

令和 3 年 5 月 20 日現在

機関番号：63903

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22197

研究課題名（和文）単層ヘテロスピナニカムナノシートの創製

研究課題名（英文）Development of single-layer heterospin honeycomb nanosheets

研究代表者

草本 哲郎（Tetsuro, Kusamoto）

分子科学研究所・生命・錯体分子科学研究領域・准教授

研究者番号：90585192

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：高い光安定性と発光特性を示す新しい三角形型ラジカルを合成した。このラジカルと金属錯体と混ぜると、二次元蜂の巣構造を有する新しい有機-無機ハイブリッド材料が得られた。この材料は磁性と発光特性を併せ持つ非常に珍しい物質である。このような物質を多様に創製することは、次世代デバイスの実現に向けた重要な一歩である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発された物質及び物質開拓法により、特異な機能を示し得るとして知られる八ニカム構造物質の多種多様な創製が可能となった。これにより機能材料の基礎物性科学ならびにデバイス応用科学においてあらたな方向への展開が期待される。本研究結果は、基礎学術ならびに応用開発の両方の発展に貢献する重要な成果である。

研究成果の概要（英文）：A triangular-shaped radical possessing high photostability and luminescence properties was developed. The combination of the radical and metal complex units afforded novel organic-inorganic hybrid materials with two-dimensional honeycomb lattice structures. These materials are rare examples demonstrating both magnetic and photoemission properties. Developing a variety of such materials would surely be an important step toward realization of next-generation devices.

研究分野：分子物性科学

キーワード：ラジカル 配位高分子 錯体 物性 二次元 八ニカム

1. 研究開始当初の背景

「二次元構造を有する磁性体がどのような磁性を発現するか?」という基本的な問いは、50年以上前にその答えが理論的に提案されたものの(N. Mermin and H. Wager, *Phys. Rev. Lett.* **1966**, 17, 1133; L. Onsager, *Phys. Rev.* **1944**, 65, 117)、単層の磁性ナノシートによる実験結果が報告されるようになったのは非常に最近である(H. Cheong et al., *Nano Lett.* **2016**, 16, 7433; X. Xu et al., *Nature* **2017**, 546, 270 など)。また、物質の化学安定性が低い、候補物質が少ないなど、まだまだ多くの課題に直面している。この状況の中で、私は磁性や伝導性を示す分子性材料の研究経験から、ラジカルと金属錯体のハイブリッドであるヘテロスピリハニカムナノシートによりこれらの課題を乗り越えられると考えた。金属錯体は無限といえる金属イオンと配位子の組み合わせにより、多彩な幾何構造やスピン構造を自在構築できる特長がある。特にラジカルを配位子とすることでラジカルと金属イオンのスピン間に働く強い磁気相互作用に起因する磁性が期待でき、二次元磁性の研究を飛躍的に発展させる可能性を秘めている。

2. 研究の目的

本研究では、三回対称構造を有する安定有機ラジカルを用いてグラフェン様の二次元ハニカムスピン構造を形成し、その辺の中心に様々な磁氣的性質(スピン多重度、異方性)を有する金属イオンを導入する。グラフェンでは実現困難なスピン構造と、ラジカルと磁性金属イオン間の有効な磁気相互作用に基づく磁気特性を有するヘテロスピリハニカム構造配位高分子を多様に創製する。さらにこの二次元配位高分子の単層化にも挑戦する。これらにより、二次元磁性の研究分野に革新的な発展をもたらす物質群を生み出すことが本研究の目的である。

3. 研究の方法

目的達成のための研究方法として下記(1)-(2)を計画する。

(1) 化学的に安定な単層を単離可能なヘテロスピリハニカム配位高分子の物質設計と合成

(2) 大面積な単層のヘテロスピリハニカムナノシートを単離する手法の確立

(1)において目的物質に求められる構造面と機能面における要件とは、(a) 二次元構造を有する、(b) 種々の金属イオンが導入できる、(c)ラジカルと金属イオン間に良好な磁気相互作用が働く、という3点である。また(2)において単層を単離するために目的物質に求められる要件とは、(d)二次元シートが電荷を帯びていない=中性であり、シート同士が弱い非共有結合性相互作用により結び付けられている、という点である。これらの条件を満たす物質として新規ラジカル trisPyM と M(hfac)₂ 錯体モチーフ (hfac = hexafluoroacetylacetonato) からなるヘテロスピリハニカム配位高分子(M₃Rad₂)を提案する。trisPyM は三回対称構造を有するラジカルであり、分子内に存在する3つの窒素原子と金属イオンとの配位結合形成により、二次元ハニカム構造を形成できるポテンシャルを有する(=条件(a)をクリア)。M(hfac)₂ 錯体モチーフでは、Mn^{II} (d5)、Fe^{II} (d6)、Co^{II} (d7)、Ni^{II} (d8)、Cu^{II} (d9)、その他 4d、5d 金属など多彩な金属イオンを導入することができることから、多様な二次元スピン構造が実現できる(=条件(b)を満たす)。また trisPyM では窒素原子と中心炭素原子(=スピン中心)との共役によってスピン密度が窒素原子上まで広がることが予想され、ラジカル-金属イオン間に良好な磁気相互作用が期待できる(T. Kusamoto et al., *Chem. Sci.* **2018**, 9, 1996; T. Kusamoto et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 11845; T. Kusamoto et al., *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 4186。=条件(c)をクリア)。またその相互作用の符合(強磁性的か反強磁性的か)や強さは金属イオンの選択により制御可能である。

