MOF 内で光生成ラジカルペアの特定スピン状態を実現

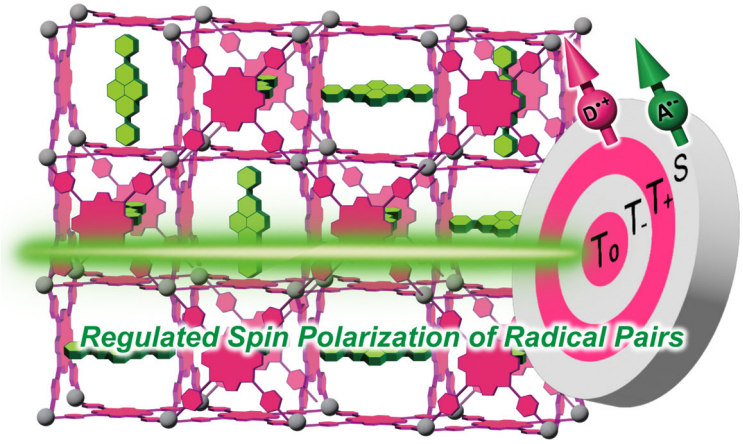
――MOF 中のスピンを用いた化学物質のセンサー応用などに期待――

発表のポイント

◆原子同士の結合に関与しない「一匹狼」のような電子を余分に持つラジカルと、逆に電子を失ったラジカルのペアは、電子の磁気的性質（スピン）の状態が通常と異なる場合があり、その状態が通常の状態に戻るまでの時間（緩和時間）を測ることで磁気共鳴の高感度化やセンシングなどへの応用が期待されているが、これまではセンシングに適した状況での研究はなかった。

◆多孔性金属錯体（MOF）を活用し、その内部に電子を出しやすい分子と電子を受けとりやすい分子をうまく配置することで、通常とは異なるスピン状態を持つラジカルペアを狙って作り出すことに成功した。

◆MOF の細孔内に取り込む溶媒分子によってスピンの緩和速度が変化することを明らかにし、周囲の化学環境をスピンで検出する新たな機能性材料への展開が期待される。



MOF による分子配列を利用した光による T_0 スピン状態の選択的生成

概要

東京大学大学院理学系研究科の楊井伸浩教授、九州大学先導物質化学研究所の濱地智之助教（研究当時：東京大学大学院理学系研究科　博士課程）、ノースウェスタン大学化学科 Michael R. Wasielewski 教授、京都大学大学院理学研究科の倉重佑輝准教授、伊藤琢磨特定助教らの研究グループは、多孔性金属錯体（MOF：Metal-Organic Framework）（注 1）の内部で電子供与体と電子受容体の配置を制御することにより、光照射によって生成するラジカルペア（注 2）の電子スピン状態を選択的に制御することに成功しました。

光によって生成するラジカルペアは、双方の不対電子の合成スピンが 0 の一重項と呼ばれる状態と合成スピンが 1 の三重項と呼ばれる状態が共存して熱平衡状態になっていますが、熱平衡状態とは異なって特定の状態が偏る電子スピン偏極（注 3）を大きく示すことがあり、磁気共鳴の高感度化やスピンを利用したセンシングなどへの応用が期待されています。しかし、これまでの研究は主に固体中に孤立した系で行われており、多数のスピン活性分子を規則的に配置した材料へと展開するための設計指針は明らかになっていませんでした。

本研究では、亜鉛ポルフィリン（ZnTCPP）から構成された MOF の細孔内に、電子受容体であるナフタレンジイミド誘導体（DPNDI）を導入しました。その結果、光励起後に高速な電荷分離

が起こり、特定の T_0 スピン状態に偏極した三重項ラジカルペアを選択的に生成することに成功しました。さらに、生成したラジカルペアは鋭い電子スピン共鳴（EPR）（注 4）信号を示し、そのスピン緩和は MOF 細孔内に取り込まれた溶媒分子の種類によって変化しました。

本成果は、分子を単に集めるだけでなく、分子の距離や配置を材料内部で設計することによってスピンの生成過程そのものを制御できることを示すものです。今後、化学環境に応答するスピンセンサーや、スピン偏極を利用する機能性材料の設計につながることが期待されます。

