

| 研究課題 | | リン酸エステル構造を含むニトロキシドラジカルの合成研究 |
|---|--|--|
| 報告の概要 | 研究目的 および 研究概要 | 有機ラジカル分子は不対電子を持つため常磁性を示すが、その多くは高い反応性を示し化学的に不安定である。代表的なニトロキシドラジカルである Nitronyl Nitroxide (NN) は他のラジカルと比べて安定なラジカルとして知られている。有機ラジカルのスピン集積方法の一つに、水素結合やファンデルワールス力などの分子間力でスピンを集積して磁気相互作用を発現させる方法がある。ファンデルワールス力は弱い分子間力でありラジカル分子の結晶構造制御は困難であるが、より強い分子間力である水素結合は分子構造によって結合方向をある程度制御できるため、分子間相互作用を設計できる可能性がある。リン酸基は OH 基を含み水素結合を形成する可能性が高く、結晶中に水素結合ネットワークを構築するのに適している。そこで本研究課題では、リン酸エステル構造を含む NN 誘導体を合成しその特性を調べることを目的とした。 |
| | 研究の結果 | 3種類の新規 NN ラジカル分子を合成して磁気特性や結晶構造を調べたが、ここではその一例、リン酸がもつ3つの-OH 基をすべて <i>p</i> -Ph-NN 基で置換したトリラジカル 1 に限って述べる。トリラジカル 1 は蒸気拡散法で単結晶が得られたため、X線結晶構造解析を行った。その結果、分子内におけるラジカル間の距離、つまり NN の2つの窒素核に挟まれた炭素同士の距離は 9.537Å, 9.870Å, 13.460Å であることがわかった。分子間でのラジカル部分の最近距離は NN の酸素原子間の 3.880Å であった。トリラジカル 1 の室温 ESR 測定では13本の信号が確認され、これは窒素核6つの超微細構造として説明できた。 ¹ H や ³¹ P とカップリングしておらずスピンは NN 部分にのみ非局在化していることが示唆される。トリラジカル 1 の VT-ESR 測定を行い $I_{ESR} T^2$ プロットを作成し、3スピン間の磁気相互作用が等価であると仮定した理論式を用いてフィッティングを行うと、相互作用の大きさは $J/k_B = -10$ K と求められ、分子内に反強磁性的相互作用が働いていることが分かった。 |
| | 研究の考察・反省 | 上の結果で述べたトリラジカルは結晶化に成功したため結晶構造が解析できたが、残る2つのラジカル(モノラジカル, ビラジカル)は結晶化に至らなかった。これらのラジカルも結晶化ができれば、磁気測定結果とあわせて考察することができたであろう。 |
| 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>ESR study of non-TEMPO radicals incorporated in porous ZnTPT metal-organic frameworks. Hirokazu Kobayashi, Kento Akiniwa, <u>Fumiyasu Iwahori</u>, Hidehiko Honda, Masato Yamamoto. 61st annual meeting of the society of electron spin science and technology (SEST 2022). 2nd to 4th December 2022 / Kumamoto civic hall.</p> | |