

令和 5 年 5 月 18 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14649

研究課題名（和文）発光開殻分子を用いた単分子マグネトルミネッセンスの実現

研究課題名（英文）Realization of single-molecule magnetoluminescence in luminescent open-shell molecules

研究代表者

松岡 亮太（Matsuoka, Ryota）

分子科学研究所・生命・錯体分子科学研究領域・助教

研究者番号：80806521

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、剛直なリンカー部位に発光ラジカルユニットを二つ連結したジラジカル分子の合成に取り組み、以下の二つの成果を達成した。(1) ジラジカル分子による単分子マグネトルミネッセンスの実現と機構解明。(2) ジラジカル分子が形成するエキシマー的励起種の電子状態解明。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究はラジカルの発光の磁場依存性（マグネトルミネッセンス、MagLum）がジラジカル単分子で発現することを示し、同時にMagLum発現に必要な最小限なラジカルの数が2であることを明らかにした。これまでバルク固体中でしか生成できなかったラジカルのMagLum活性種を単分子レベルまで微細化できた。これはラジカル集合体が光や磁場に対しどのように応答するのかをより詳細に明らかにすることができた点で学術的意義のあるものであり、また多様な媒体中にこの機能性物質を埋め込み、偽造防止技術などに利用できる可能性を示した点で社会的意義のあるものである。

研究成果の概要（英文）：In this project, the synthesis of a diradical molecule with two luminescent radical units linked to a rigid linker moiety has been realized. The two major achievements are as follows. (1) Realization and mechanism elucidation of single-molecule magnetoluminescence of radicals. (2) Elucidation of the electronic structure of excimer-like excited species formed from the luminescent diradical.

研究分野：光化学

キーワード：光化学 ラジカル スピン 磁性 エキシマー

1. 研究開始当初の背景

発光特性を示す有機ラジカルは、その閉殻電子構造に由来して閉殻分子にはない特異な光機能を示す。中でも発光スペクトルの磁場依存性 (マグネトルミネッセンス、MagLum) は、磁場の非接触・非破壊な性質から基礎科学のみならず発光デバイス創製などの応用科学に変革をもたらす可能性がある技術として、注目を集めている。現在知られる発光ラジカルの ML 挙動は、ラジカルを固体マトリックス結晶中に高濃度で分散した際にみられるエキシマー的発光の存在に基づいている。しかし、従来法では固体中でのラジカル分子同士の相対的な配置や距離を制御できないため、(1) どこで、どのようにラジカル分子がエキシマーを形成し、(2) それがどうやって磁場に応答しているのか、分子レベルでの詳細な機構は未だ明らかにされていなかった。

2. 研究の目的

上記研究背景に対し、研究代表者はエキシマー形成および MagLum 発現の鍵となる発光ラジカル二量体を定量的に生成し、孤立させることができれば、上記の問題が解決できると考えた。そこで本研究では、発光ラジカル二量体の選択的生成による単分子マグネトルミネッセンス (Single-molecule MagnetoLuminescence, SML) の実現、およびその徹底調査による MagLum 発現機構の詳細説明を目的とした。

3. 研究の方法

研究代表者は、剛直なリンカー部位に発光ラジカルユニットを二つ連結する設計により、ラジカルユニット同士が空間的に近接した有機ジラジカル分子を合成することを考えた。本研究では、5,6,8,9-tetrahydro-7-phenyldibenz[c,h]acridine (THDBA) 骨格をリンカーとした発光性有機ジラジカル分子 **1**、および対照化合物となるモノラジカル分子 **2** (図 1) を合成し、その構造・発光特性の詳細や MagLum 挙動、ならびに励起種の詳細な電子状態について検証した。

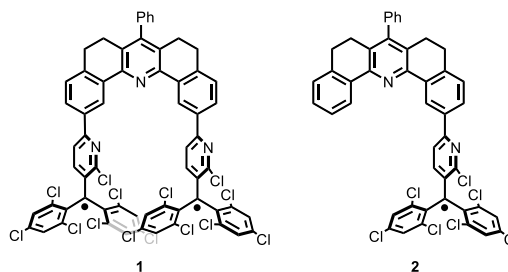


図 1: ジラジカル分子 **1** およびモノラジカル分子 **2** の分子構造。

4. 研究成果

(1) ジラジカル分子による単分子 MagLum の実現と機構説明

合成したジラジカル分子 **1** はジラジカルに特徴的な微細構造を有する電子スピン共鳴シグナルを示した。ESR シグナル強度の温度依存性から、**1** のスピン間にはたらく相互作用 J/k_B は 4.2 ± 3.1 K と見積もられた。単結晶 X 線構造解析から **1** の二つのラジカルユニットが設計通り空間的に近接固定化されていることがわかり、ラジカル中心炭素間距離は 0.81 nm であった。

