

## 自己評価報告書

平成23年 3月31日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：平成20年度～平成23年度

課題番号：20310052

研究課題名(和文)キラルポリラジカルのナノ構造制御による磁気秩序の構築と磁気光学機能

研究課題名(英文)Magnetic Alignment Induced by the Well-Designed Nano-Structure of Chiral Polyradicals and their Magneto-Optical Property

研究代表者 金子 隆司(KANEKO TAKASHI)  
新潟大学・超域研究機構・教授  
研究者番号：90272856

研究分野：機能性高分子合成

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード： $\pi$ 共役高分子、光学活性らせん構造、ポリラジカル、アントラセン、ポリ(アリーレンエチニレン)、ポリ(フェニルアセチレン)、磁気光学効果、分子磁性

## 1. 研究計画の概要

本研究では、ポリラジカルの磁気的性質とらせん構造高分子の光学活性との融合による新しい磁気機能および磁気光学機能を創出することを目的としている。この目的を達成するため、具体的には、らせんピッチやシークエンスなど、らせん構造の精密制御とそれに伴う磁気秩序構造の制御を目指し、以下の項目について検討している。

(1) 水素結合可能な置換基を有するモノマーの設計・合成およびキラル触媒を用いたらせん選択重合

(2) 水素結合可能な置換基を有するモノマーの設計・合成および光学活性ならせん主鎖ポリラジカルの合成

(3) シークエンス制御ポリ(1,3-フェニレンエチニレン)型ポリラジカルの合成

(4) キラルポリラジカルのらせん構造と磁気的相互作用および電子状態の解析

(5) キラルポリラジカルの高次組織化と磁気的性質

(6) キラルポリラジカルの磁気光学的性質

## 2. 研究の進捗状況

(1) 水素結合可能な置換基を有するフェニルアセチレン誘導体をモノマーとして新規に設計・合成した。光学活性なフェニルエチルアミン存在下、ロジウム錯体触媒によりらせん選択重合が進行し、分子内水素結合により安定化された片巻優先らせん構造を有するポリ(フェニルアセチレン)誘導体を得られた。安定ラジカル種のらせん配置に繋がる4位に剛直な置換基を導入可能であることを明らかとした。

(2) 3,5-ジヨードフェニルヒドロガルビ

ノキシル誘導体と光学活性基を有するジェチニルベンゼン誘導体からポリ(1,3-フェニレンエチニレン)誘導体を合成した。2位に疎溶媒効果を高めるメチル基、4位に分子内水素結合可能なアミド結合を有する光学活性基を導入することで、片巻優先らせんフォルダマー形成を促進し、メチル基やアミド結合のないものに比べて約6倍の強度でCDシグナルを示すポリラジカルが得られた。

(3) ガルビノキシル置換基が連続したおよそ19ユニットのポリ(1,3-フェニレンエチニレン)部位とピナフチルユニットが交互に結合したキラルポリラジカルを得ることができた。このポリ(1,3-フェニレンエチニレン)部位は、アニオン溶液中でらせんフォルダマー構造を形成することが、CDおよびX線回折により明らかとなった。アニオン溶液を酸化することで対応するキラルポリラジカルが得られた。

(4) ガルビノキシル骨格を置換したポリ(1,3-フェニレンエチニレン)では、そのベンゼン溶液から得られた粉末試料の磁化率が弱い反強磁性的挙動を示したのに対し、らせんフォルダマー構造を形成するアニオン溶液から酸化して得られた粉末試料の磁化率は、より強い反強磁性的挙動を示すことが明らかとなった。

(5) オリゴ(9,10-アントリレンエチニレン)型ポリラジカルに剛直かつ光学活性なピナフチル構造を導入することでアントラセンユニットの空間配置を制御し、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用を抑制したポリラジカルを合成した。カーボンナノチューブとの複合化により反強磁性ながらも磁気的相互作用が増大することが明らかとなった。

