

令和3年12月1日発行(毎月1回1日発行) 通巻847号 昭和15年4月18日第3種郵便物認可 CODEN:KAKYAU ISSN 0451-1964

C H E M I S T R Y

化学

DECEMBER
2021
Vol.76

12

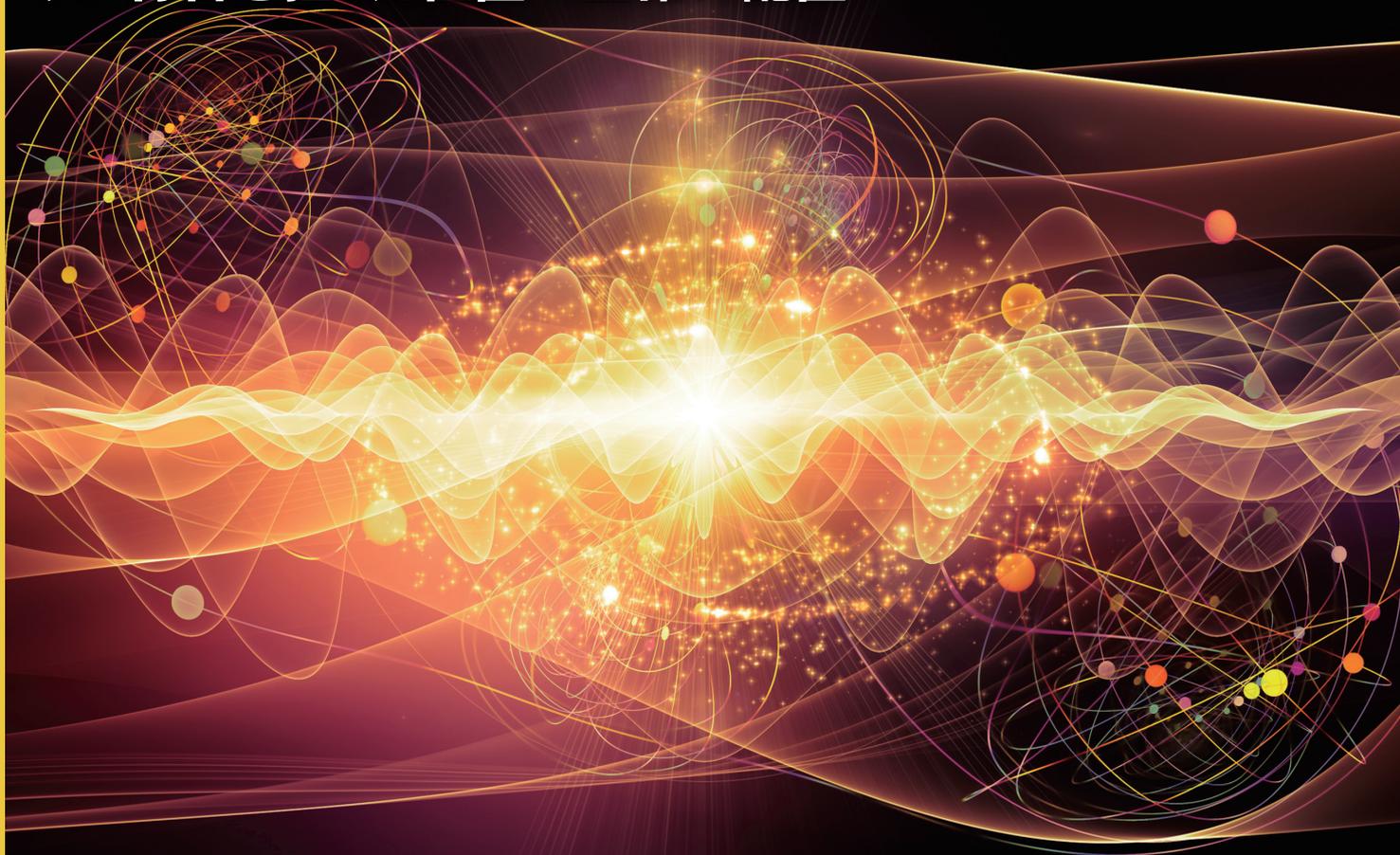
特別解説 • Special reviews

ノーベル賞を読み解く

2021年 化学賞, 物理学賞, 生理学・医学賞

解説 • Research article

ナノ材料を狙った位置へ正確に配置!



