

安定開殻  $\pi$  電子系集積体が示す新奇機能性

研究ノート

鈴木修一\*

Intriguing Functionalities of Open-shell Molecular Assemblies

Key Words : Open-shell molecules, Magnetic properties, Stimuli-responsive properties

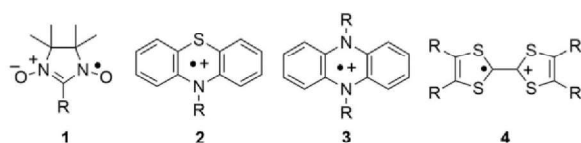
## はじめに

有機化合物のなかで不対電子（開殻構造）をもつ化学種（ラジカル種）は高い反応性のために重合反応や分子内環化反応における有用な合成試薬として利用されてきた。一方、合成方法・技術の向上ならびに適切な分子設計により、不対電子を保持した状態で単離可能な化学種がいくつも報告されるようになってきた。特に発達した  $\pi$  電子系に非局在化した不対電子をもつ開殻  $\pi$  電子系分子はスピン・磁気特性、特異な酸化還元特性、特異な光物性を示すことから、磁性材料や電気伝導性材料、近赤外吸収材料、蓄電材料の有力な構成成分として学際的な研究領域で注目されている<sup>1-3)</sup>。開殻  $\pi$  電子系の中で、ニトロニルニトロキンド **1** や、フェノチアジン **2**、ジヒドロフェナジン **3**、テトラチアフルバレン **4** に代表されるラジカルカチオン種は室温大気下でも扱うことが可能なほど安定な化学種として知られている（図1）。筆者らはそれらを基盤として、複数の不対電子をもち、かつそれら不対電子間に大きな相互作用をもつ開殻  $\pi$  電子系集積体に着目した研究を継続

して行っている<sup>2,3)</sup>。本稿においてそれら最近の研究成果について紹介する。

## 安定な基底三重項ジラジカルカチオン

複数の不対電子が分子内に存在する  $\pi$  電子系は不安定で実際に手にとって扱うことは難しいとされてきた。最近では分子設計を駆使することで大気下室温でも取り扱い可能なほど安定な複数の不対電子をもつ化学種が合成できるようになってきており、それらもつ機能に注目が集まっている。フェノチアジン誘導体 **5** は酸化されることでジラジカルカチオン種  $5^+$  が発生するように筆者らが設計した分子である（図2）。実際にジラジカルカチオン塩  $5^+ \cdot \text{GaBr}_4^-$  の合成に成功し、詳細な電子構造を明らかにすることができた。磁化率測定の結果、ジラジカルカチオン種における二つの不対電子間に大きな強磁性相互作用が働くこと（基底三重項状態）がわかった<sup>4)</sup>。興味深いことに、この分子において酸化前後で吸収スペクトルの大きな変化が観測された。特に、酸化体  $5^+$  は近赤外領域にも大きな吸収を示す。

図1. 代表的な安定開殻  $\pi$  電子系。

\* Shuichi SUZUKI

1978年7月生まれ  
大阪大学 大学院理学研究科 化学専攻  
博士後期課程（2006年）  
現在、大阪大学 大学院基礎工学研究科  
物質創成専攻 准教授 博士（理学）  
専門/機能分子化学  
TEL : 06-6850-6222  
FAX : 06-6850-6224  
E-mail : suzuki.shuichi.es@osaka-u.ac.jp

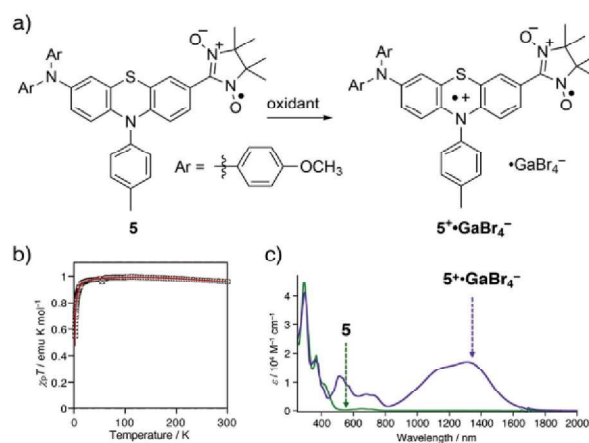


図2. (a) 化合物 **5** およびその酸化体  $5^+ \cdot \text{GaBr}_4^-$  の分子構造、(b) 酸化体  $5^+ \cdot \text{GaBr}_4^-$  の磁化率の温度依存性、(c) 溶液中の UV-vis-NIR 吸収スペクトル。

