

2 C01

有機一次元ナノチャンネル内に配列した DBNO ラジカルからなる、 スピン鎖を有する新規包接体の調製とキャラクターゼーション

(日大文理*, 阪大院理**) ◦小林 広和*, 浅地 哲夫*, 谷 篤史**

【序論】トリス(*o*-フェニレンジオキシ)シクロトリ
フオスファゼン (TPP) (図 1 (a)) [1]の結晶は均
一な 1 次元ナノチャンネルをもつ (図 1 (b)). こ
の TPP ナノチャンネルに機能性分子を包接させ
ることにより, 様々な一次元機能性物質が得られ
る [2]. このことを利用し, Kobayashi らは TPP に
2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ
(TEMPO) ラジカル (図 2 (a)) を包接させ, 一
次元スピン鎖をもつ包接体を得ることに成功して
いる (TPP/TEMPO 包接体 (1)) [3]. 1 が 1 次元ス
ピン鎖をもつ有機物であることから, TPP に有機
ラジカルを包接させた物質群が新規有機磁性体の
分子設計に重要な指針を与えると考えられ, その
構造と磁氣的性質との関連が注目されている. 1
においては, ESR スペクトルの温度依存性を基に,
TPP ナノチャンネル内の TEMPO 分子の運動状態
や配向が詳細に調べられ, それらがスピン間相互
作用に大きな影響を及ぼすことが明らかになって
いる [4].

本研究では, TPP/有機ラジカル包接体における
スピン間相互作用と, スピン間距離, およびゲスト
分子の大きさ (すなわち分子運動の速さ) の間
の関係を調べるため, TPP ナノチャンネルにジ-*t*-
ブチルニトロキシド (DBNO) ラジカル (図 2 (b))
を包接させた物質 (TPP/DBNO 包接体 (2)) を得
ることを試みた. 得られた物質に対し, 粉末 XRD
や ESR, 磁化率の測定などを用い, 組成や構造,
およびそのスピン間相互作用について詳細に検討
した [5].

【実験】2 は, 273 K で TPP-メシチレン飽和溶液に
過剰の液体 DBNO を混ぜ, 攪拌したのち, 1 時間放置することによって得た. 得られた結晶をろ
過したのち, 自然乾燥した. 試料の同定のため, 元素分析, 熱重量分析 (TG), 粉末 X 線構造解

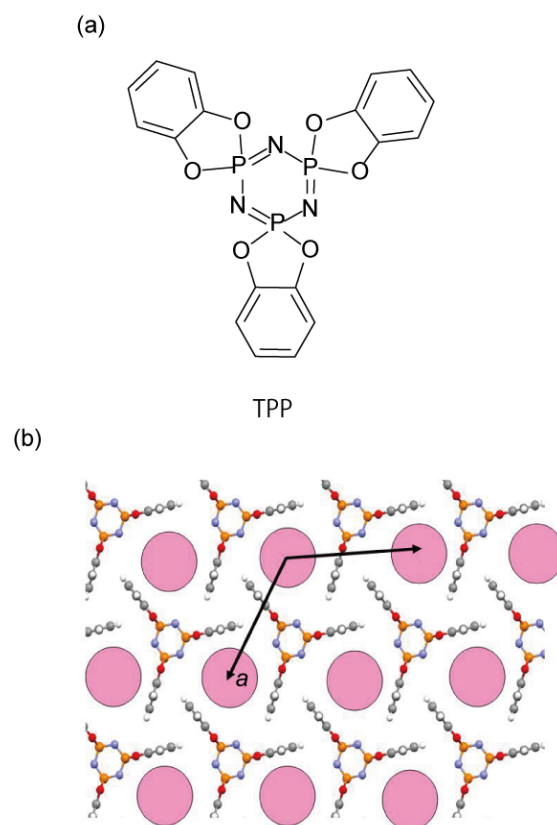


図 1 (a)TPP 分子と(b)TPP 結晶の *c* 軸投影図. ピンク色の円がナノチャンネル部分.

