

研究終了報告書

「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」

研究期間: 2020 年 11 月～2024 年 3 月

研究者: 草本 哲郎

1. 研究のねらい

金属イオン(または金属錯体ユニット)と有機配位子との配位結合により組み上げられる配位高分子は、構成要素の化学構造ならびに構成要素間に生じる配位結合の方向性を適切に設計することで、多様なネットワーク構造を形成できるという特徴を持つ魅力的な機能性物質である。これまでに、三角格子、ハニカム格子、カゴメ格子など多彩な幾何学格子構造を有する配位高分子が開発されてきており、望みのネットワーク構造を作り上げる物質設計戦略はここ 20 年で飛躍的に発展し、更なる広がりを見せている。

このような配位高分子のガス吸着特性、膜透過特性、触媒特性、電池特性などの機能が盛んに研究されている一方で、物質の構造の幾何対称性ならびにこのような構造が生み出す特徴的な電子構造を基とするトポロジカル機能の開拓研究は極めて限られており未開拓領域といえる。本研究では、配位子として機能する三回対称構造を有する発光性安定有機ラジカルと金属イオンとの錯形成反応を利用して、ハニカム格子ならびにカゴメーハニカムハイブリッド格子構造を有する高結晶性開殻配位高分子を多様に創製する。構造の異方性ならびに幾何対称性、有機ラジカルや磁性金属イオンなど開殻電子構造を有する構成要素からなる分子性材料ならではのバンドフィリング、構成要素間に働く有効な電子相互作用に起因するトポロジカル機能、および電気・磁気・光相関機能を追究する。これまでトポロジカルな特性とは無縁であった配位高分子をトポロジカル機能物質へと変革することにより、トポロジカル機能と配位高分子に内在する分子自由度および空間自由度が相関した未踏機能の創出を目指す。これは従来の配位高分子やトポロジカル材料では到達困難な新しい研究領域の開拓につながる。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、配位子として機能する三回対称構造を有する発光性安定有機ラジカル **trisPyM** を開発し、**trisPyM** と金属錯体ユニットとの配位結合形成を利用して、ハニカム格子ならびにカゴメーハニカムハイブリッド格子構造を有する結晶性開殻配位高分子の創製を進めた。

- ・**trisPyM** の合成: ピリジル基を三つ有する新しいトリアリールメチルラジカル **trisPyM** を合成し、これが紫外光照射下、室温溶液状態および 79 K での固体状態において発光することを見出した。また既報のピリジル基含有トリアリールメチルラジカルに比べ高い光安定性を有することを明らかにした。加えて **trisPyM** では不対電子が三つの窒素原子を含めた分子全体に非局在化していることを電子スピン共鳴実験および理論計算により明らかにした。

- ・**trisPyM** と非磁性金属イオンからなるハニカム格子配位高分子の創製: **trisPyM** と亜鉛イオン間の配位結合形成により二次元ハニカム格子構造を有する開殻配位高分子を新規合成し、この物質が紫外光照射下 79 K において固体発光することを見出した。加えてこの物質が 4.2

Kにおいて印加磁場強度に応じた発光特性変化(磁場応答発光, **MagLum**)を示すことを見出した。これは **MagLum** を示す純なラジカル分子結晶の初例である。一方、本物質の構成要素である **trisPyM** の結晶の発光の磁場応答性は無視できるほど小さい。光学特性の詳細な調査により、配位高分子化により得られる「弱いけれど無視できない基底状態におけるスピン間相互作用」がこの **MagLum** 実現の鍵要因である可能性を明らかにした。

(2) 詳細

「A. 亜鉛とラジカルからなるハニカム格子配位高分子の創製と磁場応答発光の実現」

本研究では、発光性を有する三角形型有機ラジカル **trisPyM** と非磁性金属イオンである亜鉛イオンの組み合わせにより、ハニカム格子構造を有する開殻配位高分子の新規開発および発光機能創出に取り組んだ(原著論文 1)。**trisPyM** と亜鉛錯体である **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 **Rad₂[Zn(hfac)₂]₃-CP** 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** 型に配位した配位高分子であり、結晶中では **trisPyM** の中心炭素原子(=高い不対電子密度を有する原子)がハニカム格子構造を形成していることがわかった(図 1a, b)¹。この二次元格子が積層することで三次元構造が形成される。磁化率測定により **Rad₂[Zn(hfac)₂]₃-CP** の結晶中では不対電子間に弱い反強磁性的な相互作用 ($J/k_B = -0.85$ K) が働いていることが明らかになった。**Rad₂[Zn(hfac)₂]₃-CP** は液体窒素温度において発光(フォトルミネッセンス)を示すのみならず、4.2 K において印加磁場強度に依存した発光スペクトルおよび発光減衰挙動、すなわち **MagLum** を示した(図 1d; 原著論文 2)²。これは **MagLum** を示す純なラジカル性固体の初例である。関連物質との比較の結果、本物質では、弱いけれど無視できない基底状態におけるスピン間の磁気相互作用が **MagLum** 発現の主因であること、また「配位高分子化」という手法が **MagLum** の実現に有用であることを提案した。本物質で実現された **MagLum** の機構解明および機能制御技術の進展により、スピンと光が相関する新しい分子機能の創出が期待される。

