

草 本 哲 郎 (准教授) (2019 年 1 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：分子物性化学

A-2) 研究課題：

- 発光性ラジカルの物質開発と多重項に基づく発光機能の創出
- 外部刺激を用いた開殻電子系分子の電子状態制御と新奇物性開拓
- ラジカル集積体における構造-物性相関に基づく新機能創出

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 高い光安定性を有する発光ラジカル PyBTM を 10wt% ドープした分子結晶は、4.2 K において磁場に応答する発光スペクトルを示す。その背景にはラジカルモノマー励起状態とラジカルエキシマー励起状態を関係づける“ラジカルペア”が関わっていることを見出している。本研究では、磁場効果のメカニズムの更なる理解を目指し、磁場印加時に発光スペクトルに加えて発光寿命がどのように変化するか、を調べた。その結果、発光寿命が磁場に応答する成分と応答しない成分が共存していることを見出した。これらの結果を速度方程式ならびに量子シミュレーションにより解析した結果、①基底状態におけるスピン状態分布の変化（静的磁場効果）、②励起状態にあるラジカルペアにおける磁場誘起項間交差（動的磁場効果）、ならびに③ラジカルモノマーとラジカルペア間における可逆なエキシトンのやりとり、の3点が磁場効果発現の鍵要因となる、という知見を得ることができた。
- 電子アクセプター性を有する発光ラジカル PyBTM と電子ドナー性骨格であるトリフェニルアミンが共役した新しいラジカル TPA-R を開発した。TPA-R は近赤外領域 ($\lambda_{\max} = 910 \text{ nm}$) において電荷移動励起状態に由来する発光を示すことを明らかにした。電気化学的光学スペクトル測定ならびに DFT 法による電子状態計算により、TPA-R では SOMO と HOMO のエネルギー準位が逆転した non-Aufbau な特異電子状態が実現していることを見出した。興味深いことに、酸性条件下にて生成する TPA-RH⁺（プロトン付加体）も TPA-R と同様 SOMO-HOMO 逆転した電子状態を有している。さらに過剰量の酸存在下では、基底状態においてトリフェニルアミン部位からラジカル部位への分子内電子移動が起こり新たなラジカル [TPA]^{•+}-RH が生成することを見出した。
- ピリジル基を二つ有するラジカル bisPyTM と銅イオンからなる一次元鎖錯体では、銅イオン回りの配位環境における Jahn-Teller (JT) 歪みの方向が、温度により徐々に変化することを明らかにした。この歪みに伴い銅イオンに配位している hfac 配位子の π 共役構造も変化する。興味深いことに、100 K 付近において銅イオンの JT 軸の方向が変化する。この軸方向変化に連動して銅イオン上の不対電子スピン密度の配向が変化した結果、100 K 以下の低温領域では、銅イオンとラジカルの不対電子スピン間に働く強磁性相互作用 ($J/k_B = 46 \text{ K}$) が高温領域のそれ ($J/k_B = 11 \text{ K}$) よりも増大することを明らかにした。本系は、JT 歪み、 π 共役の自由度、磁気特性が協奏することで温度に応答するユニークな物性を示す系であることが分かった。加えて、bisPyTM の異性体として芳香環上の窒素の置換位置が異なる新しいラジカルの開発に成功し、これが銅イオンとの錯形成反応により一次元鎖錯体を構築することを見出した。

B-1) 学術論文

S. KIMURA, H. UCHIDA, T. KUSAMOTO and H. NISHIHARA, “One-Dimensional Magnetic Chain Composed of Cu^{II} and Polychlorinated Dipyridylphenylmethyl Radical: Temperature-Dependent Jahn-Teller Distortion Correlated to π -Conjugation and Magnetic Properties,” *Dalton Trans.* **48**, 7090–7093 (2019). (Selected as a HOT article)

A. TANUSHI, S. KIMURA, T. KUSAMOTO, M. TOMINAGA, Y. KITAGAWA, M. NAKANO and H. NISHIHARA, “NIR Emission and Acid-Induced Intramolecular Electron Transfer Derived from a SOMO–HOMO Converted Non-Aufbau Electronic Structure,” *J. Phys. Chem. C* **123**, 4417–4423 (2019).