付かず離れずのラジカル凝集体の新機能

Suzuki Shuichi Naota Takeshi
鈴木 修一・直田 健

Keyword

開殻分子(open-shell molecule), 刺激応答性(stimuli responsiveness), 磁氣的性質(magnetic property), 近赤外吸収(near-IR absorption), 液状化可能なラジカルイオン(liquescent molecule)

尖っていないラジカル分子

ラジカルは重合反応や分子内環化反応など有機合成反応の試薬として利用されたり、活性酸素として生体にダメージを与えたりする化学種であるが、凝集状態においてはその高い反応性のため、ラジカルカップリングによりその特有の機能が消失することはよく知られている。ラジカルの高い反応性の起因となる局在化した不対電子は、拡張π共役系を付与することで準安定化させると凝集状態においてもカップリングによる消失を抑制でき、代わりにラジカルペアという「付かず離れず」の特殊状態をつくりだすことができる。最近になってこのようなラジカル誘導体は、凝集状態を制御することでラジカルペアの生成に由来する特異な反応性、磁気・電子物性の発現を——あたかも人間社会では潰しあってしまうような過激な^{ラジカル}人が温和な術を身につけて集団で特異な能力を発揮するかのごとく——自在に制御できることが明らかになってきた。

凝集状態におけるラジカル分子のダイマー構造

図1に示したπ共役ラジカル分子は凝集状態で二量体(ダイマー)を形成し、ラジカル特有の反応性をうまく隠すことで安定に存在する。固体状態で局在化した結合をもつダイマー(σダイマー)を形成するトリフェニルメチルラジカル $\mathbf{1}$ は、溶液中ではσダイマーと単量体(モノマー)の平衡反応が存在するため、対応するラジカルの性質を温度により制御可能である。また、いくつかのσダイマーを形成するラジカル分子は、凝

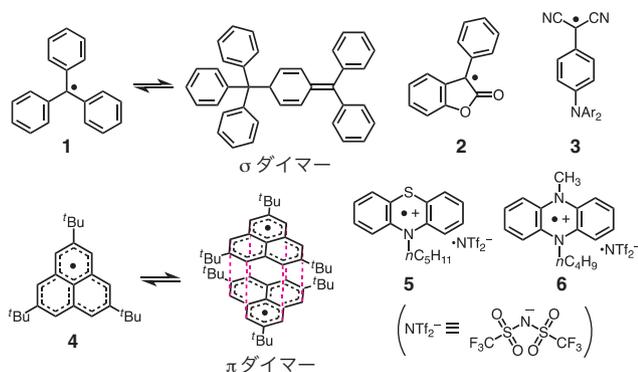


図1 凝集状態でダイマーを形成するラジカル分子の例

集状態においても一部の結合が開裂してラジカルモノマー状態が発生し、特有の色調変化が観測されることから研究者を魅了してきた¹⁾。光や熱により一部のσ結合が開裂してラジカル状態が生成するヘキサアリールビイミダゾール誘導体は、クロミズムを示す分子として古くから広く研究されている²⁾。最近では、比較的弱い力学的刺激によりσダイマー構造の一部が開裂することでラジカルの性質を示すベンゾフラノンラジカル $\mathbf{2}^{3)}$ 、ジシアノメチルラジカル $\mathbf{3}^{4)}$ やトリアンスリルラジカル⁵⁾が報告されている。

