様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　６ 年　９ 月 １２ 日現在

機関番号：１４４０１
研究種目：基盤研究(B)（一般）
研究期間：2020～2023
課題番号：２０Ｈ０２６９２

研究課題名（和文）平面性イオン種を用いた集積体の革新的設計指針に基づく新奇機能開拓

研究課題名（英文）Studies on Associated Structures of Planar Ion Species and Their Functionalities

研究代表者
鈴木　修一（Suzuki, Shuichi）

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号：８０４３３２９１

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　13,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、外部刺激に対して機能性が劇的に変化しうるイオン性分子集積体の開拓を推進した。具体的な成果を以下に示す。(1) 液状化可能なイオン性開殻種が固液相転移を有することを利用し、磁気的性質と近赤外吸収特性の同時変調機能を達成した。(2) 刺激に応答して瞬間で発光強度が増す金属錯体塩、結晶化条件より発光波長が著しく変化する液状化可能な金属錯体塩、対イオンによって発光挙動が大きく異なる金属錯体の調製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義
機能性カチオン種の集積体内および対イオンとの相互作用を適度にコントロールすることで、イオン性化学種が常識的でない柔軟性と運動性を獲得し、その結果により外部環境に対して極めて鋭敏に物性が変化させることに成功した。本研究で明らかになった手法により従来達成できない任意のイオン性分子集積体が構築できる。またそれらに付随してこれまでに報告例のない現象や機能への展開が期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we promoted the development of ionic molecular association whose functionalities can drastically change in response to external stimulus and/or environment.
The specific achievements are as follows:
1.We successfully prepared liquescent ionic open-shell species based on dihydrophenazine, TTF, TCNQ, and Ni(mnt)2 salt, and found that simultaneous modulation of magnetic properties and near-infrared absorption characteristics.
2.We successfully prepared a metal complex salts with intriguing luminescent properties, such as rapid luminescence enhancement upon needle-stick stimulation, changes in emission wavelength significantly depending on the cooling rate after the solid-liquid phase transition, and significant changes in the luminescent properties depending on counter ions.

研究分野：機能分子化学

キーワード：分子集積体　刺激応答性　開殻分子　発光分子　液状化可能なイオン性化合物

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

１．研究開始当初の背景

多種機能性を集約可能なイオン性化合物はその磁性・伝導性・光物性の観点から種々の学際的研究が行われている。一般的にイオン性化合物は対イオン交換によりその物性を変調させることができる。通常は一度溶液状態で集積体をバラバラにしたのち、結晶化条件等を変更して新たな集積体を構築することで物性変調が可能となる。この溶液プロセスを利用しない場合、イオン性化合物内における剛直かつ柔軟でない分子間相互作用による集積構造を変化させるためには、高温・高圧などの厳しい環境や大きなエネルギーを必要とする。本研究者はそのイオン性化合物が剛直で柔軟性が低いという点を解決し、様々な構造系を比較的弱い外部刺激により変調させる手法の創製を目指し、同符号電荷をもつイオン性分子の集積状態に着目した。

２．研究の目的

本申請においては、常識的に信じられてきたイオン性固体は剛直で動きにくいという考えからの脱却を、これまで見逃されてきた相互作用システムを用いることで推進する。本研究における学術的独自性と創造性の鍵はイオン種集積体における内在する相互作用にある(図 1)。今回の研究で最も注目した点は同符号電荷イオン種の集積状態における引力的な相互作用（引力 A）と静電反発（斥力 B）が同時に働く点にある。影響の大きい斥力 B があるにも関わらず集積構造が形成されることは対イオンとの静電相互作用（引力 C）が大きく影響していることを意味している。すなわち、対イオンの構造や電子状態が外部刺激により変調させることができれば、集積状態と関連する系全体のナノおよびマクロな物性の劇的変化すると考えた。この機能性変化を可能にする方法として、柔軟性をもつイオン性分子を用いることを検討した。微小な外部環境変化により集積状態における各イオン性分子間の相互作用が鋭敏に反応し、各種物性が変調を受けると期待される。すなわち、イオン性分子集積体の相互作用ネットワークを外部刺激によってコントロール可能にする方法で、従来の対イオン交換や高圧・高温といった厳しい条件で物性変換を達成するシステムとは根本的に異なる。以上、本研究のコンセプトの実現とそれを利用する新奇機能性材料の創製に向けて、「平面性ラジカルイオン種」または「イオン性平面金属錯体分子」に着目した。

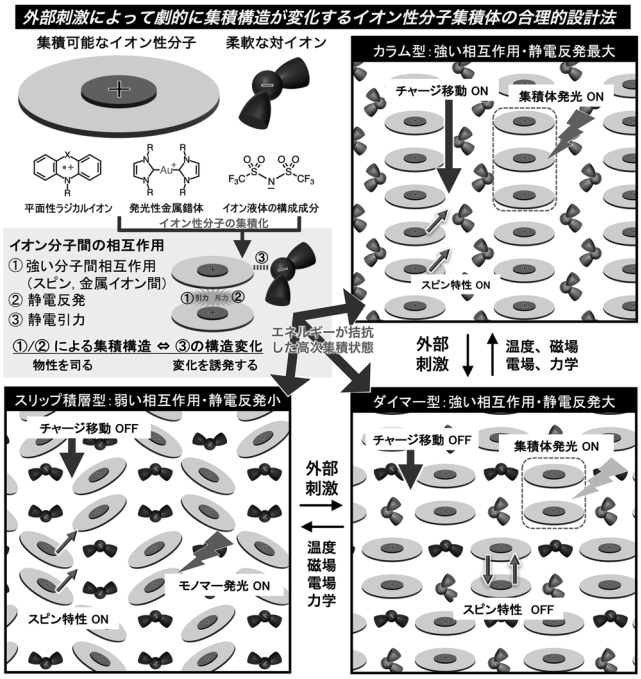

図 1. 本研究で目指したイオン性分子集積体。

３．研究の方法

本研究では、外部刺激により構成成分間に内在する相互作用が応答する平面イオン性分子集積体、特に液状化可能なイオン性化合物を合成し、色や近赤外吸収特性、磁性棟の種々の機能・物性を各状態で観測することで、それらの変化が起こる機構の調査を行った。特に「平面性ラジカルイオン種」に関する 3 つの研究成果を報告する。

