, M. E. Fisher, *Phys. Rev.* **1964** 135, A640.
- [5] *Handbook of Liquid Crystals*, ed. J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. Gleeson, and P. Raynes, Wiley-VCH, Weinheim, 2nd edn, **2014**.