1 はジクロロメタン中、653 nm を極大とする発光を示した。また、ポリ(メタクリル酸メチル) (PMMA) 中ではこれに加え、長波長側に長寿命でブロードな発光帯が現れた。対照化合物であるモノラジカル **2** との比較から、前者を 1 つのラジカル部位が局所的に励起された状態からの発光 (以下 RP 発光)、後者を 2 つのラジカル部位が関わったエキシマー的な状態からの発光 (以下 EX 発光) であると帰属した。

次に、**1**, **2** それぞれの PMMA 希釈分散試料 (それぞれ 0.1, 0.2 wt%) の発光スペクトルを 4.2 K、外部磁場下 (0–14.5 T) で行った。その結果、**2** の発光挙動は磁場にほとんど応答を示さなかった一方、**1** は磁場に応答して明瞭な発光スペクトル変化 (= MagLum) を示した (図 2)。具体的には、磁場を強くするに従い、RP 発光が増強し、EX 発光が減衰した。この結果は、本研究の目標である「単一分子でのマグネトルミネッセンス」の実現を示すものである。また、この結果から、マグネトルミネッセンス発現に必要な最小限なラジカルの数が 2 であることが明らかとなった。

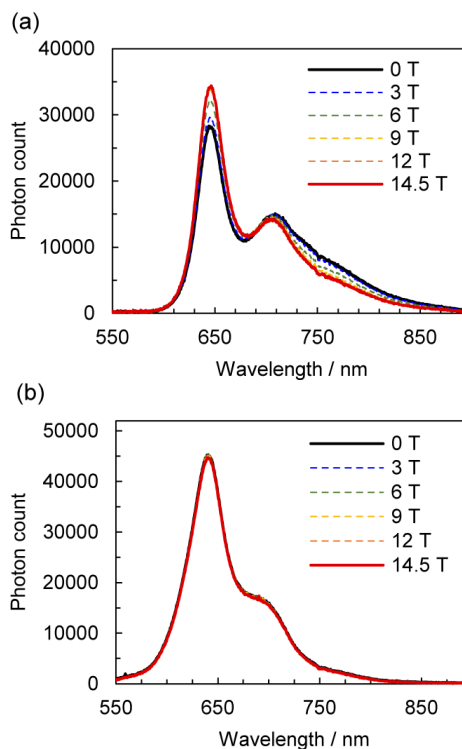


図 2: PMMA 中に分散した (a) **1** (0.1 wt%) および (b) **2** (0.2 wt%) の発光スペクトルの磁場依存性 (4.2 K)。

また、発光スペクトルおよび各種波長における発光減衰曲線を様々な磁場・温度下で測定し、量子化学シミュレーションの結果と合わせて、図3に示すジラジカル分子の発光およびMagLumメカニズムを提唱した。①基底状態における一重項-三重項状態間の熱平衡が磁場によって変調を受けること、②RP励起状態がスピン状態に依存したダイナミクスを示すこと、の二点が1のML発現の鍵となっている。