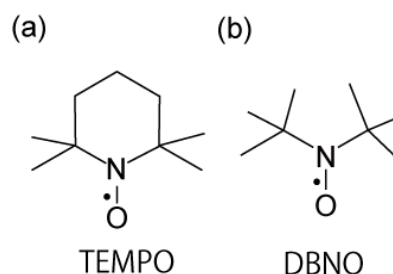


図 2 (a) TEMPO ラジカルと (b) DBNO ラジカル.

析 (XRD), ESR および磁化率の測定を行なった.

【結果, 考察】粉末 XRD の反射パターンから **2** がナノチャンネル構造をもつことを確認した. また TG, 元素分析などの結果から, TPP:DBNO = 1:0.62 であることが分かった. これは TPP 4 単位格子あたり DBNO 5 分子に相当する. 粉末 XRD を基

に見積もられる細孔径の大きさや, 他の TPP/有機ラジカル包接体との類似性から, TPP ナノチャンネル内の DBNO 分子は図 3 のような配向でナノチャンネルに包接し, 一軸性の回転運動をしていることが示された.

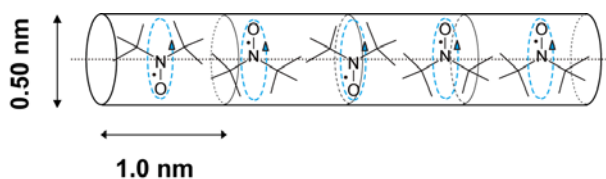


図 3 **2** の模式図.

2 の ESR スペクトルの温度依存性(104 K ~ 室温)を測定したところ, いずれの温度でも等方的な広幅の ESR スペクトル (室温で $\Delta B_{pp} = 2.1$ mT) が得られた. また温度降下の際, **2** の線幅の増加は **1** よりも緩やかであり, この温度範囲では一定にならなかった. このことは, DBNO 分子の一軸回転運動が, この温度範囲では停止していないことを示す. 77 K 以下での結果と合わせ, 当日詳細に述べる. **2** の ESR スペクトルの線形を Dietz の方法に従ってプロットしたところ, 図 4 のようになった. これは室温において 1 次元スピンドiffusionが生じていることを示す. 磁化率測定の結果と合わせ, 当日詳細を報告する.

【謝辞】

本研究は私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 (MEXT (2009)) の支援を受けている. 磁化率測定においては日本大学文理学部の小林昭子教授と周彪助教の, TG 測定については同大学の橋本拓也教授の協力を得た. また, ナノ空間化学について, 大阪大学総合学術博物館の江口太郎教授, 東洋大学工学部の上田貴洋教授に指導を得た. 合わせてここに感謝の意を表わす.

【参考文献】

- [1] Allcock H. R.; Siegel L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5140.
- [2] Hertzsch T. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2281.
- [3] Kobayashi, H., *et al. J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 872.
- [4] Kobayashi, H., *et al. Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 711.
- [5] Kobayashi, H., *et al. Materials* **2010**, *3*, 3625.

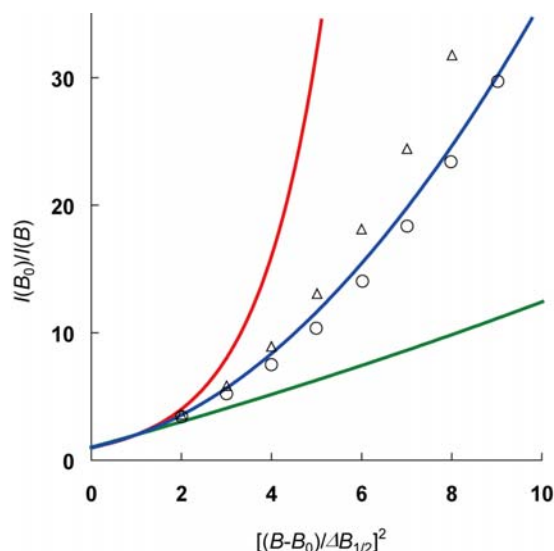


図 4 室温 (○) および 104 K (△) における **2** の ESR スペクトルの線形を Dietz の方法を用いて表わしたもの. 青の曲線が 1 次元スピンドiffusionの場合を示す. 赤はスピンドiffusionが双極子相互作用のみの場合, 緑は 3 次元の交換相互作用が存在する場合.