本研究は佐藤徹教授(京都大学)、上島基之博士((株)MOLFEX)、日下心平助教(名古屋大)、松田亮太郎教授(名古屋大)、西原寛教授(東京理科大)、木村尚次郎准教授(東北大金研)との共同研究である。

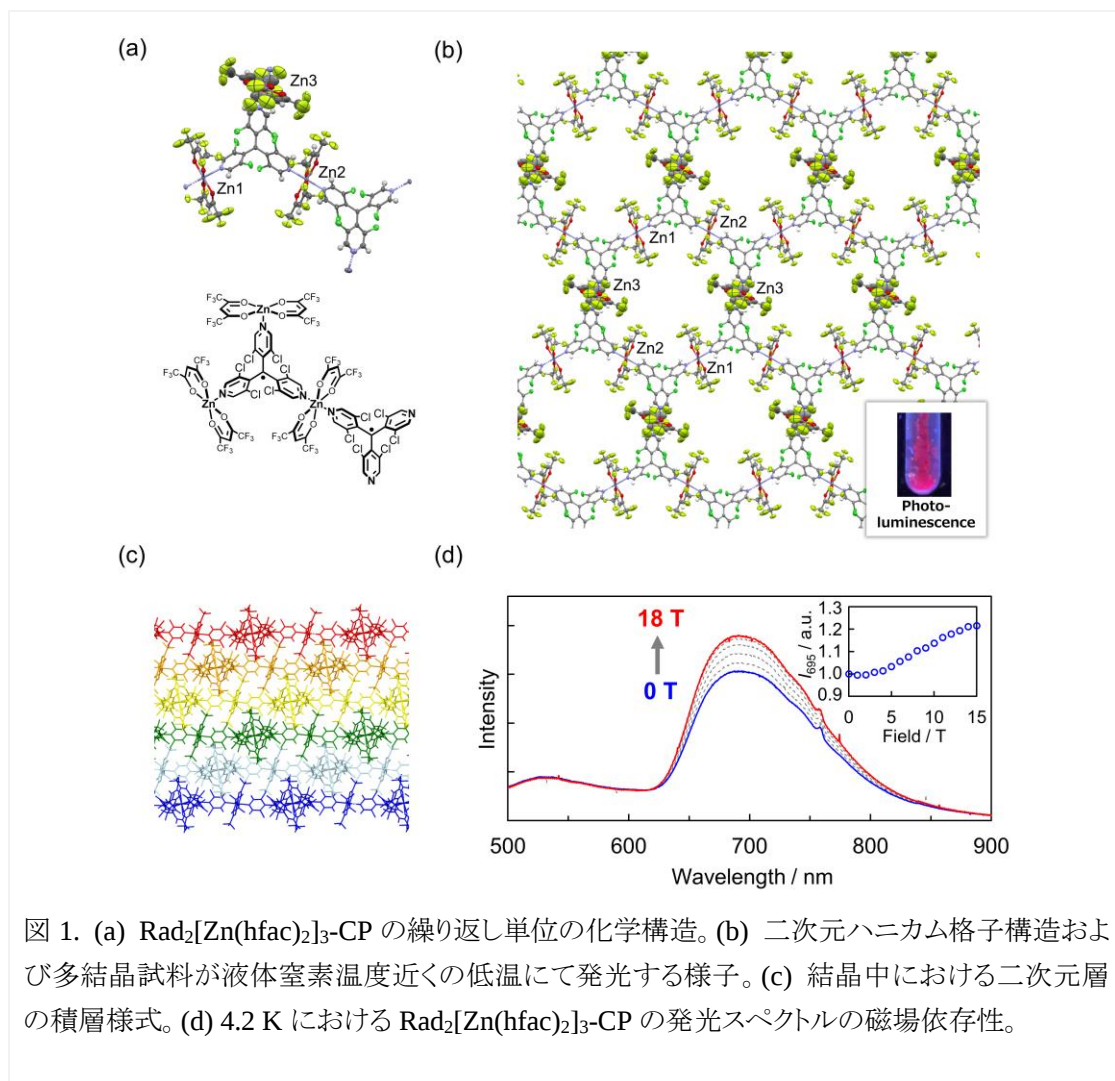


図 1. (a) $\text{Rad}_2[\text{Zn}(\text{hfac})_2]_3\text{-CP}$ の繰り返し単位の化学構造。(b) 二次元ハニカム格子構造および多結晶試料が液体窒素温度近くの低温にて発光する様子。(c) 結晶中における二次元層の積層様式。(d) 4.2 K における $\text{Rad}_2[\text{Zn}(\text{hfac})_2]_3\text{-CP}$ の発光スペクトルの磁場依存性。

3. 今後の展開

本研究により、ハニカム格子およびカゴメーハニカムハイブリッド格子構造を有する開殻配位高分子を新規合成するための有用な手法を確立することができた。中でも亜鉛イオンからなる物質において、発光特性と磁性が共存するのみならず、両者が互いに協奏・相関した物性である **MagLum** を実現することができた。この機構解明および機能制御技術が今後進展することにより、磁性(スピン)と光が相関する分子機能に関する新しい学理の創出が期待される。

