

2C07

## アザアダマンタン-*N*-オキシラジカルの固体内分子運動

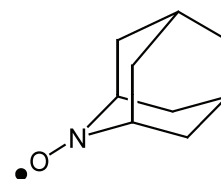
(東北大多元研) 星野哲久・武田貴志・芥川智行

### Molecular Dynamics of Azaadamantane-*N*-oxyl in Solid

(IMRAM, Tohoku Univ.) Norihisa Hoshino, Takashi Takeda, and Tomoyuki Akutagawa

【序】 アダマンタンは、球状の分子構造のため常温において分子が結晶中で回転運動している柔粘性結晶を形成することが知られている。柔粘性結晶は、温度変化による秩序—無秩序相転移などの興味深い現象を示すが、バルク物性との融合の観点からは未開拓である。近年、中辻らにより 2-アザアダマンタン-*N*-オキシラジカル (1) が常温付近でヒステリシスを伴うサーモクロミズムおよび常磁性-反磁性相転移を示すことが報告された。<sup>1</sup> この分子は、磁性と極性を持つ事から、外部電場等により磁性・誘電性・光学特性の多重スイッチングが期待できる。そこで本研究では、分子 1 の単結晶 X 線結晶構造解析・誘電率測定・固体 NMR 測定により、相転移に伴う結晶構造と固体内分子運動の相関について明らかにするとともに、外部刺激によるスイッチングの可能性について検討を行った。

【結果と考察】 図 1 は、低温相 (250 K) および高温相 (300 K) の単結晶 X 線構造解析の結果を示す。1 の低温相は空間群 *Pbcn* で結晶化し、原子位置・分子配向にディスオーダーは観測されなかった。隣接する 2 つのオ



2-アザアダマンタン-*N*-オキシラジカル (1)

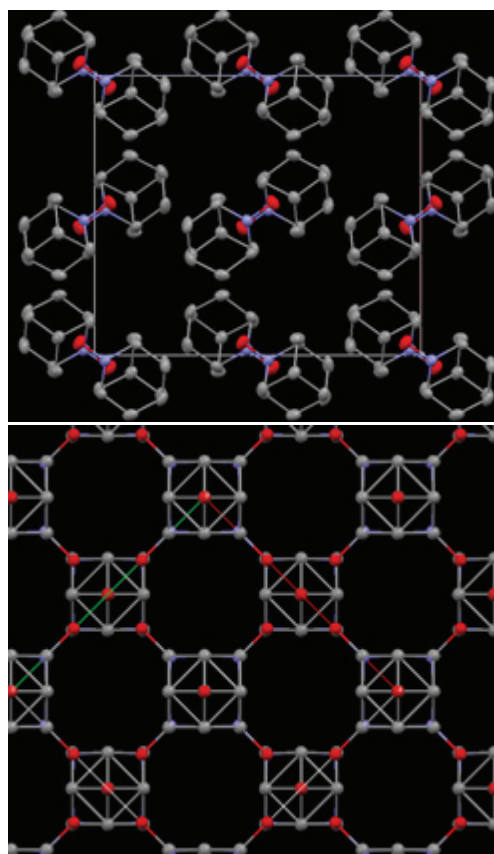


図 1 1 の X 線結晶構造。(上) 低温相 (250 K) の *b* 軸投影図、(下) 高温相 (300 K) でのディスオーダーの様子。

キシラジカル部位同士が 2.317 (3) Å の分子間距離で 2 量化し、互いのスピンを打ち消し合っていた。一方、**1** の 300 K における空間群は  $Fm3m$  であり、配向のディスオーダーが観測された。全ての 2 級および 3 級炭素は、それぞれ等価位置に帰属され、柔粘性相であることが示唆された。

DSC 測定では、ヒステリシスを伴う可逆なピークが観測された (図 2)。加圧成型ペレットの比誘電率測定においても大きなヒステリシスを伴う変化が観測された (図 3)。低温相 (250 K) では、 $\epsilon_1$  の値は約 7 で 295 K まで温度依存性を示さないが、300 K 付近における高温相への転移に伴い  $\epsilon_1$  の値は約 35 まで増加した。その後、冷却過程では  $\epsilon_1$  値は僅かに温度依存性を示し、280 K で急激に減少し、大きなヒステリシスを示した。以上の結果は、低温相では凍結していた分子回転運動が高温相への転移で熱励起され、配向分極により大きな誘電率の変化を示したものと考えられる。

現在我々は  $^1\text{H}$  MAS-NMR の温度変化測定を行い、固体内における分子回転運動について研究を行っている。また **1** の外場によるスイッチングについても検討を行っており、当日論議する予定である。

#### 【参考文献】

- 1) S. Matsumoto, T. Higashiyama, H. Akutsu, S. Nakatsuji *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10879.

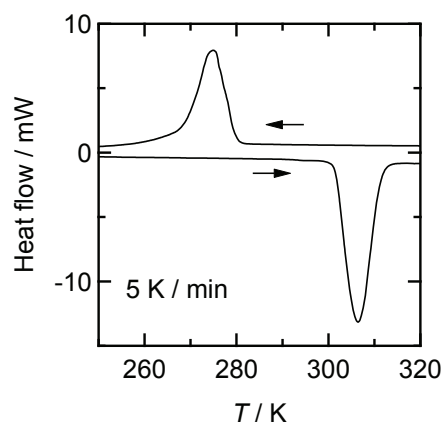


図 2 **1** の DSC チャート

