

機関番号：14301
 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

研究成果の概要 (和文)：分子の中心部にニトロキシド構造を有する安定な中性およびイオン性のキラルモノラジカル液晶性化合物を種々合成することに成功した。ついで、これらの化合物の液晶相に弱い磁場を印加すると、スピングラスに類似の強い磁気相互作用 ($J > 0$) が発現することを発見した。そこで、高温測定に有利な電子スピン共鳴スペクトル法を用いて、有機ラジカル液晶中で発現する磁気相互作用と分子・液晶相構造との相関関係を明らかにし、磁性発現のメカニズムを提唱した。

研究成果の概要 (英文)：We have achieved the synthesis of various neutral or ionic chiral radical liquid-crystalline (LC) compounds which have a nitroxide unit in the central portion of the molecule. Furthermore, we have observed the generation of spin glass-like strong magnetic interactions in their LC phases under weak magnetic fields. By means of electron paramagnetic resonance spectroscopy which is favored for the magnetic measurement at high temperatures, the relationship between the molecular and LC layer structures and the magnetic interactions has been clarified. Based on these results, the mechanism of the generation of unique magnetic interactions in the LC phases has been proposed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
総計	9,700,000	2,910,000	12,610,000

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, 強磁性的相互作用, 磁場配向, キラル液晶, 光学活性液晶,

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、2004年に、分子の中心部に常磁性構造をもつ有機ニトロキシドラジカル液晶性化合物の合成に初めて成功し、それらが優れた耐熱性、耐酸素性、光安定性を示し、広い温度範囲でキラルまたはアキラルの棒状液晶相を示すことを報告した。また、これらのうち、キラルスメクチック相を示す化

合物が強誘電性を示すことも1996年に報告した。

2. 研究の目的

(1) 分子の中心部に電気双極子モーメントと磁気双極子モーメントを同時に併せもつ、安定なキラルとアキラルの中性とイオン性の有機ラジカル液晶性化合物を種々合成し、こ

これらの分子・液晶相構造と磁気相互作用の相関関係を系統的に検討する。

(2) 強誘電性を示すキラル有機ラジカル液晶について、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同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) 電子スピン共鳴(EPR)スペクトル法による液晶相のダイナミクス解析のためのスピンラベル剤やスピンプローブ剤として利用可能な、分子の中心部に固定されたスピンソースをもつ汎用性キラル有機ラジカル液晶は存在しなかったため、この分野への貢献を果たす。

(4) 合成したキラル有機ラジカル液晶分子中には、可逆的酸化還元性を示すニトロキシル基が存在するため、その酸化還元特性を明らかにし、これまで例のなかった可逆的酸化還元性液晶としての特徴付けを行う。

3. 研究の方法

(1) 液晶性を示すことが明らかとなったキラル有機ラジカル化合物の分子構造を基本骨格として、その誘導体や類縁体のラセミ体と光学活性体を系統的に合成する。

(2) 合成した化合物について、温度可変偏光顕微鏡による組織観察と、示差走査熱量分析により、液晶相の発現を確認し、温度可変X線回折測定の結果と併せて、液晶相の同定を行う。

(3) EPR スペクトル測定による液晶分子の磁場配向の評価に必要とされる、液晶性化合物のニトロキシドラジカル部位のg因子の主値 (g_{xx} , g_{yy} , g_{zz}) を決定する。

(4) キラルスメクチック C (SmC*) 相を示す化合物については、配向処理を施した電極付きサンドイッチ形ガラスセル (セル厚: 4 μm) に封入した試料を作成し、自発分極・電場応答速度・チルト角などの強誘電性発現の確認に必要な各種測定を行う。

(5) 合成したラセミ体と光学活性体の液晶物質の均一磁場中でのマクロな磁気相互作用を評価する。このために、SQUID 磁束計を用い、磁化率の温度依存性に関するデータを収集する。

(6) 合成したラセミ体と光学活性体の液晶物質の均一磁場中でのミクロな磁気相互作用と分子配向を評価する。このために、EPR スペクトル法を用い、スペクトルの温度依存