上記の条件(d)について、シート構造が中性であり対イオンが存在しない点が単層の単離にあたり重要である。二次元磁性金属錯体の代表例である金属オキサト錯体(nBu₄N)[M^{II}Mb^{III}(C₂O₄)₃]は、単層磁性ナノシートのモチーフとして魅力的であるが、アニオン性のハニカムスピンネットワーク錯体骨格の空孔に対カチオンが存在し、カチオン-アニオンの静電相互作用あるいはカチオンの位置の乱れによって結晶性の単層の単離が容易ではない。一方 M₃Rad₂ は単層が中性であり、これらは問題にならない可能性が高い。本研究では新たな二次元錯体系物質群としてのヘテロスピリハニカム配位高分子 M₃Rad₂ を開拓し、特徴的な構造に基づく物性を明らかにする。さらに単層の二次元ハニカム格子ナノシートの単離にも挑戦する。

4. 研究成果

(1) 光安定な三角形発光有機ラジカル trisPyM の開発

図 1a に示す合成経路に基づき、ピリジル基を3つ有するトリアリルメチルラジカルである trisPyM を合成した。ジクロロメタン中における ESR スペクトルでは3つの窒素原子に由来する超微細構造が見られたことから、ラジカルのスピン密度がピリジル基の窒素原子上に存在することが明らかとなった。DFT 法に基づき計算された trisPyM の分子軌道準位図を図 1b に示す。対電子が存在する軌道(α-SOMO)は主に中心の炭素原子に位置するものの、3つのピリジン間上へも広がっていることが示唆された。既報のピリジル基を有するトリアリルメチルラジカルとの比較により、トリアリルメチル骨格に導入されたピリジル基の数が増えるにつれβ-

SOMO のエネルギーが減少する、すなわち電子アクセプター性が増すことが明らかとなった。光学測定の結果、trisPyM は溶液中において発光(フォトルミネッセンス)を示す稀有なラジカルであることが明らかとなった。ジクロロメタン中における発光極大 (λ_{em}) は 700 nm であり(図 2a)、発光量子収率および発光寿命はそれぞれ 0.85% および 3.0 ns であった。さらに trisPyM の多結晶は、液体窒素温度まで冷却することで固体発光を示すことを見出した(図 2b)。溶液中における trisPyM について、光照射下における半減期を調べた結果、trisPyM はこれまで報告されてきた関連するトリアリルメチルラジカルの中で最も半減期が長いことがわかった。この結果は trisPyM が極めて高い光安定性を有することを示している。

(2) trisPyM と亜鉛錯体ユニットからなる二次元八ニカム配位高分子 M_3Rad_2 の創製と物性

trisPyM の 3 つの窒素原子は金属イオンへの配位能を有することが期待できる。trisPyM と $Zn(hfac)_2$ を溶解させたジクロロメタン溶液に対し、ヘキサン蒸気下でゆっくりと溶媒を留去することで赤色の板状結晶物質 Zn_3Rad_2 が得られることを見出した。単結晶 X 線構造解析の結果、この物質では、trisPyM の 3 つの窒素原子が $Zn(hfac)_2$ の亜鉛イオンに対し trans 型に配位することで、図 3 に示すように、理想的な八ニカム構造と比べ対称性は低いものの、期待通りの 2 次元八ニカム格子が形成されていることが明らかとなった。この格子では、trisPyM の中心炭素原子(=高い不対電子密度を有する原子)が格子点に位置しており、八ニカムスピ格子が形成されていると考えることができる。 Zn_3Rad_2 の多結晶試料の磁化率測定を行った結果、 Zn_3Rad_2 の結晶中では不対電子間に弱い反強磁性的な相互作用が働いていることが明らかになった。また、 Zn_3Rad_2 の光学測定を進めた結果、この物質が液体窒素温度以下の低温において発光(フォトルミネッセンス)を示すことを見出した(図 3)。加えて 4.2 K の極低温において、 Zn_3Rad_2 の発光スペクトルおよび発光減衰挙動が磁場により変化する、すなわち magnetoluminescence を示すことを見出した。本物質が世界で初めて磁場応答発光を示すラジカル配位高分子であることが明らかとなった(S. Kimura and T. Kusamoto et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 5610-5615.)

その後、 Zn_3Rad_2 の単層の二次元八ニカムナノシートの単離を目指し、フッ素系溶媒を用いた結晶作成あるいは結晶分散を試みたが、現状では単層を得るには至っておらず、他のボトムアップあるいはトップダウン的手法にて単層の単離を試みる予定である。また亜鉛錯体の代わりに銅錯体を用いた場合でも、二次元八ニカム構造が形成される予備知見をえており、このような構造を持つ物質の磁性をさらに追及する予定である。

Zn_3Rad_2 のようにスピンに基づく磁気特性と発光性と兼ね備えた物質は、将来のエレクトロニクス、スピントロニクス、フォトンクスに資する新しい光磁気協奏物性を発現する可能性を秘めている。本研究で開発された物質および物質開拓法により、特異な機能を示し得る八ニカム構造物質の多種多様な創製が可能となった。これにより機能材料の基礎物性科学ならびにデバイス応用科学に、新たな方向への飛躍的發展や革新が期待される。

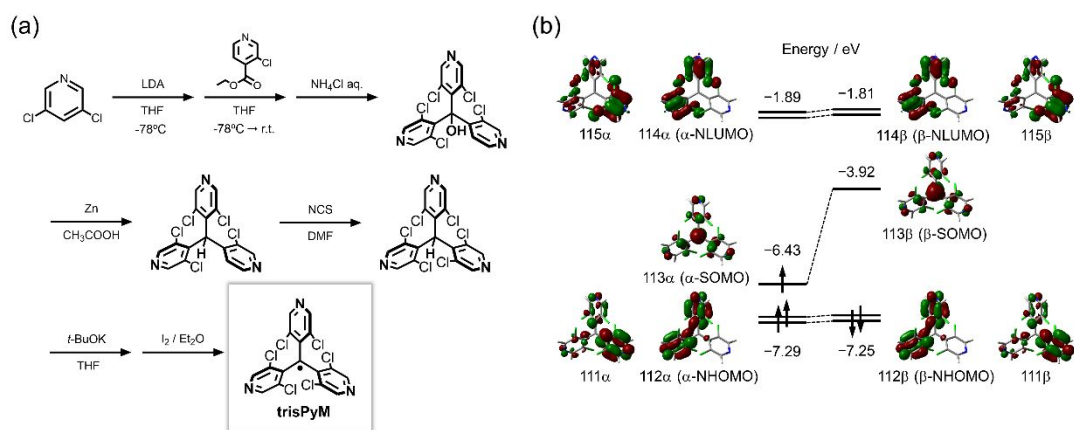


図 1. (a) trisPyM の合成経路。 (b) DFT 法 (UB3LYP/6-31G(d,p)) を基に計算された trisPyM の分子軌道準位図。

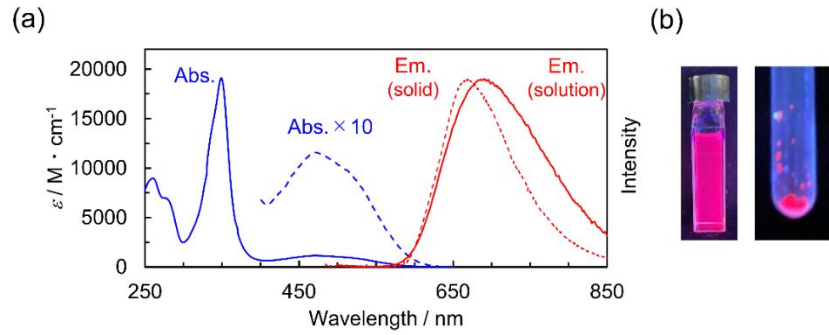


図 2. (a) trisPyM のジクロロメタン溶液の吸収 (青) および発光スペクトル (赤、励起波長 : 350 nm)、(b) 室温のジクロロメタン溶液 (左) および液体窒素で冷却した多結晶試料 (右) に波長 365 nm の光を照射した際の発光の様子。

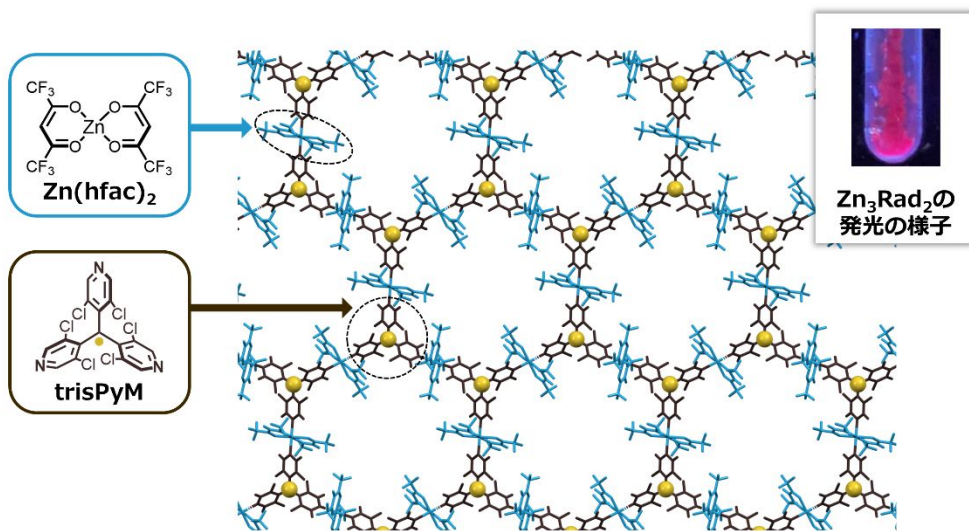


図 3. Zn_3Rad_2 における二次元 h2cmm 格子構造と、 Zn_3Rad_2 の多結晶試料を液体窒素で冷却して波長 365 nm の光を照射した際の試料の発光の様子。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kimura Shun, Matsuoka Ryota, Kimura Shojiro, Nishihara Hiroshi, Kusamoto Tetsuro	4. 巻 143
2. 論文標題 dical-Based Coordination Polymers as a Platform for Magnetoluminescence	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 5610-5615
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c00661	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kimura Shun, Kimura Shojiro, Nishihara Hiroshi, Kusamoto Tetsuro	4. 巻 56
2. 論文標題 Excimer emission and magnetoluminescence of radical-based zinc(ii) complexes doped in host crystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 11195 ~ 11198
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cc04830e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 11件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 草本 哲郎
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第127回分子科学フォーラム（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tetsuro Kusamoto
2. 発表標題 A Cu(II)-radical heterospin magnetic chain: temperature-dependent Jahn-Teller distortion correlated to π -conjugation and magnetic properties
3. 学会等名 RSC Dalton Transactions New Talent: Asia-Pacific Desktop Seminar（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 草本 哲郎
2. 発表標題 開殻電子系分子が示す機能
3. 学会等名 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」（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 草本 哲郎
2. 発表標題 安定ラジカルが示す発光機能
3. 学会等名 第2回"光"機到来！Qコロキウム（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 草本 哲郎
2. 発表標題 企業での経験と今の自分
3. 学会等名 分子科学研究所所長招聘会議 公開WEBシンポジウム「光り輝く博士課程卒業生」（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tetsuro Kusamoto, Shun Kimura, Hikaru Uchida, Hiroshi Nishihara
2. 発表標題 Stimuli-Responsive Photonic, Electronic, and Magnetic Functions in Pyridyl-Containing Luminescent Radicals
3. 学会等名 The 1st Asian Conference on Molecular Magnetism (ACMM) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 服部 陽平・椿 隼典・松岡 亮太・草本 哲郎・内田 欣吾
2. 発表標題 (3,5-ジフルオロピリジル)ビス(2,4,6-トリクロロフェニル)メチルラジカルのメタ位置換が蛍光に与える影響
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松岡 亮太・草本 哲郎
2. 発表標題 室温で固体発光を示す安定有機ラジカルの合成
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tetsuro Kusamoto
2. 発表標題 Photofunctions of Stable Organic Radicals
3. 学会等名 PCOSS-IMS Bilateral Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 草本 哲郎
2. 発表標題 安定ラジカルを基とする発光機能創出
3. 学会等名 第4回有機若手ワークショップ (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tetsuro Kusamoto
2. 発表標題 Luminescence and Structure-Magnetism Correlation of Open-Shell Metal Complexes
3. 学会等名 7TH ASIAN CONFERENCE ON COORDINATION CHEMISTRY (ACCC7) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tetsuro Kusamoto
2. 発表標題 Magnetoluminescence in photostable radicals
3. 学会等名 Spin Chemistry Meeting 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shun Kimura, Tetsuro Kusamoto, Shojiro Kimura, Ken Kato, Yoshio Teki, Hiroshi Nishihara
2. 発表標題 Magnetic Field Effect on the Luminescence of Stable Radicals in a Rigid Environment
3. 学会等名 Spin Chemistry Meeting 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tetsuro Kusamoto
2. 発表標題 Photostable Organic Radicals with Unique Photofunctions
3. 学会等名 17th Japan-Korea Symposium on Molecular Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 草本 哲郎
2. 発表標題 開設 電子系が拓く発光・磁気特性
3. 学会等名 第4回固体化学フォーラム研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

草本グループホームページ
https://groups.ims.ac.jp/organization/kusamoto_g/

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関