

カルバゾール含有ジラジカルが示す
スピン相関発光の解明

水野 麻人 大阪大学大学院基礎工学研究科 助教
 草本 哲郎 大阪大学大学院基礎工学研究科 教授

発光性物質のなかでも開殻電子状態を有する物質はスピン状態と発光の相関にもとづく特異な発光 (= スピン相関発光) を示すことから注目を集めている。特に、不対電子を有する開殻分子 (= 有機ラジカル) の発光が、磁場等の外部刺激に応じて変調可能であることがわかってきた。筆者らは、独自開発した発光性ラジカルのドーピング結晶が磁場応答発光を示すことを世界に先駆けて見出し、その詳細な機構を明らかにしてきた^[1,2]。最近では、一分子内に二つのラジカル骨格を有するジラジカルが単分子機能として磁場応答発光を示すことを見出し、スピン相関発光の発現には二つのスピンが必要であることを明らかにした^[3]。このような発光性ジラジカルは、スピン相関発光の開拓・解明に有用なモデル分子と考えられる。しかし、その報告例は限られており、分子内スピン間相互作用の大きさや電子状態の違いがジラジカルの発光特性にどのような影響を及ぼすかについて、包括的な理解は得られていない。このような背景のもと、筆者らはカルバゾール骨格を有する発光性ジラジカル**1** (図1a) を新たに開発し、**1**が磁場だけでなく、温度にも応答する特異な発光挙動を示すことを見出した^[4]。本稿では、ジラジカル**1**が示すスピン相関発光およびその機構について紹介する。

本研究では、カルバゾールを電子ドナー骨格、トリアリールメチルラジカル部位を電子アクセプター部位とする

ジラジカル**1**を設計・合成した。また、参照分子として類似骨格を有するモノラジカル**2**の合成も行い (図1b)、両者の発光特性を比較した。溶液中での発光スペクトル測定から両ラジカルは電荷移動励起状態から発光を示すことが明らかになった。ジラジカル**1**の分子内スピン間相互作用に関する知見を得るため、その凍結トルエン溶液を用いて電子スピン共鳴 (ESR) 測定を行った結果、ジラジカル種に対応する半磁場シグナル ($\Delta m_S = \pm 2$) が観測された。更に、この半磁場シグナルの温度依存性の解析により、**1**の基底状態は一重項状態であり、その分子内交換相互作用は $2J/k_B = -24$ K (スピンハミルトニアン $H = -2JS_1 \cdot S_2$ に基づく) で

あることが明らかとなった。なお、この相互作用の絶対値は前述の磁場応答発光を示すジラジカルの値 ($2J/k_B = 8.3 \pm 11.3$ K)^[3]よりも大きい。

続いて、ジラジカル**1**のポリメタクリル酸メチル (PMMA) 分散試料 (0.01 wt%) を作成し、その発光スペクトルの磁場依存性を測定した。その結果、**1**のPMMA分散試料は4.2 Kにおいて、磁場に応答した発光強度の増大を示すことが明らかになった (図1c)。また、その磁場応答発光挙動は18 Tまで飽和傾向を示さなかった。一方、モノラジカル**2**のPMMA分散試料 (0.2 wt%) では、同様の条件下で発光スペクトルが磁場に応答しなかった。さらに、両試料における発光スペクトルの

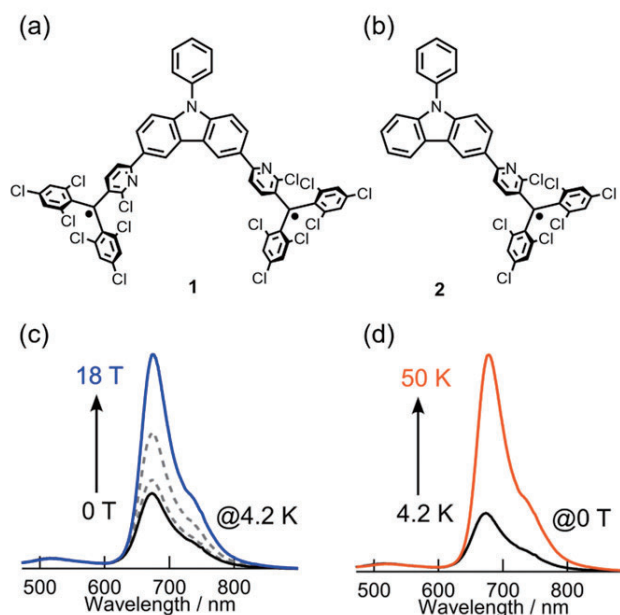


図1 (a)ジラジカル**1**の化学構造。(b)モノラジカル**2**の化学構造。(c,d)**1**のPMMA分散試料 (0.01 wt%) が示す(c)磁場応答発光 (4.2 K、励起波長375 nm) および(d)熱活性型発光 (0 T、励起波長375 nm)^[4]。