性に関するデータを収集する。

(7) SmC*相を示す物質を、配向処理を施した電極付きサンドイッチ形ガラスセル (セル厚: 4 μm) に封入した試料について、EPR スペクトルの電場依存性に関するデータを収集し、磁気電気効果の発現の可能性を探る。

(8) 電気化学的測定(CV)法を用いて、合成したラジカル化合物の酸化還元特性を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 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 (光学活性性体とラセミ体) の系統的な合成を行った。ついで、それぞれの液晶相を同定し、転移温度を測定した。

(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、液晶状態でスピングラスに類似の強い磁気相互作用 ($J > 0$) 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、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評価する方法を確立した。

(3) 上記(2)の方法を用いて常磁性磁化率の温度依存性を測定したところ、負の誘電異方性 ($\Delta\epsilon < 0$) を示す有機ラジカル液晶性化合物は、液晶相がキラルかアキラルかにかわらず、一様に強い正の磁気相互作用 ($J > 0$) を示した。これを裏付ける事実として、これらのラジカル液晶粒子を温水上に浮かべて、弱い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。一方、正の誘電異方性 ($\Delta\epsilon > 0$) を示す化合物については、アキラルなネマチック相では弱い反強磁性的相互作用 ($J < 0$) が観測されたのに対して、キラルなスメクチック A 相では、強い正の磁気相互作用 ($J > 0$) の発現が観察された。これらの事実より、分子の誘電異方性がアキラルな液晶相中での分子配列を支配し、正の誘電異方性を示す化合物では中心対称な二量体構造が形成され、その結果スピン間相互作用が反強磁性的に作用することが明らかとなった。これに対して、負の誘電異方性をもつ化合物のキラルとアキラルな液晶相、および正の誘電異方性をもつ化合物のキラル液晶相では、中心対称な分子配置をとらず、そのためスピン間相互作用は強磁性的に作用することが判明した。一方、いずれの化合

物も高温の結晶状態では、常磁性を示すのみであった。以上の結果に基づいて、有機ラジカル液晶中で発現する磁気相互作用と分子・液晶相構造との相関関係を明らかにし、磁性発現のメカニズムを提唱した。こうして、液晶相は分子の回転と並進が自由に起こる準安定状態であり、そのため結晶状態では見られない特徴的な磁気相互作用が液晶相中で発現することが明らかとなった。

(4) 代表的な有機ラジカル液晶性分子について、ニトロキシドラジカル部位の g 因子の主値を決定した。

(5) 新たに SmC*相を示すことが判明した化合物について、自発分極・電場応答速度・チルト角を測定し、強誘電性を発現することを確認した。

(6) SmC*相を示し、かつ強い磁気相互作用 ($J > 0$) を示した化合物について、配向処理を施した電極付きサンドイッチ形ガラスセル (セル厚: 4 μm) に封入した試料を作成し、EPRスペクトル法を用いて、スペクトルの g 値・線幅・磁化率の電場 (+25V~-25V) 依存性を測定した。その結果、大きな電場依存性が見られ、磁場が分子長軸方向に平行な場合に磁化率が最大となり、分子間磁気相互作用に異方性が見られることが判明した。しかし、磁気電気効果発現の確認には至らなかった。

(7) キラルな有機ラジカルイオン液体性化合物を合成し、それらのイオン伝導度、無用媒酸化還元電位、磁氣的性質を測定して特徴付けを行った。ついで典型的な反磁性イオン液体溶媒中でのスピンプローブとしての有効性を検討し、反磁性イオン液体の局所構造を認識できることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(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 20 件) すべて査読有

- ① Uchida, Y., Suzuki, K., Tamura, R., Ikuma, N., Shimonono, S., Noda, Y., Yamauchi, J., Anisotropic and Inhomogeneous Magnetic Interactions Observed in All-Organic Nitroxide Radical Liquid Crystals. *Journal of The American Chemical Society*, 132, 9746-9752 (2010).
- ② Kogo, R., Araoka, F., Uchida, Y., Tamura, R., Ishikawa, K., Takezoe, H., Second Harmonic Generation in a Paramagnetic All-Organic Chiral Smectic Liquid Crystal. *Applied*

Physics Express, 3, 041701 (2010).

