

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 14 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24310081

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磁気秩序と磁気光学機能

研究課題名(英文)Magnetic Alignment 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) 14,900,000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て反強磁性的相互作用が制御されることを見出した。

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 magnetooptical 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 antiferromagnetic properties 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 分子磁性 磁気光学効果

## 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、ラダー状のスピント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な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ならせん選択重合や、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、な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))。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、主鎖のな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、な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な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、具体的には、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ならせん構造を構築し、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、以下の項目に従った手順で研究を実施した。

- (1) 水素結合と側鎖置換位置によって片巻ならせん主鎖構造がプログラムされたポリアセチレン型ポリラジカルの合成
- (2) 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
- (3) ポリ(1,2-フェニレンエチニレン-1,2-フェニレンビニレン)誘導体の合成
- (4) 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)型ポリラジカルの合成
- (5) モノマー配列により分子内架橋を制御したポリ(1,3-フェニレンエチニレン)フォルダマーの合成
- (6) 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)型ポリラジカルの磁氣的性質

## 4. 研究成果

(1) 水素結合と側鎖置換位置によって片巻ならせん主鎖構造がプログラムされたポリアセチレン型ポリラジカルの合成

光学活性なフェニルエチルアミン存在下、トルエン中、ロジウム錯体触媒を用い、4位に剛直な共役置換基を導入した3,5-ビス(ヒドロキシメチル)フェニルアセチレンを重合させた。分子内の水素結合が、得られたポリマー主鎖の片巻ならせんコンフォメーションの安定化に寄与するものの、それらの安定性は剛直な側鎖の鎖長と置換構造に依存することが明らかとなった。例えば、パラ位で置換したフェニルヒドロガルビノキシルや(4-エチニルフェニル)ヒドロガルビノキシルが置換したモノマーからはCD活性なポリマーが得られなかったのに対し、メタ位で置換したフェニルヒドロガルビノキシルや(3-エチニルフェニル)ヒドロガルビノキシルが置換したモノマーからは片巻ならせんコンフォメーションを有するポリマーが得られた。

(2) 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

エチニル基にN,N'-ジメチルベンズアミジンを結合した1,8-ジエチニルアントラセンとエチニル基に安息香酸を結合した9,10-ジエチニルアントラセンを混合することで、9,10-ジエチニルアントラセンユニットが水素結合により折り畳まれた構造を形成することを可視スペクトルの淡色効果から明らかにした。

2,7位に2,6-ジ-t-ブチルフェノール残基を有する9,10-ジエチニルアントラセンのエチニル基にN,N'-ジメチルアニリンとニトロベンゼンをそれぞれ置換することで、ドナー・

アクセプター相互作用により反平行に配列してH会合することを明らかにした。しかしながら、対応するオリゴラジカルのXRDからは配列の乱れが観測され、その磁氣的性質は反強磁性的となった。また、1,3-ビス(4-プロモフェニル)プロパンと重合することで、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール残基を有する9,10-ジエチニルアントラセン構造が折りたたまれたポリマーを合成できた。

2,6位に2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール残基を有するポリ(9,10-アントリレンエチニレン)を合成し、化学酸化条件とスピン状態の関係を明らかにした。また、局在型ラジカルのガルビノキシルを置換した3量体モデルにヨウ素ドーピングすることで、主鎖構造にもパウリ磁性的スピンを生成することができた。

(3)ポリ(1,2-フェニレンエチニレン-1,2-フェニレンビニレン)誘導体の合成

フェノール残基を有する2量体マクロモノマーを合成・重合することで、フェニレンエチニレンユニットとフェニレンビニレンユニットが交互に結合した共役ポリマーを合成した。2-プロモ-2'-エチニルスチルベン誘導体をモノマーとしてPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>触媒存在下重合することで、2-プロモ-2'-ビニルトラン誘導体をモノマーとした場合に比べて高分子量体が得られた。紫外可視およびNMRスペクトルから、クロロホルム溶液にメタノールを加えることで疎溶媒効果によりらせん構造形成側に平衡が偏ることが示唆された。

(4)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)型ポリラジカルの合成

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と光学活性な1-フェニルエチルアミノカルボニル基を有する3,5-ビス[(3-エチニルフェニル)エチニル]ベンゼン誘導体をPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>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。また、水素結合性の光学活性基を有することから、ジクロロメタン溶液中で片巻優先のらせん折り畳み構造を形成した。さらに貧溶媒であるメタノールを過剰に加えることで、疎溶媒効果により、よりらせん構造形成側に平衡が偏った。ガルビノキシルアニオンを形成させることで90%メタノール溶媒でも可溶となり、CDシグナル強度が増大すると共にガルビノキシルアニオンの吸収領域にもCD吸収が観測された。これを化学酸化することでキラルポリラジカルが得られたが、CDシグナル強度は減少した。