液状化可能なラジカル

不対電子が多中心的に相互作用したπダイマーと呼ばれる集積状態では、σダイマーと違った不対電子自身およびそれらの相互作用に由来する物性が発現する。フェナレニルラジカル $\mathbf{4}$ は固体状態でπダイマーを形成し、それに由来する独特な長波長吸収を示すとともに、不対電子が相互作用した三重項種に由来するESR信号を示す¹⁾。ここで刺激や環境で凝集状態を保ったまま、πダイマー内の分子をずらしたりバラバラにしたりすることができれば、ラジカル分子間相互作用が劇的に変化することから(図2)、凝集状態における機能を大きく変調可能である。

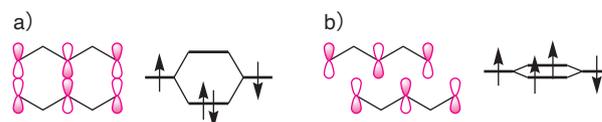


図2 完全なπダイマー(a)とずれたπダイマー(b)における模式的な半占有軌道の相互作用を示した軌道相関図

一般的に動きにくいとされる凝集状態でπダイマー構造を劇的に変化させることは困難だが、これを解決する新しい手法として液状化可能なラジカルを利用することを筆者らは考えた。これまでに流動性のあるラジカル分子として、長鎖アルキル基が導入されたニトロキシドラジカル型液晶分子や⁶⁾、対イオンをうまく選択したメタロセン錯体塩などの常磁性金属錯体塩が知られている⁷⁾。これらは分子間相互作用が弱いものの、液晶や液体状態に特有の現象が見いだされている。また、イミダゾリウムカチオン誘導体に対カチオンとするテトラシアノキノジ

メタンラジカルアニオン塩は、140 °Cと高温ではあるが固液相転移による磁性と電気伝導性の変化が観測されている⁸⁾。筆者らは、より扱いやすく、液状化可能なラジカルイオン塩の開発を目指すなかで、化合物 **5**⁹⁾ および **6**¹⁰⁾ が常温(本稿では室温から100 °C程度まで)で固液相転移を示すとともに、相転移に起因する π ダイマー構造変化により物性変調を示すことを明らかにした。

弱い刺激で磁気特性が変化するラジカルイオン凝集体

フェノチアジンラジカルカチオンはかさ高い置換基がなくとも高い安定性をもち¹¹⁾、対アニオンをさまざまなものに容易に変更することができる。いくつかのイオン種を検討した結果、ビス(トリフルオロメタンスルホンル)イミドイオンをもつラジカルカチオン塩 **5** が常温で固液相転移を示すとともに、温度や力学刺激に対して前例のない ESR 活性(磁気特性)変化を示した(図 3 a)⁹⁾。化合物 **5** は ESR 不活性な緑色結晶(状態 A)から100 °Cで分解せずに ESR 活性な橙色液体(状態 B)に変化した。この液体状態は 50 °Cまで温度を下げると ESR 活性な橙色固体(状態 C)へ、さらに 30 °Cでゆっくり ESR 不活性な緑色固体(状態 D)に変化した。また、状態 C は 50 °Cでは長時間そのままの状態をとるが、弱い力学刺激を加えることで刺激箇所から徐々に全体が状態 D へ変化した。各種の測定から、状態 A および D ではフェノチアジン π 骨格が完全に重なった π ダイマー(図 3 b)、状態 B はモノマー、状態 C はフェノチアジン π 骨格がずれたダイマーを形成していることが明らかになった。

近赤外吸収特性が変化するラジカルイオン凝集体

ラジカル分子は小さな π 共役骨格でも長波長吸収特性をも

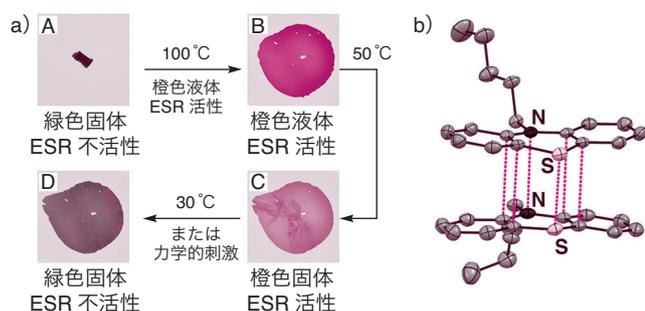


図 3 ラジカルカチオン塩 **5** の相転移の様子 (a) と状態 A における π ダイマー構造 (b)