４．研究成果

(1) 液状化可能なジヒドロフェナジンラジカルカチオン塩

ジヒドロフェナジンラジカルカチオンは高い安定性を有し、空気中でも取り扱えることが知られている。本研究では対イオンにビス(*N*-トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオンを利用したジヒドロフェナジンラジカルカチオン塩 **1**（**図 2a**）が温度履歴現象をもつことを見出した。カチオン塩 **1** は ESR 不活性な緑色固体から ESR 活性な緑色液体へ 95 °C で変化した。このとき、固体状態で観測された強い近赤外吸収バンドが観測されるが、液体状態では同様の領域がほぼ透明になることがわかった。結晶構造解析等の総合的に考察すると、固体状態ではラジカルカチオンのπダイマー構造を、液体状態ではモノマーを形成していることが示唆された。興味深いことに、液体状態から温度を下げた際には 30 °C までほとんど液体のままで、25 °C で固体へ相転移することがわかった。他のスペクトル情報から元の状態に戻っていることが示唆された。この温度変化に対して履歴性をもった固液相転移を利用することで近赤外光による文字判読性の制御にも成功した。

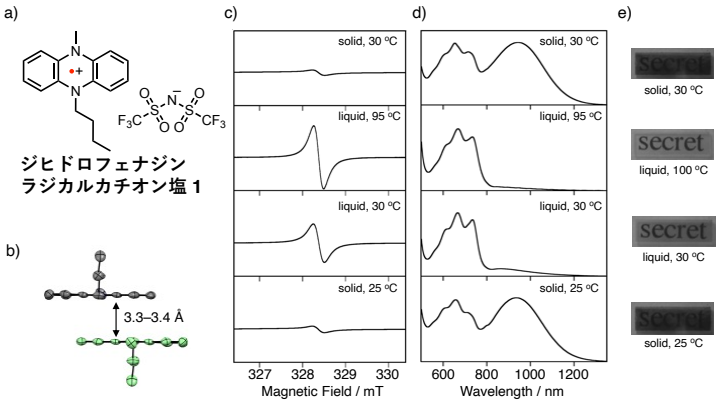

図 2. (a) ジヒドロフェナジンラジカルカチオン塩 1 の分子構造、(b) 結晶中におけるπダイマー構造、各状態における (b) ESR スペクトル、(c) UV-vis-NIR-SWIR 吸収スペクトル、(d) 光吸収特性の変化を SWIR カメラで捉えた画像。

(2) テトラチアフルバレン（TTF）ラジカルカチオン塩

TTF ラジカルカチオンも空気中でも安定なイオンラジカルとして知られている。本研究では、対イオンにビス(*N*-トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオンを利用した TTF ラジカルカチオン塩 **2**（**図 2a**）の固体状態における短波赤外光領域の吸収・透過特性が環境によって瞬時に変化することを見出した。ラジカルカチオン塩 **2** の固体状態は 800 nm から 2000 nm まで幅広い光を吸収することが UV-vis-NIR 吸収スペクトル測定からわかった。固体状態にジクロロメタン蒸気を暴露すると 5 秒程度で短波赤外光領域である 1200–2000 nm の吸収帯が消失し、さらに暴露を止め

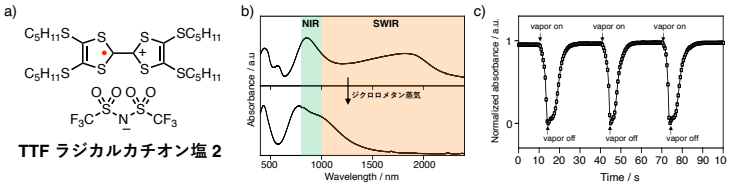

図 2. (a) ラジカルカチオン塩 2 の分子構造、(b) ジクロロメタン蒸気暴露前後の UV-vis-NIR-SWIR 吸収スペクトルの変化、(c) 1600 nm の吸収特性の時間変化。

ると 10 秒程度でその吸収帯が回復することが観測された（**図 2b,c**）。各種測定から、初めの固体状態では TTF が連続的に集積化したカラム構造を形成していることに対し、ジクロロメタン蒸気暴露中の状態では TTF が π ダイマーを形成していることが支持された。

このジクロロメタン蒸気の暴露による吸収スペクトル変化は SWIR カメラを用いて画像化することができる（**図 3**）。ラジカルカチオン塩 **2** は 70 °C で液体状態に相転移することから、その状態でガラス上に塗布することができる。塗布後に冷却して生成した固体状態における TTF の集積構造は元の融解前と同様であり、1450 nm LED 光を用いて SWIR カメラで撮影すると不透明であった。この塗布により形成した固体にジクロロメタン蒸気を暴露すると数秒で透明な状態になった。さらに、蒸気暴露を止めると再び不透明な状態へと戻った。

