

錯体物性研究部門

草 本 哲 郎 (准教授) (2019年1月1日～2023年3月31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)
久保田亜紀子 (技術支援員)
中貝 梢 (技術支援員 (派遣))
川口 律子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：分子物性化学，錯体化学

A-2) 研究課題：

- ラジカルの多重項に基づくスピン-発光相関機能の創出とメカニズム解明
- 三回対称構造を有するラジカルに基づく物質開拓
- ラジカル結晶における固体発光機能の探究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 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。その背景には、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。本研究では、magnetoluminescence のメカニズムの理解、中でもラジカルであることが本現象に対しどのように影響しているのか、を解明することを目的として、PyBTM を様々な濃度でドープした分子結晶に対し、発光スペクトルに加え発光寿命の磁場および温度依存性を詳細に調べた。この結果を速度方程式ならびに量子力学的シミュレーションを基に解析した結果、基底状態におけるスピン状態分布の変化 (静的磁場効果) と励起状態における磁場誘起項間交差 (動的磁場効果) のうち、前者の寄与が magnetoluminescence 挙動に対し支配的であることを見出した。これは、本現象が通常の閉殻分子では実現が困難であり、開殻電子系であるラジカルならではの新奇物性であることを意味している。これと並行して、PyBTM が配位した亜鉛錯体を合成し、この物質が magnetoluminescence を示す初めてのラジカル金属錯体であることを明らかにした。また励起状態におけるラジカルエキシマー形成が分子内ではなく分子間で生じることを見出した。
- 二次元系物質は、構造の低次元性や特徴的なバンド構造トポロジーに由来する機能を示す。我々はなかでも二次元ハニカム構造を有する開殻錯体高分子に着目し、新規物質開発及び機能創出を進めている。本研究では、目的物質の構成要素となる三回対称構造を有するラジカルを新たに開発した。さらにラジカルと金属イオンとの配位結合形成により狙い通りの二次元ハニカム構造が形成できることを見出した。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対電子間に強磁性的な交換相互作用が働くこと、また物質の磁気秩序状態が磁場に応答して変化する (反強磁性秩序⇔強磁性秩序) ことを見出した。これは同様の分子構造を有する零次元系および一次元系物質では見られなかった新しい機能である。
- 開殻分子の固体発光は、閉殻分子のそれとは特徴やメカニズムが異なることが予想できるが、発光性の開殻分子結晶の例が極めて少なく、研究が十分には進められてこなかった。我々は室温において固体発光するラジカル分子結晶

晶を世界に先駆けて開発した。加えて、この分子結晶が近赤外領域で発光することを明らかにした。この物質は開殻分子凝縮系の励起状態ダイナミクスや発光メカニズムの基礎学理の解明を可能とする有力物質である。

B-1) 学術論文

H. H. CHO, S. KIMURA, N. C. GREENHAM, Y. TANI, R. MATSUOKA, H. NISHIHARA, R. H. FRIEND, T. KUSAMOTO and E. W. EVANS, “Near-Infrared Light-Emitting Diodes from Organic Radicals with Charge Control,” *Adv. Opt. Mater.* **10**, 2200628 (2022). DOI: 10.1002/adom.202200628

S. MATTIELLO, Y. HATTORI, R. KITAJIMA, R. MATSUOKA, T. KUSAMOTO, K. UCHIDA and L. BEVERINA, “Enhancement of Fluorescence and Photostability of Luminescent Radicals by Quadruple Addition of Phenyl Groups,” *J. Mater. Chem. C* **10(40)**, 15028–15034 (2022). DOI: 10.1039/D2TC03132A

Y. HATTORI, R. KITAJIMA, W. OTA, R. MATSUOKA, T. KUSAMOTO, T. SATO and K. UCHIDA, “The Simplest Structure of a Stable Radical Showing High Fluorescence Efficiency in Solution: Benzene Donors with Triarylmethyl Radicals,” *Chem. Sci.* **13(45)**, 13418–13425 (2022). DOI: 10.1039/D2SC05079J

T. SUEMUNE, K. SONODA, S. SUZUKI, H. SATO, T. KUSAMOTO and A. UEDA, “Partially Oxidized Purely Organic Zwitterionic Neutral Radical Conductor: Multi-step Phase Transitions and Crossover Caused by Intra- and Intermolecular Electronic Interactions,” *J. Am. Chem. Soc.* **144(48)**, 21980–21991 (2022). DOI: 10.1021/jacs.2c08813

B-3) 総説, 著書

R. MATSUOKA, A. MIZUNO, T. MIBU and T. KUSAMOTO, “Luminescence of Doublet Molecular Systems,” *Coord. Chem. Rev.* **467**, 214616 (2022). DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214616

B-4) 招待講演

草本哲郎, 「安定有機ラジカルを基とするスピン相関発光機能の創出」, 第6回高密度共役若手会セミナー, オンライン開催, 2022年8月.

草本哲郎, 「対電子を有する分子性物質が示す磁気・電気・光機能」, ISSP ワークショップ「1000 テスラ超強磁場科学の開拓」, オンライン開催, 2022年6月.

草本哲郎, 「安定有機ラジカルが示すスピン相関発光機能」, 第53回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, オンライン開催, 2022年11月.

T. KUSAMOTO, “An open-shell, magnetoluminescent, two-dimensional coordination polymer with a triangular organic radical ligand,” the 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC8), Taipei (Taiwan), August 2022.

T. KUSAMOTO, “Spin-correlated photoluminescence of organic radicals,” 25th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC25), Hiroshima (Japan), July 2022.

T. KUSAMOTO, “Spin-correlated photoluminescence of open-shell molecules,” Pure and Applied Chemistry International Conference 2023 (PACCON 2023), Chiang Rai (Thailand), January 2023.

T. KUSAMOTO, “Interplay Between Spin and Luminescence in Stable Organic Radicals,” The 11th Singapore International Chemical Conference (SICC-11), Singapore, December 2022.

T. KUSAMOTO, “Spin-correlated Photofunctions Based on Luminescent Radicals,” Institute for Materials Research International Symposium, Sendai (Japan), October 2022.

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–), 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–). (松岡亮太)

学会誌編集委員

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

その他

岡崎ものづくり推進協議会学識委員 (2022–2023).

B-8) 大学等での講義, 客員

愛媛大学大学院理工学研究科, 応用化学セミナーミニシンポジウム講演講師, 2022年7月.

名城大学, 非常勤講師, 2022年9月–2023年3月.

理化学研究所, 客員研究員, 2020年12月–2023年3月.

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), 「発光ラジカルの集積化に基づく開殻物質創製と電子スピン・発光協奏物性の開拓」, 草本哲郎 (2020年度–2022年度).

科研費若手研究, 「発光開殻分子を用いた単分子マグネトルミネッセンスの実現」, 松岡亮太 (2021年度–2022年度).

中部科学技術センター令和3年度学術・みらい助成最優秀提案, 「磁場で発光色が変わる有機ラジカル分子の開発」, 松岡亮太 (2021年度–2022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) スピン-発光相関機能のメカニズムの解明, (b) 二次元ハニカム構造を有する開殻錯体高分子の合成と磁気特性の調査, (c) 室温で近赤外発光を示す新しいラジカル分子結晶の開発, 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, 低温・磁場下における発光測定が可能な測定系を用いて, これまで開発してきた発光開殻分子の magnetoluminescence 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) および(c) 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, 新しいラジカル金属錯体を開発し, これまでにない光相関機能あるいは励起状態特性の創出を目指す。

*) 2023年4月1日大阪大学大学院基礎工学研究科教授