

所属・資格 化学科・准教授

申請者氏名 岩堀 史靖

研究課題		発色団をもつ新規ニトロキシドラジカルの合成と物性検討
報告の概要	研究目的 および 研究概要	発色団とは、視覚的に色を発現する性質をもった化学構造をいう。本研究課題では、この発色団を分子構造中に有する新規ニトロキシドラジカルの合成と、光学的・構造的・磁気的な性質の研究を行うことを目的とした。発色団の中には、水素イオン濃度(=pH)に依存して分子構造を可逆的に変化させるものがある。分子構造の変化は電子状態の変化をもたらし、発色団の色変化を引き起こすため、そのような発色団は pH 指示薬として用いることができる。この電子状態の変化をラジカル置換基と結びつけ、pH に応答して光学的性質や磁気的性質が可逆的に変化する新しいラジカル分子を創出することを目的とする。計画では、発色団には pH 指示薬として良く知られるフェノールフタレインに類似した構造を選び、この発色団を安定有機ラジカルであるニトロニルニトロキシドラジカルに導入した分子を設計した。ラジカルユニットを一つないし二つ導入した新規ラジカル分子の合成を目指し、pH 変化による光学的・構造的変化を調べた。
	研究の結果	4-ブロモフタル酸無水物から出発し、4段階の合成を経て、ホルミル基を有するフェノールフタレインを得た。ここから定法に従って NN ラジカル前駆体を合成し、二酸化鉛を用いて酸化した。カラムクロマトグラフィーにて精製を行い、ごく微量の深青色固体を得た。溶液状態での pH 変化を確認したところ、中性→塩基性の変化では深青色→暗赤色に色が変わり、さらに塩基性→中性の変化に伴い、目視による可逆性が確認できた。この変化を紫外可視吸収スペクトルで調べたところ、分子構造が可逆的に変化していることが確かめられた。次に、pH 変化に対する ESR の応答を MeOH 溶媒中で調べた。中性・塩基性・塩基性溶液を酸で中和した溶液、すべて等価な 2 個の窒素原子の核スピンによる 5 本の超微細構造が確認でき、ESR に大きな変化は見られなかった。今回のモノラジカルは pH に応答して構造変化する部分と高スピン密度部分が電子構造的に離れているため、このような結果になったものと考えられる。
	研究の考察・反省	今回のモノラジカルは pH に応答して構造変化する部分と高スピン密度部分が電子構造的に離れている。今後、ハロクロミズムと磁気特性が直結した分子を合成するためには、構造変化する部分のπ電子系に NN ラジカル基を配置する必要がある。
研究発表 学会名 発表テーマ 年月日/場所	研究会名 発表テーマ 年月日/場所	<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>(1) The 100th CSJ Annual Meeting (日本化学会第 100 春季年会) Syntheses and properties of nitroxide triradicals having terphenylene structure. Fuya Nakagomi and Fumiyasu Iwahori. 2020 年 3 月 22 日/東京理科大学野田キャンパス</p> <p>(2) The 100th CSJ Annual Meeting (日本化学会第 100 春季年会) ESR Study of NN or IN radical in porous crystalline Zn complex. Hirokazu Kobayashi, Kento Akiniwa and Fumiyasu Iwahori. 2020 年 3 月 22 日/東京理科大学野田キャンパス</p>
研究成果物 テーマ 誌名 巻・号 発行年月日 発行所・者		