

所属・資格 化学科・准教授

申請者氏名 岩堀 史靖

研究課題		脂肪族炭化水素を骨格中心とする新規有機ラジカル類の合成と解析
報告の概要	研究目的 および 研究概要	有機ラジカルを用いた高スピン分子の合成を行う際、スピユニット同士を結びつけるために現在もっとも良く用いられているのは芳香環などの π 電子系骨格である。これはひとえにスピン間の交換相互作用が強くなることを期待してのことであるが、申請者は σ 電子系骨格である脂肪族炭化水素によるスピン連結に注目した。これは、必ずしも π 電子系が強いスピン間結合を実現するために最適な連結ユニットとは限らないのではないかとこの発想に基づくものである。 π 共役系を介さないスピン交換は確かに弱い相互作用にはなるが、それにこだわる必要は無く、 σ 電子系の構造多様性を活用する可能性を追求しても良いのではないかとそのような発想のもと、本研究課題では σ 電子系でラジカルスピンを連結した分子の設計と合成を行い、得られた分子の構造と磁性の検討を行うことを目的とした。
	研究の結果	アダマンタンに対してニトロニルニトロキシド(以下NN)を2つ導入した新規NNポリラジカルを合成し、磁気特性や結晶構造、分光学的特性を評価した。得られた1,3-アダマンタンNNビラジカルは紫色の単結晶を与えた。この単結晶を用いて単結晶X線構造解析を行い、目的のNNビラジカルを合成を確認した。1,3-アダマンタンNNビラジカル分子のラジカル中心間距離は4.978 Åであった。このビラジカル分子について室温、ベンゼン希薄溶液中にてESR測定を行うと、等価な4つの ^{14}N 核が反映された9本の超微細構造が観測され、分子内の2つのラジカル間には交換相互作用が働いていることがわかった。一方で、ピーク強度比は典型的なNNビラジカルに見られる強度比とは異なっていた。 σ 電子系のスピン連結子は交換が微弱であり、これが反映された結果であるといえる。続いて、分子内磁気相互作用の検討を行うため、5~110 Kの温度領域でVT-ESR測定を行った。 $g = 4$ の半磁場共鳴が観測され、 $S = 1$ のスピン状態が確認できた。この信号強度 I_{ESR} の温度依存性を調べたところ、低温領域においてキュリー則に従う挙動が確認できた。S-Tモデルに基づいてスピンの交換相互作用の大きさ J/k_B を見積もると、 $J/k_B = -4.8$ Kであることがわかった。この結果から、アダマンタンNNビラジカル分子内には微弱な反強磁性的相互作用が働いていることがわかった。
	研究の考察・反省	最終的には4つのNNユニットを導入した高スピン分子を目標にしていたが、今回はそこまでの合成には至らず、3ユニットを導入したトリラジカルまでにとどまった。今後は合成方法をさらに検討する余地があると考えている。
研究発表 学会名発表テーマ 年月日/場所 研究成果物 テーマ 誌名 巻・号 発行年月日 発行所・者	<p>※この欄は、本報告書提出時点で判明している事項についてご記入ください。</p> <p>Hirokazu Kobayashi, Takanori Mori, Yuka Morinaga, Etsuko Fujimori, Kento Akiniwa and Fumiyasu Iwahori. Electron Spin Resonance Study of Molecular Orientation and Dynamics of Phenyl Imino and Nitronyl Nitroxide Radicals in Organic 1D Nanochannels of Tris(o-phenylenedioxy)cyclotriphosphazene. The Journal of Physical Chemistry A., 122, 5493-5502. June, 2018. American Chemical Society.</p>	