

4P012 フェナレニルを基盤とした安定中性ラジカル: 溶液および固体状態における構造変化とサーモクロミズム

(阪大院理¹・科技機構さきがけ²・阪市大院理³・九大院理⁴・東大新領域⁵・横浜国大工⁶・東工大理⁷・リガク⁸) ○鈴木修一¹、森田 靖^{1,2}、福井晃三²、中澤重顕³、北川 宏⁴、岸田英夫⁵、岡本 博⁵、内藤 晶⁶、関根あき子⁷、大橋裕二⁷、城 始勇⁸、佐々木勝成⁸、佐藤和信³、塩見大輔³、工位武治³、中筋一弘¹

【緒言】

有機化合物におけるサーモクロミズムは、結合の開裂、結合のねじれ、互変異性、電荷移動相互作用等の要因によって発現し、その性質を有する化合物は外部刺激応答物質として期待される [1,2]。トリアリールイミダゾリルダイマー誘導体 **1** はサーモクロミズムを有する代表的な化合物であり、溶液または固体状態において結合開裂により中性ラジカルを生じることが知られている [2]。一方、中性ラジカル結晶は単成分での磁性や伝導性等の電子物性の発現という観点から注目されている。このような中性ラジカルとサーモクロミズムとの複合化が結晶中で実現されれば、外部の熱エネルギーにより不對電子間相互作用と色の二つの因子の制御を可能とする単成分機能性電子材料の創成が期待される。上述のトリアリールイミダゾリルダイマー誘導体 **1** の固体状態におけるサーモクロミズムは融点直前で発現することが知られており、結晶状態において発現したという報告例はない。最近、1,3,5-トリチア-2,4,6-トリアザペントレニル (TTTA, **2**) の結晶において、200–300 K での相転移による磁気的双安定性とサーモクロミズムの発現が報告された [3,4]。この TTTA **2** 以外に結晶状態でサーモクロミズムを示す中性ラジカルの明確な報告例は皆無である。我々の研究グループでは、新規な安定中性ラジカルの合成を目的として、フェナレニル骨格を基盤としたラジカル、炭化水素体 **3** および窒素導入体 **4** の合成・単離・結晶化に成功してきた [5,6]。今回、これらの新規中性ラジカルが溶液状態、特に窒素導入体 **4** では結晶状態においてサーモクロミズムを示すことを見出したので、その機構を議論する。

【結果】

(i) 炭化水素型フェナレニル **3**

炭化水素体 **3** はヘキサン溶液、室温下でピンク色、200 K では青色を呈するサーモクロミズムを示した。温度可変電子スペ

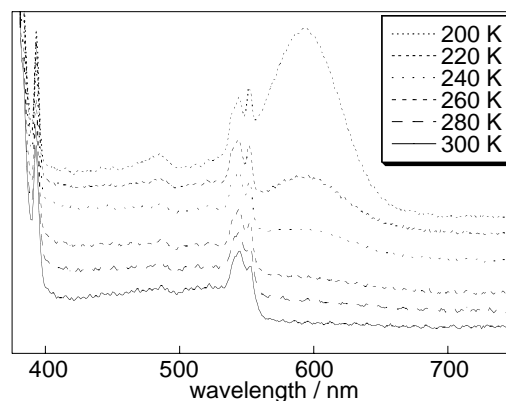
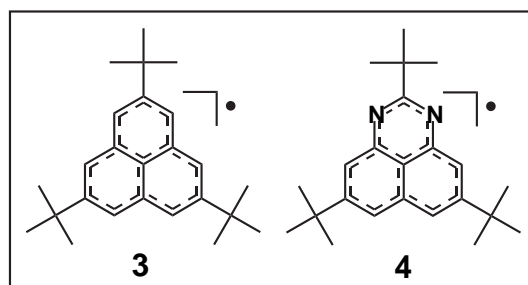
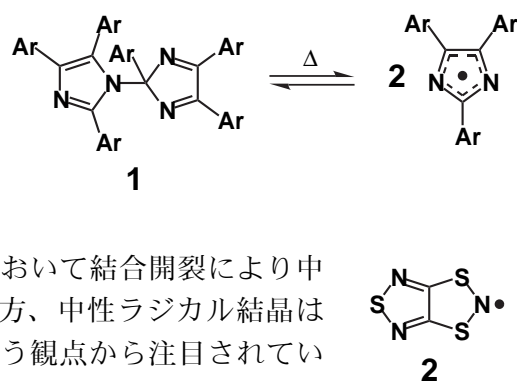