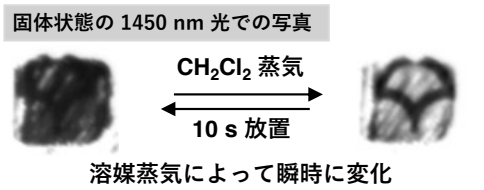

図 3. ラジカルカチオン塩 2 の蒸気暴露による光透過・吸収特性の変化を SWIR カメラで捉えた画像

(3). 液状化可能なテトラシアノキノジメタン（TCNQ）ラジカルアニオン塩

TCNQ ラジカルアニオンは空気中でも安定なイオンラジカルとして知られている。本研究では、対イオンにテトラデシルアンモニウムイオンを利用した TCNQ ラジカルアニオン塩 **3**（**図 3a**）が 90 °C に加熱することで分解せずに液体に変化することを見出した。液体状態では UV-vis-NIR 吸収スペクトルで溶液状態と同様に 600–1000 nm に幅広い吸収をもち、また、ESR スペクトルで強い信号が観測された（**図 3b,c**）。これは TCNQ がモノマー状態あることを示している。この液体は 70 °C まで冷却してもそのままの状態を保つが、針などで刺激を加えるとその場所から固体へ相転移することがわかった。固体状態では UV-vis-NIR 吸収スペクトルで 1000–1400 nm の近赤外・短波赤外光領域の幅広い吸収が観測された。一方、ESR スペクトルの信号は観測されなかった（**図 3b,c**）。このことは固体中で TCNQ が π ダイマーを形成していることを示している。

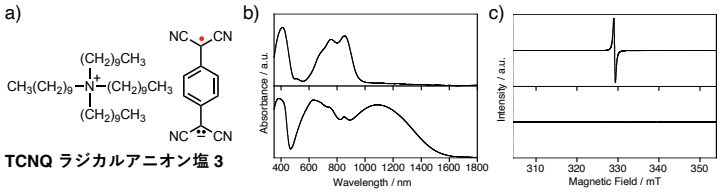

図 3. (a) ラジカルアニオン塩 3 の分子構造、(b) UV-vis-NIR 吸収スペクトルの変化、(c) ESR スペクトルの変化

固液相転移による UV-vis-NIR 吸収スペクトルの変化は短波赤外光を観測可能なカメラ（SWIR カメラ）を用いて画像化することができる（**図 4**）。70 °C で液体状態のラジカルアニオン塩 **3** をガラスに挟んだ状態を 1200 nm の短波赤外光を利用して SWIR カメラで撮影すると透明に見えることに対して、ガラスの上から一点刺激を与えるとその箇所から不透明な固体が広がっていく様子が見られた。固体状態の温度を上げて液体状態に戻すことで繰り返して同じ現象が見られた。

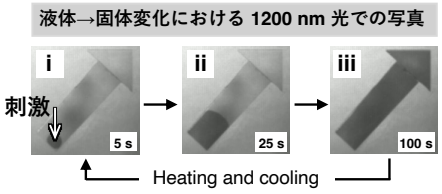

図 4. 刺激で誘起されたラジカルアニオン塩 3 の固液相転移による光透過・吸収特性の変化を SWIR カメラで捉えた画像

(4) その他

より強い分子間相互作用を持つ開殻イオン分子種は、液体状態における集積構造を制御するための有望な候補である。しかし、これらの分子種は一般に融点が高いと考えられている。この課題を解決するために、設計・合成が容易なイミダゾリウムイオンを対カチオンとし、安定なスピン源として集積特性をもつアニオン性開殻金属錯体で用いる組み合わせを考案した。その結果、イミダゾリウムイオンとアニオン性金属錯体の塩が固液相変化と温度変調による液体状態での二量体-単量体平衡のシフトによって、短波赤外領域領域でも電子スペクトルの変化を示すことを明らかとした。

また、「イオン性平面金属錯体分子」に関しても研究を進めた。その中で、液状化可能な *N*-ヘテロサイクリックカルベンを配位子とする金(I)錯体を開発し、それが刺激応答発光特性を示すことを見出した。ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオンを対イオンとする金(I)錯体塩をおよそ 130 ℃に加熱することで融解した後に約 90 ℃ に冷却することで得られる固体は UV 光下でほとんど発光性（弱いオレンジ色発光）を示さない。その状態に弱く針で刺激を与えることで UV 光下で非常に強く青紫色発光を示す状態に変化することが観測された。針刺しによる発光増強現象は非常に速く固体全体にかつ広範囲に広がることもわかり、現在さらなる研究を検討している。

本研究で紹介した平面性ラジカルイオン種液状化可能であることから様々な媒体へ「塗る」ことでオンデマンドセンサーや不可視性の光学センサーやセキュリティーの高い情報変換素子の構築可能であることから、基礎科学的な分野だけでなく、将来の機能性材料として極めて重要な知見と考えている。

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計35件（うち査読付論文　31件／うち国際共著　1件／うちオープンアクセス　5件）

１．著者名 Adachi Junya、Naito Masaya、Sugiura Sho、Le Ngoc Ha-Thu、Nishimura Shoma、Huang Shufang、Suzuki Shuichi、Kawamorita Soichiro、Komiya Naruyoshi、Hill Jonathan P.、Ariga Katsuhiko、Naota Takeshi、Mori Taizo	４．巻 95
２．論文標題 Coordination Amphiphile: Design of Planar-Coordinated Platinum Complexes for Monolayer Formation at an Air-Water Interface Based on Ligand Characteristics and Molecular Topology	５．発行年 2022年
３．雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	６．最初と最後の頁 889～897
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20220086	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