発表内容

電子は「スピン」と呼ばれる磁石のような性質を持っています。通常、電子スピンは複数の状態に分かれて存在していますが、光を利用すると、特定のスピン状態に電子を偏らせた「スピン偏極」を作ることができます。中でも、光による電子移動で生じるラジカルペアは大きなスピン偏極を示すことがあり、EPR や核磁気共鳴（NMR）の高感度化、さらにはスピンを利用したセンシングなどへの応用が期待されています。しかし、これまでの研究は主に、電子供与体と電子受容体を一つの分子として連結した系や、スピン活性分子を固体中に分散させた系を中心に進められてきました。そのため、多数のスピン活性分子を規則的に配置し、その配列を利用してラジカルペアの生成経路やスピン状態を制御する方法は十分に確立されていませんでした。

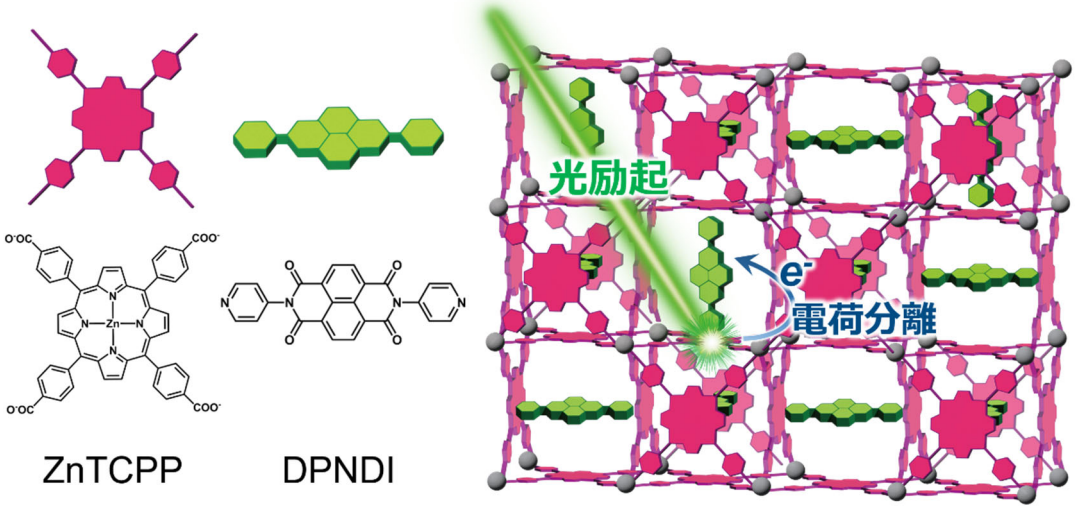


図 1 ZnTCPP と DPNDI、MOF の構造

そこで研究グループは、分子の距離や配置を設計できる多孔性金属錯体（MOF）に着目しました。本研究では、電子供与体としてはたらく亜鉛ポルフィリン（ZnTCPP）を構成要素とする MOF を作製し、その細孔内に電子受容体であるナフタレンジイミド誘導体（DPNDI）を導入しました（図 1）。DPNDI は ZnTCPP の亜鉛中心に配位し、二つの ZnTCPP の間を橋渡しするように配置されます。このような近接配置によって、ラジカルペア間に強い電子スピン相互作用を持たせることができます。

