

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

2021 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

様々な磁性金属錯体ユニットと三角形型発光ラジカル trisPyM を組み合わせて新たな配位高分子の合成を試みた。その結果、ニッケル錯体ユニットと trisPyM を溶媒中で混合・静置することにより、新しい結晶性配位高分子が得られること、また実験条件により結晶構造・化学組成が異なる様々な配位高分子結晶が生成することを見出した。クロロホルム中に生じる結晶について、単結晶 X 線回折実験によりその結晶構造を解析した結果、この結晶では trisPyM とニッケルイオン間の配位結合形成により、カゴメーハニカムハイブリッド格子が形成されていることを明らかにした。

ラジカル金属錯体 $M^{II}(\text{hfac})_2(\text{PyBTM})_2$ ($M^{II} = \text{Ni}^{II}, \text{Co}^{II}$) を合成し、構造、磁性、電子状態、特にラジカルと金属イオン間に働く磁気相互作用について調べた。その結果、ラジカル- Ni^{II} 間ならびにラジカル- Co^{II} 間の交換相互作用定数はそれぞれ 22 K および 12 K であり、両物質においてスピント間には有効な強磁性的相互作用が働いていることが明らかとなった。

これまでの発光有機ラジカルの多くは、溶液中あるいは固体マトリックス中に分散された状態で発光を示し、結晶などの凝集状態で発光するもの、特に室温で発光するものは報告例が限られていた。我々は 3-ピリジル骨格を有する新しい発光性ラジカル metaPyBTM を合成し、その光物性を調べた。その結果、metaPyBTM が室温において近赤外領域の発光を示すことを見出した。またこの発光の強度が温度低下により増強することを明らかにした。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Ryota Matsuoka, Tatsuhiro Yoshimoto, Yasutaka Kitagawa, and Tetsuro Kusamoto "Structural and Magnetic Studies on Nickel(II) and Cobalt(II) Complexes with Polychlorinated Diphenyl(4-pyridyl)methyl Radical Ligands" *Molecules* **2021**, *26*, 5596.
- 2) Ryota Matsuoka, Shojiro Kimura, and Tetsuro Kusamoto "Solid-State Room-Temperature Near-Infrared Photoluminescence of a Stable Organic Radical" *ChemPhotoChem* **2021**, *5*, 669-673.
- 3) Tetsuro Kusamoto and Shun Kimura "Photostable Luminescent Triarylmethyl Radicals and Their Metal Complexes: Photofunctions Unique to Open-shell Electronic States" *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 1445-1459.