１．著者名 Murata Tsuyoshi、Yoshida Kenta、Suzuki Shuichi、Ueda Akira、Nishida Shinsuke、Kawai Junya、Fukui Kozo、Sato Kazunobu、Takui Takeji、Nakasuji Kazuhiro、Morita Yasushi	４．巻 28
２．論文標題 Double‐σ‐Bonded Close‐Shell Dimers and Peroxy‐Linked Open‐Shell Dimer Derived from a C3 Symmetric Trioxophenalenyl Neutral Diradical	５．発行年 2022年
３．雑誌名 Chemistry - A European Journal	６．最初と最後の頁 e202201426
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/chem.202201426	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

１．著者名 Sakura Mori, Sergio Moles Quintero, Naoki Tabaka, Ryohei Kishi, Raul Gonzalez Nunez, Alexandra Harbuzaru, Rocio Ponce Ortiz, Jose Marin‐Beloqui, Shuichi Suzuki, Chitoshi Kitamura, Carlos J. Gomez‐Garcia, Yasi Dai, Fabrizia Negri, Masayoshi Nakano, Shin‐ichiro Kato, Juan Casado	４．巻 61
２．論文標題 Medium Diradical Character, Small Hole and Electron Reorganization Energies and Ambipolar Transistors in Difluorenoheteroles	５．発行年 2022年
３．雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	６．最初と最後の頁 e202206680
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.202206680	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

１．著者名 Suemune Taro、Sonoda Keita、Suzuki Shuichi、Sato Hiroyasu、Kusamoto Tetsuro、Ueda Akira	４．巻 144
２．論文標題 Partially Oxidized Purely Organic Zwitterionic Neutral Radical Conductor: Multi-step Phase Transitions and Crossover Caused by Intra- and Intermolecular Electronic Interactions	５．発行年 2022年
３．雑誌名 Journal of the American Chemical Society	６．最初と最後の頁 21980～21991
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.2c08813	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Hayashi Yuki、Suzuki Shuichi、Suzuki Takanori、Ishigaki Yusuke	4．巻 145
2．論文標題 Dibenzotropylium-Capped Orthogonal Geometry Enabling Isolation and Examination of a Series of Hydrocarbons with Multiple 14π-Aromatic Units	5．発行年 2023年
3．雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6．最初と最後の頁 2596～2608
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.2c12574	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 －

1．著者名 Harada Kaho、Hasegawa Chika、Matsumoto Taisuke、Sugishita Hiroki、Kitamura Chitoshi、Higashibayashi Shuhei、Hasegawa Masashi、Suzuki Shuichi、Kato Shin-ichiro	4．巻 59
2．論文標題 A double-helical S,C-bridged tetraphenyl-para-phenylenediamine and its persistent radical cation	5．発行年 2023年
3．雑誌名 Chemical Communications	6．最初と最後の頁 1301～1304
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2CC06144A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Suzuki Shuichi、Kozaki Masatoshi、Naota Takeshi	4．巻 80
2．論文標題 Intriguing Properties and Functionalities of Extremely Stable Radical Cation Species	5．発行年 2022年
3．雑誌名 Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan	6．最初と最後の頁 843～853
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5059/yukigoseikyokaishi.80.843	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 鈴木修一、直田　健	4．巻 -
2．論文標題 付かず離れずのラジカルカチオン凝集体を用いた近赤外光透過制御	5．発行年 2023年
3．雑誌名 未来社会共創を目指す研究シーズ集2023	6．最初と最後の頁 63
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 鈴木修一	4．巻 76
2．論文標題 針刺し刺激で強発光性固体へ瞬時に変換	5．発行年 2023年
3．雑誌名 化学と工業	6．最初と最後の頁 18
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 鈴木修一	4．巻 38
2．論文標題 奇妙な有機合成化学研究グループの紹介	5．発行年 2022年
3．雑誌名 電子スピンサイエンス学会学会誌	6．最初と最後の頁 89-92
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Kira Sayaka、Miyamae Takayuki、Yoshida Kohei、Kanzaki Yuki、Sugisaki Kenji、Shiomi Daisuke、Sato Kazunobu、Takui Takeji、Suzuki Shuichi、Kozaki Masatoshi、Okada Keiji	4．巻 27
2．論文標題 Aurophilic Interactions in Multi‐Radical Species: Electronic‐Spin and Redox Properties of Bis‐ and Tris‐[(Nitronyl Nitroxide)‐Gold(I)] Complexes with Phosphine‐Ligand Scaffolds	5．発行年 2021年
3．雑誌名 Chemistry A European Journal	6．最初と最後の頁 11450～11457
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/chem.202101483	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Iwanaga Tetsuo、Komori Takashi、Sato Hiroki、Suzuki Shuichi、Yamauchi Tomokazu、Misaki Yohji、Sato Hiroyasu、Toyota Shinji	4．巻 86
2．論文標題 Synthesis, Structures, and Electronic Properties of 2,7-Anthrylene-Based Azacyclophanes Bearing o-, m-, and p-Phenylenediamine Linkers	5．発行年 2021年
3．雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6．最初と最後の頁 11370～11377
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.joc.1c00856	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Kataoka Shunpei、Suzuki Shuichi、Shiota Yoshihito、Yoshizawa Kazunari、Matsumoto Taisuke、Asano Motoko S.、Yoshihara Toshitada、Kitamura Chitoshi、Kato Shin-ichiro	4．巻 86
2．論文標題 S,C,C- and O,C,C-Bridged Triarylamines and Their Persistent Radical Cations	5．発行年 2021年
3．雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6．最初と最後の頁 12559～12568
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.joc.1c00969	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Zhang Di、Suzuki Shuichi、Naota Takeshi	4．巻 60
2．論文標題 Rapid Luminescent Enhancement Triggered by One‐shot Needlestick‐stimulus Using a Liquescent Gold(I) Salt	5．発行年 2021年
3．雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6．最初と最後の頁 19701～19704
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.202107097	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Murata Tsuyoshi、Yoshida Kenta、Suzuki Shuichi、Ueda Akira、Nishida Shinsuke、Kawai Junya、Fukui Kozo、Nakasuji Kazuhiro、Morita Yasushi	4．巻 24
2．論文標題 Design and Synthesis of a C3 Symmetrical Phenalenyl Derivative with Three Oxo Groups by Regioselective Deoxygenation/Oxygenation	5．発行年 2022年
3．雑誌名 Organic Letters	6．最初と最後の頁 1033～1037
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.orglett.1c04227	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Tanimoto Ryu、Wada Tomoyuki、Okada Keiji、Shiomi Daisuke、Sato Kazunobu、Takui Takeji、Suzuki Shuichi、Naota Takeshi、Kozaki Masatoshi	4．巻 61
2．論文標題 A Molecule Having 13 Unpaired Electrons: Magnetic Property of a Gadolinium(III) Complex Coordinated with Six Nitronyl Nitroxide Radicals	5．発行年 2022年
3．雑誌名 Inorganic Chemistry	6．最初と最後の頁 3018～3023
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.1c03764	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Kumagai Tasuku、Suzuki Shuichi、Kanzaki Yuki、Shiomi Daisuke、Sato Kazunobu、Takui Takeji、Tanaka Rika、Okada Keiji、Kozaki Masatoshi	4．巻 51
2．論文標題 Heteroatom-incorporated Trimethylenemethane: Synthesis and Properties of Triphenylphenylnitroxide-(Nitronyl Nitroxide) Dyad	5．発行年 2022年
3．雑誌名 Chemistry Letters	6．最初と最後の頁 458～460
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.220021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 －