すなわち、木系は酸化還元反応により近赤外吸収特性を大きく変換できる系であり、基底多重項種の酸化還元により機能性の新たな一面を見出した。

### 基底三重項種から四重項種へのスイッチング

ジヒドロフェナジンは電子ドナー性置換基を導入しなくとも安定なラジカルカチオン種を与える。そのジヒドロフェナジン誘導体 **6** は酸化還元による不対電子間相互作用の変化を検証するために筆者らが設計した分子である (図 3)。実際に中性体 **6** とその酸化体  $6^+\cdot\text{GaCl}_4^-$  を合成し、詳細な物性と機能を実験的に解明した<sup>5)</sup>。

中性体 **6** およびその酸化体  $6^+\cdot\text{GaCl}_4^-$  は共に極めて安定であり、それぞれの結晶構造解析可能な単結晶を得た。それぞれの構造解析により、酸化体  $6^+$  では三つの不対電子が存在するトリラジカルカチオン状態であることが強く指示された。それぞれの状態の磁化率の温度依存性を測定した結果、中性体 **6** は分子内の不対電子間に小さな強磁性相互作用をもつ基底三重項種 ( $J/k_B = +3.1$  K)、酸化体  $6^+\cdot\text{GaCl}_4^-$  は不対電子間に大きな強磁性相互作用をもつ基底四重項種 ( $J/k_B = +160$  K) であることを明らかとした。また、電気化学的な酸化還元反応により **6** と  $6^+$  間を可逆に変換することにも成功している。このような2つの酸化状態で基底多重項状態を保ったままで不対電子間相互作用の大きさを100 K オーダーで変調できる分子はこれまで報告例がなく、新しい分子素子としての利用が期待される。

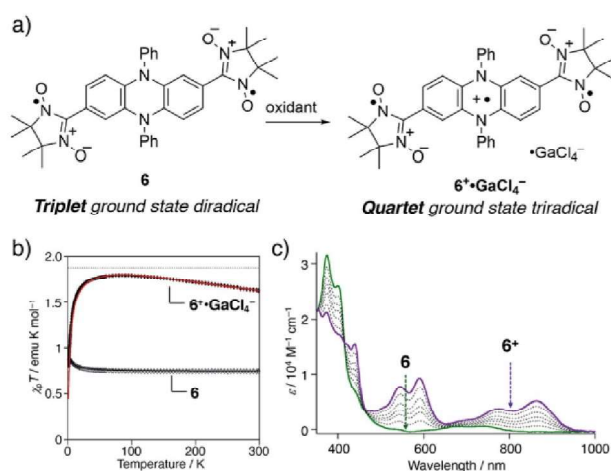


図 3. (a) 化合物 **6** およびその酸化体  $6^+\cdot\text{GaCl}_4^-$  の分子構造、(b) 磁化率の温度依存性、(c) 電解酸化中の UV-vis-NIR 吸収スペクトル。

### 機能が劇的に変化するラジカルカチオン集積体

筆者らが考案した安定化ラジカルカチオン塩は高い置換基をもたないことから特異な集積状態を形成する可能性がある。その集積状態の性質を検討する中でカチオン塩  $7^+\cdot\text{NTf}_2^-$  および  $8^+\cdot\text{NTf}_2^-$  が固液相転移等に基づいて劇的に物性が変調することを見出した (図 4,5)<sup>6,7)</sup>。