4. 自己評価

研究の達成状況に関して: 本研究の当初の目標は、(a) 三角形型ラジカルと金属イオンの組み合わせにより多彩なハニカム格子及びカゴメーハニカム格子物質を創製し、(b) その電気-磁気-光相関機能を明らかにする。加えて(c) (a)で得られた物質の単層化により、構造トポロジーが生み出す特異なバンド構造に基づく物性を創出する、というものであった。(a)に関しては、合計 1 種のハニカム格子物質と 11 種のカゴメーハニカム格子物質を新規に開発することができた。(b)については、**MagLum** を示す世界初の純なラジカル性固体を創製することができた。そのメカニズムの完全な理解にはまだ時間がかかりそうではあるものの、スピン相関発光機能という新しい分子機

能研究領域を切り拓くための足掛かりとなる物質が得られたことは意義深いと考えている。(c)については、ボトムアップおよびトップダウンの両方のアプローチによる物質合成を試みたが、現状では目的とする単層物質を得るには至っていない。結晶性の分子性二次元物質の開発は黎明期にあり未だ挑戦的課題であることは間違いないが、一方で二次元物質の単層化技術の進展は目覚ましいため、今後の科学技術の進展によっては本系の物質に適した単層化手法が見つかる可能性があると考えている。また、単層となるために分子間・原子間に働く引力および斥力が最適化された化学構造を有する新たな二次元開殻物質を設計・創製する、という合成化学的なアプローチによっても、単層化が実現できる可能性があると考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 10件

1. Kimura, S.; Uejima, M.; Ota, W.; Sato, T.; Kusaka, S.; Matsuda, R.; Nishihara, H.; Kusamoto, T. An Open-Shell, Luminescent, Two-Dimensional Coordination Polymer with a Honeycomb Lattice and Triangular Organic Radical. *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143 (11), 4329–4338.

ピリジル基を三つ有する新しいトリアリールメチルラジカル trisPyM を合成し、これが室温溶液状態および 79 K にて固体状態で発光すること、ならびに既報のピリジル基含有トリアリールメチルラジカルよりも高い光安定性を有することを明らかにした。また trisPyM と亜鉛金属錯体間の配位結合形成により二次元ハニカム格子構造を有する開殻配位高分子が得られること、またこの物質が 79 K において発光することを見出した。

2. Kimura, S. S.; Matsuoka, R.; Kimura, S. S.; Nishihara, H.; Kusamoto, T. Radical-Based Coordination Polymers as a Platform for Magnetoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143 (15), 5610–5615.

ピリジル基と亜鉛錯体ユニットからなる二次元ハニカム格子開殻配位高分子および一次元鎖開殻配位高分子の結晶が MagLum を示すことを見出した。一方これらの構成要素であるラジカル配位子の結晶の発光の磁場応答性は無視できるほど小さい。光学特性の詳細な調査を基に、配位高分子化による「弱いけれど無視できない基底状態におけるスピン間相互作用」が MagLum 実現の鍵要因であることを提案した。

3. Matsuoka, R.; Yoshimoto, T.; Kitagawa, Y.; Kusamoto, T. Structural and Magnetic Studies on Nickel(II) and Cobalt(II) Complexes with Polychlorinated Diphenyl(4-Pyridyl)Methyl Radical Ligands. *Molecules* 2021, 26 (18), 5596.

$M(hfac)_2$ ($M = Ni^{II}, Co^{II}$) 錯体とピリジル含有トリアリールメチルラジカル PyBTM からなる新規磁性錯体を合成し、構造と磁性および電子状態を調べた結果、PyBTM と Ni^{II} イオンならびに PyBTM と Co^{II} イオン間にはそれぞれ $J/k_B = 22\text{ K}$ および 18 K 程度の強磁性的な磁気相互作用が働くことを見出した。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 0 件(特許公開前のものは件数にのみ含む)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- [1] Tetsuro Kusamoto "An open-shell, magnetoluminescent, two-dimensional coordination polymer with a triangular organic radical ligand" 8th Asian Conference of Coordination Chemistry (ACCC-8) (Taipei (online), Taiwan) August 10, 2022. 国際会議招待講演
- [2] Tetsuro Kusamoto "Interplay Between Spin and Luminescence in Stable Organic Radicals" 11th Singapore International Chemistry Conference (SICC-11) (Innovis Building, Singapore) December 11, 2022. 国際会議招待講演
- [3] Tetsuro Kusamoto "Spin-correlated photoluminescence of assembled open-shell molecules" 10th Pacific Symposium on Radical Chemistry (PSRC-10) (Uji, Japan), June 6, 2023. 国際会議招待講演
- [4] 「三角形ラジカルを使って二次元ハニカムスピン格子構造を組み立てる」 2021. 3. 16. (プレスリリース)
- [5] 「磁場で発光色が変わる特性をジラジカル1分子で実現」2023. 6. 14(プレスリリース)