

平成22年4月24日現在

研究種目：基盤研究 (B)  
研究期間：2007～2010  
課題番号：19350067  
研究課題名 (和文) 高温で強磁性的挙動を示すキラル有機ラジカル液晶の低磁場・電場応答性に関する研究  
研究課題名 (英文) Studies on the responses to low magnetic and electric fields of chiral organic radical liquid crystals showing a ferromagnetic behavior at high temperatures  
研究代表者  
田村 類 (TAMURA RUI)  
京都大学・大学院人間・環境学研究科・教授  
研究者番号：60207256

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：ラジカル液晶, 強誘電性液晶, 常磁性液晶, 磁気電気効果, 強磁性的相互作用, 磁場配向, 常磁性イオン液晶, 常磁性イオン液体

## 1. 研究計画の概要

(1)分子のコア部分に、電気双極子モーメントと磁気双極子モーメントを併せもつニトロキシド構造を有する安定な中性またはイオン性のキラル有機モノラジカル液晶性化合物を種々合成し、これらの分子・液晶相構造と強磁性的性質との相関関係を系統的に検討し、これまで明らかにしてきた液晶相中での強磁性的性質発現のメカニズムを探る。

(2)上記の化合物中、大きな磁性的相互作用と強誘電性を示すキラル有機ラジカル液晶については、ニトロキシル基由来の電気双極子モーメント (約3デバイ) と磁気双極子モーメント間の協働効果である磁気電気効果が発現するか否かを検討する。

(3)中性またはイオン性の有機ビラジカル液晶性化合物の合成を検討する。分子設計によっては、モノラジカル液晶と比較して、より大きな電気双極子モーメントとより強い磁氣的相互作用を発現する液晶の開発を期待できる。

## 2. 研究の進捗状況

(1)これまでに、液晶性を示す、中性のキラルモノラジカル化合物 (7種類) とイオン性のキラルモノラジカル化合物 (1種類) を見出し、それぞれについて側鎖長を変えた誘導体の系統的な合成を行った。合成した化合物が示す液晶相の同定には、温度可変偏光顕微鏡観察・示差走査熱量分析・温度可変X線回折測定を用いた。

(2)SQUID 磁束計を用いて磁化率の温度依存性を測定したところ、合成したいずれの化合

物も、液晶状態で強い磁氣的相互作用を示すことが明らかとなった。しかし、SQUID 磁束計を用いる高温での磁化率の測定は大きな誤差を伴う。そこで、より正確な高温での磁化率の測定を目指して、電子スピン共鳴 (EPR) スペクトル法を用いて得られるデータから常磁性磁化率の温度依存性を算出する方法を確立した。

(3) 予備実験として、強い磁氣的相互作用と強誘電性を示す液晶物質を、自作の配向処理を施した電極付きサンドイッチ型ガラスセルに封入し、EPR法により磁化率の電場依存性を測定したところ、明らかに磁気電気効果と考えられる現象を観察した。

(4) 液晶性を示す安定なキラル中性ビラジカル化合物 (1種類) を見出し、その側鎖長を変えた誘導体を系統的に合成し、それらが示す液晶相の同定を行った。ついで、磁化率の温度依存性を検討し、結晶・液晶転移の際にモノラジカル化合物よりも大きな磁化率の増加を観察した。

## 3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)

当初予定していた、液晶性を示す、中性またはイオン性のキラル有機モノラジカル (8種類) およびビラジカル液晶性化合物 (1種類) の合成に成功し、それらの液晶相の同定と磁氣的性質に関する測定を行った。さらに、その中で強誘電性液晶となるものについては、液晶相中で磁気電気効果を示すことを確認した。このように、本研究の最終目標に近

づきつつある。

#### 4. 今後の研究の推進方策

(1) 強い磁氣的相互作用と強誘電性を示すキラル有機モノラジカル液晶を用いる磁気電気効果の測定について予備実験を行ったが、まだ測定誤差が大きく、より安定した状態での測定が望まれる。自作の液晶セルを使用しているため、今後、液晶セル内側表面のラビング処理法について種々検討し、データにばらつきがでないような方策を講じる。同時に、大きな強誘電性と磁氣的相互作用を示す新規キラル有機ビラジカル液晶物質の分子設計と合成についても検討する。

(2) 合成した有機ラジカル液晶粒子を温水中に浮かべて、永久磁石を近づけると、磁石に引きつけられて液晶粒子は動いた。そこで、中性とイオン性の磁性液晶間と、モノラジカルとビラジカル液晶間の磁氣的挙動の相違について明らかにし、今後計画しているエマルジョン、リポソーム、ヒドロゲルを形成する両親媒性有機ラジカル液晶性化合物の分子設計に生かす。この研究は、将来、低磁場誘導・高磁場放出型のドラッグデリバリー(DDS)の磁性キャリアーの開発につながると期待している。

#### 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 27 件)

- ① Yoshiaki Uchida, Naohiko Ikuma, Rui Tamura, et al, Unusual Intermolecular Magnetic Interaction Observed in an All-Organic Radical Liquid Crystal. *Journal of Materials Chemistry*, 18, 2950-2952 (2008). 査読有
- ② Rui Tamura, Yoshiaki Uchida, Naohiko Ikuma, Paramagnetic All-Organic Chiral Liquid Crystals. *Journal of Materials Chemistry*, 18, 2872-2876 (2008). 査読有
- ③ Yoshiaki Uchida, Rui Tamura, Naohiko Ikuma, et al., Magnetic-Field-Induced Molecular Alignment in an Achiral Liquid Crystal Spin-Labeled by a Nitroxyl Group in the Mesogen Core. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 415-418 (2009). 査読有

[学会発表] (計 63 件)

- ① Rui Tamura, Ferromagnetic and Ferroelectric Properties of Paramagnetic All-Organic Liquid Crystals Containing a Chiral Cyclic-Nitroxide Unit.

5<sup>th</sup> International Conference on Nitroxide Radicals (SPIN 2008), 2008, September 11, Ancona, Italy

[図書] (計 4 件)

- ① Rui Tamura, Nitroxides: Application in Chemistry, Biomedicine, and Materials Science, Wiley-VCH, 2008, pp. 303-329.

[産業財産権]

○取得状況 (計 3 件)

名称: 新規液晶化合物及びその分子集合体の移動を制御する方法

発明者: 田村類・内田幸明・鈴木克明・酒井健一

権利者: 東レ・ファインケミカル株式会社

種類: 特許公開

番号: 2009-215187

取得年月日: 2009年9月24日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ

<http://www.users.iimc.kyoto-u.ac.jp/~z59081/>