

スピン間相互作用を鍵とする ジラジカルの機能制御

飛翔する
若手研究者

スピン状態の可視化から基底状態 Baird 芳香族性への展開まで

清水大貴

京都大学大学院工学研究科 助教

有機ラジカルの中に働くスピン間相互作用（交換相互作用）は一般的に熱エネルギー程度に弱く、物性への影響は限定的と考えられがちである。本稿では筆者らがこの「弱さ」を逆手にとることで実現してきた、開殻電子系の機能制御に向けた3つのアプローチについて紹介する。

はじめに

通常の有機分子では、すべての電子が2個ずつ対を作って軌道に入っているが、ラジカルは1個しか電子が入っていない軌道（不対電子）をもつ。この不対電子に由来して、ラジカルには通常の分子にはない特異な光機能や磁性などが期待されている。

分子内に2つの不対電子をもつジラジカルでは、それぞれの不対電子がもつスピン ($S=1/2$) に由来して、一重項 ($S=0$) もしくは三重項 ($S=1$) の2つの量子化されたスピン状態をとり得る。スピン間の相互作用（交換相互作用）はこの2つのスピン状態間のエネルギー差に対応するが、一般的にこのエネルギー差は熱エネルギー（ ~ 1 kcal/mol）程度と極めて小さい。これは光吸収に関わる電子遷移のエネルギーと比べて2桁以上小さいなど、ラジカル間の「弱い」交換相互作用が分子の物性に与える影響は限定的と考えられがちである。

筆者らはこれまで、この「弱さ」を逆手にとることで、①分子のスピン状態を色で区別可能とするスピン状態依存的な光学特性の創出、②吸収端が最大で5000 nmに達する近～中赤外光学バンドギャップの自在設計、そして③基底状態で Baird 芳香族性を発現する Kekulé 型高スピンジラジカルの創出、といったジラジカルの機能制御を達成してきた（図1）。本稿では、これらスピン間相互作用の観点から筆者らが考えてきた分子設計について紹介する。

スピン状態依存的な光学特性

筆者らは、合成容易かつ安定なベンゾトリアジニル（Blatter）型ラジカルを2つ空間的に近接配置したジラジカル **1** を用いて、スピン状態が分子の吸収スペクトル（色）に大きく影響し得ることを示した。具体的には、図1左下に示す **1** の吸収スペクトルにおいて青で塗った部分が、共存する一重項/三重項状態のうち一重項状態のみに由来することを示した。このスピン状態選択的な吸収帯は、一方のラジカルユニットから他方への電荷移動型の電子遷移に由来する。この現象は、スピンの同じ向きに揃った三重項状態ではパウリの排他原理によりこの遷移が禁制となり、一重項状態でしか許容されないというスピン選択律で説明できる。大阪大学の宮坂博先生・五月女光先生との共同研究により、共存する2つのスピン状態の一方のみを選択的に光励起できることや、励起状態ダイナミクスのスピン依存性も明らかにした¹⁾。

交換相互作用を機能設計に活かす

次に筆者らは、2つのラジカルの SOMO 間に働く弱い相互作用に基づく軌道の小さな分裂に着目した。これを利用すれば、一般に広い共役系を持った巨大な分子を必要とする長波長吸収色素を小分子で実現できると考えた。検討の結果、中性状態では電子間のクーロン反発によりギャップが約1000 nmで飽和するものの、一電子酸化に