- ③ Ikuma, N., Suzuki, K., Uchida, Y., Tamura, R., Aoki, Y., Nohira, H., Preparation and Ferroelectric Properties of New Chiral Liquid Crystalline Organic Radical Compounds. *Heterocycles*, 80, 527-535 (2010).
- ④ Tamura, R., Iwama, S., Takahashi, H., Chiral Symmetry Breaking Phenomenon Caused by a Phase Transition. *Symmetry*, 2, 112-135 (2010) (Review).
- ⑤ Iwama, S., Horiguchi, M., Sato, H., Uchida, Y., Takahashi, H., Tsue, H., Tamura, R., Observation of the Preferential Enrichment Phenomenon for Essential α -Amino Acids with a Racemic Crystal Structure. *Crystal Growth & Design*, 10, 2668-2675 (2010).
- ⑥ Uchida, Y., Tamura, R., Ikuma, N., Shimonono, S., Yamauchi, J., Shimbo, Y., Takezoe, H., Aoki, Y., Nohira, H., Magnetic-Field-Induced Molecular Alignment in the Achiral Liquid Crystal Spin-Labeled by a Nitroxyl Group in the Mesogen Core. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 415-418 (2009).
- ⑦ Uchida, Y., Oki, S., Tamura, R., Sakaguchi, T., Suzuki, K., Ishibashi, K., Yamauchi, J., Electric, Electrochemical and Magnetic Properties of Novel Ionic Liquid Nitroxides, and Their Use as an EPR Spin Probe. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 6877-6881 (2009).
- ⑧ Ikuma, N., Uchida, Y., Tamura, R., Suzuki, K., Yamauchi, J., Aoki, Y., Nohira, H., Preparation and Properties of C_2 -Symmetric Organic Radical Compounds Showing Ferroelectric Liquid Crystal Properties. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 509, 108-117 (2009).
- ⑨ Suzuki, K., Mazhukin, D. G., Takahashi, H., Uchida, Y., Tamura, R., Grigor'ev, I. A., Synthesis and Stereochemistry of Novel Rigid Nitroxide Biradicals Based on Paramagnetic Pyrrolidine Core. *Heterocycles*, 78, 3091-3099 (2009).
- ⑩ Chumakova, N. A., Vorobiev, A. Kh., Ikuma, N., Uchida, Y., Tamura, R., Magnetic Characteristics and Orientation of a New Nitroxide Radical in an Ordered Matrix. *Mendeleev Communications*, 18, 221-223 (2008).
- ⑪ Uchida, Y., Uematsu, T., Nakayama, Y., Takahashi, H., Tsue, H., Tanaka, K.,

