

令和 2 年 7 月 3 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H03815

研究課題名(和文)モノマー配列でプログラミングされたらせんキラルポリラジカル高次構造と磁気光学機能

研究課題名(英文) Higher-Order Structure and Magneto-Optical Property of Chiral Polyradicals
Programmed by Their Monomer Sequence

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

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、複数のモノマーの規則的な配列順序に基づいて安定な片巻きらせん構造と磁気秩序が期待できるポリラジカルの合成に成功し、モノマーの配列順序に依存した強固な折り畳み構造に対応した大きな反強磁性的相互作用を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

モノマー連鎖の配列に誘導された精密な立体構造に依存した優れた機能は、生体内の高分子で見られるが、共役高分子などの合成高分子でも分子設計により可能であることを示した点に学術的意義があり、同様の設計手法は磁気光学的性質だけでなく、他の機能分子にも展開が期待できる点で社会的意義がある。

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 helical polyradicals whose stable one-handed helical structure and magnetic alignment are programmed by their monomer sequences, and found that their strong antiferromagnetic interaction were derived by their well-packed helical structure which were controlled by their monomer sequences.

研究分野：機能性高分子合成

キーワード：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)
シーケンシャル高分子 ポリ(フェニルアセチレン) 分子磁性

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

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。共役ポリマーに多数のラジカル種が導入された共役ポリラジカルでは、低分子ラジカルでは見られない空間または結合を介した強い磁氣的な相互作用が実現すると期待されている。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、我々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(*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、ラダー状のスピンカ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))。

我々は、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らせん主鎖構造との融合、すなわち、らせんキラリティーを有するラジカル高分子(キラルポリラジカル)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、らせん構造が磁氣的性質に大きく関わってくることを明らかにしている(*Chem. Lett.*, **28**, 623 (1999); *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6346 (2003); *Macromolecules*, **38**, 9420 (2005); *Macromolecules*, **40**, 7098 (2007); *Chem. Lett.*, **37**, 390 (2008); *Polyhedron*, **28**, 1927 (2009); *Macromolecules*, **46**, 2583 (2013))。磁気モーメントの配置にキラリティーを有するキラル磁性体では、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

これまでの我々の成果をさらに発展させ、上記目的を達成するため、本研究課題では、酵素タンパク質が、アミノ酸連鎖の配列に誘導された精密な立体構造を構築するように、ポリラジカル連鎖のモノマー配列から精密に設計することで、ポリラジカル連鎖のモノマー配列としてプログラムされた精密らせん構造を構築し、高次構造を制御することで、その磁気秩序構造制御の深化を目指した。

3. 研究の方法

具体的な研究方法としては、以下の項目に従って研究を実施した。

- (1)モノマー配列を制御したキラルポリ(1,3-フェニレンエチニレン)型ポリラジカルの構造と磁氣的性質
- (2)モノマー配列で配置された分子内架橋部位により折り畳み構造を制御したキラルポリ(1,3-フェニレンエチニレン)型ポリラジカルの構造と磁氣的性質
- (3)水素結合でモノマー配列をプログラムしたオリゴアントリレンエチニレン誘導体の合成
- (4)モノマー配列を制御したポリ(9,10-アントリレンエチニレン)の合成とポリラジカルの電子状態
- (5)光学活性らせんポリ(フェニルアセチレン)誘導体の合成と電子状態
- (6)光学活性らせんポリ(フェニルアセチレン)誘導体のらせん方向制御と磁氣的性質

4. 研究成果

(1)モノマー配列を制御したキラルポリ(1,3-フェニレンエチニレン)型ポリラジカルの構造と磁氣的性質

1,3-フェニレンビスニトロニルニトロキシドと4-エチルフェニルニトロニルニトロキシドが交互に重なるように設計した光学活性な1-フェニルエチルアミノカルボニル基を有するポリ(1,3-フェニレンエチニレン)誘導体について、溶媒組成により分子内水素結合と疎溶媒効果の優先度を調整することでらせん方向を制御できることをCDスペクトルから明らかにした。また、種々の条件で調整した粉末試料について、SQUID磁束計を用いて磁化率を測定した。比較的高温から反強磁性的挙動が見られるものの、低温においても常磁性的挙動が残されることから分子設計に対応して2スピン系と1スピン系が交互に折り畳まれた構造が達成していることが明らかとなった。