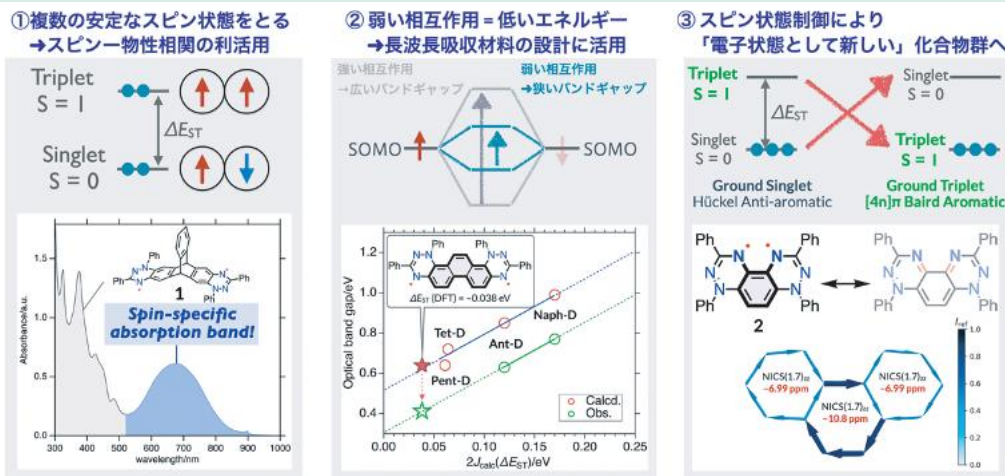


図1 本稿で紹介する交換相互作用を利用した機能分子への3つのアプローチ

よりこの影響を抑制できることを見いだした。さらに、中性状態の交換相互作用の大きさと、酸化状態での励起エネルギーの間に明瞭な直線関係（図1中下）があることを突き止め、近～中赤外領域の光吸収を制御する新しい指針を確立した。この知見を利用することで、分子量600以下でありながら、5000 nmに至る中赤外吸収を示す分子を設計できることを実証した²⁾。

偶発の見見から見つかった 基底状態 Baird 芳香族性の発現

前述の赤外吸収材料を設計するにあたり、量子化学計算を用いて様々なジラジカル分子を探索していたところ、分子2（図1右下）に出会った。一般に、閉殻のキノイド構造をもつ分子は一重項基底状態をとる。しかし化合物2はキノイド構造を描けるにもかかわらず、高スピン（三重項）の基底状態をもつという意外な結果が予測されていた。実際に2を合成して調べたところ、計算予測のとおり基底三重項種であることが確認された³⁾。しかし、なぜ2はキノイドではなく、一重項ジラジカルですらなく、三重項状態をとるのだろうか？

この解釈のため、2の等電子体であるフェナントレンジアニオンに着目した。その結果、HOMOよりもLUMOの軌道係数が大きい位置を電気陰性度の高い窒素原子によつて的確に置換することで、HOMOとLUMOの擬縮退が達成されていることがわかった。これはトポロジカル電荷安定化則の文脈で理解でき、Kekulé型分子であっても軌道エネルギーの精密制御によって高スピン状態を実現できることを示して

いる。

また、2の等電子体であるフェナントレンジアニオンについては基底一重項種で、エネルギー的・磁氣的に16π反芳香族分子であることが報告されていた^{4,5)}。そこで、一重項状態と三重項状態で芳香族性が逆転するというBairdの予測を検証したところ、確かに化合物2が構造的・磁氣的に芳香族性を示していることがわかった。通常は励起状態でのみ議論されるBaird芳香族性を基底状態で観測した稀有な例となった。

おわりに

本稿では有機ラジカル間に働く「弱い交換相互作用」を活用する3つのアプローチを紹介した。本稿で紹介した研究ではBlatter型ラジカルをモデルとして用いているが、背後にあるコンセプトは特定の構造に依存しない一般性の高いものであると考えている。今後も、普遍的な知見や新現象の発見を目指して研究を進めていきたい。

本研究は着任時よりのびのびと研究に取り組む環境を与えて下さった京都大学・松田建児教授の研究室で、多くの学生・共同研究者とともに行ったものである。この場を借りて一緒に研究に取り組んできたすべての皆様に心より感謝申し上げる。

- 1) D. Shimizu, H. Sotome, H. Miyasaka, K. Matsuda, *ACS Cent. Sci.* **2024**, *10*, 890.
- 2) Y. Fujimoto, D. Shimizu, K. Matsuda, *J. Phys. Chem. Lett.* **2025**, *16*, 11242.
- 3) T. Yamada, T. Shinozuka, D. Shimizu, K. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2026**, *148*, 25003.
- 4) J.-i. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 651.
- 5) K. Müllen, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 1296.

© 2026 The Chemical Society of Japan



しみず・だいき
〔経歴〕2019年京都大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程修了（大須賀篤弘教授）、博士（理学）。同年より現職。25年よりJST創発的研究支援事業 創発研究者（グンパネル）、京都大学創発PI。〔専門〕構造有機化学・光化学・分子磁性。〔趣味〕旅行・カメラ・博物館。
E-mail: dshimizu@sbchem.kyoto-u.ac.jp