

トポロジカル材料科学と革新的機能創出
2020年度採択研究代表者

2022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

研究成果の概要

これまでにニッケル錯体ユニットと三角形型発光ラジカル trisPyM とを組み合わせることで、結晶構造・化学組成が異なる複数種類の配位高分子結晶が得られることを見出してきた。しかしながら、目的とするカゴメーハニカム構造を有する結晶は、大気下で崩壊するため、大気下では物質の構造-物性相関を精査するのが極めて困難であるという問題を抱えていた。結晶の崩壊の原因として、結晶格子中に存在する溶媒分子が大気中に揮発することで、結晶内の分子配列の規則性が壊れてしまうことが結晶崩壊の一因である可能性に着目し、今年度は、揮発性が低い高沸点溶媒を結晶作成時の溶媒として用いた結果、大気下でも崩壊せず結晶性を安定に保つ新たなカゴメーハニカム格子配位高分子結晶を作製することができた。加えてこの結晶を室温下真空引きすることにより、結晶性を保ったまま溶媒分子が格子から抜けた結果、溶媒分子を含まないカゴメーハニカム格子配位高分子結晶が得られることを見出した。この無溶媒結晶の磁気特性を調査した結果、この物質では trisPyM ラジカルのスピンの局在スピンの間に有効な強磁性相互作用が働くこと、また極低温において長距離磁気秩序状態が形成されることを明らかにした。

電子ドナー性を有するトリアリールアミン骨格と電子アクセプター性を有する有機ラジカル骨格が π 共役連結されたラジカルを新たに開発し、この分子が電荷移動励起状態に基づくフォトルミネッセンスを示すことを明らかにした。このラジカルを発光源として導入したエレクトロルミネッセンス (EL) デバイスの発光極大波長は 800 nm を超え、また外部量子収率は最大 4.7% を示した。これらの結果は、セキュリティや通信からバイオメディカルセンシングまで多様な応用が可能な赤外発光技術に向けた、ラジカル EL デバイスの可能性を示すものである。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Hwan-Hee Cho, Shun Kimura, Neil C. Greenham, Yuki Tani, Ryota Matsuoka, Hiroshi Nishihara, Richard H. Friend, Tetsuro Kusamoto, and Emrys W. Evans "Near-Infrared Light-Emitting Diodes from Organic Radicals with Charge Control" *Adv. Mater.* **2022**, *10*, 2200628.
- 2) Ryota Matsuoka, Asato Mizuno, Takuto Mibu, and Tetsuro Kusamoto "Luminescence of doublet molecular systems" *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *467*, 214616.