

## 置換ポリアセチレン主鎖から発生する電子スピンの挙動

## Behavior of Electron Spin Generated on Main Chain of a Substituted Polyacetylene

室工大院工<sup>1</sup>, 環境調和材セ<sup>2</sup> ○(P)佐々木 隆浩<sup>1</sup>, 吉田 嘉晃<sup>1</sup>, 馬渡 康輝<sup>1,2</sup>, 田畑 昌祥<sup>1,2</sup>Muroran Inst. of Tech.<sup>1</sup>, Research Center for Environmentally Friendly Materials Engineering<sup>2</sup>,○(P)Takahiro Sasaki<sup>1</sup>, Yoshiaki Yoshida<sup>1</sup>, Yasuteru Mawatari<sup>1,2</sup>, Masayoshi Tabata<sup>1,2</sup>,

E-mail: t-sasaki@mmm.muroran-it.ac.jp

<諸言>当研究室では、Rh 触媒を用いた立体規則重合(*head-to-tail*)により得られた置換ポリアセチレン(SPA)に関する研究を行ってきた。この SPA は主鎖にらせん構造を有する共役系高分子であり、外部刺激を与えると主鎖二重結合の回転開裂により主鎖上に二種類の常磁性ラジカルスピン(*cis* および *trans* ラジカルスピン)が発生する。したがって、SPA はこれらのスピンを利用したスピントロニクス材料としての可能性を有していると考えられる。

<実験および結果>モノマーとして *N*-isobutyl-3-ethynylcarbazole (*i*BuCz)を合成し、触媒として[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub>、助触媒として NEt<sub>3</sub>の存在下、トルエン中 25°C、30 min の条件でモノマーを重合し、90%の収率で P(*i*BuCz)を得た。ESR 試料は、P(*i*BuCz)の四塩化炭素溶液(40 mg/mL)を Freeze-pump-thaw 法により脱気、封管して得た。ESR 測定およびスペクトルシミュレーションの結果、P(*i*BuCz)中に *cis* および *trans* スピンが 1:1 の割合で存在していることがわかった。これらのスピンの *g* 値はほぼ等しく自由電子の *g* 値である 2.0023 に近いことから側鎖との相互作用が小さいことが示唆された。一方、これまでの研究では、*cis* スピンとヘテロ原子を有した側鎖との相互作用が観測されており、スピンは主鎖だけでなく側鎖へも伝わっていた。P(*i*BuCz)の場合、嵩高いカルバゾールの立体反発により主鎖が伸び、側鎖は主鎖に対して直交する配座をとったため *cis* スピンは側鎖に伝わらなかったと考えられる。これは、主鎖で発生したスピンを主鎖上に閉じ込めたことを意味し、ポリマーのデザインによりスピンの挙動を制御可能であることが示唆された。

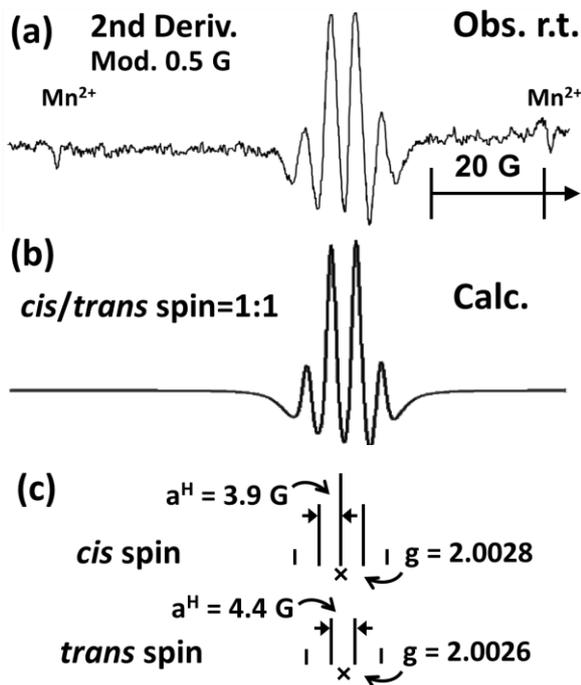
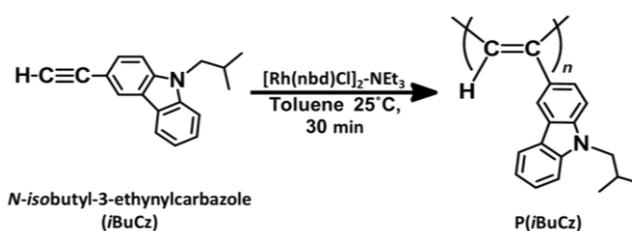
Scheme 1 Preparation of P(*i*BuCz) with Rh catalyst.

Fig. 1 ESR spectra of the second derivative spectrum of P(*i*BuCz) observed at 1mW (a), simulated spectrum (b), and stick diagrams (c).