1．著者名 鈴木修一	4．巻 50
2．論文標題 複数の不対電子が躍動する安定ラジカルカチオン	5．発行年 2022年
3．雑誌名 有機結晶部会ニュースレター	6．最初と最後の頁 10~11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 鈴木修一、直田 健	4．巻 76（12）
2．論文標題 付かず離れずのラジカル凝集体の新機能	5．発行年 2021年
3．雑誌名 化学	6．最初と最後の頁 70~71
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Suzuki Shuichi、Nakamura Fumiya、Naota Takeshi	4．巻 22
2．論文標題 Environmentally Benign Strategy for Arylation of Nitronyl Nitroxide Using a Non-Transition Metal Nucleophile	5．発行年 2020年
3．雑誌名 Organic Letters	6．最初と最後の頁 1350～1354
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.orglett.9b04655	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Nishimura Tomoaki、Sasaki Yoshito、Tachi Yoshimitsu、Suzuki Shuichi、Okada Keiji、Kozaki Masatoshi	4．巻 15
2．論文標題 Inhibition of Ligand Binding Ability of Three Porphyrins by an Organic Effector	5．発行年 2020年
3．雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6．最初と最後の頁 594～600
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/asia.201901711	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Nagata Atsuki、Hiraoka Shinsuke、Suzuki Shuichi、Kozaki Masatoshi、Shiomi Daisuke、Sato Kazunobu、Takui Takeji、Tanaka Rika、Okada Keiji	4．巻 26
2．論文標題 Redox‐Induced Modulation of Exchange Interaction in a High‐Spin Ground‐State Diradical/Triradical System	5．発行年 2020年
3．雑誌名 Chemistry A European Journal	6．最初と最後の頁 3166～3172
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/chem.201905465	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Ishigaki Yusuke、Hashimoto Takumi、Sugawara Kazuma、Suzuki Shuichi、Suzuki Takanori	4．巻 59
2．論文標題 Switching of Redox Properties Triggered by a Thermal Equilibrium between Closed‐Shell Folded and Open‐Shell Twisted Species	5．発行年 2020年
3．雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6．最初と最後の頁 6581～6584
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.201916089	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Mori Sakura、Akita Motoko、Suzuki Shuichi、Asano Motoko S.、Murata Michihisa、Akiyama Tsuyoshi、Matsumoto Taisuke、Kitamura Chitoshi、Kato Shin-ichiro	4．巻 56
2．論文標題 Open-shell singlet diradicaloid difluoreno[4,3-b:3′,4′-d]furan and its radical cation and dianion	5．発行年 2020年
3．雑誌名 Chemical Communications	6．最初と最後の頁 5881～5884
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0cc01638a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Miyamae Takayuki、Haraguchi Makoto、Tachi Yoshimitsu、Suzuki Shuichi、Kozaki Masatoshi、Okada Keiji	4．巻 22
2．論文標題 Condensed Phenoxazine Dimer and Its Radical Cation	5．発行年 2020年
3．雑誌名 Organic Letters	6．最初と最後の頁 6790～6793
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.orglett.0c02305	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Tanimoto Ryu、Suzuki Shuichi、Kozaki Masatoshi、Kanzaki Yuki、Shiomi Daisuke、Sato Kazunobu、Takui Takeji、Tanaka Rika、Okada Keiji	4．巻 5
2．論文標題 Magnetic Properties of Metal Clusters Coordinated with (Nitronyl Nitroxide)‐Substituted Amidinate Ligands	5．発行年 2020年
3．雑誌名 ChemistrySelect	6．最初と最後の頁 11170～11176
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/slct.202002927	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Yokoyama Naoki、Tanaka Nobuaki、Fujimoto Natsumi、Tanaka Rika、Suzuki Shuichi、Shiomi Daisuke、Sato Kazunobu、Takui Takeji、Kozaki Masatoshi、Okada Keiji	4．巻 16
2．論文標題 Syntheses and Properties of (Nitronyl nitroxide)‐substituted Tri‐phenylamine ortho‐Bridged by Two Oxygen and Sulfur Atoms	5．発行年 2020年
3．雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6．最初と最後の頁 72～79
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/asia.202001227	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Suzuki Shuichi、Yamaguchi Daiki、Uchida Yoshiaki、Naota Takeshi	4．巻 60
2．論文標題 Hysteretic Control of Near‐infrared Transparency Using a Liquescent Radical Cation	5．発行年 2021年
3．雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6．最初と最後の頁 8284～8288
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.202016930	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Suzuki Shuichi、Tanaka Ritsuki、Shu Ruifeng、Naota Takeshi	4．巻 89
2．論文標題 Stimuli‐Induced Controls of Magnetic and Photophysical Properties Using Liquescent Open‐Shell Ionic Molecular Systems	5．発行年 2024年
3．雑誌名 ChemPlusChem	6．最初と最後の頁 e202400132
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cplu.202400132	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 －

