

錯体物性研究部門

草 本 哲 郎 (准教授) (2019年1月1日着任)

松岡 亮太 (助教)
加藤 壮志 (大学院生)
木村 舜 (特別共同利用研究員)
中貝 梢 (技術支援員)
増田 道子 (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：

- a) 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
- b) 三回対称構造を有するラジカルに基づく物質開拓
- c) 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

- 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。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。
- b) 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 \leftrightarrow 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。
- c) 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

S. KIMURA, M. UEJIMA, W. OTA, T. SATO, S. KUSAKA, R. MATSUDA, H. NISHIHARA and T. KUSAMOTO, “An Open-Shell, Luminescent, Two-Dimensional Coordination Polymer with a Honeycomb Lattice and Triangular Organic Radical,” *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 4329–4338 (2021). DOI: 10.1021/jacs.0c13310

S. KIMURA, S. KIMURA, K. KATO, Y. TEKI, H. NISHIHARA and T. KUSAMOTO, “A Ground-State-Dominated Magnetic Field Effect on the Luminescence of Stable Organic Radicals,” *Chem. Sci.* **12**, 2025–2029 (2021). DOI: 10.1039/D0SC05965J

S. KIMURA, S. KIMURA, H. NISHIHARA and T. KUSAMOTO, “Excimer Emission and Magnetoluminescence of Radical-Based Zinc(II) Complexes Doped in Host Crystals,” *Chem. Commun.* **56**, 11195–11198 (2020). DOI: 10.1039/D0CC04830E

C. OHDE, T. KUSAMOTO and H. NISHIHARA, “Effects of Halogen Atom Replacement on the Structure and Magnetic Properties of a Molecular Crystal with Supramolecular Two-Dimensional Network Mediated via Sulfur’s σ -Holes,” *J. Magn. Magn. Mater.* **497**, 165986 (6 pages) (2020). DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165986

R. MATSUOKA, S. HIMORI, G. YAMAGUCHI and T. NABESHIMA, “Kinetic and Thermodynamic Behaviors of Pseudorotaxane Formation with C_{3v} Macrocyclic BODIPY Trimers and the Remarkable Substituent Effect on Ring-Face Selectivity,” *Org. Lett.* **22**, 8764–8768 (2020). DOI: 10.1021/acs.orglett.0c02840

R. MIYAKE, E. SUGANUMA, S. KIMURA, H. MORI, J. OKABAYASHI and T. KUSAMOTO, “Cyclic Heterometallic Interactions Formed from a Flexible Tripeptide Complex Showing Effective Antiferromagnetic Spin Coupling,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **60**, 5179–5183 (2020). DOI: 10.1002/anie.202013373

H. MAEDA, A. BAJPAYEE, T. KUSAMOTO and H. NISHIHARA, “Construction of Bis(2,6-bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)pyridine)iron(II) Coordination Polymer for Incorporation of Magnetic Function,” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **30**, 147–152 (2020). DOI: 10.1007/s10904-019-01375-x

R. YOSHIMOTO, S. YAMASHITA, H. AKUTSU, Y. NAKAZAWA, T. KUSAMOTO, Y. OSHIMA, T. NAKANO, H. M. YAMAMOTO and R. KATO, “Electric Dipole Induced Bulk Ferromagnetism in Dimer Mott Molecular Compounds,” *Sci. Rep.* **11**, 1332 (10 pages) (2021). DOI: 10.1038/s41598-020-79262-6

B-3) 総説、著書

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」, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* **75**, 35–41 (2020). DOI: 10.4019/bjscc.75.35

Y. CHIBA, T. NAKAMURA, R. MATSUOKA and T. NABESHIMA, “Synthesis and Functions of Oligomeric and Multidentate Dipyrrin Derivatives and their Complexes,” *Synlett* **31**, 1663–1680 (2020).

B-4) 招待講演

草本哲郎,「ラジカル——奇数個の電子をもつ分子が示すユニークな機能」, 市民公開講座第 127 回分子科学フォーラム, オンライン開催, 2021 年 2 月.

T. KUSAMOTO, “A Cu(II)-radical heterospin magnetic chain: Temperature-dependent Jahn-Teller distortion correlated to π -conjugation and magnetic properties,” RSC Dalton Transactions New Talent: Asia-Pacific Desktop Seminar, online, February 2021.

草本哲郎,「開殻電子系分子が示す機能」, 第 132 回フロンティア材料研究所学術講演会(無機化学セミナー)「殻自由度を利用した材料・機能開発」, オンライン開催, 2020 年 12 月.

草本哲郎,「安定ラジカルが示す発光機能」, 第 2 回“光”機到来! Q コロキウム, オンライン開催, 2020 年 6 月.

草本哲郎,「企業での経験と今の自分」, 分子科学研究所所長招聘会議「光り輝く博士課程卒業生」, オンライン開催, 2020 年 6 月.

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-).

学会の組織委員等

分子研研究会「錯体化学に基づく分子の構造変換設計と機能制御」所内対応 (2020).

分子研研究会「錯体化学から始まる学術展開の可能性」所内対応 (2021).

錯体化学会第 70 回討論会実行委員 (2020).

錯体化学会第 69 回討論会実行委員 (2019).

The 1st Asian Conference on Molecular Magnetism (1stACMM) 組織委員 (2020).

その他

錯体化学若手の会第 7 回ウェブ勉強会主催 (2020).

第 25 回錯体化学若手の会中部・東海支部勉強会主催 (2019).

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」, 2020 年 9 月-.

山形大学理学理学科, 集中講義,「化学特別講義 A」, 2020 年 7 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-2024 年).

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–2022年).

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).

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・磁気関連物性を創製・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-発光関連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、試料の発光特性の磁場効果の詳細な探究を可能とする測定系として、7 Tまでの磁場発生が可能なマグネットを測定装置系に組み込むことを進める。この新測定装置系を用いて研究を加速させ、ラジカルの magnetoluminescence 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、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、これまでになかった光関連機能あるいは励起状態特性の創出を目指す。