

らせん状にもストライプ状にも配列する導電性高分子を合成

側鎖に安定なラジカルを持つポリチオフェンを、キラル（鏡像異性）でヘリカル（らせん状）な構造の液晶中で合成しました。得られた高分子は液晶の構造を転写し、ラジカルがヘリカル状に配列しました。また、同様の反応を磁場下で行うと、磁気ストライプ構造が一方向に配列した構造が得られました。

導電性高分子は電気が流れる物質であることから、合成金属と呼ばれることがあります。導電性高分子の前駆体である共役系高分子は、導電性のみならず、発光や光の回転・吸収といった性質を付与した、無機材料に代わる新しい光学材料としての開発も進められています。特に、分子が右、あるいは左巻きのらせん状（ヘリカル）に成長した共役系高分子は、円偏光を発光したり、光を回転させる性質を持っています。さらに、合成金属の性質として、磁性に関する研究が進んでいます。

本研究では、磁性源として側鎖に安定なラジカルを有するポリチオフェンを、キラル（鏡像異性）でヘリカルな構造を持つ液晶中で合成しました。その結果、得られた高分子は液晶のヘリカル構造を転写し、ラジカル（スピン）がヘリカル状に配列していることが分かりました。さらに、超伝導マグネットこれを配向させたところ、無機化合物の磁気ドメインに似たストライプ構造が一方向に配列していました。合成条件によってヘリカル状にも磁気ドメイン様ストライプ状にも配列する有機高分子の合成例は、本研究結果が初めてです。

生体内にも心拍や脳波などにより生じる磁気現象があり、また、伝書バトやウナギなどは、脳内に磁気を感じ取るセンサーがあると言われていています。これらは、ヘリカル構造を持つタンパク質と関連するとも考えられることから、本研究は、有機高分子から無機物質の磁性に迫るとともに、生体の磁気現象を解明するための材料となる可能性があります。

研究代表者

筑波大学数理物質系

後藤 博正 准教授

大瀧 雅士 大学院理工情報生命学術院博士後期課程3年

研究の背景

近年、 π 共役系をベースとした共役系高分子（単結合と多重結合が交互につながった高分子）に関しては、導電性だけでなく、光学活性を付与することによる円偏光発光や光学回転、円偏光二色性といったさまざまな光学的性質についても研究が進んでいます。共役系高分子は、光学活性の導入により、高分子主鎖がらせん状（ヘリカル）になることが分かっています。この高分子らせんにスピ^{注4)}を導入した場合、高分子のらせんに伴って、スピも幾何的にらせんを形成します。近年、無機物質のらせん磁性体の開発が急激に進み、新しい磁気現象が次々に発見されています。一方、導電性高分子は無機物を含まない導電体（合成金属）として注目を集めてきましたが、その磁性については、まだ研究が進んでいません。有機分子は化学反応によりさまざまな分子修飾を行うことができることから、光学活性と磁性を組み合わせた性質を付与することにより、有機体におけるヘリカル磁性^{注5)}の実現が可能となります。有機ヘリカル磁性は、生物の磁気現象とも関連する可能性があります。

本研究グループでは、磁性高分子の新しい合成法について探索しており、これまでに、液晶中での化学合成により、光学不活性なモノマーから光学活性な共役系高分子が得られることを見いだしています。そこで今回、ヘリカル磁性を持つ有機高分子の合成を行いました。

研究内容と成果

まず、側鎖にフェノキシラジカル^{注1)}を含むオリゴチオフェンをモノマー（図1）として、ヘリカル構造を持つコレステリック液晶中で電解重合することにより、有機ラジカルを有するポリチオフェン^{注2)}（ヘリカルスピ π 共役高分子）を合成しました。さらに、同じモノマーについて、超伝導マグネットを用い磁束密度6テスラ下で、液晶磁場電解重合^{注3)}を行ったところ、磁場方向に配向したヘリカル液晶マトリックス中で重合が進行し、磁気ドメイン様ヘリカルストライプが観察されました（図2）。電気化学的測定により、主鎖の電荷担体として、フェノキシラジカルとポーラロン（導電性高分子の電荷キャリアー）が、それぞれ生成していることが確認されました。さらに電子スピ共鳴分光測定から、高分子の側鎖のスピ源であるフェノキシラジカル（g値：2.00415）が確認されました。また分光学的測定により、側鎖のスピも光学活性なヘリカル状態にあることが分かりました。このポリチオフェンのフィルムは、表面観察と磁気分光測定から、配向した擬ドメイン構造を持つヘリカルスピポリマーであり（図3）、磁気・電気・光学的活性を示すことが明らかになりました。本研究成果は、有機キラル磁石や分子スピエレクトロニクスの発展に新しいアプローチを提供します。

今後の展開

今回合成したポリチオフェンについて、外部磁場による磁化率の変化と光学活性の関係を調べるとともに、今後さらに、磁気光学活性プラスチック材料の開発を進める予定です。

磁気現象は、生体内にも心拍や脳波などにより生じており、また、伝書バトやウナギなどは、脳内に磁気を感知するセンサーがあると言われています。これらは、ヘリカル構造を持つタンパク質と関連するとも考えられることから、本研究は、有機高分子から無機物質の磁性に迫るとともに、生体の磁気現象を解明するための材料となる可能性があります。