1．著者名 Shu Ruifeng、Naota Takeshi、Suzuki Shuichi	4．巻 -
2．論文標題 Needlestick‐Stimulation‐Induced Conversion of Short‐Wave Infrared‐Light Transparency Using a Liquescent Radical Anion	5．発行年 2024年
3．雑誌名 Small	6．最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/smll.202311557	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 －

1．著者名 Suzuki Shuichi、Shu Ruifeng、Shiomi Daisuke、Naota Takeshi	4．巻 20
2．論文標題 Temperature‐Dependent Modulation of Short‐Wave‐Infrared Light Transparency Based on Associated Structures of a Liquescent Nickel(III) Complex	5．発行年 2023年
3．雑誌名 Small	6．最初と最後の頁 2305668
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/smll.202305668	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Suzuki Shuichi、Sakai Toshihiro、Takagi Sota、Naota Takeshi	4．巻 62
2．論文標題 On‐Demand Control of Short‐Wave Infrared Light Transparency Based on Stimuli‐Responsive Association of Tetrathiafulvalene Radical Cations	5．発行年 2023年
3．雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6．最初と最後の頁 e202308570
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.202308570	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Chong Su-Gi、Suzuki Shuichi、Suzuki Takanori、Ishigaki Yusuke	4．巻 96
2．論文標題 Vis-NIR-Electrochromic Interconversion of Dithienylmethylium-Type Cyanine Dyes with a σ-Bonded Dimer or Isolable Neutral Radical	5．発行年 2023年
3．雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6．最初と最後の頁 1144～1149
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20230169	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Harada Kaho、Hasegawa Chika、Matsumoto Taisuke、Sugishita Hiroki、Kitamura Chitoshi、Higashibayashi Shuhei、Hasegawa Masashi、Suzuki Shuichi、Kato Shin-ichiro	4．巻 59
2．論文標題 A double-helical S,C-bridged tetraphenyl-para-phenylenediamine and its persistent radical cation	5．発行年 2023年
3．雑誌名 Chemical Communications	6．最初と最後の頁 1301～1304
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2CC06144A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Kira Sayaka、Miyamae Takayuki、Yoshida Kohei、Kanzaki Yuki、Sugisaki Kenji、Shiomi Daisuke、Sato Kazunobu、Takui Takeji、Suzuki Shuichi、Kozaki Masatoshi、Okada Keiji	4．巻 27
2．論文標題 Aurophilic Interactions in Multi‐Radical Species: Electronic‐Spin and Redox Properties of Bis‐ and Tris‐[(Nitronyl Nitroxide)‐Gold(I)] Complexes with Phosphine‐Ligand Scaffolds	5．発行年 2021年
3．雑誌名 Chemistry A European Journal	6．最初と最後の頁 11450～11457
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/chem.202101483	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

〔学会発表〕　計44件（うち招待講演　5件／うち国際学会　2件）

1．発表者名 鈴木修一
2．発表標題 奇抜な性質を示すラジカルカチオン化合物の探求
3．学会等名 電気通信大学 2022年度化学生命工学セミナー（招待講演）
4．発表年 2022年

１．発表者名 Shuichi Suzuki
２．発表標題 Design and Synthesis of Radical Cation Salts with Stimuli-Responsive Physical Properties
３．学会等名 Strasbourg-Japan USIAS symposium on Condensed Conjugation（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2022年

１．発表者名 阪井俊裕、髙木聡太、鈴木修一、直田 健
２．発表標題 刺激応答光学特性をもつテトラチアフルバレンラジカルカチオン塩の創製
３．学会等名 第 32 回基礎有機化学討論会
４．発表年 2022年

１．発表者名 加藤真一郎、森 桜、田畑直樹、北村千寿、鈴木修一、岸 亮平、Juan Casado
２．発表標題 ジフルオレノヘテロール誘導 体の合成，構造および開殻性
３．学会等名 第 32 回基礎有機化学討論会
４．発表年 2022年

１．発表者名 田中律起、鈴木修一、直田　健
２．発表標題 液状化可能なジヒドロフェナジンラジカルカチオンの光学および磁気特性
３．学会等名 日本化学会第103春季年会
４．発表年 2023年

