

トポロジカル材料科学と革新的機能創出
2020 年度採択研究者

2020 年度 年次報告書

草本 哲郎

自然科学研究機構 分子科学研究所
准教授

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

§ 1. 研究成果の概要

本研究を進めるための基幹物質である、三回対称構造を有する新規ラジカル trisPyM を合成するための実験条件の検討を進めた。その結果、trisPyM を再現性高く合成できる合成経路を確立することができた。trisPyM の光学特性を各種分光法により調べた結果、trisPyM は溶液中において発光を示すこと(ジクロロメタン中では発光極大波長:700 nm、発光量子収率:0.85%、発光寿命:3 ns)に加え、trisPyM の多結晶は低温において固体発光を示すことを見出した。さらに、紫外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ピリジル環含有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。trisPyM と $Zn(hfac)_2$ を用いた錯形成反応により、新規配位高分子 Zn_3Rad_2 を合成した。単結晶 X 線構造解析の結果、 Zn_3Rad_2 では trisPyM の窒素原子が亜鉛イオンに trans 型に配位することで、二次元ハニカム格子構造が構築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、ハニカムスピン格子が形成されていると考えることができる。結晶中ではこのハニカムスピン格子が積層することで3次元構造を形成していた。 Zn_3Rad_2 の光物性測定を行った結果、この物質が液体窒素温度以下の低温において発光することを見出した。加えて 4.2 K において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。本物質は磁場応答発光を示すラジカル配位高分子の初例である。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Shun Kimura, Motoyuki Uejima, Wataru Ota, Tohru Sato, Shinpei Kusaka, Ryotaro Matsuda, Hiroshi Nishihara, and Tetsuro Kusamoto "An Open-shell, Luminescent, Two-Dimensional Coordination Polymer with a Honeycomb Lattice and Triangular Organic Radical" *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4329–4338.