(2)モノマー配列で配置された分子内架橋部位により折り畳み構造を制御したキラルポリ(1,3-フェニレンエチニレン)型ポリラジカルの構造と磁氣的性質

ホルミル基を有するジエチルベンゼンとトリエチレングリコールモノメチル鎖を有するジヨードベンゼンを合成し、これらを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)を得た。また、ヒドロガルビノキシル残基とホルミ

ル基を有する 3,5-ビス[(3-エチルフェニル)エチレン]ベンゼン誘導体と 3,5-ジヨードベンゼンとを同様に重合することで対応するポリ(1,3-フェニレンエチレン)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が一つ置きに積層する構造のポリマーを合成できた。これらポリマーのホルミル基を光学活性な1,2-シクロヘキサジアミンと反応させることで、イミノ結合による分子内架橋により、クロロホルム中においてらせん折り畳み構造が安定化したことが明らかとなった。架橋に動的共有結合を用いることで熱力学的に安定ならせん折り畳み構造の形成が優先され、不規則に架橋したポリマーからでも、らせん構造が優勢となる溶媒条件下で酢酸を添加することでイミンの交換反応によりらせん折り畳み構造で架橋された構造に変換できることを明らかにした。

1,3-フェニレンビスニトロニルニトロキシドと 4-エチルフェニルニトロニルニトロキシドが交互に重なるように設計したイミノ基を有するポリ(1,3-フェニレンエチレン)誘導体を合成し、光学活性な1,2-シクロヘキサジアミンと交換反応させることで、イミノ結合による分子内架橋により、クロロホルム中においてらせん折り畳み構造が安定化したポリラジカルを合成できた。高分子鎖間の相互作用を排除するためポリ塩化ビニルで希釈したフィルム試料について、SQUID 磁束計を用いて磁化率を測定した。 μ_{molT} 値は、室温から孤立した $S = 1/2$ のスピン種の μ_{molT} 値(0.375)よりも小さく、大きな反強磁性的相互作用を示した。折り畳み構造がより優勢と考えられる分子内架橋したポリラジカルの方がより顕著であることから、折り畳まれて近接したラジカル間に大きな反強磁性的相互作用が生じたと考えられる。また、その μ_{molT} 値は、重合度を考慮して分子設計に対応して2スピン系と1スピン系が交互に折り畳まれて大きな反強磁性的相互作用が生じると考えたスピнкаップリングモデルに一致することが明らかとなった。

(3) 水素結合でモノマー配列をプログラムしたオリゴアントリレンエチレン誘導体の合成

3,5-ビス(ヒドロキシメチル)フェニル基を末端に有するラジカル前駆体置換オリゴアントリレンエチレンを合成し、強磁性的相互作用が期待できる反平行に配列した構造を構築することに成功した。

(4) モノマー配列を制御したポリ(9,10-アントリレンエチレン)の合成とポリラジカル電子状態

安定なガルビノキシル残基と主鎖へのスピン非局在化が期待できるフェノキシル残基の両方を有するポリ(アントリレンエチレン)について、対応するプロモエチルアントラセン誘導体の共重合、脱保護基反応、酸化反応を経て合成できた。側鎖置換基の位置規則性に関わらず、ガルビノキシルラジカルのみを有するポリ(アントリレンエチレン)と比較して、すべての共重合体において ESR 超微細構造の消失と ESR 線幅の狭幅化が観測された。これは、フェノキシルラジカルスピンの主鎖のアントラセン骨格に非局在化することでガルビノキシルとの交換相互作用が大きくなったためと考えられる。末端ユニットのモノマー側鎖のみフェノキシル残基となるポリラジカルにおいても、フェノキシル側鎖置換基の位置規則性に関わらず、ガルビノキシルラジカルのみを有するポリ(アントリレンエチレン)と比較して、ESR 超微細構造の消失が観測された。フェノキシルラジカルスピンの分極効果でもガルビノキシルとの交換相互作用が生じているためと考えられる。

