

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 1日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008 ～ 2011

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・自然科学系・教授

研究者番号：90272856

研究成果の概要（和文）：磁性を持たないプラスチックのような普通の高分子に対し、磁性源となる安定ラジカルを有する高分子ポリラジカルなど磁性高分子では、分子設計により様々な構造とそれに伴う新しい機能を付与できると考えられる。例えば、高分子の光学活性ならせん構造と磁性高分子を組み合わせることで新しい磁気光学効果が期待できる。本研究では、片巻きならせん構造を有するポリラジカルの合成に成功し、らせん構造を取ることで反強磁性的相互作用が増大するポリラジカルを見出した。

研究成果の概要（英文）：Polyradicals which have stable radicals as magnetic source will be possible candidates for new magnetic materials, because various properties can be programmed by their molecular design. For example, new magneto-optical properties will be expected for the polyradicals in combination with their one-handed helical structure. We have succeeded in synthesizing chiral polyradicals with excess of one-handed helical structure, and found that some polyradicals increased their antiferromagnetic properties by forming helical conformation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2009年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2010年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2011年度	3,300,000	990,000	4,290,000
年度			
総計	13,900,000	4,170,000	18,070,000

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： π 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. 研究開始当初の背景

分子磁性材料はビルドアップ型のナノ磁性材料として近年研究が活発化している。共役高分子ポリラジカルを含めた、高スピン有機ラジカル系では、その磁氣的性質は π 電子の結合構造、すなわち高分子で言えばその一次構造に大きく依存する。このことは、申請

者の一連の研究により明らかにされている。例えば、ポリ(9,10-アントリレンエチニレン)骨格に安定ラジカルが規則的に導入された（頭尾構造が制御された）ポリラジカルを合成している (*Chem. Mater.*, **14**, 3898 (2002))。さらに、アントラセン環に2つのラジカルを導入することで、一次元ポリマーでありなが

ら、ラダー状のスピнкаップリング構造により強化された分子全体におよぶスピン整列を始めて実現している(*J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3554 (2003))。

申請者は、この成果のさらなる発展を目指し、その立体構造に依存した新機能の創製が近年注目を集めている光学活性ならせん主鎖構造との融合、すなわちキラリティーを有するラジカル高分子(キララルポリラジカル)の創成を提案しており、光学活性なフェニルエチルアミン存在下でのロジウム錯体触媒によるらせん選択重合や、分子内水素結合により固定化されたらせん構造を有するポリラジカルなど、その合成法および物性については、ポリ(フェニルアセチレン)類を中心に多くの基礎知見を集積している(*Chem. Lett.*, **28**, 623 (1999); *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6346 (2003); *Chem. Lett.*, **34**, 854 (2005); *Macromolecules*, **38**, 9420 (2005); *Macromolecules*, **40**, 7098 (2007))。磁気モーメントの配置にキラリティーを有するキララル磁性体では、磁気不斉二色性など新しい磁気光学効果が予見されており、不斉分子磁性結晶については、井上ら(分子研)や Rikkenら(仏, Max Planck)によって、報告され始めている。一方、側鎖にラジカル置換基を有するポリラジカルでは、主鎖のらせん構造により磁気モーメントの配置にキラリティーを賦与することができることを上記の通り明らかにしているが、キララル磁性体としての機能発現には、らせん配置された磁気モーメント間の磁氣的相互作用も必要不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では、ポリラジカルの磁氣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た。

3. 研究の方法

具体的な研究方法としては、以下の項目に従った手順で研究を実施した。

(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(アリーレンエチニレン)型ポリラジカルの合成

(4) キララルポリラジカルのらせん構造と磁氣的相互作用および電子状態の解析

(5) キララルポリラジカルの高次組織化と磁

氣的性質

(6) キララルポリラジカルの磁気光学的性質

4. 研究成果

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

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)誘導体が得られた。安定ラジカル種のらせん配置に繋がる4位にフェニレンやビフェニルなど剛直な置換基を導入可能であることを明らかとした。

(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

3,5-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エチルベンゼン誘導体を Pd(PPh₃)₄ 触媒により重合してポリ(1,3-フェニレンエチニレン)誘導体を合成した。2位にヒドロキシエトキシ基、4位にガルビノキシルまたは光学活性基を有するポリ(1,3-フェニレンエチニレン)誘導体を新規に合成し、2位の極性基が片巻優先らせんフォルダマー形成を促進することを明らかにした。また、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も、片巻優先らせんフォルダマー形成を促進させることができた。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) シークエンス制御ポリ(アリーレンエチニレン)型ポリラジカルの合成

① ガルビノキシル骨格を置換した1,3-ジエチルベンゼンおよび小過剰の1,3-ジヨードベンゼンについて、パラジウム錯体触媒を用いてクロスカップリング重合した後、6,6'-ジエチルピナフチル誘導体と同様に重合することで、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)とピナフチルユニットが交互に結合したキララルポリラジカルを得ることができた。

② 3,5-ジヨードフェニルヒドロガルビノキシルと 2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール残基を有する 3,5-ビス[(3-エチルフェニル)エチニル]ベンゼン誘導体を Pd(PPh₃)₄ 触媒によりクロスカップリング反応させることで対応するポリ(1,3-フェニレンエチニレン)誘導体を新規に合成した。モノマー単位として1量体と3量体を重合させることで、らせん折り畳み構造形成時にヒドロガルビノキシル残

