

森田 靖氏(大阪大学大学院理学研究科・准教授)

Yasushi Morita



### (業績)「空気中でも安定なスピン非局在型中性ラジカルの創成と電子機能材料への展開」

Creation and Application of Air-stable Spin-delocalized Neutral Radicals to Electro-functional Materials

電荷を有していない開殻有機分子(中性ラジカル)は、反応の中間体や高分子合成の *in-situ* 触媒として重要な役割を担っている。高い反応性のために短寿命であるが、適当な化学修飾を施すことにより安定化できる。森田氏は、新しい分子骨格/電子スピン構造を有する空気中でも安定な中性ラジカルの設計・合成に挑戦し、精密有機合成化学や構造有機化学・物性有機化学を駆使して縮合多環構造を有する安定かつ斬新な一群の炭素中心型中性ラジカルを開発し、電子機能材料への応用にも成功した。以下にその業績の概要を示す。

#### 1. スピン非局在型安定中性ラジカルの創成と電子スピン構造の分子レベルでの解明

フェナレニルラジカルに対する化学修飾を行い、非局在型電子スピン構造を有する各種の安定中性ラジカルの合成に成功した。そして、溶液状態で示すサーモクロミズムを伴った会合挙動を見出し、中性ラジカル  $\pi$  型ダイマーにおける多中心  $\pi$  電子結合や芳香族性を実験および量子化学計算を用いて明らかにした。また、中性ラジカルの一次元カラム構造の構築に成功し、色調の連続的变化を示すサーモクロミズム現象と偏光特性を併せ持つ結晶を合成した。有機物、無機物およびその複合体を問わず、単成分系としては世界初の物性であり、構造的およびエネルギー的観点からその機構を解明した。

#### 2. 開殻グラフェンフラグメントの設計と合成: フェナレニルラジカルの二次元 $\pi$ 拡張化

グラフェンから zigzag 型で三角形になるように切り出すことによって設計できる誘導体は、非ケクレ型の縮合多環共役  $\pi$  電子系分子である。森田氏は、この一群の誘導体を開殻グラフェンフラグメントと名付け、高スピン系としては最小の  $22\pi$  電子系を有する中性ラジカルであるトリアンギュレンの化学修飾による安定化に成功した。そして、3回対称性を持つ基底三重項状態の電子スピン構造を初めて実験的に証明した。

#### 3. オキソフェナレノキシル型中性ラジカルの設計と合成: ヘテロ原子導入とトポロジ-的対称性の変換

安定なオキソフェナレノキシル中性ラジカルを合成した。世界初の各種物性を具現化し、それらの機構を分子

レベルで解明した。i) 分子骨格に導入する酸素官能基の位置に依存した電子スピン密度分布のトポロジ-的対称性の制御(topological symmetry control), ii) 電子スピン構造のレドックス応答性(redox-based spin diversity), iii) 分子内電子移動の溶媒や温度による100%相互変換と動的スピン中心移動(spin-center transfer)。

#### 4. トリオキソトリアンギュレンの設計と合成: 電子機能材料への展開

$25\pi$  共役電子系中性ラジカルであるトリオキソトリアンギュレンを合成した。一次元  $\pi$  電子積層構造を有し、空気中での分解点は  $300^\circ\text{C}$  を超える。極度に小さい SOMO-LUMO エネルギー差と縮退軌道の導入による可逆性高い多段階のレドックス性を実現した。この特異な分子構造/電子スピン構造に起因する顕著な光学的・磁気的物性を具現化し、二次電池活物質、有機電界効果トランジスタや光電変換材料などの電子機能材料へ展開した。

#### 5. 三次元共役 $\pi$ 電子系を有する安定な中性ラジカルの創成と電子スピン物性の解明

曲面共役  $\pi$  電子構造を有する非交互炭化水素コラヌレンを基盤にした一群の中性モノラジカルやジラジカルの合成に成功し、未知の物質群であった三次元共役  $\pi$  電子系を有する安定な中性ラジカルを創成した。そして、非対称的電子スピン密度分布様式や曲面芳香族性、曲面  $\pi$  共役系を介したスピン間相互作用、温度に依存した動的電子スピン物性を見出した。また、フェナレニルをコラヌレン骨格に組み込んだ分子系を合成し、世界初となる曲面フェナレニル化学を明らかにした。

以上のように森田氏は、「非局在型電子スピン構造」を有する安定な中性ラジカル群の合成を達成し、特異な電子スピン構造に起因した基礎学術的知見や材料への展開にも成功した。これらの成果はより優れた有機機能性材料創成に寄与する独創的な研究業績である。よって、同氏の業績は有機合成化学協会 DIC・機能性材料賞に値するものと認め、ここに選定した次第である。