また、末端にテトラフェニルメタン構造を導入した 2,7-フェノキシ置換ポリ(9,10-アントリレンエチレン)を合成することで、溶液中でも反平行に配列して凝集した構造を示唆する吸収および発光スペクトル挙動を示した。

(5) 光学活性らせんポリ(フェニルアセチレン)誘導体の合成と電子状態

長鎖アルコキシ置換フェニルアセチレン誘導体を合成し、ロジウム錯体触媒を用いて重合させ、対応するポリ(フェニルアセチレン)誘導体の合成に成功した。光学活性なメントールと混合して製膜することで、光学活性物質を含まないキラル構造が形成されることを明らかにした。

4位に長鎖アルキル基、3,5位にアルカノイルオキシメチル基を有するフェニルアセチレンについて、ロジウム錯体触媒を用いて重合し、対応するポリ(フェニルアセチレン)誘導体の合成に成功した。かさ高さの小さい3,5位にアセトキシメチル基を有するポリ(フェニルアセチレン)が非極性溶媒中または膜状態でカルボニル基の双極子-双極子相互作用およびフェニル基の-相互作用によりシス-シソイド寄りの構造をとることを明らかにした。ポリマーを光学活性なメントールを含む溶媒からキャスト製膜することで、光学活性物質が残っていない膜状態でキラル構造が誘起され、昇温によりキラル構造を消去できることをその円二色性スペクトルから明らかにした。

3,5-位に水素結合可能なヒドロキシメチル基および4-位にビフェニル構造を有する光学活性らせんポリ(フェニルアセチレン)誘導体が、デュアル発光機能を有し、その強度が極性溶媒刺激により制御されることを見出した。すなわち、らせん構造が維持される非極性溶媒中では、主鎖付近のフェニル基間のエキシマー発光が優勢なのに対し、極性溶媒によりらせんスタック構造が崩壊することで、側鎖ターフェニル基からの発光が優先されることを明らかにした。