- Tamura, R., Partial Resolution of Racemic *trans*-4-[5-(4-Alkoxyphenyl)-2,5-dimethylpyrrolidine-1-oxyl-2-yl] benzoic Acids by the Diastereomer Method with (*R*)- or (*S*)-1-Phenylethylamine. *Chirality*, 20, 282-287 (2008).
- ⑫ Uchida, Y., Tamura, R., Ikuma, N., Yamauchi, J., Aoki, Y., Nohira, H., Synthesis and Characterization of Novel Radical Liquid Crystals Showing Ferroelectricity. *Ferroelectrics*, 365, 158-169 (2008).
- ⑬ Uchida, Y., Ikuma, N., Tamura, R., Shimono, S., Noda, Y., Yamauchi, J., Aoki, Y., and Nohira, H., Unusual Intermolecular Magnetic Interaction Observed in an All-Organic Radical Liquid Crystal. *Journal of Materials Chemistry*, 18, 2950-2952 (2008).
- ⑭ Tamura, R., Uchida, Y., Ikuma, N. Paramagnetic All-Organic Chiral Liquid Crystals. *Journal of Materials Chemistry.*, 18, 2872-2876 (2008) (Highlight).
- ⑮ Uchida, Y., Nakayama, Y., Suzuki, K., Oki, S., Horiguchi, M., Tsue, H., Tamura, R., Enantiomeric Resolution of Racemic C_2 -Symmetric *trans*-2,5-Dimethyl-2,5-diphenylpyrrolidine and *trans*-2,5-Dimethyl-2,5-bis(3-hydroxyphenyl)pyrrolidine by a Diastereomer Method. *Heterocycles*, 76, 875-881 (2008).
- ⑯ Noda, Y., Shimono, S., Baba, M., Yamauchi, J., Uchida, Y., Ikuma, N., Tamura, R., EPR Study of the Single Crystal of PROXYLS. *Applied Magnetic Resonances*, 33, 85-93 (2008).
- ⑰ Uchida, Y., Tamura, R., Ikuma, N., Shimono, S., Takahashi, H., Yamauchi, J. Origin of the Difference in Phase Transition Behavior between Two Type of All-Organic Radical Liquid Crystals. *Advances in Science and Technology*, 55, 42-45 (2008).
- ⑱ Uchida, Y., Tamura, R., Ikuma, N., Shimono, S., Yamauchi, J., Aoki, Y., Nohira, H., Synthesis and Characterization of Novel All-Organic Liquid Crystalline Radicals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 479, 213-221 (2007).
- ⑲ Uchida, Y., Matsuoka, N., Takahashi, T., Shimono, S., Ikuma, N., Tamura, R., Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of 4-(2-Methyl-1-azaspiro[4.5]deca-1-oxyl-2-yl)phenol. *Heterocycles*, 74, 607-616 (2007).
- ⑳ Horiguchi, M., Okuhara, S., Shimano, E., Fujimoto, D., Takahashi, H., Tsue, H., Tamura, R., Mechanistic Flexibility of Solvent-Assisted Solid-to-Solid Polymorphic Transition Causing Preferential Enrichment: Significant Contribution of π/π and CH/ π Interactions as Well as Hydrogen Bonds. *Crystal Growth & Design*, 7, 1643-1652 (2007).
- [学会発表] (計61件) 招待講演のみ記入
- ① 田村 類, 優先富化現象を用いたキラルサイエンス. 2nd Symposium on Chiral Science & Technology: Mesochemistry & Chemical Wisdom, 2011年3月2日, 東京
- ② Tamura, R., *et al.*, Preferential Enrichment of Amino Acid-Organic Acid Cocrystals with a Racemic Crystal Structure. 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, December 15, 2010, Honolulu, USA.
- ③ Tamura, R., *et al.*, Recent Advances in Preparation and Magnetic Properties of All-Organic Chiral Nitroxide Radical Liquid Crystals. 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, December 18, 2010, Honolulu, USA.
- ④ Tamura, R., *et al.*, Preferential Enrichment of Amino Acids with a Racemic Crystal Structure. 9th International Workshop on Crystal Growth of Organic Materials, August 7, 2010, Singapore.
- ⑤ Tamura, R., *et al.*, Preferential Enrichment Phenomenon of Amino Acids with Racemic Crystal Structure. 22nd International Symposium on Chirality, July 14, 2010, Sapporo, Japan.
- ⑥ Tamura, R., *et al.*, Ferroelectric and Unusual Magnetic Properties of All-Organic Chiral Nitroxide Radical Liquid Crystals. 3rd Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, November 18, 2009, Awaji Island, Japan.
- ⑦ 田村 類, キラル分子間の分子認識: 優先富化現象の分子メカニズム. 第298情報計算化学生物(CBI)学会研究講演会『低分子X線解析から分かること: 構造解析

