

解 説

CLPOT 有機 1 次元細孔を用いた NN ラジカル包接体の TG-DTA 測定

小林 広和
日本大学文理学部化学科

(受取日 : 2014 年 12 月 10 日, 受理日 : 2015 年 1 月 7 日)

TG-DTA measurements of Inclusion Compounds Synthesized Using CLPOT Organic 1D Nanochannels and NN Radicals

Hirokazu Kobayashi
Department of Chemistry, College of Humanities and Sciences, Nihon University

(Received Dec. 10, 2014; Accepted Jan. 7, 2015)

Current topics in the thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA) of inclusion compounds (ICs) synthesized using one-dimensional (1-D) organic porous materials such as 2,4,6-tris-(4-chlorophenoxy)-1,3,5-triazine (CLPOT), and 4-X-phenylnitronylnitroxide (4-XPNN) radicals such as phenylnitronylnitroxide (PhNN) and *p*-nitrophenylnitronylnitroxide (*p*-NPNN), are reviewed. Each NN radical included in the CLPOT nanochannels with spacer molecules such as *N*-phenyl maleimide (*N*-PhMI) for dilution, or even without spacer molecules, was stable above ca. 200 °C, at which temperatures bulk PhNN or *p*-NPNN are usually decomposed. These results demonstrate that NN radicals can be included in CLPOT nanochannels and remain stable, even during electron spin resonance (ESR) spectroscopy at high temperatures up to 150 °C. Therefore, NN groups may be used as an ESR spin probe like many of the derivatives of 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) to examine the local structure of crystalline/amorphous porous materials, polymers, and membranes.

Keywords: 1D nanochannels, nitronylnitroxide radicals, rotational diffusion, ESR



小林 広和
Hirokazu Kobayashi
E-mail: hirawk@chs.nihon-u.ac.jp

1. はじめに

近年、一次元細孔物質を鋳型として構築した機能性分子の一次元鎖により、異方的な物性を示す新物質を創成する取り組みが様々なされている。そんな中で筆者らは、有機一次元細孔物質を鋳型とした有機ラジカル一次元鎖にもとづく新規有機磁性体の構築に、長年取り組んでいる。

以前にも本誌で述べさせていただいたが、¹⁾ 様々な一次元分子鎖構築のための鋳型として、tris(*o*-phenylenedioxy)cyclotriphosphazene (TPP; Fig.1(a)) の存在が知られている。近年は“TPP”といえば、政治・経済用語として、あるいは化学者であれば“トリフェニルフォスフィン (triphenylphosphine)”の略称として認識される方が圧倒的多数だと思うが、この機会に“一次元細孔物質としての TPP”もご記憶いただきたい。

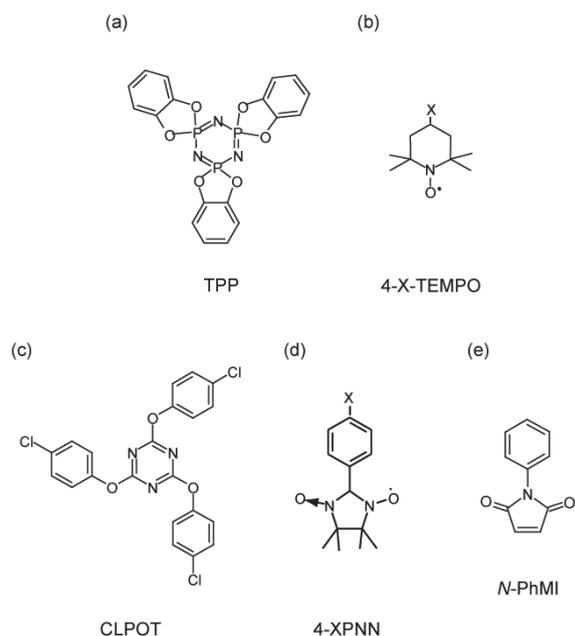


Fig.1 Chemical structures of the host and guest materials introduced in this study.