(6) 光学活性らせんポリ(フェニルアセチレン)誘導体のらせん方向制御と磁氣的性質

3 位にヒドロガルビノキシルを有するフェニルアセチレンモノマーが、光学活性な 1-フェニルエチルアミン(PEA)存在下でらせん選択重合が進行することを明らかにした。CD スペクトルの溶媒および温度に対する依存性は低く、溶媒や温度に対してそのスペクトルが大きく変化する 4 位置換体と比べて安定ならせん構造を有しており、対応するラジカルを生成させても CD スペクトルが観測された。3 位にヒドロガルビノキシルを有するフェニルアセチレンモノマーとこれに光学活性な 1-フェニルエチルアミノカルボニル基を置換したモノマーと共重合することで、片巻優先らせんポリマーが得られ、モノマー組成によりらせん方向を制御できることを明らかにした。らせん選択重合を経て得られたポリラジカルの磁化率測定では、4 位置換体と比べて大きな反強磁性的相互作用を示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kaneko, Takashi; Araki, Yosuke; Shinohara, Ken-ichi; Teraguchi, Masahiro; Aoki, Toshiki	4. 巻 92
2. 論文標題 Antiparallel Arrangement of 2,7-Substituted 9,10-Bis(phenylethynyl)anthracene Assisted by Hydrogen Bonding of Terminal Units	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1672 ~ 1678
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190156	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Zhichun Shi, Jianjun Wang, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko	4. 巻 11
2. 論文標題 Helix-sense-selective Polymerization of 3,5-Bis(hydroxymethyl)phenylacetylene Rigidly Bearing Galvinoxyl Residues and Their Chiroptical Properties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 1877 ~ 1877
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym11111877	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Masahiro Teraguchi, Nobuyuki Nahata, Takahiro Nishimura, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko	4. 巻 11
2. 論文標題 Helix-Sense-Selective Polymerization of Phenylacetylenes Having a Porphyrin and a Zinc-Porphyrin Group: One-Handed Helical Arrangement of Porphyrin Pendants	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 274
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym11020274	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Shi Zhichun, Kwak Giseop, Jin Young-Jae, Teraguchi Masahiro, Aoki Toshiki, Kaneko Takashi	4. 巻 50
2. 論文標題 Solvent-tuned dual emission of a helical poly[3,5-bis(hydroxymethyl)phenylacetylene] connected with a -conjugated chromophore	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 533 - 537
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-018-0045-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 永井芳樹、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司
2. 発表標題 ニトロニルニトロキシドを置換した2種類の側鎖が交互に積層されるよう設計されたポリ(1,3-フェニレンエチニレン)型フォルダマーの分子内架橋によるらせん安定化と磁氣的性質
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北山智大、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司
2. 発表標題 メタ位とパラ位にアキラルなエステル基とエーテル基をそれぞれ有するポリ(フェニルアセチレン)の合成とキラリ誘起
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北山智大、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司
2. 発表標題 ポリ(4-ドデシルオキシ-3,5-ビス(アセトキシメチル)フェニルアセチレン)膜のコンフォメーション変化によるクロミズム
3. 学会等名 第68回高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 永井芳樹、老田一生、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司
2. 発表標題 側鎖のフェニルニトロニルニトロキシドと(p-エチルフェニル)ニトロニルニトロキシドが交互に積層するよう設計されたポリ(1,3-フェニレンエチニレン)型フォルダマーの合成およびらせん折り畳み形成
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 安部稔康、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司
2. 発表標題 側鎖にガルビノキシル残基およびフェノキシル残基を有するポリ(9,10-アントリレンエチニレン)共重合体のシークエンスと磁氣的相互作用
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山崎悠佑史、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司
2. 発表標題 3位にガルビノキシル残基を有するポリ(フェニルアセチレン)の合成と磁氣的性質
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤駿広、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司
2. 発表標題 テトラヘドラルな連結を中心に有するビスフェノキシル置換ポリ(アントリレンエチニレン)の合成と磁氣的性質
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 安部稔康、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司
2. 発表標題 側鎖にガルビノキシル残基およびフェノキシル残基を有するポリ(9,10-アントリレンエチニレン)共重合体の合成と分子内磁氣的相互作用
3. 学会等名 第65回高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山崎悠佑史、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司
2. 発表標題 3位にガルビノキシル残基を有する光学活性ポリ(フェニルアセチレン)の合成およびそのらせん構造
3. 学会等名 第65回高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 荒木陽介、佐藤駿広、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司
2. 発表標題 3,5-ビス(ヒドロキシメチル)フェニル基を末端に有するビスフェノキシル置換ポリ(アントリレンエチニレン)モデル化合物による超分子組織体形成と磁氣的性質
3. 学会等名 第65回高分子学会年次大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 若田部悟史、寺口昌宏、青木 俊樹、金子隆司
2. 発表標題 動的共有結合性分子内架橋によるポリ(1,3-フェニレンエチニレン)らせん構造の安定化
3. 学会等名 第65回高分子討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 羽田彩香、寺口昌宏、青木 俊樹、金子隆司
2. 発表標題 3,4,5位にアルキルエーテル鎖を有するポリ(フェニルアセチレン)の合成とキラリ誘起
3. 学会等名 第65回高分子討論会
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	青木 俊樹 (AOKI TOSHIKI) (80212372)	新潟大学・自然科学系・教授 (13101)	
研究 分担者	寺口 昌宏 (TERAGUCHI MASAHIRO) (30334650)	新潟大学・自然科学系・助教 (13101)	