

## スピン相関発光を示すジラジカル分子の開発

基礎工学研究科 物質創成専攻

助教 水野 麻人

Researchmap [https://researchmap.jp/asato\\_mizuno](https://researchmap.jp/asato_mizuno)

## 研究の概要

開殻電子状態を有する物質はそのスピン状態に由来した特異な光機能 (= スピン相関光機能) を示す。近年とくに、不対電子を有する開殻分子 (= 有機ラジカル) の発光が、磁場等の外部刺激に応じて変調可能であることが明らかになってきた。今回著者は、赤色発光を示すジラジカル分子を新たに開発し、この分子が極低温下において磁場や温度に依存する特異な発光を示すことを見出した。詳細な解析から、これらの発光変化はジラジカル分子内のスピン間相互作用の大きさと相関することが明らかとなった。

## 研究の背景と結果

発光性物質のなかでも、開殻電子状態を有する物質はスピン状態と発光の相関にもとづく特異な発光 (= スピン相関発光) を示すことから注目を集めている。近年とくに、不対電子を有する開殻分子 (= 有機ラジカル) 集積体が、磁場等の外部刺激に依存する特異な発光特性を示すことが明らかになってきた。発光性ジラジカルは、分子内に二つのスピンを有することから、スピン相関発光の開拓・解明に向けた有用なモデル系と考えられるが、その報告例は限られており、分子内スピン間相互作用の大きさがジラジカルの発光特性にどのような影響を及ぼすかについて、包括的な理解は得られていない。本研究では、カルバゾール骨格を有する発光性ジラジカル1 (図1a) を開発し、その発光の磁場・温度依存性を詳細に調べた。

ジラジカル1は分子内に比較的大きなスピン間相互作用を有し、紫外線照射下において赤色発光を示す (図1b)。著者はジラジカル1のポリ (メタクリル酸メチル) (PMMA) 分散試料が、極低温下において磁場印加に伴う発光強度の増大、すなわち磁場応答発光を示すことを見出した (図2a)。更に、本分散試料が100 K以下の低温において熱活性化型の発光を示すことを明らかにした (図2b)。類似の分子骨格をもつモノラジカルの発光特性との比較から、本系で観測された磁場・温度応答発光はスピンを二つ有するジラジカルに特徴的な現象であることが示唆された。詳細な解析により、観測された発光強度の磁場・温度依存性は、分子内のスピン間相互作用の大きさと相関することが明らかとなった。

## 研究の意義と将来展望

磁場・熱・光等の外部刺激に応じた発光特性変化は、高感度のイメージングやセンサーなどへの応用を可能にする現象として、これまで精力的に研究されてきた。本研究では、新たに開発したジラジカル分子が外部磁場および温度に依存して顕著な発光特性変化を示すことを見出すとともに、その特異な発光挙動が分子内スピン間相互作用の大きさと相関することを明らかにした。本研究成果は、外部刺激応答発光を示す新規ジラジカル分子を報告し、そのメカニズムを解明したものであり、発光性ラジカル分子が示す発光特性の基盤的理解に寄与するとともに、ラジカル分子の外部刺激応答性発光材料としての応用可能性を示している。

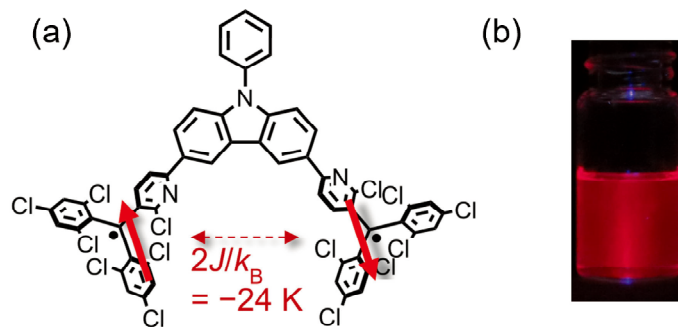


図1. (a) 発光性ジラジカル1の化学構造と (b) その発光の様子。

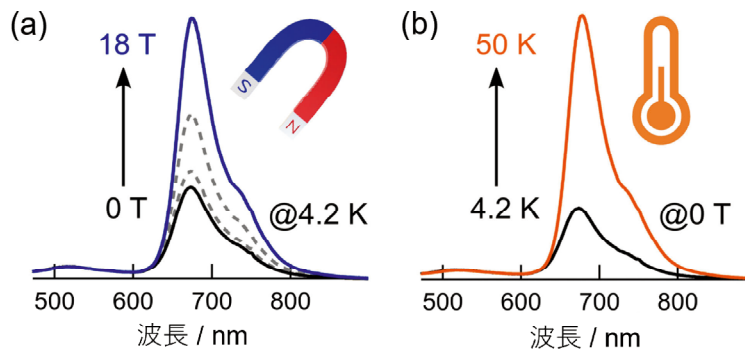


図2. ジラジカル1が示す (a) 磁場応答発光と (b) 熱活性化型発光。

特許

論文 Mizuno, Asato; Kusamoto, Tetsuro et al. Spin-correlated luminescence of a carbazole-containing diradical emitter: Single-molecule magnetoluminescence and thermally activated emission. J. Am. Chem. Soc. 2024, 146, 18470-18483. doi: 10.1021/jacs.4c03972

参考URL <https://www.chem.es.osaka-u.ac.jp/cm/f/>

キーワード 有機ラジカル、発光、スピン、磁場効果