筆者ら以前にも TPP に有機ラジカルを包接させる研究は行われていた。²⁾ しかし、その際に得られた包接体では、共包接した溶媒分子によって細孔中のラジカルが孤立していた。したがって電子スピン共鳴 (ESR) の測定でも、スピンの交換相互作用や双極子相互作用に由来するスペクトルは観測されなかった。これに対し筆者らは、TPP に 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO; Fig.1(b)) で X = H) を包接させ、有機ラジカルのみからなる分子一次元鎖を構築することに初めて成功した $[(\text{TPP})_2\text{-(TEMPO)}_{1,0}]$ 包接体。³⁾ この包接体に対する ESR 測定の結果、139 K 以上で一次元スピン拡散を示す線形の ESR スペクトルが観測された。⁴⁾ 一方、非ラジカルスペーサーで TPP 細孔中の TEMPO を孤立させた包接体の温度可変 ESR 測定では、108 K 以上で TEMPO 分子が一軸性の回転拡散運動を行っていることが明らかになった。⁵⁾

これらの結果は、 $[(\text{TPP})_2\text{-(TEMPO)}_{1,0}]$ 包接体において TEMPO 分子一次元鎖の示すスピン間相互作用とゲストラジカル分子との間に何らかの相関がある可能性を示す。 $[(\text{TPP})_2\text{-(TEMPO)}_{1,0}]$ 包接体そのものはほぼ常磁性であるが、[(有機一次元細孔物質)-(有機ラジカル)]包接体に拡張して考えた場合、ホスト細孔物質とゲストラジカルを組み

合わせ如何により、細孔径に対するラジカルサイズの比率が変わる。その結果、ホスト・ゲストあるいはゲスト同士の分子間相互作用やゲストラジカル分子の分子運動に影響が生じることが容易に予想できる。そして場合によっては、隣接ラジカル間の電子間にはたらく (交換または双極子) 相互作用にも変化が表れる可能性がある。分子運動とスピン間相互作用の間の関係はまだ明らかになっていないが、様々な類似の包接体を調べる中で、新規有機磁性体を生み出すためのカギとなる重要な知見が得られるかもしれない。

現在、有機磁性体そのものは、分子サイズの磁性体やデバイス、あるいは薬剤における磁気マーカー⁶⁾ としての応用を見据え、多方面から研究されている。これらに加え、[(有機一次元細孔物質)-(有機ラジカル)]包接体の場合は、核磁気共鳴 (NMR) を高感度で測定するために行なわれる“動的核分極 (Dynamic Nuclear Polarization; DNP)”における電子スピン供給源としての利用が期待されている。⁷⁾ さらに、隣接ラジカル間の電子スピン間の相互作用が小さい ($J_{\text{intra}} < 1$ K) ことを利用し、量子コンピューティングや量子シミュレータにおいて必要な、高密度のキュビット群を提供できる系としても注目を集めている。このような様々な観点から、新たな[(有機一次元細孔物質)-(有機ラジカル)]包接体の合成と、その同定が求められており、その過程で熱測定によって得られる知見が必須となってくる。

2. [CLPOT-(4-XPNN ラジカル)]包接体

こういった物質を合成していく上で、TPP をホスト物質とする場合、細孔径の上限 (< 1 nm) と、極性溶媒に対する TPP の溶解度が低く極性分子の包接が困難という事実から、包接可能なゲストラジカルの種類が制限される。このことが、有機一次元細孔を鋳型とした有機ラジカル分子一次元鎖構築の発展の妨げとなっていた。

この問題を解決する手段の一つが、2,4,6-tris(4-chlorophenoxy)-1,3,5-triazine (CLPOT; Fig.1(c)) の利用である。^{8,9)} CLPOT の結晶は TPP と同じような構造の一次元細孔をもち、その細孔径は 1 nm 超である。一方で CLPOT 細孔には、包接体合成時の溶媒として用いることの多いエタノールやベンゼンなどの小分子は包接されない。これは、包接させるゲスト分子の選択性を高める上で有利な点である。また、CLPOT 細孔は TPP と異なり、一部の極性分子が包接可能であるという利点をもつ。実際、多くの市販の有機ラジカル分子の分子径は 1 nm 程度であり、極性置換基をもつ場合も少なくない。このような理由から、CLPOT は一次元分子鋳型として大変有望である。実際、CLPOT では多くの 4 位置換 TEMPO 誘導体 (4-X-TEMPO) の包接が可能であることが示されている。^{10,11)} そして、CLPOT 細孔内での TEMPO 誘導体分子の運動や配向についての知見が得られている。