温度依存性 (4.2–50 K) を調べたところ、**2**の発光強度はほとんど温度変化しなかった一方、**1**の発光強度は昇温とともに単調に増加した (図1d)。**2**との比較により、**1**が示した磁場応答発光及び熱活性型発光はジラジカルに特有の現象であり、分子内のラジカル間相互作用に起因することが示唆された。また、磁場印加および昇温に伴い発光強度が増大したことから、**1**の発光スペクトルでは、三重項状態からの発光が支配的であることが強く示唆された。

1の磁場応答発光及び熱活性型発光

はどのような機構で発現しているだろうか。我々は、これらスピン相関発光の詳細な機構を明らかにするため、発光スペクトル及び発光減衰曲線の温度・磁場依存性 (4.2–50 K, 0 Tおよび18 T) を測定し、それらの詳細な解析を行った。詳細は割愛するが、本系で見られたスピン相関発光は、(i) **1**の三重項状態は発光性、一重項状態は非発光性であり、(ii) その発光強度変化は電子基底状態 (S_0 および T_0) のボルツマン分布と相関する、というモデルで説明できた (図2)。すなわち、**1**で見られた二種類のスピン相関発光はその三

重項状態 (T_0) 占有率の変化で统一的に理解することができる。以上、**1**が示すスピン相関発光の機構解明を通じて、ラジカルが示すスピン相関発光の基盤的理解を深めることができた。

本研究では、機器センタースタッフの方々のサポートのもと、分子科学研究所の様々な装置を使用させていただきました。本研究の遂行にあたりESR測定をサポートいただいた藤原基靖博士 (分子研) および伊木志成子氏 (分子研)、強磁場下での発光測定を指導していただいた木村尚次郎博士 (東北大) に御礼申し上げます。

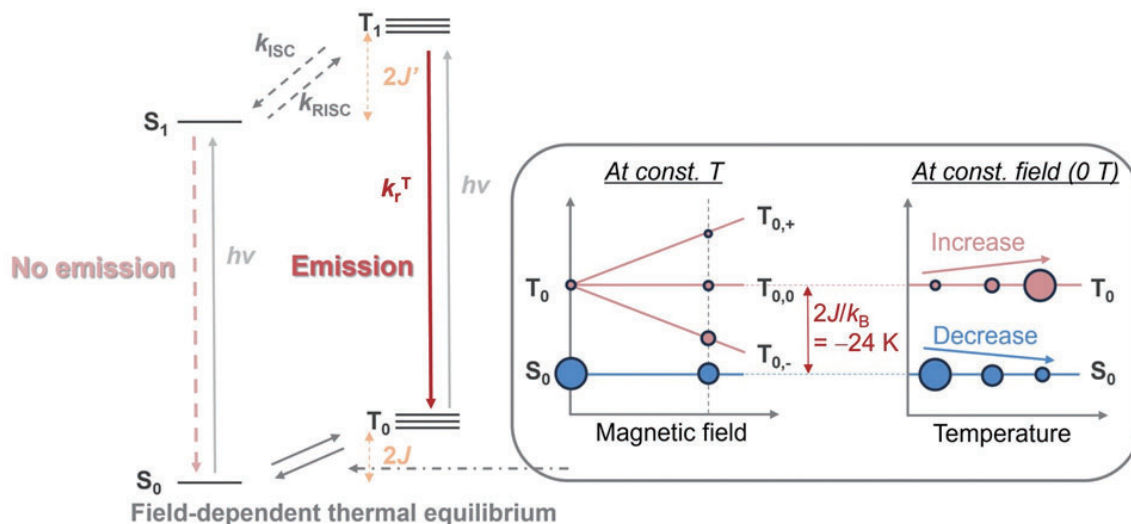


図2 ジラジカル**1**が示すスピン相関発光 (磁場応答発光および熱活性型発光) の機構^[4]。

参考文献

- [1] S. Kimura, T. Kusamoto, S. Kimura, K. Kato, Y. Teki, and H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, 12711–12715.
- [2] S. Kimura, S. Kimura, K. Kato, Y. Teki, H. Nishihara, and T. Kusamoto, *Chem. Sci.*, **2021**, 12, 2025–2029.
- [3] R. Matsuoka, S. Kimura, T. Miura, T. Ikoma, and T. Kusamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145, 13615–13622.
- [4] A. Mizuno, R. Matsuoka, S. Kimura, K. Ochiai, and T. Kusamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146, 18470–18483.



みずの・あさと
2018年名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻博士後期課程修了後、同研究科研究員、カールスルーエ工科大学研究員およびフンボルト財団研究フェロー、分子科学研究所特任研究員、日本学術振興会特別研究員 (PD) を経て、2024年より現職。趣味は走ること。



くさもと・てつろう
2010年東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了後、理化学研究所特別研究員、同基礎科学特別研究員、東京大学大学院理学系研究科特任助教、同助教、分子科学研究所准教授を経て、2023年より現職。最近の趣味は子供達と出かけること。