

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）
水野 麻人（特任研究員）
壬生 託人（特任専門員）
中貝 梢（技術支援員（派遣））
増田 道子（事務支援員）
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：

- 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，閉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) 閉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

R. MATSUOKA, S. KIMURA and T. KUSAMOTO, “Solid-State Room-Temperature Near-Infrared Photoluminescence of a Stable Organic Radical,” *ChemPhotoChem* **5**(7), 669–673 (2021). DOI: 10.1002/cptc.202100023

Y. HATTORI, S. TSUBAKI, R. MATSUOKA, T. KUSAMOTO and H. NISHIHARA and K. UCHIDA, “Expansion of Photostable Luminescent Radicals by Meta-Substitution,” *Chem. –Asian J.* **16**(17), 2538–2544 (2021). DOI: 10.1002/asia.202100612

S. KIMURA, R. MATSUOKA, S. KIMURA, H. NISHIHARA and T. KUSAMOTO, “Radical-Based Coordination Polymers as a Platform for Magnetoluminescence,” *J. Am. Chem. Soc.* **143**(15), 5610–5615 (2021). DOI: 10.1021/jacs.1c00661

S. MATTIELLO, F. CORSINI, S. MECCA, M. SASSI, R. RUFFO, G. MATTIOLI, Y. HATTORI, T. KUSAMOTO, G. GRIFFINI and L. BEVERINA, “First Demonstration of the Use of Open-Shell Derivatives as Organic Luminophores for Transparent Luminescent Solar Concentrators,” *Mater. Adv.* **2**(22), 7369–7378 (2021). DOI: 10.1039/d1ma00659b

R. MATSUOKA, T. YOSHIMOTO, Y. KITAGAWA and T. KUSAMOTO, “Structural and Magnetic Studies on Nickel(II) and Cobalt(II) Complexes with Polychlorinated Diphenyl(4-pyridyl)methyl Radical Ligands,” *Molecules* **26**(18), 5596 (8 pages) (2021). DOI: 10.3390/molecules26185596

Y. HATTORI, R. KITAJIMA, R. MATSUOKA, T. KUSAMOTO, H. NISHIHARA and K. UCHIDA, “Amplification of Luminescence of Stable Radicals by Coordination to NHC–Gold(i) Complex,” *Chem. Commun.* **58**, 2560–2563 (2022). DOI: 10.1039/D1CC06555F

T. KUSAMOTO, C. OHDE, S. SUGIURA, S. YAMASHITA, R. MATSUOKA, T. TERASHIMA, Y. NAKAZAWA, H. NISHIHARA and S. UJI, “An Organic Quantum Spin Liquid with Triangular Lattice: Spinon Fermi Surface and Scaling Behavior,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **95**(2), 306–313 (2022). DOI: 10.1246/bcsj.20210411

B-3) 総説、著書

T. KUSAMOTO and S. KIMURA, “Photostable Luminescent Triarylmethyl Radicals and Their Metal Complexes: Photofunctions Unique to Open-Shell Electronic States,” *Chem. Lett.* **50**(7), 1445–1459 (2021). DOI: 10.1246/cl.210201

B-4) 招待講演

草本哲郎, 「開殻電子系分子の開発を基とする発光・磁気機能創出」, 第6回分子性固体オンラインセミナー, オンライン開催, 2021年4月.

草本哲郎, 「発光性有機ラジカルに基づく磁気・光機能開拓」, 日本磁気科学会令和3年物理化学分科会「電子スピンの検出と応用——磁場効果現象における物理化学と学際的磁気科学」, オンライン開催, 2021年10月.

草本哲郎, 「有機ラジカルが示す発光特性の磁場効果」, 強磁場オンライン研究会 2021, オンライン開催, 2021年11月.

草本哲郎, 「有機ラジカルで挑むトポロジカル物質開拓と光機能創出」, さきがけ・CREST トポロジー合同第1回インフォーマルミーティング「高分子が拓くトポロジカル科学」, オンライン開催, 2021年12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長 (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 (2017–2019).

学会の組織委員等

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).

その他

錯体化学若手の会第 10 回ウェブ勉強会主催 (2021).

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」, 2021 年 9 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).

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) 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。