K. KATO, S. KIMURA, T. KUSAMOTO, H. NISHIHARA and Y. TEKI, “Luminescent Radical-Excimer: Excited-State Dynamics of Luminescent Radicals in Doped Host Crystals,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **58**, 2606–2611 (2019). (*Selected as a HOT paper*)

T. USUI, Z. LIU, H. IGARASHI, Y. SASAKI, Y. SHIRAMATA, H. YAMADA, K. OHARA, T. KUSAMOTO and T. WAKIHARA, “Identifying the Factors Governing the Early-Stage Degradation of Cu-Chabazite Zeolite for NH₃-SCR,” *ACS Omega* **4**, 3653–3659 (2019).

H. OKADA, H. UENO, Y. TAKABAYASHI, T. NAKAGAWA, M. VRANKIĆ, J. ARVANITIDIS, T. KUSAMOTO, K. PRASSIDES and Y. MATSUO, “Chemical Reduction of Li⁺@C₆₀ by Decamethylferrocene to Produce Neutral Li⁺@C₆₀^{•-},” *Carbon* **153**, 467–471 (2019).

B-3) 総説, 著書

T. KUSAMOTO and H. NISHIHARA, “Zero-, One- and Two-Dimensional Bis(dithiolato)metal Complexes with Unique Physical and Chemical Properties,” *Coord. Chem. Rev.* **380**, 419–439 (2019).

B-4) 招待講演

草本哲郎, 「安定有機ラジカルが示す発光機能」, 有機EL 討論会第 29 回例会, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2019 年 11 月.

草本哲郎, 「ラジカルが示すユニークな機能: 電気, 磁気, そして発光特性」, 自然科学研究機構事務局会議室, 東京, 2019 年 11 月.

草本哲郎, 「安定ラジカルを基とする発光機能創出」, 第 4 回有機若手ワークショップ, 京都大学理学研究科セミナーハウス, 京都, 2019 年 11 月.

T. KUSAMOTO, “Luminescence and Structure-Magnetism Correlation of Open-Shell Metal Complexes,” 7th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC7), Putra World Trade Centre, Kuala Lumpur (Malaysia), October 2019.

草本哲郎, 「錯体化学を基とする開殻電子系分子の光機能創出」, 錯体化学会第 69 回討論会, 名古屋大学東山キャンパス, 愛知, 名古屋, 2019 年 9 月.

T. KUSAMOTO, “Magnetoluminescence in photostable radicals,” Spin Chemistry Meeting 2019, Courtyard by Marriott West Pushkin Hotel, St. Petersburg (Russia), August 2019.

T. KUSAMOTO, “Photostable Organic Radicals with Unique Photofunctions,” 17th Japan-Korea Symposium on Molecular Science, Hotel Sunroute Plaza Nagoya, Nagoya (Japan), July 2019.

T. KUSAMOTO, “Magnetoluminescence in photostable radicals,” 9th Pacific Symposium on Radical Chemistry (PSRC-9), Asilomar Conference Grounds, California (U.S.A.), June 2019.

草本哲郎, 「開殻π電子系が拓く発光・磁気特性」, 第 4 回固体化学フォーラム研究会, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2019 年 6 月.

B-6) 受賞, 表彰

草本哲郎, 錯体化学会研究奨励賞 (2019).

木村 舜, 日本化学会第 99 回春季年会学生講演賞 (2019).

木村 舜, Spin Chemistry Meeting 2019 Best Poster Award (2019)

草本哲郎, 第 5 回分子科学討論会 優秀講演賞 (2011).

草本哲郎, International School & Symposium on Multifunctional Molecule-based Materials (ISSMMM), first poster award in Chemistry (2011).

草本哲郎, 東京大学大学院理学系研究科研究奨励賞 (2010).

草本哲郎, 日本化学会第 88 春季年会学生講演賞 (2008).

草本哲郎, BCSJ Award (2006).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本化学会東海支部代議員 (2019-).

錯体化学会副事務局長 (2019-).

錯体化学会ホームページ委員 (2019-).

錯体化学若手の会 中部・東海支部世話人 (2019-).

錯体化学会 将来計画委員会委員 (2017-).

錯体化学若手の会 事務局会計 (2017).