### 3. 現在までの達成度

おおむね順調に進展している。すなわち、項目(3)までの基本的な合成法についてはその方法論を確立した。項目(4)においても、らせん構造の有無により、反強磁性的ではあるものの磁氣的相互作用を制御できることが明らかとなった。項目(5)についても、カーボンナノチューブとの複合化などについても予備的知見を集積しつつある。

### 4. 今後の研究の推進方策

基本的合成法は確立しているので、置換基の種類や置換位置を再検討した化合物について合成し、それらのらせんコンフォメーションの形成能およびらせん構造と磁氣的性質の相関を明らかにしていくと共に、らせんポリラジカル分子間での磁氣的相互作用とらせん性との相関を明らかにしていく。さらにこれらの磁気光学的性質についても明らかにする予定である。

### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

1. Hongge Jia, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Yunosuke Abe, Takashi Kaneko, Shingo Hadano, Takeshi Namikoshi, Tomoyuki Ohishi, "Three Mechanisms of Asymmetric Polymerization of Phenylacetylenes Having an L-Amino Ether Residue and Two Hydroxy Groups", *Macromolecules*, **43**,(20), 8353 - 8362 (2010). 査読有
2. Takashi Kaneko, Hiromasa Abe, Takeshi Namikoshi, Edy Marwanta, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, "Synthesis of an Optically Active Poly(aryleneethynylene) Bearing Galvinoxyl Residues and Its Chiroptical and Magnetic Properties", *Synth. Met.*, **159** (9-10), 864-867 (2009). 査読有
3. Takashi Kaneko, Hiroo Katagiri, Yasuhiro Umeda, Takeshi Namikoshi, Edy Marwanta, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, "Optically Active Helical Structure and Magnetic Interaction of Poly(phenylacetylene)-based Polyradicals", *Polyhedron*, **28** (9-10), 1927-1929 (2009). 査読有
4. Takashi Kaneko, Takahiro Horie, Shinji Matsumoto, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, "Phenyleneethynylene Macrocyclic-Fused Phenylacetylene Monomers: Synthesis and Polymerization", *Macromol. Chem. Phys.*, **210**, (1), 22 - 36 (2009). 査読有

5. Hiroo Katagiri, Takashi Kaneko, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, "Copper(I) Iodide Accelerates Catalytic Activation in Rhodium Complex-catalyzed Helix-sense-selective Polymerization of Achiral Phenylacetylene Monomers", *Chem.Lett.*, **37**, (4), 390 - 391 (2008). 査読有

[学会発表] (計25件)

1. Takashi Kaneko, Kiyooki Kato, Toshihiro Saito, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, "Sequential Poly(aryleneethynylene)-Based Polyradicals: Synthesis and Magnetic Property", Interanational Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, 2010. 7. 4-9.
2. Takashi Kaneko, Hiromasa Abe, Hiroo Katagiri, Atsuko Kawami, Tsuyoshi Namikoshi, Edy Marwanta, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, "Synthesis of Optically Active p-Conjugated Polymers Bearing Stable Radicals and Their Chiroptical and Magnetic Properties", 18th Iketani Conference: Interanational Conference of Super-Hierarchical Structures and Innovative Functions of Next-Generation Conjugated Polymers, Awaji Yumebutai International Conference Center, Hyogo, Japan, 2008. 10. 21-23.
3. Takashi Kaneko, Yasuhiro Umeda, Hiroo Katagiri, Atsuko Kawami, Tsuyoshi Namikoshi, Edy Marwanta, Masahiro Teraguchi and Toshiki Aoki, "Synthesis of Optically Active Helical Poly(phenylacetylene)-based Polyradicals and Magnetic Interaction Depending on Their Helicity", The 11th Int. Conf. Molecule-Based Magnets, Florence, Italy, 2008. 9. 21.

[図書] (計1件)

1. 金子隆司, "キラル共役ポリラジカルの合成と磁性・不斉光学機能"、*次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能*、赤木和夫監修、シーエムシー出版、東京、第II編、第8章、164-170 (2009). 1月.