- から分子設計へ』、2009年7月21日、東京
- ⑧ Tamura, R., et al., Ferroelectric and Ferromagnetic Properties of All-Organic Chiral Nitroxide Radical Liquid Crystals. 19th International Conference on the Chemistry of Organic Solid State, June 18, 2009, Sestri Levante, Italy.
- ⑨ Tamura, R., et al., Paramagnetic All-Organic Chiral Liquid Crystals as Soft Magnetic Materials. 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, June 3, 2009, Osaka, Japan.
- ⑩ Tamura, R., et al., Ferroelectric and Ferromagnetic Properties of All-Organic Nitroxide Radical Liquid Crystals. The IUMRS International Conference in Asia, December 12, 2008, Nagoya, Japan.
- ⑪ 田村 類, 有機ラジカル液晶の強磁性と強誘電性および磁気電気相互作用. 日本液晶学会主催「液晶物理・物性」「液晶化学・材料」「ソフトマター」研究フォーラム合同講演会『周期構造と機能』、2008年11月21日、三浦市
- ⑫ Tamura, R., et al., Ferromagnetic and Ferroelectric Properties of Paramagnetic All-Organic Liquid Crystals Containing a Chiral Cyclic-Nitroxide Unit. 5th International Conference on Nitroxide Radical (SPIN 2008), September 11, 2008, Ancona, Italy.
- ⑬ Tamura, R., Ferroelectric and Mesoscopical-Magnetic Properties of All-Organic Chiral Nitroxide Radical Liquid Crystals. 3rd International Conference on Smart Materials, Structures and Systems (CIMTEC), June 10, 2008, Acireale, Italy.
- ⑭ Tamura, R., Control of Polymorphic Transition Inducing Preferential Enrichment by Modifying Molecular Structures or Adding Seed Crystals. 8th Conference of the Asian Crystallographic Association, November 5, 2007, Taipei, Taiwan.
- ⑮ Tamura, R., Chiral Separation via Preferential Enrichment. 15th Larson Workshop, October 9, 2007, Madison, USA.
- ⑯ Tamura, R., et al., Ferroelectric and

- Magnetic Properties of All-Organic Radical Liquid Crystals. 11th Ferroelectric Liquid Crystal Conference, September 3, 2007, Sapporo, Japan.
- ⑰ Tamura, R., et al., Synthesis and Ferroelectric and Ferromagnetic Properties of All-Organic Liquid Crystalline Radicals. Post-Symposium of ISNA in Himeji/Harima on Functional Aromatic Compounds, July 30, 2007, Hyogo, Japan.
- ⑱ 田村類, 相転移による対称性の破れに起因する2つの複雑系化学現象-優先富化現象と有機ラジカル液晶の強磁性的挙動. 日本プロセス学会 2007 サマースイム, 2007年8月, 東京.

〔図書〕(計3件)

- ① 田村類, 内田幸明, 鈴木克明, キラル有機ラジカル液晶の合成と磁気電気物性, 液晶-構造制御と機能化の最前線-(加藤隆史監修), シーエムシー出版, 2010年, 179-192頁.
- ② Rui Tamura, Naohiko Ikuma, Satoshi Shimon, Soft Nanomaterials, H. S. Nalwa (ed.), California, American Scientific Publishers, 2009, pp.257-277.
- ③ Rui Tamura, Nitroxide: Application in Chemistry, Biochemistry, and Materials Science, Wiley-VCH, 2008, pp.303-329.

〔産業財産権〕

○出願状況(計3件)

- ① 名称: 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・伊熊直彦
権利者: 東レ・ファインケミカル(株)
種類: 特許
番号: 特許公開 2009-079020
出願年月日: 2007年9月27日
国内外の別: 国内
- ② 名称: 新規有機常磁性イオン液体化合物及びそれを含む支持電解質
発明者: 田村類・内田幸明・沖成昭・酒井健一
権利者: 東レ・ファインケミカル(株)
種類: 特許
番号: 特許公開 2009-215182
出願年月日: 2008年3月7日
国内外の別: 国内
- ③ 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)
種類: 特許
番号: 特許公開 2009-215187
出願年月日: 2008年3月7日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

津江 広人 (TSUE HIROHITO)

京都大学・大学院人間・環境学研究科・准教授

授

研究者番号：30271711

高橋 弘樹 (TAKAHASHI HIROKI)

京都大学・大学院人間・環境学研究科・助教

研究者番号：00321779

酒井 尚子 (SAKAI NAOKO)

京都大学・大学院人間・環境学研究科・技術

職員

研究者番号：70447944