

有機一次元細孔内における分子サイズの異なる有機ラジカルの分子配向 および運動状態の研究

(日大文理) 小林 広和, 竹内 嘉奈恵, 浅地 哲夫

The molecular orientation and dynamics of a few organic radicals with different molecular sizes included in organic 1-D nanochannels

(Coll. of Humanities and Sciences, Nihon Univ.) Hirokazu Kobayashi, Kanae Takeuchi, Tetsuo Asaji

【序】有機一次元細孔物質トリス(*o*-フェニレンジオキシ)シクロトリフォスファゼン (TPP; 図 1(a))[1]の結晶は, 均一な一次元細孔をもつ. この TPP 細孔に有機ラジカルを包接させ, 新規一次元磁性体を構築する試みが様々なされている[2,3]. 特に 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyl-1-oxyl (TEMPO; 図 1(b))ラジカルをゲストとした場合, 細孔内での TEMPO 分子の軸性回転運動と, TPP/TEMPO 包接体の示す交換相互作用の次元性や大きさが, 温度に依存した相関性を示すことが指摘されている [2,4]. このことから, TPP 細孔に包接させるゲストラジカル分子の大きさを変え, 分子運動を制御することにより, 交換相互作用の次元性や大きさを温度制御できる新規”有機”磁性体を構築できる可能性が指摘されており, 注目を集めている.

本研究では, TEMPO と分子サイズが異なるラジカル, DTBN (di-*t*-butyl nitroxide; 図 1(c))および TEMPONE (4-oxo-TEMPO; 図 1(d))と非ラジカルの共包接により, TPP 細孔内のラジカルの分率を 1/100 程度に希釈した包接体を新たに構築した. これらの包接体の温度依存 ESR スペクトルを測定, 解析することにより, TPP 細孔内での各ラジカルの分子配向と運動のゲストサイズ依存性を調べた.

【実験】 共包接させる非ラジカル分子と

して, DTBN および TEMPONE に対してそれぞれ 2,2,4,4-tetramethyl-1,3-pentanone

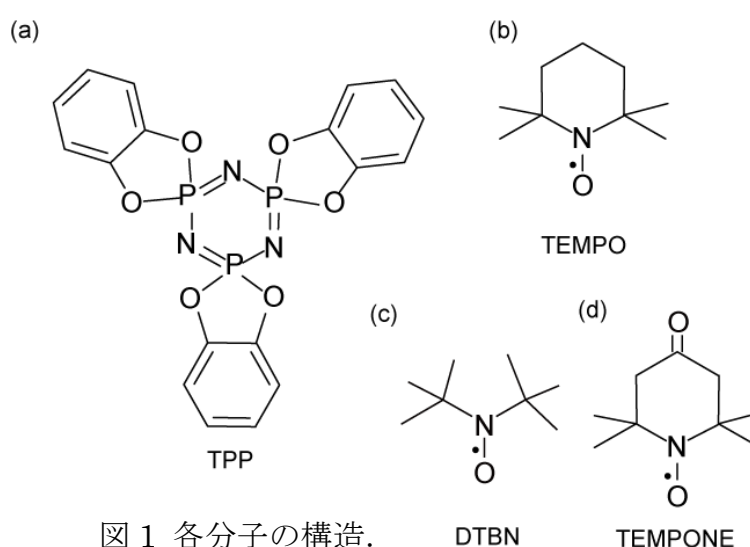


図 1 各分子の構造.

(pivalone)および 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TEMP)をそれぞれ用いた。試料は再結晶により調製した。得られた試料を元素分析(EA), 粉末 X 線回折(XRD), ESR スピン濃度測定などを用いて同定したところ, $[(\text{TPP}/(\text{DTBN})_x\text{-(pivalone)}_{1.1})] (x \sim 4 \times 10^{-4})$ および, $[(\text{TPP}/(\text{TEMPONE})_{0.021}\text{-(TEMP)}_{1.13})]$ 包接体(それぞれ物質 **1** および **2** とする)が得られた。**1**, **2** について, 4.2 K 以上で温度可変 ESR 測定を行なった。得られた ESR スペクトルを, EasySpin プログラムパッケージ[5]を用いてシミュレーションを行い, 解析した。

【結果と考察】

図2に物質**1**の温度依存 ESR スペクトル(黒)と, 再現したシミュレーションの結果(赤など)を示した。解析の結果, DTBN ラジカルは, TPP のチャンネル軸に対してニトロキシド基がほぼ垂直となるような配向をとり, 細孔内で軸性回転運動をしていることが明らかになった。

2 についても同様だった。これらは共に, TPP 細孔内に TEMPO を希釈包接させた場合の分子配向と同じである。回転運動の活性化エネルギーは, DBTN, TEMPO, TEMPONE の順に, それぞれ 3, 5 および 10 kJ/mol となった。これらはラジカルの大きさの傾向と一致している。**1** については, 85-106 K のスペクトルが, 孤立ニトロキシドラジカルの粉末スペクトルと, 運動により平均化されたスペクトルの重ね合わせで再現された。これは, TEMPONE 以外のラジカル種を希釈包接させた際によく観測される現象であるが, その詳細は未だ明らかにはなっていない。**2** ではこのようなスペクトルは得られなかったことから, ゲストサイズに依存する現象である可能性が考えられる。

当日は, $[(\text{TPP})_2/\text{X}]$ 包接体(X = DTBN, TEMPO, TEMPONE) の ESR スペクトルの温度依存性と合わせ, 細孔内の有機ラジカルの分子運動と, 有機ラジカル一次元スピン鎖の示すスピン間相互作用との関係についても議論する。

【参考文献】

- [1] H. R. Allcock *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5140.
- [2] H. Kobayashi *et. al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 711.
- [3] H. Kobayashi *et. al.*, *Materials* **2010**, *3*, 3625.
- [4] H. Kobayashi *et. al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1263.
- [5] S. Stoll *et al.*, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42.

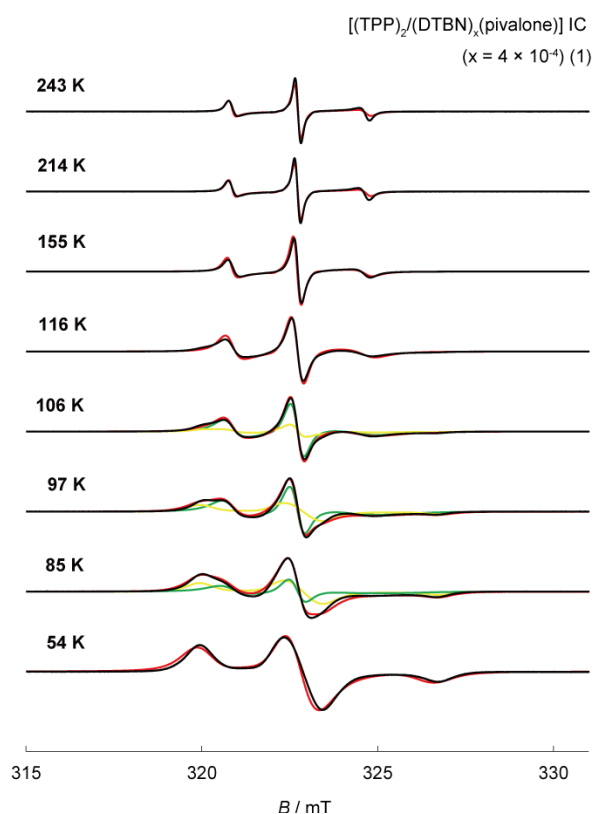


図2 物質**1**の ESR スペクトルの温度依存性。