Figure 1. 炭化水素型フェナレニル **3** の温度可変電子スペクトル (4×10^{-4} M、ヘキサン溶液)

クトルにおいて、300 K では 550 nm 付近にモノマー由来の吸収に帰属される吸収しか観測されないが、温度の低下に伴い 550–650 nm に新たな幅広い吸収が観測された (Figure 1)。このことは低温で青色を呈することと整合する。この吸収は固体状態でも観測されたことから、結晶構造と同様に不對電子軌道同士が大きく重なり合った平面 π -ダイマー構造を形成していると考えられる (Figure 2)。従って、このラジカルのサーモクロミズム機構は、可逆的な π -ダイマーの形成・解離により発現することが明らかとなった。一方、固体 (結晶) 状態でのサーモクロミズムは観測されなかった。

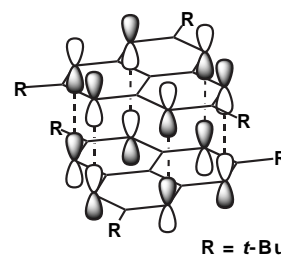


Figure 2. 炭化水素型フェナレニル **1** の結晶構造の模式図 [5]

(ii) 窒素導入型フェナレニル **4**

窒素導入体 **4** は溶液状態および結晶状態において低温で無色になるサーモクロミズムを示し、炭化水素体 **3** と全く対照的なサーモクロミズム現象を示した。

ヘキサン溶液において、窒素導入体 **4** は室温下では赤紫色、200 K では無色透明を呈した。温度可変電子スペクトルにおいて、450–600 nm のラジカルモノマー由来と考えられる幅広い吸収が低温下では観測されず、室温で赤紫色、低温で無色透明を呈することと整合した (Figure 3)。また、溶液状態の ESR 測定において、低温下では信号強度が非常に小さいことから、このラジカルのサーモクロミズム機構はダイマーの形成・解離により発現することが示唆された。NMR 測定からダイマー構造はラジカル間に σ 結合を有した構造であると推定している。

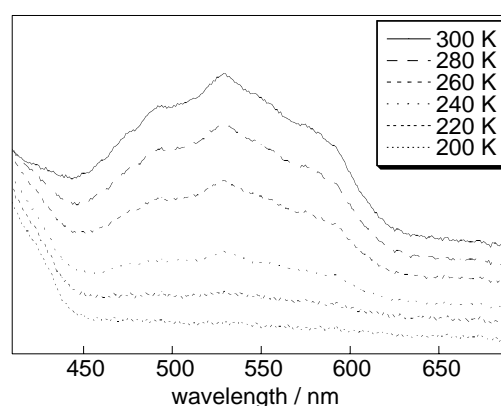


Figure 3. 窒素導入フェナレニル **4** の温度可変電子スペクトル (1×10^{-4} M, ヘキサン溶液)

結晶状態において、窒素導入体 **4** は室温では緑色、200 K では無色透明に色が変わるサーモクロミズムを示した。微結晶状態での ESR や磁化率の測定から明確な相転移が観測されていないことから、結晶状態におけるラジカル **4** のサーモクロミズムは、相転移による機構である TTTA **2** とは異なる機構により発現していることが示唆された。結晶構造解析の結果から、 π -ダイマー構造と σ 結合を有するダイマー構造が熱平衡状態にあることでサーモクロミズム現象が発現していると現在考えている。

【参考文献】

- (1) Crano, J. C., Guglielmetti, R. J., Eds. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 1999; Vol. 2, pp 415–466.
- (2) Maeda, K. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1986**, *44*, 431–442 and references therein.
- (3) Fujita, W.; Awaga, K. *Science* **1999**, *286*, 261–262.
- (4) Fujita, W.; Awaga, K.; Matsuzaki, H.; Okamoto, H. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 064434.
- (5) Goto, K.; Kubo, T.; Yamamoto, K.; Nakasuji, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Kubota, M.; Kobayashi, T.; Yakushi, K.; Ouyang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1619–1620.
- (6) Morita, Y.; Aoki, T.; Fukui, K.; Nakazawa, S.; Tamaki, K.; Suzuki, S.; Fuyuhiko, A.; Yamamoto, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Naito, A.; Takui, T.; Nakasuji, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1793–1796.