4-(3,5-ジエチニルフェニル)フェニルニトロニルニトロキシドとニトロニルニトロキシド残基と光学活性な1-フェニルエチルア

ミノカルボニル基を有する3,5-ビス[(3-ヨードフェニル)エチニル]ベンゼン誘導体をPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>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フェニルニトロニルニトロキシド残基とニトロニルニトロキシド残基が交互に積層する構造のポリマーを合成できた。また、水素結合性の光学活性基を有することから、クロロホルム溶液中でも片巻優先のらせん折り畳み構造を形成した。

(5)モノマー配列により分子内架橋を制御したポリ(1,3-フェニレンエチニレン)フォルダマーの合成

光学活性なメンチルカルボニル基を有するジエチニルベンゼンとヒドロキシメチル基を有するジヨードベンゼンを合成し、これらを重合す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。このポリマーにマロニルクロリドを反応させることでヒドロキシル基間に分子内架橋が生じ、クロロホルム中においても安定にらせん折り畳み構造が維持されることが明らかとなった。らせん方向選択的な反応性は低いものの片巻優先のらせん折り畳み構造を安定化することができた。また、ホルミル基を有するジエチニ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、これらを重合す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。光学活性な1,2-シクロヘキサジアミンをホルミル基と反応させることで、イミノ結合によりらせん方向選択的に分子内架橋が生じ、クロロホルム中においても安定に片巻優先のらせん折り畳み構造が生成したことが明らかとなった。また、不規則に架橋したポリマーでも、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ノ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。

(6)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)型ポリラジカルの磁氣的性質

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2つを有するアントリルアセチレンを置換した3,5-ビス[(3-エチニルフェニル)エチニル]ベンゼン誘導体をPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>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アントラセンユニットが交互に積層する構造のポリマーを合成できた。ジクロロメタン溶液に貧溶媒であるメタノールを加えることで、疎溶媒効果によりよりらせん構造形成側に平衡が偏った。対応するポリラジカルのESRシ

グナルの二回積分値および磁化率測定から、らせん折り畳み構造形成により分子内で強く反強磁性カップリングを生じていることが示唆された。

4-(3,5-ジエチニルフェニル)フェニルニトロニルニトロキシドとニトロニルニトロキシド残基と光学活性な 1-フェニルエチルアミノカルボニル基を有する 3,5-ビス[(3-ヨードフェニル)エチニル]ベンゼン誘導体を Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 触媒によりクロスカップリング反応させることで得られたポリ(1,3-フェニレンエチニレン)誘導体について、SQUID 磁束計を用いて磁化率を測定した。Weiss 温度から弱い反強磁性を示すことが明らかとなった。また、粉末 X 線回折測定より、らせんコンフォメーションの割合の高いと推定される試料の方が、大きな Weiss 温度を有し、より強い反強磁性を示す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 5 件)

Zhichun Shi, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko, " Helical conformation stability of poly[3,5-bis(hydroxymethyl)phenylacetylene] s depending on the length of their rigid and linear  $\pi$ -conjugated side groups ", *Chem. Lett.*, **44** (10), 1413-1415 (2015). DOI: 10.1246/cl.150616 査読有

Takashi Kaneko, Yuta Togashi, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, "Synthesis of Poly(1,2-phenyleneethynylene-1,2-phenylene vinylene) Bearing Phenol Residues and Forming Ability of the Folded Helical Conformation", *Chem. Lett.*, **43** (8), 1219 - 1221 (2014). DOI: 10.1246/cl.140348 査読有

Takashi Kaneko, Kyohei Iwamura, Ryo Nishikawa, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, "Synthesis of Sequential Poly(1,3-phenyleneethynylene)-Based Polyradicals and Through-Space Antiferromagnetic Interaction of Their Solid State", *Polymer*, **55** (5), 1097 - 1102 (2014). DOI: 10.1016/j.polymer.2014.01.019 査読有

Zhichun Shi, Yoshinori Murayama, Takashi Kaneko, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, "Helix-Sense-Selective Polymerization of 3,5-Bis(hydroxymethyl)phenylacetylene Connected with a Rigid and  $\pi$ -Conjugated Substituent", *Chem. Lett.*, **42** (9), 1087-1089 (2013). DOI: 10.1246/cl.130339 査読有

Takashi Kaneko, Hiromasa Abe, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, "Folding-Induced Through-Space Magnetic Interaction of Poly(1,3-phenyleneethynylene)-Based

Polyradicals", *Macromolecules*, **46** (7), 2583-2589 (2013). DOI: 10.1021/ma302314n 査読有,

[学会発表](計 16 件)

Zhichun Shi, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko, "Helix-sense-selective polymerization of 3,5-bis(hydroxymethyl)phenylacetylene bearing rigid and branched aryl groups and their chiroptical properties", 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), 2015. 12. 15-20, Hawaii, USA.

