

液状化可能なラジカルアニオン凝集体による短波赤外光透過性の制御

基礎工学研究科 物質創成専攻

准教授 鈴木 修一

Researchmap <https://researchmap.jp/read0210228>

研究の概要

可視光よりも長い波長の短波赤外光（1000-2500 nm）の透過性を制御できる化合物は、光学フィルター、セキュリティインク、断熱フィルター、情報記録材料の材料となる可能性があります。本研究で開発したラジカルアニオン塩は、室温で固体状態では短波赤外光を吸収するのに対し、温度を上げて融解させると、その光を透過することがわかりました。さらに、適度な温度下において、液体状態を針で押すと押した箇所から固体化が進行する現象が観測されました。その結果、短波赤外光が透過状態から非透過状態にスイッチングできることが明らかとなりました。

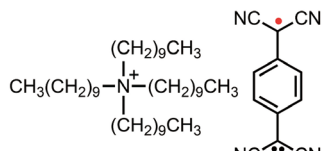
研究の背景と結果

不対電子をもつ化学種であるラジカルは、有機合成反応の試薬（中間体）として利用される化学種です。その高い反応性のため、ラジカル自身がもつ不対電子や、それに関連する磁性や特異な光物性といった機能が消失してしまうことが、化学分野では知られています。一方で、実験手法や分子設計指針の進展により、凝集状態においても不対電子に由来する機能をもつラジカル種が見出されつつあります。私たちは、その中でも付かず離れずの状態をもつラジカルペアに注目し、特異な電子構造に由来する機能を探求しています。今回、新たに設計したテトラシアノキノジメタンラジカルアニオン塩が比較的低い温度で固液相転移を起こすことを発見しました。さらに、固体・液体それぞれの状態で、可視光よりも長い波長をもつ短波赤外光（1000～2500 nm）の透過特性が大きく異なることを見出しました。

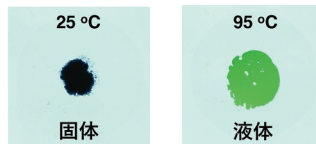
合成した化合物は室温で青色固体として存在し、90℃まで加熱すると緑色の液体に変化しました。その後、60℃まで冷却することで元の青色固体に戻りました。この液体状態は70℃において長期間維持されますが、一度針などで間接的に刺激を与えると固体状態に変化することがわかりました。液体状態の化合物をガラスに挟み、70℃でガラス表面に針で刺激を加えると、液体はセンチメートル範囲にわたって急速に固体に変化します。以上の液体-固体相転移に伴い、短波赤外光のうち1200 nmの透過性が完全な透過状態から非透過状態に切り替わることが確認されました。各種実験の結果、ラジカルアニオンが単量体状態からπ型の二量体状態（πダイマー）に変化することが明らかになりました。この短波赤外光透過性の変化と同時に、磁気的性質も変化し、液体状態では常磁性、固体状態では反磁性を示し、複数の機能・物性が同時にスイッチングできることがわかりました。現在も継続的に研究を進め、高性能なラジカル分子の開発を検討しています。

研究の意義と将来展望

短波赤外光を吸収する有機化合物は、一般的に広いπ電子系骨格をもつ分子量の大きい化学種に限られます。さらに、それらの吸収を変調することは非常に困難です。本研究で開発したラジカルアニオン塩は、小さなπ電子系骨格にもかかわらず、集合状態を形成することで短波赤外光の吸収を可能にしています。さらに、液状化が可能であることから、さまざまな物質の表面に「塗る」ことができ、オンデマンドセンサーなどへの応用が期待できます。今回明らかにした材料の設計指針は、多方面の科学技術に貢献すると私たちは考えています。



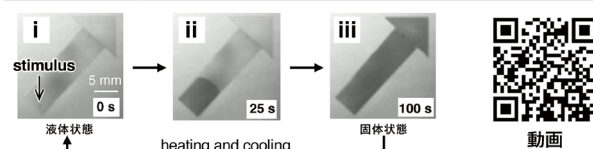
ラジカルアニオン塩の化学構造式



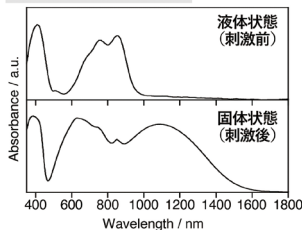
ラジカルアニオン塩の白色光下での写真

図1

液体→固体変化における 1200 nm 光での写真 (短波赤外光用カメラで撮影)



吸収スペクトル変化



ESR スペクトル変化

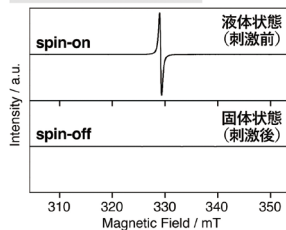


図2

特 許

論 文

Shu, Ruifeng; Naota, Takeshi; Suzuki, Shuichi. Needlestick-stimulation-induced conversion of short-wave infrared-light transparency using a liquescent radical anion. Small. 2024, 20 (33), 2311557. doi: 10.1002/smll.202311557

参考URL

<https://www.chem.es.osaka-u.ac.jp/soc/>

キーワード

開殻分子、刺激応答性、液状化分子、短波赤外光特性