ところで、安定有機ラジカルとして TEMPO 誘導体と並んで有名なのが、4 位置換 phenylnitronitroxide (4-XPNN; Fig.1(d)) である。しかしこれまで、NN ラジカルを細孔中に吸着させ、その分子配向や運動を調べるといった類の研究例はほとんど知られていない。筆者が知る限りでは、低温でガラス状態のエタノールやセメント内に分散された phenylnitronitroxide (PhNN; Fig.1(d)) で X = H) の狭い温度範囲の分子運動を、断片的に ESR で調べた例がある程度である。¹²⁾

そこで筆者らは、CLPOT に PhNN または *p*-nitrophenylnitronitroxide (*p*-NPNN; Fig.1(d)) で X = NO₂) の各 NN ラジカルを包接させ、CLPOT 細孔内におけるこれらの分子の配向と運動を調べた。¹³⁾ 今回紹介する CLPOT 包接体では、

ゲスト NN ラジカルと類似の構造をもつ非ラジカル、*N*-phenyl maleimide (*N*-PhMI; Fig.1(e)) をスペーサーとして共包接させ、各ラジカルを孤立させた。一方、CLPOT を銜型とした NN ラジカル一次元鎖の構築のため、NN ラジカルのみを包接させた試料の構築も試みた。

各包接体は、CLPOT およびゲスト物質を、ベンゼンまたはエタノールに溶解し、再結晶することによって得た。各物質の組成は、元素分析、ESR スピン濃度測定のほか、熱重量分析 (TG) による重量減少から求めた。その結果、CLPOT に PhNN をスペーサーで希釈して包接させた [(CLPOT)₂(PhNN)_{0.01}/(*N*-PhMI)_{0.50}], *p*-NPNN を希釈した [(CLPOT)₂(*p*-NPNN)_{0.04}/(*N*-PhMI)_{0.50}], *p*-NPNN のみを包接させた [(CLPOT)₂(*p*-NPNN)_{0.07}], そしてスペーサーのみを包接させた [(CLPOT)₂(*N*-PhMI)_{1.0}] の各包接体を得た。いずれの場合も CLPOT の分子数を 2 としているのは、CLPOT 結晶の単位格子が CLPOT 2 分子によって構成されているためである。CLPOT に PhNN のみを包接させた場合は、安定な試料を得られなかった。組成比を見てすぐにわかるのは、*p*-NPNN のみの包接を試みた包接体においてさえ、NN ラジカルへの包接量は少なく、スペーサーを加えた場合のせいぜい二倍程度という点である。

本解説ではおもに、これらの包接体における TG と、示差熱分析 (DTA) の測定結果について述べる。なお、これ以降、表記を簡単にするために、スペーサー入りの包接体については CLPOT 部分を省略し、[(PhNN)_{0.01}/(*N*-PhMI)_{0.50}] および [(*p*-NPNN)_{0.04}/(*N*-PhMI)_{0.50}] のように書く。また、いずれの包接体においても「包接体」の記載を省略する。さらに、便宜上、すべての測定の温度を摂氏温度 (°C) で記載するものとする。

3. [(CLPOT)₂(4-XPNN)/(*N*-PhMI)] 包接体の TG-DTA

Fig.2 に [(PhNN)_{0.01}/(*N*-PhMI)_{0.50}] の TG-DTA, および [(CLPOT)₂(*N*-PhMI)_{1.0}], ゲストフリー-CLPOT, ならびにバルクの PhNN と *N*-PhMI の DTA の結果を示した。

まず、個々の宿主およびゲスト物質の DTA の結果を見てみたい。室温での CLPOT は、一次元ナノ細孔をもつ六方晶系の結晶として存在し、細孔中にゲスト分子が含まれない“ゲストフリー”の状態である。DTA 測定に際して温度を上昇させていくと、CLPOT では 220°C 付近で融解を表す吸熱ピークが観測された。⁹⁾ また、バルク PhNN においては、90°C 付近に構造相転移と思われる吸熱ピークが観測され、190°C 付近に分解を示す DTA の異常が観測された。バルク *N*-PhMI においては、90°C と 234°C 付近に大きな吸熱ピークが観測された。これらはそれぞれ、*N*-PhMI の融解および蒸発に対応すると考えられる。