寺島佑亮、西村一輝、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司、「側鎖にガルビノキシルを有するヨウ素ドーブしたポリ(アントリレンエチニレン)の磁氣的性質」, 第 64 回高分子学会北陸支部研究発表会、2015 年 11 月 14 日、石川ハイテク交流センター(石川県能美市)。

若田部悟史、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司、「ホルミル基を有するポリ(1,3-フェニレンエチニレン)の合成と動的共有結合性分子内架橋によるらせん構造の固定化」, 第 64 回高分子学会北陸支部研究発表会、2015 年 11 月 15 日、石川ハイテク交流センター(石川県能美市)。

吉澤一平、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司、「ヒドロキシメチル基を有するポリ(1,3-フェニレンエチニレン)のらせん形成能と分子内架橋により固定化されたらせん構造の構築」, 第 64 回高分子学会北陸支部研究発表会、2015 年 11 月 15 日、石川ハイテク交流センター(石川県能美市)。

老田一生、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司、「側鎖にフェニルニトロニルニトロキシド残基とニトロニルニトロキシド残基を有するポリ(1,3-フェニレンエチニレン)型キラルポリラジカルの合成とらせん折り畳み形成」, 第 64 回高分子学会年次大会、2015 年 5 月 28 日、札幌コンベンションセンター(札幌市)。

須賀史哉、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司、「折り畳まれたポリ(アントリレンエチニレン)のダイマーモデルの合成と性質」, 日本化学会第 95 回春季年会、2015 年 3 月 27 日、日本大学(船橋)。

岡田果純、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司、「2,6 位にフェノール残基を有するポリ(9,10-アントリレンエチニレン)の合成とそのポリラジカルの磁氣的性質」, 日本化学会第 95 回春季年会、2015 年 3 月 27 日、日本大学(船橋)。

Zhichun Shi, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko, "Helix-Sense-Selective Polymerization of 3,5-Bis(hydroxymethyl)phenylacetylenes Bearing Functional Aryl Groups and the Optically Active Helix Transformation of the

Optically Inactive Polymers by Chiral Solvation”, The 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2014), 2014.12.4, International Congress Center, Tsukuba, Japan.

荒木陽介、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司、  
「ドナー・アクセプター構造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」、第 63 回高分子討論会、2014 年 9 月 24 日、長崎大学 文教キャンパス(長崎)。

村山善則、時志春、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司、  
「4 位にフェニルガルビノキシル残基を有するポリ[3,5-ビス(ヒドロキシメチル)フェニルアセチレン]の光学活性らせん構造の構築と磁氣的性質」、第 63 回高分子学会年次大会、2014 年 5 月 28 日、名古屋国際会議場(名古屋)。

西川綾、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司、  
「側鎖にガルビノキシルとアントラセン誘導体を有するポリ(1,3-フェニレンエチニレン)らせんフォルダマーの合成と磁気特性」、第 63 回高分子学会年次大会、2014 年 5 月 28 日、名古屋国際会議場(名古屋)。

金子隆司、時志春、村山善則、寺口昌宏、青木俊樹、  
「ビフェニル基を有する 3,5-ビス(ヒドロキシメチル)フェニルアセチレンのらせん選択重合とそのポリマーの蛍光特性」、第 62 回高分子討論会、2013 年 9 月 13 日、金沢大学 角間キャンパス(金沢)。

佐藤辰博、寺口昌弘、青木俊樹、金子隆司、  
「U 字構造を含む水素結合ユニットを用いた芳香族超分子組織体の会合体形成挙動」、第 62 回高分子学会年次大会、2013 年 5 月 29 日、京都国際会議場(京都)。

富樫勇太、寺口昌弘、青木俊樹、金子隆司、  
「2つのフェノール残基を有する 2-エチニル-2'-ヨードスチルベンの重合とそのらせんフォルダマー形成能」、第 62 回高分子学会年次大会、2013 年 5 月 30 日、京都国際会議場(京都)。

金子隆司、岩村恭平、寺口昌宏、青木俊樹、  
「ガルビノキシルおよびフェノキシル誘導体を有するシークエンス制御されたポリ(1,3-フェニレンエチニレン)のらせん形成およびそれらポリラジカルの磁氣的性質」、第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 21 日、名古屋工業大学(名古屋)。

富樫勇太、劉立佳、垣花百合子、寺口昌弘、青木俊樹、金子隆司、  
「フェノキシラジカルを有するポリ(1,2-フェニレンエチニレン-1,2-フェニレンビニレン)のらせんフォルダマー形成における溶媒効果」、第 61 回高分子学会年次大会、2012 年 5 月 29 日、パシフィコ横浜(横浜)。

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

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

金子 隆司 (KANEKO TAKASHI)