

2009年の化学



●注目の論文●

- サーモクロミズムを示す有機ラジカル結晶
- HPLCに匹敵するマイクロチップHPLC!
- 電気で七色に変わる結晶!
- 熱帯林は汚染物質の排出源か?!

●最新のトピックス●

- 含フッ素芳香族合成の新しい展開
- 生体のがん細胞だけを直接蛍光で光らせる
- ブロック共重合体で最新太陽電池デバイスをつくる
- イオン液体中での光化学

注目の論文

サーモクロミズムを示す有機ラジカル結晶

Organic Radical

Miyazaki Eigo
宮崎 栄吾
Takimiya Kazuo
瀧宮 和男

“Thermochromism in an organic crystal based on the coexistence of σ - and π -dimers,” Y. Morita, S. Suzuki, K. Fukui, S. Nakazawa, H. Kitagawa, H. Kishida, H. Okamoto, A. Naito, A. Sekine, Y. Ohashi, M. Shiro, K. Sasaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Nakasuji, *Nature Mater.*, **7**, 48 (2008).

安定有機中性ラジカル分子であるトリ *t*-ブチルジアザフェナレニルは、結晶中で σ -ダイマーと π -ダイマーが共存しうするため、固体状態でサーモクロミズムを示すことが実験的に明らかにされた。

不対電子をもつ有機化合物は有機ラジカル分子と呼ばれ、一般には不安定な化学種である。しかし近年、いく

つかの有機分子においては、化学修飾などの工夫をすることで、空気中でも取り扱えるほど安定化できることが明らかになってきた。

一方、温度変化により色が変わる現象はサーモクロミズムと呼ばれ、コバルトや鉄錯体において、原子価異性やスピン状態の変化に基づいて起こることが知られている¹⁾。電荷をもたない中性の安定有機ラジカル分子が溶液中でサーモクロミズムを示す例もいくつか知られており、モノマーと可逆的に結合を形成したダイマー間の熱的平衡などによりサーモクロミズムを示す²⁾。

今回、森田らはトリ *t*-ブチルフェナレニル **1** に窒素原子を導入したジアザフェナレニル **2**³⁾ が、固体状態において

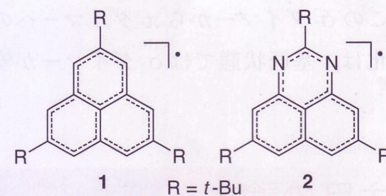


図1 トリ *t*-ブチルフェナレニル **1** とその窒素置換体 **2**

室温付近では緑色を、低温では無色となりサーモクロミズムを示すことを見いだした(図1)。**1**は溶液中でサーモクロミズムを示す安定中性ラジカル分子であるが、固体状態ではサーモクロミズムを示さない^{4,5)}。**2**の単結晶X線構造解析を温度を変化させて行った結果、**2**分子が平行に重なった π -ダイマーと炭素原子間で結合をつくった σ -ダイマーが混在し、室温付近ではおもに π -ダイマー、93 Kではおもに σ -ダイマーとして存在することがわかった(図2)。さらに、温度を変化させると2種類のダイマーの割合が連続

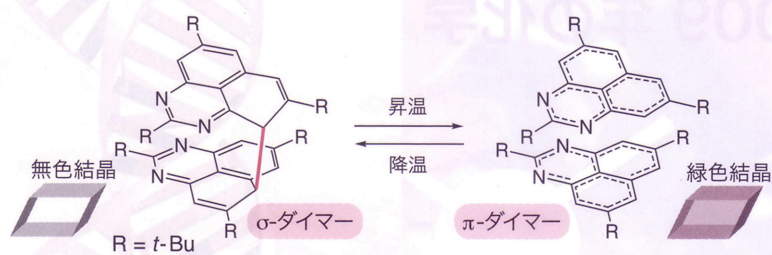


図2 安定中性ラジカル分子2の固体状態におけるサーモクロミズム機構

的に変わることも示唆された。

次に2の臭化カリウムペレットを用いた固体状態の温度可変可視スペクトルを測定し、250 K以上で670 nm付近に π -ダイマー内励起に帰属される幅広い吸収が現れることがわかった。そこで、単結晶の温度可変偏光スペクトル測定を行ったところ、温度が上昇するに従って670 nm付近の吸収が連続的に増加していた。以上の実験結果から、温度の上昇により π -ダイマーの割合が増加し、その吸収が顕著になるために無色から緑色へと変化することが明らかとなった。

この σ -ダイマーから π -ダイマーへの変化は、基底状態では σ -ダイマーが安

定であるものの、 π -ダイマーとのエネルギー差が小さいために、温度変化によってその割合が熱的平衡となって変化したものと解釈できる。そのエネルギー差は、温度可変偏光スペクトルの π -ダイマー由来の吸収強度の変化から約2.6 kcal mol⁻¹と見積もられた。この値は、密度汎関数法により得られた計算値(約3.0 kcal mol⁻¹)とよい一致を示し、 σ -/ π -ダイマー間の存在比が熱的平衡にあることを支持している。さらに、 σ -ダイマーや2分子間で強く相互作用した π -ダイマーでは一重項となるために、電子スピン共鳴(ESR)測定ではシグナルが観測されないが、2の多結晶試料で

は250 K以上において三重項に由来するシグナルが観測された³⁾。これは π -ダイマーの熱励起三重項に由来するシグナルと解釈され、そのエネルギー差は約8.3 kcal mol⁻¹と見積もられた。この結果は σ -/ π -ダイマー一重項、 π -ダイマー三重項の3種類のエネルギー状態をもつ有機ラジカル分子のエネルギー準位を実験的に決定したはじめての例である。

今回の研究成果は有機中性ラジカルの基礎化学として重要な結果であり、今後は有機ラジカル結晶を用いた外部刺激による新しい光デバイスなどへの応用が期待される。【広島大学大学院工学研究科】

- 1) O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 2152 (2007).
- 2) J. C. Crano, R. J. Guglielmetti eds., "Organic Photochromic and Thermochromic Compounds Vol. 2," Kluwer Academic/Plenum, New York (1999), p. 415.
- 3) Y. Morita, T. Aoki, K. Fukui, S. Nakazawa, K. Tamaki, S. Suzuki, A. Fuyuhiko, K. Yamamoto, K. Sato, D. Shiomi, A. Naito, T. Takui, K. Nakasuji, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1793 (2002).
- 4) K. Goto, T. Kubo, K. Yamamoto, K. Nakasuji, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, M. Kubota, T. Kobayashi, K. Yakusi, J. Ouyang, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1619 (1999).
- 5) S. Suzuki, Y. Morita, K. Fukui, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, K. Nakasuji, *ibid.*, **128**, 2530 (2006).