さて、宿主およびゲスト物質そのものの DTA の結果と比較すると、[(PhNN)_{0.01}/(*N*-PhMI)_{0.50}] および [(CLPOT)₂(*N*-PhMI)_{1.0}] の DTA の結果は、いずれもゲストフリー-CLPOT とよく似ている。すなわち、どちらも *N*-PhMI が相当量含まれているにもかかわらず、バルク *N*-PhMI に由来するピークの痕跡は観測されない。また、PhNN が CLPOT 結晶の表面に吸着していれば、わずかだとしてもこれに由来する DTA の異常が観測されるはずだが、これも見られない。これらの結果は、ゲスト物質が CLPOT 細孔に包接され、バルクとは異なる状態になっていることを示唆する。[(PhNN)_{0.01}/(*N*-PhMI)_{0.50}] の TG に見られる階段状の重量減少は、包接されたゲスト分子の脱着を示唆すると考えられる。この他、[(PhNN)_{0.01}/(*N*-PhMI)_{0.50}] および [(CLPOT)₂(*N*-PhMI)_{1.0}] において、72°C および 200°C 付近にわずかな吸熱ピークが観測されている。これらのピークは、[(PhNN)_{0.01}/(*N*-PhMI)_{0.50}] の TG と比較すると、先ほど述べた階段状の重量減少に対応する温度付近で観測されている。したがって、ゲスト脱着と関係した何らかの現象を表すピークだと考えられる。

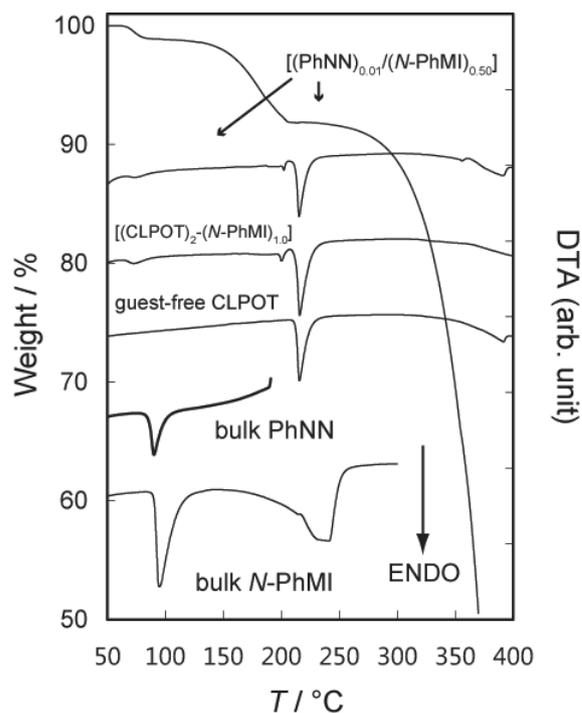


Fig.2 TG-DTA curves for [(PhNN)_{0.01}/(*N*-PhMI)_{0.50}] and DTA curves of [(PhNN)_{0.01}/(*N*-PhMI)_{0.50}], [(CLPOT)₂(*N*-PhMI)_{1.0}], guest free CLPOT and bulk PhNN and *N*-PhMI. Note: a part of sample names are shown in abbreviated form (see text).

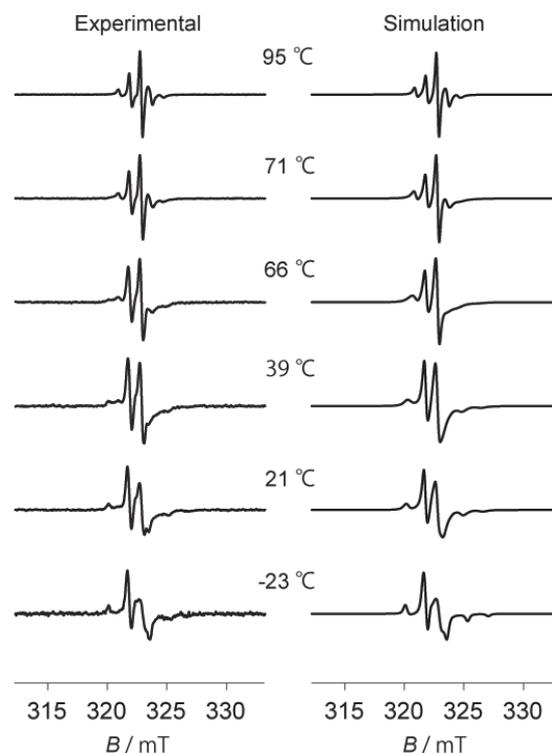


Fig.3 Temperature dependence of the experimental (left) and simulated (right) ESR spectra for [(PhNN)_{0.01}/(*N*-PhMI)_{0.50}].