フェノチアジン体  $7^+\cdot\text{NTf}_2^-$  は固液相転移により奇妙な磁気特性変化を示す (図 4)<sup>6)</sup>。結晶中で  $7^+$  が非常に近接した  $\pi$  ダイマー構造を形成していた。結晶状態ではそのダイマー構造に基づく強い不対電子間相互作用のために ESR 不活性であったが、100°C で ESR 活性な橙色液体に変化した。その後、橙色液体は 50°C に冷却すると ESR 活性な橙色固体へ、30°C で元の固体と同様の性質を示す状態に戻った。この変化では、液体状態で  $\pi$  ダイマーの解離、50°C でフェノチアジンがずれて重なったダイマーの速度論的な生成、最終的に熱力学的に安定な  $\pi$  ダイマー状態に戻ったと推察される。他の対イオンでは同様の現象が観測されないことから、 $\text{NTf}_2^-$  イオンが本性質の重要な鍵を担っていることがわかっている。

ジヒドロフェナジン誘導体  $8^+\cdot\text{NTf}_2^-$  は履歴性のある固液相転移とそれに基づく奇妙な近赤外光吸収特性を示す (図 5)<sup>7)</sup>。化合物  $8^+\cdot\text{NTf}_2^-$  は結晶中での  $\pi$  ダイマー形成に由来して近赤外領域 (800–1200 nm) に強い吸収が観測された。化合物  $8^+\cdot\text{NTf}_2^-$  は 95°C で ESR 活性な液体状態へ変化した。この液体状態では近赤外領域の吸収がほとんど観測されず、

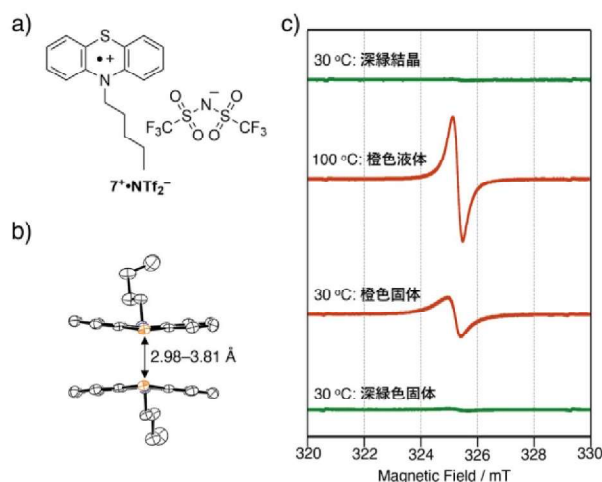


図 4. 固液相転移を示す  $7^+\cdot\text{NTf}_2^-$  の (a) 化学構造、(b) 結晶中における  $\pi$  ダイマー構造、(c) 各状態における ESR スペクトル。

モノマー状態に由来する吸収を示した。融解後温度を下げた際に融点からかなり低い温度でも液体状態を保ち、最終的に 25°C で元の結晶と同様の性質を示す固体状態へ戻った。この相転移特性を利用し、これまでに報告例のない開殻  $\pi$  電子系と近赤外光を用いた文字判読性の履歴制御を可能にした。

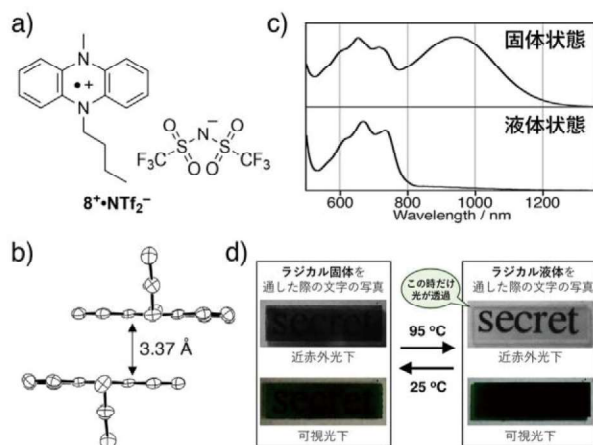


図 5. 固液相転移を示す  $8^+\bullet\text{NTf}_2^-$  の (a) 化学構造、(b) 結晶中における  $\pi$  ダイマー構造、(c) 各状態における電子スペクトル、(d) 各状態の写真。