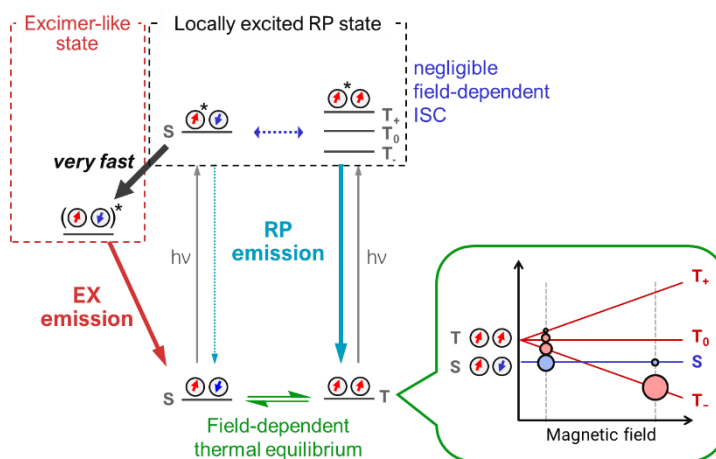


図3：提唱した1のMagLum発現メカニズム。

(2) ジラジカル分子が形成するエキシマー的励起種の電子状態解明
後日公表予定。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Kimura Shun, Matsuoka Ryota, Kimura Shojiro, Nishihara Hiroshi, Kusamoto Tetsuro	4. 巻 143
2. 論文標題 Radical-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 Matsuoka Ryota, Kimura Shojiro, Kusamoto Tetsuro	4. 巻 5
2. 論文標題 Solid State Room Temperature Near Infrared Photoluminescence of a Stable Organic Radical	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 669 ~ 673
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cptc.202100023	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 Matsuoka Ryota, Yoshimoto Tatsuhiro, Kitagawa Yasutaka, Kusamoto Tetsuro	4. 巻 26
2. 論文標題 Structural and Magnetic Studies on Nickel(II) and Cobalt(II) Complexes with Polychlorinated Diphenyl(4-pyridyl)methyl Radical Ligands	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 5596 ~ 5596
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules26185596	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Hattori Yohei, Kitajima Ryota, Matsuoka Ryota, Kusamoto Tetsuro, Nishihara Hiroshi, Uchida Kingo	4. 巻 58
2. 論文標題 Amplification of luminescence of stable radicals by coordination to NHC-gold(I) complex	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 2560 ~ 2563
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC06555F	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 Matsuoka Ryota, Kimura Shojiro, Miura Tomoaki, Ikoma Tadaaki, Kusamoto Tetsuro	4. 巻 -
2. 論文標題 Single-molecule Magnetoluminescence from a Spatially Confined Persistent Diradical Emitter	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemRxiv	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.26434/chemrxiv-2022-1wscq-v2	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Mattiello Sara, Hattori Yohei, Kitajima Ryota, Matsuoka Ryota, Kusamoto Tetsuro, Uchida Kingo, Beverina Luca	4. 巻 10
2. 論文標題 Enhancement of fluorescence and photostability of luminescent radicals by quadruple addition of phenyl groups	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 15028 ~ 15034
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2TC03132A	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 該当する

1. 著者名 Hattori Yohei, Kitajima Ryota, Ota Wataru, Matsuoka Ryota, Kusamoto Tetsuro, Sato Tohru, Uchida Kingo	4. 巻 13
2. 論文標題 The simplest structure of a stable radical showing high fluorescence efficiency in solution: benzene donors with triarylmethyl radicals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 13418 ~ 13425
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2SC05079J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kusamoto Tetsuro, Ohde Chie, Sugiura Shiori, Yamashita Satoshi, Matsuoka Ryota, Terashima Taichi, Nakazawa Yasuhiro, Nishihara Hiroshi, Uji Shinya	4. 巻 95
2. 論文標題 An Organic Quantum Spin Liquid with Triangular Lattice: Spinon Fermi Surface and Scaling Behavior	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 306 ~ 313
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210411	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 Cho Hwan Hee, Kimura Shun, Greenham Neil C., Tani Yuki, Matsuoka Ryota, Nishihara Hiroshi, Friend Richard H., Kusamoto Tetsuro, Evans Emrys W.	4. 巻 10
2. 論文標題 Near Infrared Light Emitting Diodes from Organic Radicals with Charge Control	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Optical Materials	6. 最初と最後の頁 2200628 ~ 2200628
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adom.202200628	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 該当する

[学会発表] 計7件(うち招待講演 0件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 松岡亮太・木村尚次郎・草本哲郎
2. 発表標題 安定有機ラジカルの室温固体発光
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松岡亮太・木村尚次郎・草本哲郎
2. 発表標題 安定有機ラジカルの室温固体発光と発光特性の磁場効果
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryota Matsuoka, Tetruto Kusamoto
2. 発表標題 Magnetic Field Effect on the Luminescence of Stable Radicals at the Single-Molecular Level
3. 学会等名 7th Kanto Area Spin Chemistry Meeting (KASC 2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松岡亮太・木村尚次郎・草本哲郎
2. 発表標題 安定発光ラジカルが示す単分子マグネトルミネッセンスの観測
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松岡亮太・木村尚次郎・三浦智明・生駒忠昭・草本哲郎
2. 発表標題 安定発光ジラジカルが示すマグネトルミネッセンスとその機構解明
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryota Matsuoka, Shojiro Kimura, Tomoaki Miura, Tadaaki Ikoma, and Tetsuro Kusamoto
2. 発表標題 Single-molecule Magnetoluminescence from a Persistent Diradical
3. 学会等名 The 73rd Yamada Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松岡亮太・米田勇祐・倉持光・三浦智明・生駒忠昭・西郷将生・江原巧・宮田潔志・恩田健・草本哲郎
2. 発表標題 発光性ジラジカルが形成するエキシマー的励起種の電子状態解明
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

分子科学研究所 草本グループHP
https://groups.ims.ac.jp/organization/kusamoto_g/index.html

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
---------	---------