(*N*-PhMI)_{0.50}] の TG と比較すると、先ほど述べた階段状の重量減少に対応する温度付近で観測されている。したがって、ゲスト脱着と関係した何らかの現象を表すピークだと考えられる。

以上の TG-DTA の結果は, $[(p\text{-NPNN})_{0.04}/(N\text{-PhMI})_{0.50}]$ の場合にもほぼ同様であった。したがってこれらの希釈系では, ラジカル種の違いによる熱力学的挙動の違いはほとんどないと考えてよい。

Fig.3 に, -23°C から 95°C における $[(\text{PhNN})_{0.01}/(N\text{-PhMI})_{0.50}]$ の温度可変 ESR の結果を示した。これらの ESR スペクトルが昇温および降温の場合にも再現されたことから, **Fig.2** の DTA の結果と合わせ, $[(\text{PhNN})_{0.01}/(N\text{-PhMI})_{0.50}]$ に含まれる PhNN ラジカルは, CLPOT 結晶の表面ではなく, CLPOT 細孔内に包接されていることが確実となった。また高温での ESR 測定が可能であったことから, CLPOT 包接体の熱安定性が見てとれる。

詳細は省略するが, **Fig.3** に示したスペクトルシミュレーション¹⁴⁾の結果より, CLPOT 細孔内の PhNN ラジカルは, 分子の長軸 (**Fig.1** の縦方向) がチャンネル軸にほぼ平行になるような配向を取り, チャンネル軸周りの回転拡散運動を行っていることがわかった。¹³⁾ $[(p\text{-NPNN})_{0.04}/(N\text{-PhMI})_{0.50}]$ に関しても同様である。また NN ラジカルの回転拡散運動の活性化エネルギー ($40\text{-}50\text{ kJ mol}^{-1}$) は, 4-X-TEMPO ($6\text{-}8\text{ kJ mol}^{-1}$) と比べて非常に大きいことがわかった。

このように, 一次元ナノ空間における NN ラジカルの分子配向と運動に関する知見が, TG-DTA の測定結果をきっかけとして初めて詳細に得られるようになったのである。

4. [CLPOT-(*p*-NPNN)] 包接体の TG-DTA

ところで, 筆者が目指しているのは有機ラジカル一次元スピン鎖の構築なので, *p*-NPNN をできる限りたくさん包接した CLPOT 包接体を得られることが望ましい。しかし前述のように, 実際には *p*-NPNN ラジカルの包接量は, 希釈した $[(p\text{-NPNN})_{0.04}/(N\text{-PhMI})_{0.50}]$ の二倍程度に過ぎなかった。今後合成時に適切な溶媒を選んだり, 4-XPNN ラジカルのうち, 今回とは別な置換基をもつものを包接させたりするなど, NN ラジカル一次元鎖構築にはさらなる工夫が必要である。

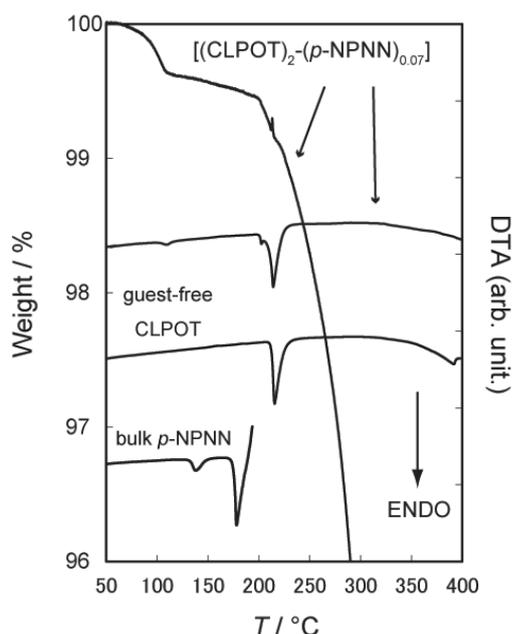


Fig.4 TG-DTA curves for $[(\text{CLPOT})_2-(p\text{-NPNN})_{0.07}]$ and DTA curves for guest free CLPOT and bulk *p*-NPNN.

