

錯体物性研究部門

草 本 哲 郎 (教授 (兼任*)) (2023 年 4 月 1 日～9 月 30 日)

松岡 亮太 (助教)
水野 麻人 (学振特別研究員)
壬生 託人 (特任専門員)
竹脇 由佳 (総研大生)
久保田重紀子 (技術支援員)
中貝 梢 (技術支援員 (派遣))
川口 律子 (事務支援員)

*大阪大学大学院基礎工学研究科

A-1) 専門領域：分子物性化学, 錯体化学

A-2) 研究課題：

- a) ラジカルの多重項に基づくスピン-発光関連機能の創出とメカニズム解明
- b) 三回対称構造を有するラジカルに基づく物質開拓

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光安定ラジカル PyBTM を 10wt% ドープした分子結晶は、極低温において磁場に応答する発光挙動 (magnetoluminescence) を示す。これまでの研究により、MagLum 発現にはラジカルの集積化により新たに生まれるスピン自由度が本質的な役割を果たしている可能性があることを見出している。本研究では、MagLum のメカニズムの理解にむけて、いくつかのラジカル (あるいは $S = 1/2$ スピン) が集まれば MagLum を実現することができるのか、という点を解明することを目的として、分子骨格内に二つの $S = 1/2$ スピンをもつ分子=ジラジカルを合成した。このジラジカルを単分散させたジラジカルドープポリマーに対し、発光スペクトルならびに発光寿命の磁場および温度依存性を詳細に調べたところ、このポリマーが MagLum を示すことを見出した。これは孤立したジラジカルが示す特性であり、単分子 MagLum の初実現である。この結果は、MagLum を実現するために必要な $S = 1/2$ のスピンの数 (ラジカルユニット数) は 2 であることを世界で初めて示したという点で画期的である。
- b) 二次元系物質は、構造の低次元性や幾何対称性に基づき特徴的なバンド分散や機能を示す。我々はなかでも二次元ハニカムおよびカゴメ-ハニカムハイブリッド格子構造を有する開殻錯体配位高分子に着目し、新規物質開発及び機能創出を進めている。本研究では、三回対称構造を有するラジカルと金属イオンとの配位結合形成により二次元カゴメ-ハニカム格子構造を有する結晶性配位高分子を創製し、その構造や物性を調べた。特に磁気モーメントを有する銅イオンを用いた場合、銅イオンとラジカルの不对電子間に働く非対称な強磁性的相互作用により、スピンプラストラーションが生じている可能性があること、加えてこれが物質の長距離磁気秩序化を抑制している可能性を見出した。一般にスピンプラストラーションはスピン間の反強磁性相互作用を基とするが、本物質では強磁性的相互作用を基としており、スピンプラストラーションの実現にあたり新たな戦略を与える可能性がある。

B-1) 学術論文

R. MATSUOKA, S. KIMURA, T. MIURA, T. IKOMA and T. KUSAMOTO, “Single-Molecule Magnetoluminescence from a Spatially Confined Persistent Diradical Emitter,” *J. Am. Chem. Soc.* **145(25)**, 13615–13622 (2023). DOI: 10.1021/jacs.3c01076

B-3) 総説, 著書

草本哲郎, 「大気安定な発光性ポリクロトリアリアルメチルラジカルの開発と機能創出」, *有機合成化学協会誌*, **81(5)**, 501–509 (2023). DOI: 10.5059/yukigoseikyokaisi.81.501

B-4) 招待講演

T. KUSAMOTO, “Magnetoluminescence from Assembled Organic Radicals,” Magnetoluminescence from Assembled Organic Radicals (SPIN-2023), Mita (Japan), September 2023.

T. KUSAMOTO, “Spin-correlated luminescence of radicals,” The 73rd JSCC Conference, Mito (Japan), September 2023.

T. KUSAMOTO, “Interplay Between Spin and Luminescence in Assembled Organic Radicals,” CEMS Topical Meeting, Wako (Japan), July 2023.

T. KUSAMOTO, “Spin-correlated photoluminescence of assembled open-shell molecules,” 10th Pacific Symposium on Radical Chemistry (PSRC-10), Uji (Japan), June 2023.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

錯体化学会副事務局長 (2019–), ホームページ委員長 (2019–), 理事 (2022–).

錯体化学若手の会中部・東海支部世話人 (2019–2023). (松岡亮太)

学会誌編集委員

Journal of Materials Chemistry C, Royal Society of Chemistry, Advisory Board (2022–).

Materials Advances, Royal Society of Chemistry, Advisory Board (2022–).

B-10) 競争的資金

科学技術振興機構さきがけ研究, 「三回対称ラジカルを基とするカゴメーハニカムハイブリッド格子の構築と機能開拓」, 草本哲郎 (2020年度–2023年度).

科研費基盤研究(B), 「発光開殻分子集合体によるスピントニクス機能の創出と理解」, 草本哲郎 (2023年度–2025年度).

科研費挑戦的研究(萌芽), 「カゴメーハニカム格子構造を有する分子性超薄膜結晶の創製と物性探究」, 草本哲郎 (2023年度–2024年度).

科研費基盤研究(C), 「発光性マルチラジカルのスピン多重度依存的励起状態ダイナミクスの解明」, 松岡亮太 (2023年度–2025年度).

科研費若手研究, 「ドナー・アクセプター型発光性ラジカルにおけるマグネトルミネッセンス発現機構の解明」, 水野麻人 (2023年度–2024年度).

科研費学術変革領域研究(A) (計画研究), 「1000 T 化学反応の探索と解明」 (代表者: 木村尚次郎), 草本哲郎 (研究分担者) (2023年度-2027年度).

C) 研究活動の課題と展望

有機ラジカルや磁性金属錯体に代表される開殻電子系分子は, 不対電子に基づき, 通常の開殻分子とも無機物質とも異なる物性を発現する。我々の研究グループでは, 開殻電子系分子を用いてユニークな光・電気・磁気相関物性を創製・解明することで, 物性科学に新概念と革新をもたらすことを目指して研究を進めている。今年度は, (a) 単分子 MagLum を示す物質系の創製, (b) 二次元カゴメーハニカムハイブリッド格子構造を有する開殻配位高分子の合成と磁気特性の調査, の研究を推進し, それぞれにおいて重要な成果を得ることができた。今後は, (a) では, 化学構造の異なる複数のジラジカル MagLum 特性を調べ比較することで, 発光開殻分子の MagLum における普遍性と非普遍性, ならびに分子特有のパラメータを明らかにし, メカニズムの全容解明に繋げる。(b) については, 有機化合物の高い分子設計性や金属錯体の特長である金属イオン及び幾何構造の多様性を基に, 新しい配位高分子を開発し, 光・磁気相関機能あるいは励起状態特性の創出を目指す。