１．発表者名 髙木聡太、阪井俊裕、鈴木修一、直田 健
２．発表標題 テトラチアフルバレンラジカルカチオン塩の外部環境による近赤外光透過性の制御
３．学会等名 日本化学会第103春季年会
４．発表年 2023年

１．発表者名 Ruifeng Shu, Shuichi Suzuki, Daisuke Shiomi, Takeshi
２．発表標題 Control of Short-wave IR Transparency Using a Liquescent Bis(maleonitriledithiolato)nickelate(III) Salt
３．学会等名 日本化学会第103春季年会
４．発表年 2023年

１．発表者名 林 裕貴、鈴木 修一、鈴木 孝紀、石垣 侑祐
２．発表標題 カチオンキャッピングアプローチによる安定化：複数の14π芳香族ユニットから成る炭化水素ジカチオンの単離と性質
３．学会等名 日本化学会第103春季年会
４．発表年 2023年

１．発表者名 園田啓太、末棟太朗、鈴木 修一、草本哲郎、上田 顕
２．発表標題 部分酸化型TTF骨格を有する純有機中性ラジカル伝導体: 分子間相互作用・相転移に対する結晶溶媒効果
３．学会等名 第 16 回分子科学討論会
４．発表年 2022年

１．発表者名 髙木聡太、阪井俊裕、鈴木修一、直田 健
２．発表標題 テトラチアフルバレンラジカルカチオン塩の外部環境による光学特性制御
３．学会等名 第 32 回基礎有機化学討論会
４．発表年 2022年

１．発表者名 鄭 樹基、鈴木修一、鈴木孝紀、石垣侑祐
２．発表標題 チエニル置換カチオンの合成とレドックス挙動
３．学会等名 第 32 回基礎有機化学討論会
４．発表年 2022年

１．発表者名 杉下弘樹、鈴木修一、松本泰昌、北村千寿、加藤真一郎
２．発表標題 硫黄または酸素を架橋部位に有するトリフェニルアミン二量体の合成
３．学会等名 第 32 回基礎有機化学討論会
４．発表年 2022年

１．発表者名 関口日和、酒巻大輔、鈴木修一、藤原秀紀
２．発表標題 含窒素ダブルヘテロヘリセンラジカルカチオン塩の結晶構造と物性
３．学会等名 第 32 回基礎有機化学討論会
４．発表年 2022年

１．発表者名 原田佳歩、長谷川智香、松本泰昌、北村千寿、東林修平、長谷川真士、鈴木修一、加藤 真一郎
２．発表標題 硫黄と炭素で架橋したダブルヘリカル型テトラフェニル-para-フェニレンジアミンおよびそのラジカルカチオンの合成，構造，物性
３．学会等名 日本化学会第 103 春季年会
４．発表年 2023年

１．発表者名 宇野颯汰、鈴木修一、直田 健
２．発表標題 ヘキサベンゾコロネン骨格をもつ二重凹面型開殻分子の合成と構造
３．学会等名 日本化学会第 103 春季年会
４．発表年 2023年

１．発表者名 Su-Gi Chong, Shuichi Suzuki, Takanori Suzuki, Yusuke Ishigaki
２．発表標題 Preparation and Redox Properties of Thienyl-substituted Organic Cations
３．学会等名 25th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC25)
４．発表年 2022年

１．発表者名 Shuichi Suzuki
２．発表標題 Stimuli-Induced Control of Spin and Photophysical Properties for Liquescent Radical Cations
３．学会等名 The 71st Conference of Japan Society of Coordination Chemistry（招待講演）
４．発表年 2021年

１．発表者名 鈴木修一
２．発表標題 奇抜な振る舞いをするラジカルの化学と展開
３．学会等名 南部・アインシュタイン フェローシップ 全体セミナー（招待講演）
４．発表年 2022年

１．発表者名 Shuichi Suzuki, Daisuke Shiomi, Masatoshi Kozaki, Keiji Okada
２．発表標題 Redox-induced modulation of exchange interactions in multi-radical systems
３．学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021)（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2021年

１．発表者名 安藤直輝、鈴木修一、直田 健
２．発表標題 銀配位によるアルキニル白金テルピリジン錯体の刺激応答発光特性
３．学会等名 日本化学会第 102 春季年会
４．発表年 2022年

１．発表者名 小西知行、鈴木修一、直田 健
２．発表標題 固液相転移を示すカチオン性ビス(ベンジルイソシアニド)金(I)錯体の発光特性
３．学会等名 日本化学会第 102 春季年会
４．発表年 2022年

１．発表者名 田中律起、鈴木修一、直田 健
２．発表標題 ジヒドロフェナジンラジカルカチオンの対アニオンによる水中での集合状態制御
３．学会等名 日本化学会第 102 春季年会
４．発表年 2022年

１．発表者名 浅野翔壱朗、鈴木 修一、直田 健
２．発表標題 構造柔軟性をもつらせん共役系ラジカルカチオンの近赤外吸収特性
３．学会等名 日本化学会第 102 春季年会
４．発表年 2022年

１．発表者名 谷本理勇、鈴木修一、塩見大輔、田中里佳、直田 健、小嵜正敏、岡田惠次
２．発表標題 ビス(ニトロニルニトロキシド)金(I)錯体が配位した希土類(III)錯体の合成と磁気的性質
３．学会等名 日本化学会第 102 春季年会
４．発表年 2022年