Fig.4 に $[(\text{CLPOT})_2-(p\text{-NPNN})_{0.07}]$ の TG-DTA と, ゲストフリー-CLPOT および市販のバルク *p*-NPNN の DTA の結果を示した。余談であるが, いくつか知られている *p*-NPNN の結晶相のうち, β 相は強磁性相転移 ($T_c = 0.65\text{ K}$) を示す有機物として初めて報告されたものである。¹⁵⁾

p-NPNN については, DTA の温度依存性から, 構造相転移の様子が詳細に知られている。¹⁶⁾ β 相はベンゼンをゆっくり蒸発させることで得られる。 β 相の DTA を測定すると, 100°C と 135°C にそれぞれ吸熱ピークが見られる。この 135°C 付近のピークは β_h 相への構造相転移を表す。一方 γ 相はアセトニトリルから再結晶するなどして得られるが, $100\text{-}130^{\circ}\text{C}$ の狭い温度範囲でのみ安定に存在する中間相である。 γ 相の DTA を昇温方向で測定すると, 135°C 付近の β_h 相への転移を表す吸熱ピークのみが観測される。 γ 相も β_h 相も安定相ではなく, 室温以下で保存しても時間の経過と共に β 相に戻っていく。そして 170°C 以上では, 分解を示す DTA の異常が観測される。筆者らが測定した **Fig.4** のバルク *p*-NPNN の DTA は 135°C 付近に吸熱ピークが観測されるため, γ 相の試料であったことがわかる。

$[(\text{CLPOT})_2-(p\text{-NPNN})_{0.07}]$ の DTA を見ると, $[(\text{PhNN})_{0.01}/(N\text{-PhMI})_{0.50}]$ または $[(p\text{-NPNN})_{0.04}/(N\text{-PhMI})_{0.50}]$ の場合 (**Fig.2**) と同じくゲストフリー-CLPOT のものに類似しており, やはりバルク *p*-NPNN に対応するピークは観測されていない。上記二つの試料と比べて, 全ゲスト包接量がかなり少ないにも関わらずこのような結果が得られたということは, 一連の [CLPOT-(NN ラジカル)] 包接体において, ゲストの包接量や種類は包接体の DTA にあまり影響を及ぼさないということを示す。また $[(\text{CLPOT})_2-(p\text{-NPNN})_{0.07}]$ の DTA だが, **Fig.2** の場合と同じく, TG から読み取れるゲスト分子の脱着がほぼ完了した温度に対応して, 小さな吸熱ピークが観測されている。これらのことも, [CLPOT-(NN ラジカル)] 包接体の DTA がゲスト種や包接量にあまり依存しないことを示唆する。

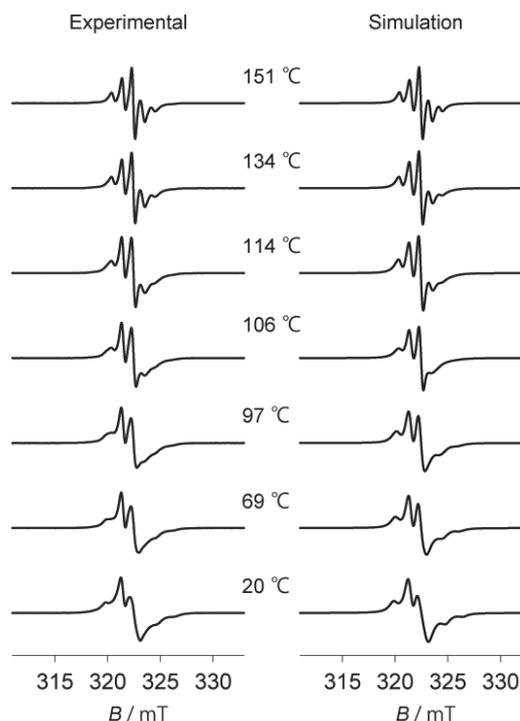


Fig.5 Temperature dependence of the experimental (left) and simulated (right) ESR spectra for $[(\text{CLPOT})_2-(p\text{-NPNN})_{0.07}]$.

