



Title	Modulation of the Photophysical and Magnetic Properties in TCNQ Radical Anion Salts through Control of π -Stacking Assemblies
Author(s)	Shu, Ruifeng
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/105516
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (SHU RUIFENG)	
Title	Modulation of the Photophysical and Magnetic Properties in TCNQ Radical Anion Salts through Control of π -Stacking Assemblies (π -スタッキング集積体制御によるTCNQラジカルアニオン塩の光物理的および磁気的特性の変調)
Abstract of Thesis This doctoral dissertation presents a systematic investigation into the photophysical and magnetic properties of tetracyano-p-quinodimethane radical anion (TCNQ$^{\bullet-}$) salts, with a particular focus on elucidating the relationship between these properties and their π-stacking assemblies. Recent advances in radical chemistry have highlighted the potential of radical molecules as components of molecule-based functional materials, whose physical properties are strongly influenced by their association modes. However, while dynamic modulation of radical properties through association and dissociation has been demonstrated in solution, achieving comparable control in the solid state remains challenging due to the rigidity of molecular assemblies and their limited structural adaptability. To address this challenge, this dissertation introduces a designable assembly strategy for TCNQ$^{\bullet-}$ salts based on structurally tunable organic counteranions. By varying the steric hindrance and molecular flexibility of the counteranions, the π-stacking assemblies of TCNQ$^{\bullet-}$ species can be systematically modulated, enabling structural diversity as well as phase-dependent transformations. This tunability arises from a balance between spin–spin coupling and Coulombic interactions, in which cation–anion electrostatic interactions partially alleviate anion–anion repulsion. Through this strategy, three key conclusions are drawn: (i) the π-stacking assemblies of TCNQ$^{\bullet-}$ species are closely correlated with their near-infrared (NIR) photophysical properties; (ii) controlled assemblies enable multistage, stimuli-responsive switching of magnetic and photophysical properties across condensed phases; and (iii) π-stacking transformations can proceed via a self-catalytic process that governs dynamic optical responses. The concepts and findings are developed through experimental and theoretical studies presented in Chapters 2–6. In Chapter 1, the general background and motivation for this study are provided, introducing the functional properties of stable radicals and their potential value in the design of molecular materials. In Chapter 2, a molecular strategy for designing near-infrared (NIR) dyes with controllable photophysical properties by tailoring the assemblies of radical species is presented. In Chapter 3, the characteristic photophysical and magnetic properties of liquescent TCNQ$^{\bullet-}$ salts are described in relation to the associated structures of TCNQ$^{\bullet-}$ species in both the solid and liquid states. In Chapter 4, a stable TCNQ$^{\bullet-}$-based NIR photothermal agent exhibiting an NIR-induced solid–liquid phase transition with diamagnetic-to-paramagnetic switching is described. In Chapter 5, the results for a TCNQ$^{\bullet-}$ salt stabilizing both co-facial π-dimers and slipped π-dimers in the solid state are described. In Chapter 6, a self-catalytic process governing the conversion from columnar π-stacking of TCNQ$^{\bullet-}$ species to co-facial π-dimers is described.	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (SHU RUIFENG)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	鷹 谷 絢
	副 査	教 授	草 本 哲 郎
	副 査	教 授	北 河 康 隆
	副 査	准教授	鈴 木 修 一
論文審査の結果の要旨 開殻 π 電子系分子は分子性機能材料の構成要素として大きな可能性を有することから、近年学際的に研究されている。開殻 π 電子系分子の物性・機能は分子間の集積様式に強く依存する。溶液中では集積・解離を通じた動的制御が実証されている一方で、固体状態に代表される凝集状態では構造の剛直性から同様の制御を達成することは依然として困難な課題であった。この課題に対して、本論文は、テトラシアノ-<i>p</i>-キノジメタンラジカルアニオン (TCNQ⁻) 塩における集積構造と、光物理的・磁氣的性質の相関を実験的に検討し、固体・液体状態における物性・機能制御の指針を確立したものである。 第一章では、開殻 π 電子系分子の集積構造に由来する物性・機能と分子設計指針について概説している。 第二章では、種々の対カチオンを用いた TCNQ⁻ 塩の結晶構造解析と吸収スペクトルの相関を解明し、近赤外光色素を設計するための分子戦略を提示した。特に、対カチオンの立体構造によって集積構造を精密に制御可能であることを示した点は、材料設計において重要な知見である。 第三章では、固液相転移を有する TCNQ⁻ 塩に着目し、固体および液体状態の双方における集積構造と物性・機能の関係を論じている。その過程で、類例の極めて少ない温度変化による三段階での近赤外光吸収特性の変化を見出し、その発現機構を解明した。 第四章では、近赤外光照射による光熱変換機能を利用した凝集状態における π ダイマー構造の変換を提案している。低融点 TCNQ⁻ 塩を合成し、それに対して近赤外光レーザー照射を行うことで、固液相転移に伴う反磁性-常磁性スイッチングを達成した。 第五章および第六章では、対カチオンの立体構造を最適化することで、安定/準安定ダイマー構造間の変換や、カラム状集積構造/ダイマー構造間の変換が、外部刺激によって可逆的に誘起されることを実験的に明らかにした。 以上のように、本論文は TCNQ⁻ 塩の集積構造を対カチオンにより巧みに制御することで、凝集状態における動的な物性・機能変換を実現しており、分子性機能材料の発展に大きく寄与する優れた研究成果であると認められる。よって、博士（工学）を授与するに値すると審査した。			