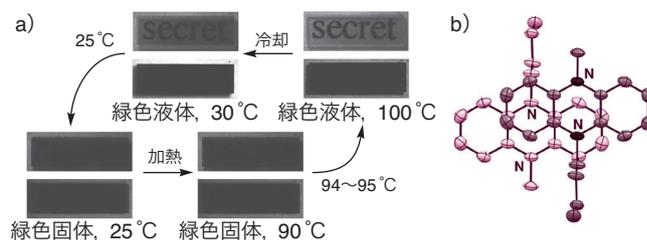


図 4 ラジカルカチオン塩 **6** の相転移の様子 (a) と緑色固体における π ダイマー構造 (b)

(a) の写真は各状態における上側は 940 nm, 下側は白色光下で撮影した。試料はガラスに挟んであり、下側に文字が書いてあるが、吸収強度が強いと見えない。

ち、さらに π ダイマーなどの集積構造を形成してより長波長の光吸収特性を示すことから¹²⁾、凝集状態でうまく集積構造変化を誘発できれば近赤外吸収特性の変換機能をもつ新しい分子性材料となりうる。筆者らはジヒドロフェナジンラジカルカチオン塩 **6** が、固液相転移を起因として温度履歴現象をもつ新しい近赤外吸収特性の変換材料になることを見いだした(図 4)¹⁰⁾。化合物 **6** は 95 °Cで分解せずに ESR 不活性な緑色結晶から ESR 活性な緑色液体に変化し、この液体状態は、30 °C付近まで温度を下げて長時間液体状態を保ち、25 °Cまで温度を下げるもとの緑色固体へともどった(図 4 a)。吸収特性の変化については、固体と液体の違いはあるものの肉眼では視認できなかったが、可視光外である近赤外光領域において大きく異なり、固体状態はおよそ 1200 nm まで、液体状態は 800 nm 付近までの光吸収特性を示した。この吸収特性の変化を利用して、可視光と近赤外光 (940 nm) を用いた視認・判読性の制御が可能であった。各種の測定から(図 4 b)、ラジカルカチオンは固体状態では π ダイマーとして、液体状態ではモノマーとして存在していることが見いだされた。

本稿では、付かず離れずのラジカル凝集体が示す新奇な機能性を紹介した。これらの研究は、多中心結合に関する新しい知見をわれわれに与えただけでなく、ラジカル凝集体の展開性を示した点できわめて重要である。このようなラジカルにおける置換基やイオンラジカル種における対イオンなどの設計自由度の高さから、今後の展開が注目される。

【大阪大学大学院基礎工学研究科】

1) Y. Morita, S. Suzuki, K. Sato, T. Takui, *Nat. Chem.*, **3**, 197 (2011). 2) 武藤克也, 阿部二郎, 有機合成化学協会誌, **77**, 482 (2019). 3) A. Takahara, H. Otsuka et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 6168 (2015). 4) T. Kobashi, D. Sakamaki, S. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 8634 (2016). 5) T. Nishiuchi, S. Aibara, T. Kubo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 16516 (2018). 6) R. Tamura et al., *J. Mater. Chem.*, **18**, 2950 (2008). 7) H. Kimata, T. Mochida, *Cryst. Growth Des.*, **18**, 7562 (2018). 8) K. Nishimura, G. Saito, *Synth. Met.*, **153**, 385 (2005). 9) S. Suzuki, R. Maya, Y. Uchida, T. Naota, *ACS Omega*, **4**, 10031 (2019). 10) S. Suzuki, D. Yamaguchi, Y. Uchida, T. Naota, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 8284 (2021). 11) A. Karimata, S. Suzuki, M. Kozaki, K. Okada, *RSC Adv.*, **7**, 56144 (2017). 12) T. Nishinaga, Y. Sotome, *J. Org. Chem.*, **82**, 7245 (2017).