１．発表者名 内田瑞貴、鈴木修一、塩見大輔、直田 健
２．発表標題 メチレン架橋フェノチアジンラジカルカチオンの外部刺激によるスピン間相互作用の変化
３．学会等名 第 31 回基礎有機化学討論会
４．発表年 2021年

１．発表者名 谷本理勇、鈴木修一、塩見大輔、田中里佳、直田 健、小嵜正敏、岡田惠次
２．発表標題 ビス(ニトロニルニトロキシド)金(I)錯体が配位したガドリニウム(III)錯体の合成と磁気的性質
３．学会等名 第 31 回基礎有機化学討論会
４．発表年 2021年

１．発表者名 浅野翔壱朗、鈴木修一、直田 健
２．発表標題 らせん状pi拡張型ラジカルカチオンの合成と近赤外吸収特性
３．学会等名 第 31 回基礎有機化学討論会
４．発表年 2021年

１．発表者名 田中律起、鈴木修一、直田 健
２．発表標題 水溶性ジヒドロフェナジンラジカルカチオンの対アニオンによる集合特性変化
３．学会等名 第 31 回基礎有機化学討論会
４．発表年 2021年

１．発表者名 安藤直輝，鈴木修一，直田 健
２．発表標題 銀配位によるアルキニル白金テルピリジン錯体の発光特性制御
３．学会等名 錯体化学会第 71 回討論会
４．発表年 2021年

１．発表者名 菱川 大輝、鈴木 修一、直田 健
２．発表標題 固液相転移を示すビス(シクロヘキシルイソシアニド)金(I)錯体塩の発光特性
３．学会等名 日本化学会第 101 春季年会
４．発表年 2021年

１．発表者名 岩成 康平、鈴木 修一、直田 健
２．発表標題 液状化可能な N-ヘテロ環状カルベン金(I)錯体塩の発光特性
３．学会等名 日本化学会第 101 春季年会
４．発表年 2021年

１．発表者名 森 桜、鈴木 修一、浅野 素子、村田 理尚、北村 千寿、加藤 真一郎
２．発表標題 ジフルオレノヘテロール誘導体の合成と物性
３．学会等名 日本化学会第 101 春季年会
４．発表年 2021年

１．発表者名 内田 瑞貴、鈴木 修一、塩見 大輔、直田 健
２．発表標題 刺激応答磁気特性を有するメチレン架橋フェノチアジンラジカルカチオン
３．学会等名 日本化学会第 101 春季年会
４．発表年 2021年

１．発表者名 阪井 俊裕、鈴木 修一、直田 健
２．発表標題 機械的刺激によるテトラチアフルバレンラジカルカチオン塩の光学特性制御
３．学会等名 日本化学会第 101 春季年会
４．発表年 2021年

１．発表者名 田中 律起，鈴木 修一，直田 健
２．発表標題 ジヒドロフェナジンラジカルカチオン塩の固液相転移における光学および磁気特性制御
３．学会等名 日本化学会第 104 春季年会
４．発表年 2024年

１．発表者名 宇野 颯汰，鈴木 修一，直田 健
２．発表標題 二重凹面型構造をもつヘキサベンゾコロネンラジカルカチオンの合成と近赤外-赤外光吸収特性
３．学会等名 日本化学会第 104 春季年会
４．発表年 2024年

１．発表者名 日浦 里奈，鈴木 修一，直田 健
２．発表標題 カチオン性アルキニル白金テルピリジン錯体の集積構造に基づく発光特性変化
３．学会等名 日本化学会第 104 春季年会
４．発表年 2024年

１．発表者名 檜山 幸暉，鈴木 修一，直田 健
２．発表標題 渡環型ジヒドロフェナジンラジカルカチオン塩による近赤外光吸収特性制御
３．学会等名 日本化学会第 104 春季年会
４．発表年 2024年

１．発表者名 日浦 里奈，澤木友利華，鈴木 修一，直田 健
２．発表標題 アルキニル配位子を有するカチオン性テルピリジン白金錯体の外部刺激に応答した発光特性変化
３．学会等名 錯体化学会 第 73 回討論会
４．発表年 2023年

１．発表者名 藤井 雄也，鈴木 修一，出倉 駿，森 初果，上田 顕
２．発表標題 フェノール縮環型TTFと各種電子アクセプター分子からなる水素結合型電荷移動錯体の合成と構造、物性
３．学会等名 第 17 回分子科学討論会
４．発表年 2023年

１．発表者名 髙木聡太，阪井俊裕，鈴木修一，直田 健
２．発表標題 短波赤外吸収特性を制御可能なテトラチアフルバレンラジカルカチオン塩の創製
３．学会等名 第 33 回基礎有機化学討論会
４．発表年 2023年

１．発表者名 檜山幸暉，鈴木修一，直田 健
２．発表標題 機械刺激に対する渡環型ジヒドロフェナジンラジカルカチオン塩の光学特性応答
３．学会等名 第 33 回基礎有機化学討論会
４．発表年 2023年

１．発表者名 宇野颯汰，鈴木修一，直田 健
２．発表標題 電子吸収帯を赤外領域に有する二重凹面型ラジカルカチオンの合成と構造
３．学会等名 第 33 回基礎有機化学討論会
４．発表年 2023年

１．発表者名 Ruifeng Shu, Shuichi Suzuki, Daisuke Shiomi, Takeshi Naota
２．発表標題 Short-wave Infrared Absorption and Magnetic Properties of Liquescent Radical Anion Salt Based on Tetracyanoquinodimethane
３．学会等名 第 33 回基礎有機化学討論会
４．発表年 2023年

〔図書〕　計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

－

６．研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考

７．科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕　計0件

８．本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関