参考図

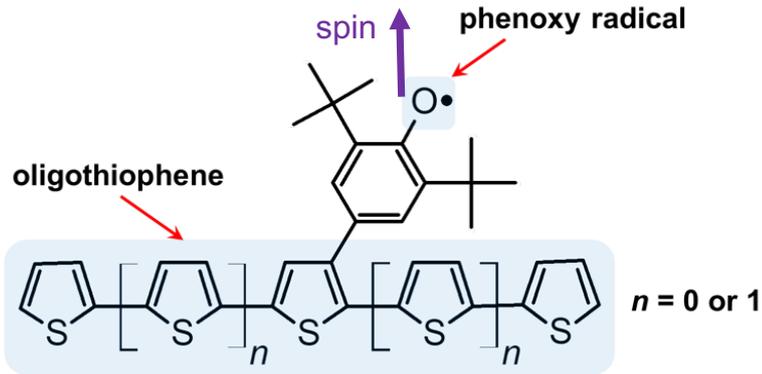


図1 側鎖にフェノキシラジカルを有するオリゴチオフェンモノマー。

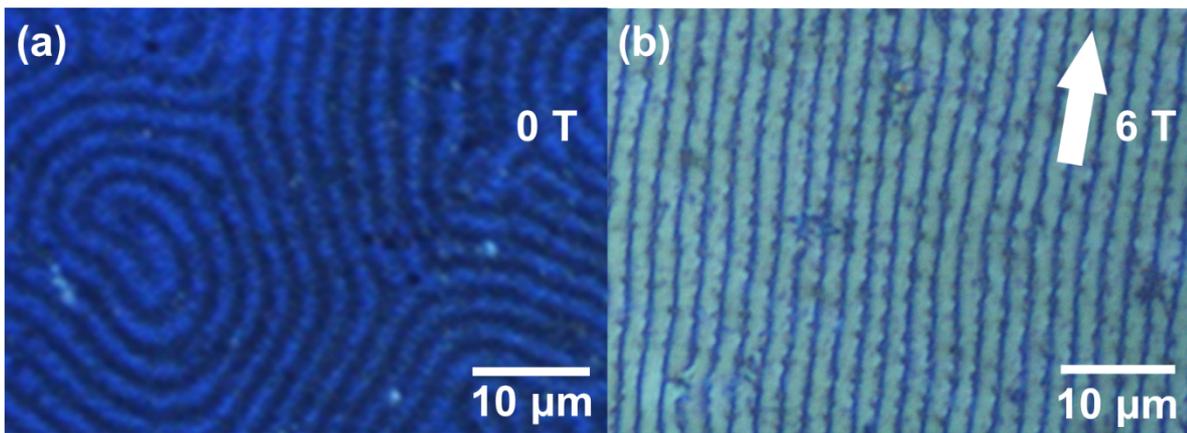


図2 ヘリカル構造を持つ液晶中で重合した高分子膜の偏光顕微鏡 (POM) による表面観察画像。(a)外部磁場無しで重合すると指紋状模様が観測され、(b) 6 T の外部磁場下で重合すると一方向ストライプ模様が観測された。



図3 磁気ドメイン様ヘリカルストライプの概念図。配向した擬ドメイン構造を持つヘリカルスピーパーリマーである。ITO: Indium-tin-oxide coated glass.

用語解説

注1) ラジカル

不対電子をもつ原子や分子。本研究では、安定なラジカルを高分子に導入した。

注2) ポリチオフェン

五角形で硫黄原子を持つチオフェンが直鎖状につながった共役系高分子。ドーピングを行うと導電性が生じる。

注3) 液晶磁場電解重合

液晶を電解液として、磁場中で電解重合を行い、導電性高分子を合成する方法。磁場で液晶が一方向に配向し、その配向した液晶の中で電解重合が行われ、配向性高分子が得られる。

注4) スピン

電子の自転運動のことで、これによって磁性が生じる。スピン多重度が二重項状態のものをラジカルという。

注5) ヘリカル磁性

磁気秩序の一つの形で、隣りあうスピンの、特定の角度でずれながら、立体的にらせん状に配列する。

掲載論文

【題名】 Oriented quasi-domain structure of helical spin polymer prepared by electrochemical polymerization in cholesteric liquid crystal under magnetic field, showing helical stripes magnetic domain

(磁場中コレステリック液晶中で電解重合により合成したヘリカルスピンプリマーのヘリカルストライプ磁区を示す擬ドメイン様構造)

【著者名】 Masashi Otaki (筑波大学), Shigeki Nimori (物質・材料研究機構) and Hiromasa Goto (筑波大学)

【掲載誌】 Materials Advances (Royal Chemical Society)

【掲載日】 2023年7月13日

【DOI】 10.1039/D3MA00161J

問い合わせ先

【研究に関すること】

後藤 博正 (ごとう ひろまさ)

筑波大学数理物質系物質工学域 准教授

URL: http://www2.ims.tsukuba.ac.jp/~gotoh_lab/

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報室

TEL: 029-853-2040

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp