

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 26 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24350076

研究課題名(和文) 光励起高スピン ラジカルのダイナミックスを利用したスピントロニクスへの展開

研究課題名(英文) Study of the dynamics of photo-excited high-spin radical toward molecular spintronics

研究代表者

手木 芳男 (Teki, Yoshio)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：00180068

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題で以下の代表的な成果が得られた。(1)ペンタセンに安定ラジカルを付加した系を合成し、光化学的性質と励起状態等を詳細に研究した結果、著しい光耐久性の向上(約1000倍の光耐久性の実現)と有機溶媒への溶解度の向上が同時に達成される事を見出した。(2)この光耐久性機構が、ラジカル付加により引き起こされる増強系間交差とスピン許容の経路の形成によるペンタセン部位の超高速・高効率な一重項-三重項スピン転換による事を明らかにした。今回見出した手法は、今後広く用いられる可能性がある。加えて、ラジカルの励起状態ダイナミックス、ラジカル配位子を有するCo錯体の原子価互変異性に関する知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：In this project, the following scientific achievements were obtained. A new photo-stabilization method of acene derivatives utilizing stable radical was discovered. Thus, a combination of two unstable species (photo-reactive pentacene and radical) led to remarkable photo-stability enhancement and the solubility enhancement in organic solvents. To clarify the mechanism of the photo-stability enhancement, excited-state dynamics of the pentacene derivatives having stable radical substituents were investigated by using the transient absorption measurements. The derivatives showed ultrafast formation of triplet excited state in the pentacene moiety from photoexcited singlet state owing to the contributions of enhanced intersystem crossing and singlet fission.

In addition, we also obtained some new results concerned with the excited-state spin dynamics of radicals. Furthermore, the magnetic and optical properties of Co complexes with radical ligands were also investigated.

研究分野：スピン科学

キーワード：光励起状態 スピンダイナミックス ラジカル 光耐久性 ペンタセン 高スピン状態 原子価互変異性 スピントロニクス

1. 研究開始当初の背景

分子磁性を含めた物性化学の最近の動向は静的な物性から、その制御へと展開する傾向にある。研究代表者らは、有機スピンの光励起状態の解明と励起状態スピンドイナミックスを利用した機能発現を目的として、安定πラジカルを研究してきた[1-3]。その成果として、大きな分子内交換相互作用によりスピン整列した光励起高スピン状態の検出に先駆けて成功し、基底状態では反強磁性的であった2つのラジカル間が、光励起状態を介して強磁性的に変化する系を見出すことができた[1]。また、光励起高スピン状態の形成には、πトポロジーを適切に考慮した分子設計が不可欠である事を実証してきた[1,2]。

さらに、量子混合状態を経由したと思われる特異な電子スピン分極を示す光励起四重項状態の検出にも初めて成功した[3]。また、励起高スピンπラジカルを配位子として用いたFe錯体による、芳香族部位のLIESST(光誘起励起スピン状態トラップ)現象も見出している。これらの知見を踏まえて、本申請の「光励起高スピンπラジカルのダイナミックスを利用したスピントロニクスへの展開」という着想に至った。

**【引用文献】** (1) Y. Teki et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 984 (2000); *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 294 (2001). 他。 (2) Y. Teki et al., *Chem. Lett.*, **33**, 1500 (2004); *Chem. Eur. J.*, **12**, 2329 (2006). (3) Y. Teki et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4666 (2006); *J. Mater. Chem.*, **18**, 381 (2008).

2. 研究の目的

本研究課題は、我々が世界に先駆けて見出した光励起高スピン状態をとる有機πラジカル(以下「励起高スピンπラジカル」と呼ぶ)におけるスピン整列の堅牢性と系の拡張性を最大限利用し、それらに機能性部位を付加することにより形成される量子混合状態を制御することにより、光励起高スピン状態の量子スピンドイナミックスを利用した複合機能発現と、その制御を達成し、さらに、電子ドナー性を向上させた励起高スピンπラジカルを用いた光伝導やスピン整列等の解明や、πラジカルの増強系間交差による金属錯体の光磁性制御により、光励起高スピンπラジカルを基盤とする励起状態スピントロニクスへと新展開を図る事を本研究の目的とした。

3. 研究の方法

励起高スピンπラジカルを基盤とする励起状態スピントロニクスの基盤を構築する目的で、次の3つの課題を設定する。

(A) πラジカルの光励起量子混合状態からの電子移動やエネルギー移動による分極移動を解明する目的で、交換相互作用が弱い励起三重項-ラジカル連結系を合成し、それらの光励起量子混合状態と励起状態スピンドイ

ナミックスを時間分解ESRと時間分解光学測定により解明する。また、励起高スピンπラジカルを利用した固体物性発現の基盤を築く目的で、(B)電子物性を改良した励起高スピンπラジカルとそのCT錯体を合成し、光電流の時間分解測定や光電流検出の時間分解ESRにより、それらの光物性、光伝導、スピン整列を解明する。さらに、(C)πラジカルの増強系間交差による金属錯体の光磁性制御を達成する。

4. 研究成果

本研究で得られた主要な成果を以下に示す。

課題(A)の成果

申請計画通り弱い電子アクセプターであるナフタルイミドと安定ラジカルをジフェニルエチニル基で連結した系、**1**、や、BODIPYに安定ラジカルを連結した系、**2**、等を合成し(図1)、その励起状態を時間分解ESR等で調べたが、分子**1**では溶解度等の問題が発生し、信号を得る事ができなかった。一方、分子**2**では、特異な時間分解ESR信号が観測されたものの、現在その解析に難航している。

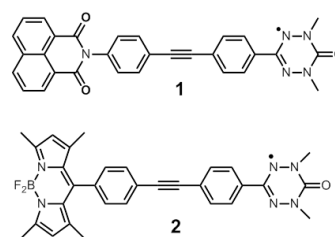


図1 合成した系の一部

る。機能性部位とラジカル間の距離をさらに伸ばした系も合成を試みたが、合成に難航しこの課題(A)に関しては、多くの時間を費やしたが実験面からは幾つかの困難に直面し、十分な成果が得られたとは言い難い。しかし、理論的な側面からは重要な知見が得られ、電荷分離イオン対状態から励起高スピン状態に移るには、電荷分離状態が量子混合状態をとる事と量子コヒーレンスの消失が不可欠である事が明らかになり、そのための条件も有る程度解明できた。これらの成果は、学術論文として出版した[雑誌論文の①及び④]。

課題(B)の成果

以下に記載する、当初予想していた以上の重要な成果が得られた。

電子ドナー性を有する光感応部位として有機半導体のベンチマーク化合物として、また、有機半導体を用いた電界効果トランジスタ等への応用が期待される広く研究されてきたペンタセンを選択し、それに安定ラジカルを付加した系、**3**、**4**(図2参照)を合成し、それらの基礎物性や光化学的性質、励起状態ダイナミックス等を詳細に研究した。その結果、ペンタセンに安定ラジカルを付加する事により著しい光耐久性の向上(分子**4**では約1000倍の光耐久性の実現)と有機溶媒への溶

解度の向上が同時に達成される事を見出した。図2に空気飽和で室内光存在下でのジクロロメタン溶液における**3**、**4**、とそれらの前駆体**3pr**、**4pr**における光耐久性を調べた結果を示した。光耐久性は、ペンタセン部位の吸収のピーク（約587nm）でモニターしてその吸収の減衰挙動から評価した。また、それらの電気化学特性を含むペンタセン部位の電子状態は、ラジカルの付加により殆ど影響を受けない事も明らかにした。この成果は、学術論文③として著名な国際学術雑誌 *Angew. Chem. Int. Ed.* に掲載され、さらにその Hot Paper に選出された。

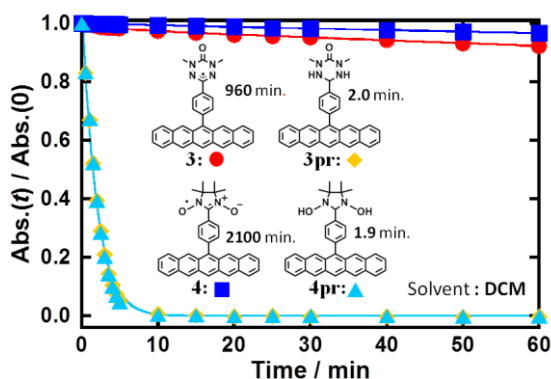


図2 ラジカル付加ペンタセン誘導体とそれらの前駆体の光耐久性

さらに、この光耐久性の向上がラジカル付加体の特異な励起状態ダイナミクスに起因する事を明らかにする目的で、フェムト秒パルスレーザーを用いた超高速分光測定を実施し、ペンタセン部位の励起状態の変遷を、過渡吸収測定で追跡した。図3に分子**4**の結果の一部を示す。10ps以内にペンタセン部位が励起一重項から励起三重項状態へと変遷し、さらにそれが失活していく挙動が顕著にみられた。分子**3**やそれらの前駆体**3pr**、**4pr**においても同様の測定を行い、それらの励起状態ダイナミクスを詳細に明らかにした。その結果、分子**3**、**4**の著しい光耐久性機構が、ラジカル付加により引き起こされる増強系間交差とスピン許容の経路の形成によるペンタセン部位の超高速・高効率な一重項→三重項スピン転換とそれに続く基底状態への超高速失活による事を見出した。また、量

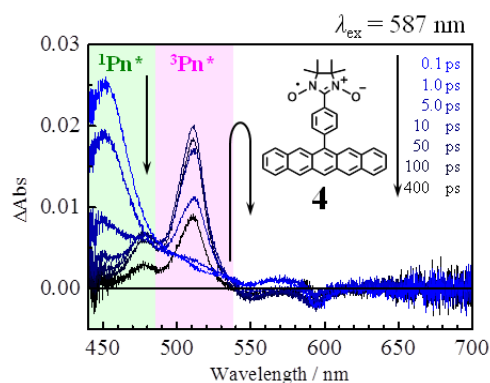


図3 分子**4**の過渡吸収スペクトルの時間変化

子収率の見積もりから一重項分裂（1光子で2分子の励起三重項状態を生成する現象、 $S_1^* + S_0 \rightarrow 2T^*$ ；太陽電池の効率向上の新原理として注目）が関与している可能性が示唆された。また、図4に示すように、分子**3**では、凍結ガラスに希釈した状態で、30 Kにおいてペンタセン部位の励起三重項状態と付加した安定ラジカル間の交換相互作用でスピン整列して形成される励起四重項状態が時間分解ESR測定で観測された。このことから、

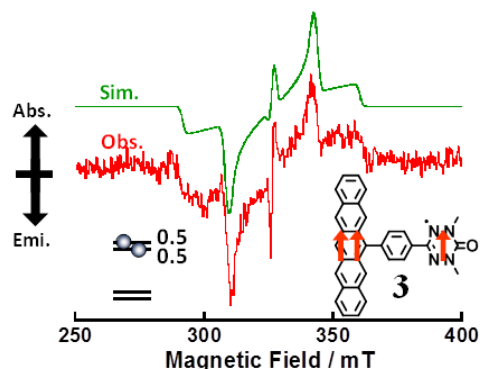
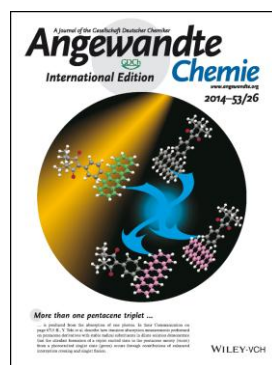


図4 分子**3**の時間分解ESRスペクトル



両者にはπ共役を通じて十分強い相互作用が働いている事が明らかになった。これらの成果は、学術論文⑤として著名な国際学術雑誌 *Angew. Chem. Int. Ed.* に掲載され、さらに、その雑誌の **Inside Back Cover** に選出された。

更なる光耐久性の向上を達成する目的で、系をピラジカル系に拡張した分子**5**を合成し、その光化学的性質とスピン間相互作用について明らかにした。分子**5** (図5参照)では、実にペンタセンの4400倍もの光耐久性を示す事が明らかになった。この著しい光耐久性の向上は、ラジカル部位が2個に増えた事による増強系間交差の倍増と、図5に示したように、分子全体のスピン状態を変化させることなく光励起状態が基底状態へと失活する経路が増えた事に起因するものと考えられ

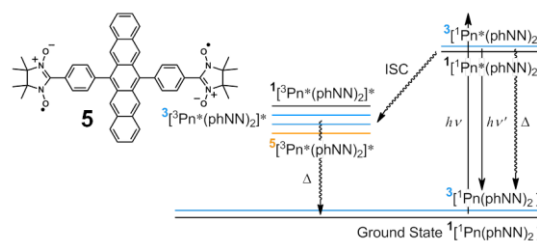
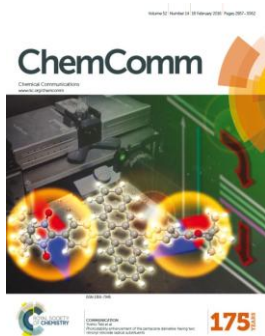


図5 分子**5**と、その光励起状態が基底状態へと失活する経路

る。これらの成果は、学術論文⑧として著名な国際学術雑誌 *Chem. Commun.* に掲載され、さらに、その雑誌の Inside Front Cover に選出された。これらの研究成果は、他にも国際学



会での招待講演を含む数多くの学会でも発表している。CT 錯体の合成や光電流検出に関しては、アントラセンの CT 錯体やアントラセン-ラジカル系から条件探索を開始し、それらの物性評価

は現在進行中である。今回、見出されたπラジカルの付加により光耐久性を向上させる手法は、これまであまり試みられてこなかった。この手法は、代表者らが長年研究してきたπ共役安定ラジカルの励起状態とそれらのダイナミックスの知見を利用して達成されたユニークな方法であり、目的とする化合物の基底状態の電子状態や物性を大きく変えることなく、光耐久性を向上させられる利点を有し、今後、広く用いられる事が期待できる。また、この視点で自然界を見たときに、今まで見過ごされてきたが、例えば光合成系等にもこの方法が、利用されている可能性がある。

#### 課題(C)の成果

以下に記載する成果が得られた。励起高スピントラジカルを配位子として用いた Fe 錯体による、芳香族部位の光励起による LIESST 現象をコントロール化合物と共に詳細に研究し、その成果を論文②にまとめた。また、ピピリジン部位をカテコール等に変えたπラジカル配位子の合成を試みたが、合成に難航した。そこで、光受容部位としてアントラセン骨格を有したカテコール配位子を合成し、メチル基の数が異なる Me<sub>n</sub>TPA 配位子 4 種 (n = 0, 1, 2, 3) と組み合わせた Co 錯体 (図 6) を合成し、それらの原子価互変異性による磁性の変化を明らかにした。この場合、配位子に安定ラジカルを導入するという当初の研究計画とは少し異なるが、原子価互変異性によりカテコール配位子がセミキノラジカルとなる。

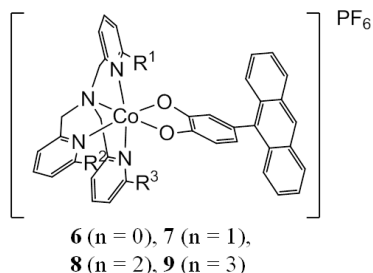


図 6 研究対象とした Co 錯体

その結果、図 7 に示したように、測定した温度範囲 (4.5 K-400 K) では、メチル基を有しない Co 錯体 6 は低スピン状態、メチル基を 3 個有する 9 は高スピン状態を取るが、分子 7 と 8 は、原子価互変異性を示した。また、それらでは極低温 5K で、値は小さいながらも光誘起原子価互変異性が観測された。さらに、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルの温度変化測定から、Co とカテコール配位子の間の Co-O 結合の開裂を伴う幾何異性体間の珍しい化学平衡状態が実現されている事も明らかになった。これらの成果は、学術論文⑥として国際学術雑誌 *Dalton Trans.* に掲載された。

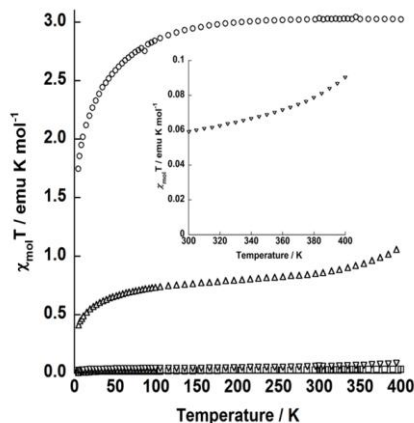


図 7 Co 錯体 6-9 の磁化率の温度変化  
6 (□)、7 (▽)、8 (△)、9 (○)

次に、上記の成果に基づいて、機能性部位として光感応部位であるアントラセンの一重項励起状態からの効率のよいエネルギー移動により強い発光を示すことで有名な BODIPY という略称で知られる置換基を導入した配位子 10 (図 8 参照) を合成し、その Co 錯体において複合機能の発現 (磁性変化によ

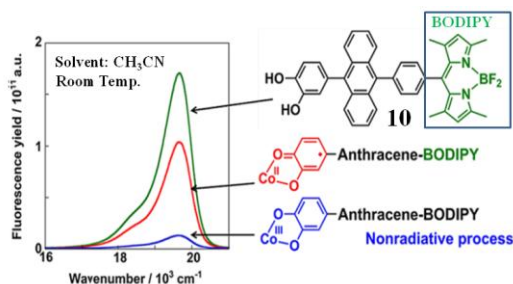


図 8 機能性部位として BODIPY を導入した系におけるスピン状態変化とセミキノラジカル生成に伴う発光強度変化

る発光の制御) を目指した。この研究では、実際には配位子 10 と、Me<sub>n</sub>TPA 配位子 (n = 0 と n = 3 のもの) とを組み合わせた Co 錯体をそれぞれ合成した。先の学術論文⑥の結果から n = 0 との組み合わせでは、Co 核は低スピン状態を、n = 3 との組み合わせでは、Co 核は高スピン状態を取ると期待される。それに伴いカテコール部位もセミキノラジカ

ルへと変化し、図8に示したように蛍光強度が大きく変わった。この現象は、配位子の電子状態の変化に伴いCo核とBODIPY部位との結合を通じた共役性が変化し、無輻射失活の寄与が変化することにより発光の変化が誘起されたものと考えられる。これらの成果は、学術論文⑨として国際学術雑誌 *Dalton Trans.* に掲載が確定し、さらにその雑誌の **Inside Front Cover** に選出された。

上記以外にも、課題(B)の関連研究として大阪市立大学・大学院工学研究科の仕幸英治准教授のグループとの共同研究でペンタセン-安定ラジカル系をスピントロニクスへと発展させる上での重要な基礎的知見となるペンタセン薄膜のスピンの輸送実験にも成功した(学術論文⑦)。また、課題(B)では、知的財産権(特許)の申請も行った。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計9件)

- ① T. Matsumoto and Y. Teki, “Theoretical Study of Dynamic Electron-Spin Polarization via the Doublet-Quartet Quantum Mixed State (II). Population Transfer and Magnetic Field Dependence of the Spin Polarization  $\alpha$ ”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有、14巻、2012、10178-10186.  
DOI: 10.1039/c2cp41121k
- ② K. Katayama, M. Hirotsu, I. Kinoshita, and Y. Teki, “Design, Synthesis, Magnetic Properties of a  $\pi$ -Radical Ligand with Photo-Excited High-Spin State and Its Fe(II) Complex. The First Stage of a New Strategy for LIESST Materials”, *Dalton Trans.*, 査読有、41巻、2012、13465-13473.  
DOI: 10.1039/c2dt31831h
- ③ Y. Kawanaka, A. Shimizu, T. Shinada, R. Tanaka, and Y. Teki, “Using Stable Radicals To Protect Pentacene Derivatives from Photodegradation”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有、52巻、2013、6645-6647 [**Hot Papers**].  
DOI:10.1002/anie.201300593
- ④ Y. Teki and T. Matsumoto, “Spin Dynamics on Photoexcited State of Functionality  $\pi$ -Radical via Quantum-Mixed State: Theoretical Study of Spin Polarized State Generation Using the Mechanism via Quantum-Mixed State”, *Synthetic Metals*, 査読有、173巻、2013、35-39.  
DOI:10.1016/j.synthmet.2012.12.005
- ⑤ A. Ito, A. Shimizu, N. Kishida, Y. Kawanaka, D. Kosumi, H. Hashimoto, and Y. Teki, “Excited-State Dynamics of Pentacene Derivatives with Stable Radical Substituents”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有、53巻、2014、6715-6719

[**Inside Back Cover**].

DOI:10.1002/anie.201310291

- ⑥ K. Katayama, M. Hirotsu, I. Kinoshita, and Y. Teki, “Synthesis, Magnetic Properties and Dynamic Behaviors of Cobalt Complexes with an Anthracene Containing Dioxolene Ligand”, *Dalton Trans.*, 査読有、43巻、2014、13383-13391.  
DOI: 10.1039/c4dt01574f
- ⑦ Y. Tani, Y. Teki, and E. Shikoh, “Spin-pump-induced Spin Transport in a Thermally Evaporated Pentacene Film”, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有、107巻、2015、242406.  
DOI: 10.1063/1.4938132
- ⑧ A. Shimizu, A. Ito, and Y. Teki, “Photostability Enhancement of the Pentacene Derivatives Having Two Nitronyl Nitroxide Radical Substituents”, *Chem. Commun.*, 査読有、52巻、2016、2889-2892 [**Inside Front Cover**].  
DOI:10.1039/c5cc09481j
- ⑨ K. Katayama, M. Hirotsu, A. Ito, and Y. Teki, “Fluorescence Behavior of an Anthracene-BODIPY System Affected by Spin State of a Dioxolene Cobalt Centre”, *Dalton Trans.*, 査読有、45巻、2016、in press [**Inside Front Cover**].  
DOI: 10.1039/c6dt00864j

[学会発表] (計36件)

- ① Y. Teki, A. Shimizu, N. Kishida, A. Ito, Y. Kawanaka, D. Kosumi, and H. Hashimoto, “Photoprotection of Pentacene Derivatives Using Excited-State Spin Dynamics” (招待講演), The 7<sup>th</sup> Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, November 17-20, 2013, Awaji Yumebutai (Hyogo, Awaji) Japan.
- ② Y. Teki, “Excited-State Spin Alignment and Spin Dynamics of Acene Derivatives Having Radical Components” (招待講演), Telluride Science Research Conference, Jun 22-27, 2015, Telluride, USA.
- ③ Y. Teki, A. Shimizu, N. Kishida, A. Ito, Y. Kawanaka, T. Matsumoto, Y. Takemoto, T. Shinada, D. Kosumi, and H. Hashimoto, “Using Excited-State Spin Dynamics of  $\pi$ -Radical Toward Organic Spintronics, The 14<sup>th</sup> International Conference on Molecule-Based Magnets, July 5-10, 2014, Saint Petersburg, Russia.
- ④ A. Shimizu, N. Kishida, A. Ito, D. Kosumi, H. Hashimoto, and Y. Teki, “Ultrafast Triplet Formation of Pentacene Moiety by Introducing

- Radical Substituents, The 14<sup>th</sup> International Conference on Molecule-Based Magnets, July 5-10, 2014, Saint Petersburg, Russia.
- ⑤ Y. Teki, A. Shimizu, N. Kishida, A. Ito, Y. Kawanaka, T. Mtsumoto, D. Kosumi, and H. Hashimoto, “Excited-State Spin Dynamics of  $\pi$ -Radical and Possible Application toward Organic Spintronics”, 5<sup>th</sup> International Meeting on Spin in Organic Semiconductors, Oct. 13-17, 2014, イーグレ姫路(兵庫県・姫路市).
- ⑥ A. Shimizu, N. Kishida, A. Ito, Y. Kawanaka, T. Mtsumoto, D. Kosumi, H. Hashimoto, and Y. Teki, “Kinetic Elucidation for Excited States of Pentacene-Radical Hybrids”, 5<sup>th</sup> International Meeting on Spin in Organic Semiconductors, Oct. 13-17, 2014, イーグレ姫路(兵庫県・姫路市).
- ⑦ A. Ito, A. Shimizu, Y. Kawanaka, D. Kosumi, H. Hashimoto, and Y. Teki, “Photochemically-Stable Pentacene-Radical Derivatives toward Molecular Spintronics”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Dec. 15-20, 2015, Honolulu, USA.
- ⑧ A. Shimizu, A. Ito and Y. Teki, “Photochemical Stability of A Pentacene Derivatives Having Two Radical Substituents”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Dec. 15-20, 2015, Honolulu, USA.
- ⑨ 手木芳男, “ $\pi$  ラジカルの励起状態と励起スピンドイナミクスに関する最近の話題”. 九州大学公開講演会 最新科学談話シリーズ(依頼講演)、平成 25 年 11 月 8 日、九州大(大分県・福岡市).
- ⑩ 清水章皓, 川中優輔, 手木芳男, “励起高スピン状態を取るペンタセン-安定ラジカル系の光化学的性質と磁氣的性質”. 日本化学会第 93 春季年会、平成 25 年 3 月 22-25 日、立命館大学(滋賀県・草津市).
- ⑪ 清水章皓, 岸田憲明, 伊藤亮孝, 小澄大輔, 橋本秀樹, 手木芳男, “希薄溶液状態のペンタセン-ラジカル誘導体における一重項分裂と励起状態ダイナミクス”. 第 8 回分子科学討論会 2014、平成 26 年 9 月 21-24 日、広島大学(広島県・東広島市).
- ⑫ 清水章皓, 伊藤亮孝, 手木芳男, “新規ペンタセン-ピラジカル誘導体の合成およびその光化学的性質”. 日本化学会第 95 春季年会、平成 27 年 3 月 26-29 日、日本大学(千葉県・船橋市).
- ⑬ 樋下 万純, 仕幸 英治, 手木 芳男, “スピンドルの高感度検出を目指した EDMR 測定

系の構築”, 第 54 回電子スピンスサイエンス学会年会、平成 27 年 11 月 2-4 日、新潟コンベンションセンター(新潟県・新潟市).

- ⑭ 清水章皓, 伊藤亮孝, 手木芳男, “2 つのニトロニトロキシンドラジカル置換基の導入によるペンタセンの光耐久性の向上”. 日本化学会第 96 春季年会(平成 28 年 3 月 24-27 日、同志社大学(京都府・京田辺市)). (他 22 件)

[図書](計 3 件)

- ① 手木芳男, 「励起状態高スピン化学とそのスピントロニクスへの展望」、CSJ カレントレビュー16: スピン化学が拓く分子磁性の新展開: 設計から機能化まで、第 2 章、55-62、2014 年。
- ② 手木芳男, 「有機物質の動的スピン整列と機能性の発現に向けて」、電子スピンスサイエンス(電子スピンスサイエンス学会), **2012**, **10**, 100-105.
- ③ 手木芳男, 「開殻分子の励起状態とその分子エレクトロニクス、分子スピントロニクスへの展望」、日本化学会、第二次先端研究ウォッチング調査報告書: 融合領域の創成、分子エレクトロニクスから分子スピントロニクスへの展望、p. 13 - p.16、2013 年 3 月。

[産業財産権]

- 出願状況(計 1 件)  
 名称: 安定である  $\pi$  電子共役系化合物およびその製造方法  
 発明者: 手木 芳男、品田 哲郎、川中 優、清水 章皓  
 権利者: 公立大学法人大阪市立大学  
 種類: 特許  
 番号: 特開 2014-148483 (P2014-148483A)  
 出願年月日: 平成 25 年 2 月 1 日  
 国内外の別: 国内

[その他]

- ホームページ等  
<http://www.sci.osaka-cu.ac.jp/chem/RKINOU/subMolSpin/subMolSpin.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

手木 芳男 (TEKI YOSHIO)  
 大阪市立大学・大学院理学研究科・教授  
 研究者番号: 00180068

### (2) 研究分担者

廣津 昌和 (HIROTSU MASAKAZU)  
 大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授  
 研究者番号: 30312903

### (3) 研究分担者

伊藤 亮孝 (ITO AKITAKA)  
 大阪市立大学・大学院理学研究科・助教  
 研究者番号: 20708060