錯体化学若手の会 事務局代表 (2016).

錯体化学若手の会 関東支部世話人 (2012-2018).

学会の組織委員等

錯体化学会第 69 回討論会実行委員 (2019).

The 1st Asian Conference on Molecular Magnetism (ACMM2020) 組織委員 (2019).

43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2018) セッション S3 主催 (2018).

錯体化学会第 67 回討論会シンポジウム S3 主催 (2017).

その他

第 25 回錯体化学若手の会中部・東海支部勉強会主催 (2019).

錯体化学若手の会関東支部後期勉強会 2018 主催 (2018).

錯体化学若手の会関東支部前期勉強会 2018 主催 (2018).

錯体化学若手の会関東支部後期勉強会 2017 主催 (2017).

錯体化学若手の会関東支部前期勉強会 2017 主催 (2017).

錯体化学若手の会関東支部後期勉強会 2016 主催 (2016).

錯体化学若手の会関東支部前期勉強会 2016 主催 (2016).

錯体化学若手の会関東支部後期勉強会 2015 主催 (2015).

錯体化学若手の会関東支部前期勉強会 2015 主催 (2015).

錯体化学若手の会関東支部後期勉強会 2014 主催 (2014).

錯体化学若手の会関東支部前期勉強会 2014主催 (2014).
錯体化学若手の会夏の学校 2014主催 (2014).
錯体化学若手の会関東支部後期勉強会 2013主催 (2013).
錯体化学若手の会関東支部前期勉強会 2013主催 (2013).
錯体化学若手の会関東支部後期勉強会 2012主催 (2012).

B-8) 大学での講義, 客員

名城大学理工学部, 非常勤講師, 「錯体化学」, 2019年度後期.
総合研究大学院大学物理科学研究科, 「機能物性化学」, 2019年5月-6月

B-10) 競争的資金

科研費挑戦的研究(萌芽), 「単層ヘテロスピンハニカムナノシートの創製」, 草本哲郎 (2019年-2020年).
加藤科学振興会研究助成, 「高効率発光を実現する革新的なラジカル分子材料の創出」, 草本哲郎 (2019年).
池谷科学技術振興財団研究助成, 「グラフェン様ハニカムスピン配置を有する分子性二次元物質「ラジカルナノシート」の創製」, 草本哲郎 (2018年-2019年).
科研費若手研究(A), 「発光開殻分子の異方的集積と光・電気・磁気機能の創出」, 草本哲郎 (2017年-2019年).
科研費挑戦的萌芽研究, 「二重項発光の特長解明: ラジカルは高エネルギー効率なEL デバイスを実現できるか?」, 草本哲郎 (2016年-2018年).
イオン工学振興財団研究助成, 「金属ジチオレン錯体のイオン性結晶を基盤とする量子スピン液体の実現」, 草本哲郎 (2016年).
松籟科学技術振興財団研究助成, 「ナノスケールフォトスピントロニクスを指向した有機ラジカルナノシートの創製」, 草本哲郎 (2015年).
小笠原科学技術振興財団研究助成, 「ナノスケールフォトスピントロニクスを指向した二次元ポリマー物質「ラジカルナノシート」の創製と革新機能の創出」, 草本哲郎 (2015年).
村田学術振興財団研究助成, 「ラジカル分子の二重項励起状態に基づく革新発光機能の増強」, 草本哲郎 (2014年).
科研費若手研究(B), 「光スイッチング分子性導体」, 草本哲郎 (2012年-2015年).

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、通常の閉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) ラジカルの発光寿命の磁場効果、(b) 化学刺激応答性ドナーアクセプター型発光ラジカルの合成と機能、(c) ヘテロスピン一次元鎖錯体の構造-物性相関に基づく新機能開拓、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)については新開発した発光ラジカルの発光の磁場効果を調べ、これまでの研究結果と比較することで、ラジカルの発光の磁場効果における「普遍性」と「非普遍性: 分子特有のパラメータ」を明らかにし、磁場効果発現メカニズムの全容解明に繋げる。(b) および(c) では、「ラジカルならではの発光特性」を実現することを目標に、新しい発光ラジカルならびにラジカル異方集積体の物質開発を進める。