このように、NN ラジカル一次元鎖の構築は、まずは CLPOT に NN ラジカルが包接可能であることを示せたことで第一歩を踏み出したと言える。また、Fig.5 に示した通り、[(CLPOT)₂-(p-NPNN)_{0.07}] の ESR スペクトルは、Fig.3 と似ているが、全体的に線幅が広がっている。¹³⁾ これは、隣接 p-NPNN 分子のもつ不対電子による磁気双極子相互作用が原因であると考えられる。したがって、不対電子間における交換相互作用の有無は不明だが、少なくとも電子スピン間に相互作用が発生するくらいの位置に互いが存在しているということを示す。このことも、NN ラジカル一次元鎖を構築する上で、非常に意味深い結果だと考えられる。

一方、今回の研究により、NN 基をあらたな ESR のスピンプローブとして用いることができる可能性が提示された。これまでプローブとして TEMPO 系に代表されるニトロキシドラジカルを用いることが多かったが、合成条件によっては NN ラジカルの方が扱い易い場合があるかもしれない。今後様々な NN ラジカル分子運動の研究が進むにつれ、これまで解析できなかった分子性あるいは非晶質の細孔物質、高分子および半透膜などがもつナノサイズの空間構造を明らかにできる可能性がある。今後の研究の進展が期待される。

5. まとめ

CLPOT 1 次元細孔を鋳型とし、包接量はわずかであるが、NN ラジカルをゲストとした包接体の合成に成功した。TG-DTA を通して、試料の組成や包接体中のゲスト分子の吸着状態についての知見を得られた。また、ESR を用いて一次元細孔中の NN ラジカル分子配向や運動を解析することができた。[(有機一次元細孔物質)-(有機ラジカル)]包接体の研究において TG-DTA は欠かすことができない測定手法であり、その結果に多くの期待が寄せられている。

謝 辞

本研究の履行にあたり、文部科学省の私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 (MEXT2009-2013) の援助を得た。また、TG-DTA 測定においては、日本大学文理学部の橋本拓也教授の多大なるご援助をいただいた。この場をお借りし、感謝の意を表す。

文 献

- 1) 小林広和, 熱測定 **39**, 94-98 (2012).
- 2) H. I. Süss, T. Wuest, A. Sieber, R. Althaus, F. Budde, H.-P. Lüthi, G. D. Mcmanus, J. Rawson, and J. Hulliger, *CrystEngComm* **4**, 432-439 (2002).
- 3) H. Kobayashi, T. Ueda, K. Miyakubo, T. Eguchi, J. Toyoda, and A. Tani, *J. Mater. Chem.* **15**, 872-879 (2005).
- 4) H. Kobayashi, T. Ueda, K. Miyakubo, T. Eguchi, and A. Tani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**, 711-720 (2007).
- 5) H. Kobayashi, T. Ueda, K. Miyakubo, T. Eguchi, and A. Tani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 1263-1269 (2008).
- 6) 株式会社IHI, 基盤技術研究所, 応用理学研究部, IHI 技報 **50**, 16-17 (2010).
- 7) K. Tateishi, M. Negoro, S. Nishida, A. Kagawa, Y. Morita, and M. Kitagawa, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **111**, 7527-7530 (2014).
- 8) R. K. R. Jetti, P. K. Thallapally, F. Xue, T. C. W. Mak, and A. Nangia, *Tetrahedron* **56**, 6707-6719 (2000).
- 9) F. C. Schaefer, J. T. Thurston, and J. R. Dudley, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2990-2992 (1951).

- 10) H. Kobayashi, T. Asaji, and A. Tani, *Magn. Reson. Chem.* **50**, 221-228 (2012).
- 11) H. Kobayashi, Y. Furuhashi, H. Nakagawa, and T. Asaji, *to be submitted*.
- 12) J. A. D'Anna and J. H. Wharton, *J. Chem. Phys.* **53**, 4047-4052 (1970).
- 13) H. Kobayashi, Y. Morinaga, E. Fujimori, and T. Asaji, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 4907-4917 (2014).
- 14) S. Stoll and A. Schweinger, *J. Magn. Reson.* **178**, 42-55 (2006).
- 15) P. Turek, K. Nozawa, D. Shiomi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, and M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **180**, 327-331 (1991).
- 16) Y. Nakazawa, M. Tamura, N. Shirakawa, D. Shiomi, M. Takahashi, M. Kinoshita, and M. Ishikawa, *Phys. Rev. B* **46**, 8906-8914 (1992).