基とフェノール残基が交互に積層する構造のポリマーを合成できた。これを化学酸化してポリラジカルが得られた。

③ 2,6-位にフェノール残基を有する 9,10-ジプロモアントラセン誘導体と 2,7-位にフェノール残基を有する 9,10-ビス(3-ヒドロキシ-3-メチルブチニル)アントラセン誘導体を Pd(PPh₃)₄ 触媒存在下反応させ、置換位置の異なるヘテロ二量体を得ることに成功した。これをさらに同様の触媒系で重合させ、頭尾構造が制御されたフェリ磁性的相互作用が期待される側鎖置換構造の交互ポリ(9,10-アントリレンエチニレン)誘導体を得ることができた。2,7-置換体の単独ポリマーに比べて、側鎖間の立体障害により主鎖が捻れ、共平面性が低下したことが吸収スペクトルから示唆された。

(4) キラルポリラジカルのらせん構造と磁氣的相互作用および電子状態の解析

① 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)とビナフチルユニットが交互に結合したポリマーの CD および X 線回折により、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。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。

② らせん折り畳み構造形成時にガルビノキシル残基とフェノキシル残基が交互に積層する構造のポリ(1,3-フェニレンエチニレン)では、溶媒を溜去することで反強磁性的相互作用を示唆する ESR 信号強度の減少が認められた。この粉末試料の磁化率が低温で弱い反強磁性的挙動を示したのに対し、らせん折り畳み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では、その反強磁性的相互作用が抑制された。

(5) キラルポリラジカルの高次組織化と磁氣的性質

① 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ビ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、 π - π 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的ながらも磁氣的相互作用が増大することが明らかとなった。

② 2-位にフェノール残基を有するアントラセン誘導体を 1,8-アントリレン誘導体に結合

することで、ポリ(9,10-アントリレンエチニレン)誘導体が折り畳まれた構造体の二量体モデルを合成した。モノマーと比較すると、450nm 付近の吸収のブロード化とレッドシフトが認められた。また、蛍光スペクトルにおいても消光が見られた。これらは π - π 相互作用により共平面性が向上していることに起因しているものと考えられ、1,8-アントリレンユニットにより折り畳まれ、2-位にフェノール残基を有するアントラセンユニットが積層した構造を支持した。対応するバイラジカルの ESR および磁気測定からは反強磁性的相互作用が認められた。

(6) キラルポリラジカルの磁気光学的性質

3,5-ジヨードフェニルヒドロガルビノキシルと光学活性な 6,6'-ジエチルピナフチル誘導体を Pd(PPh₃)₄ 触媒によりクロスカップリング反応させることで対応するポリ(アリーレンエチニレン)誘導体を合成した。クロロホルム溶液中でポリマー、ポリラジカル共にガルビノキシル発色団の吸収領域に円二色性を示さなかったが、磁気円二色性スペクトルもラセミ体と同様であったことから、このファラデー効果がコンフォメーションに依存しないことを明らかにした。

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 7 件)

- ① Takashi Kaneko, Xiaoyun Liang, Atsuko Kawami, Masayuki Sato, Takeshi Namikoshi, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, “Transformation from preformed racemic helical poly(phenylacetylene)s to the enantioenriched helical polymers by chiral solvation, followed by removal of the chiral solvents”, *Polym. J.*, **44**,(4), 327-333 (2012). 査読有
- ② Takashi Kaneko, Kazuaki Sato, Yoshihiko Uchiya, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, “Polymerization of Phenylacetylene-Based Monodendrons with Alkoxy Peripheral Groups, and Oxygen/Nitrogen Permeation Behavior of Their Membranes”, *Int. J. Polym. Sci.*, **2012**,(1), Article ID 974204 (2012). 査読有
- ③ 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

- ④ 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
- ⑤ 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
- ⑥ 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
- ⑦ 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 30 件)

- ① 岩村恭平、金子隆司、大石智之、垣花百合子、劉立佳、寺口昌宏、青木俊樹、「側鎖にガルビノキシルとフェノキシルを有するポリ(1,3-フェニレンエチニレン)型ポリラジカル：コンフォメーションと磁氣的性質の関係」、第 60 回高分子討論会、岡山、2011 年 9 月 28 日。
- ② 二宮浩彰、金子隆司、大石智之、垣花百合子、寺口昌宏、青木俊樹、「ガルビノキシル残基を有するポリ(1,3-フェニレンエチニレン)の片巻優先らせんフォルダマー形成における置換基効果」、第 60 回高分子学会年次大会、大阪、2011 年 5 月 25 日。
- ③ 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.
- ④ 加藤清亮、浪越毅、エディ マルワンタ、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司、「側鎖にニトロニルニトロキシドを有するポリ(1,3-フェニレンエチニレン)型キラルポリラジカルのらせんフォルダマー構造制御と磁氣的性質」、第 58 回高分子討論会、

熊本、2009 年 9 月 18 日。

- ⑤ 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.
- ⑥ 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。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金子 隆司 (KANEKO TAKASHI)
新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号：90272856

(2) 研究分担者

青木 俊樹 (AOKI TOSHIKI)
新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号：80212372
寺口 昌宏 (TERAGUCHI MASAHIRO)
新潟大学・自然科学系・助教
研究者番号：30334650