最近開発したラジカルカチオン塩  $9^+\bullet\text{NTf}_2^-$  は周囲の蒸気環境によって数秒間で近赤外 (短波赤外光) 吸収特性が大きく変化することが分かった (図 6)<sup>8)</sup>。元の固体では 2100 nm までの幅広い吸収が観測されるのに対し、ジクロロメタン蒸気下では 1400 nm までの吸収帯に変化した。各種測定結果よ

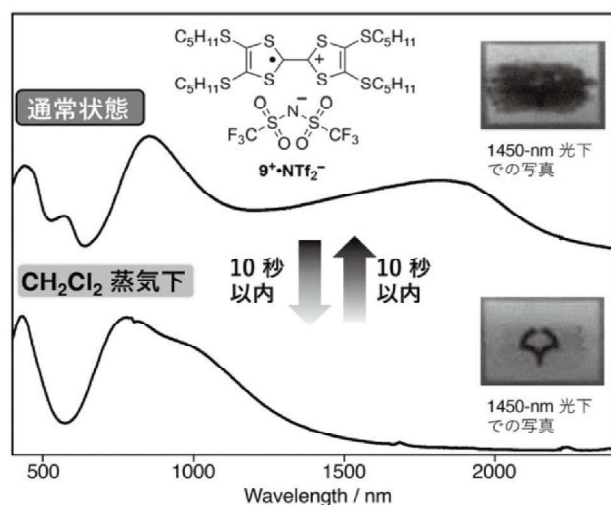


図 6. 化合物  $9^+\bullet\text{NTf}_2^-$  の化学構造、電子スペクトル、および 1450 nm 光下での写真。

り、ラジカルカチオンが連続的に相互作用した状態からダイマー状態へ変化していることが示唆された。さらに、最近ではアニオン性ニッケル金属錯体を用いて近赤外光 (短波赤外光) 吸収特性の三段階制御にも成功している<sup>9)</sup>。以上のこのような光学特性の制御法はセキュリティーインク等への展開が期待されている。

## おわりに

本項では、筆者らの研究グループが行ってきたラジカルカチオン塩の研究の一部を紹介した。極めて高い安定性をもつラジカルカチオン塩の設計、合成により、ラジカルカチオン種に関する重要かつ基礎的な知見を得られ、また、それらが示す奇抜な機能を明らかにすることができた。現在では分子内および分子間で相互作用可能な複数の不対電子をもつ化学種の具現化により、それらに関連する機能性が常温でも顕わになることを見出しつつある。継続的な研究発展により、望む機能をもつラジカルイオンおよび関連開殻  $\pi$  電子系の明確な設計指針が得られることが期待される。

## 参考文献

- 1) 阿波賀邦夫 他, *機能材料*, **28** (7), 5 (2008).
- 2) 鈴木修一, 小嶋正敏, 岡田恵次, *有機合成化学協会誌*, **75**, 955 (2017).
- 3) 鈴木修一, 小嶋正敏, 直田健, *有機合成化学協会誌*, **80**, 843 (2022).
- 4) T. Tahara, S. Suzuki, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sugisaki, K. Sato, T. Takui, Y. Miyake, Y. Hosokoshi, H. Nojiri, K. Okada, *Chem. Eur. J.*, **25**, 7201 (2019).
- 5) A. Nagata, S. Hiraoka, S. Suzuki, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, R. Tanaka, K. Okada, *Chem. Eur. J.*, **26**, 3166 (2020).
- 6) S. Suzuki, Maya, R., Y. Uchida, T. Naota, *ACS Omega*, **4**, 10031 (2019).
- 7) S. Suzuki, D. Yamaguchi, Y. Uchida, T. Naota, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 8284 (2021).
- 8) S. Suzuki, T. Sakai, S. Takagi, T. Naota, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62**, e202308570 (2023).
- 9) S. Suzuki, R. Shu, D. Shiomi, T. Naota, *Small*, in press.