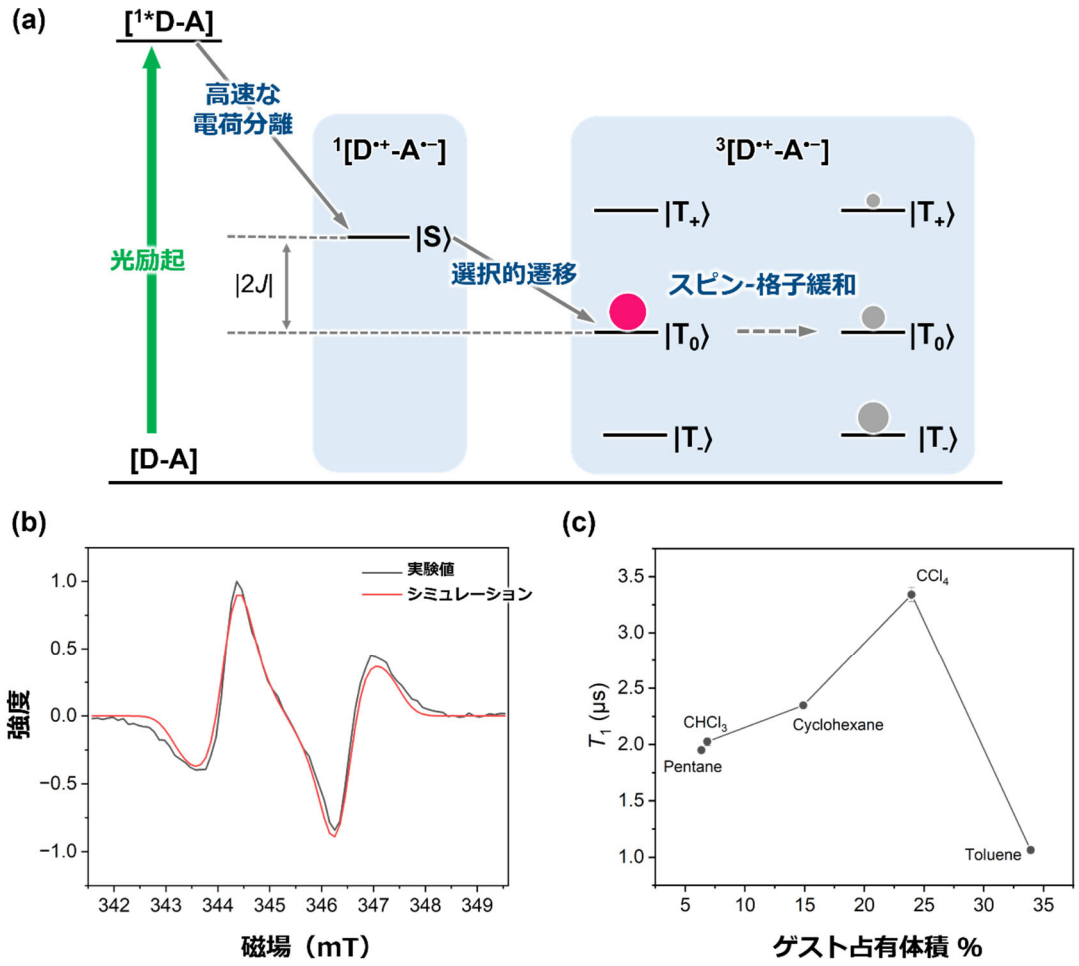


図 2（a）MOF における光照射後の電子状態。D は電子供与体、A は電子受容体を表す。（b）三重項ラジカルペアの EPR スペクトルとシミュレーション。（c）ゲスト占有体積と T_1 の関係。

光照射後の電子状態やスピン状態は、フェムト秒・ナノ秒過渡吸収分光法（注 5）と時間分解電子スピン共鳴測定を用いて調べました。過渡吸収測定では、ZnTCPP から DPNDI への高速な電荷分離が起こり、一重項のラジカルペアが生成することが分かりました（図 2a）。これは、MOF 中において DPNDI が ZnTCPP の近傍に高密度で配置されており、電荷分離が効率的になったためと考えられます。さらに、時間分解電子スピン共鳴（TREPR）（注 6）測定を行ったところ、一重項ラジカルペアから、三重項ラジカルペアが生成することが分かりました。EPR スペクトルのシミュレーション（図 2b）から、三重項ラジカルペアの三つの三重項スピン副準位のうち T_0 状態に選択的に偏極することが明らかになりました（図 2a）。この選択性は、約 1 nm の距離に固定された電子供与体と電子受容体の間にはたらく強い相互作用に由来すると考えられます。

さらに、MOF の細孔内にペンタン、シクロヘキサン、四塩化炭素、トルエン、クロロホルムなどの異なる溶媒分子を取り込ませたところ、いずれの場合も T_0 状態への選択的なスピン偏極は維持される一方で、スピン-格子緩和時間（T_1）（注 7）はゲスト分子によって変化しました（図 2c）。これは、MOF 中のラジカルペアのスピン緩和が、細孔内の分子運動や局所的な磁気環境に応答することを示しています。

本研究は、分子単体の構造を設計するだけでなく、MOF という高次構造の中で電子供与体と電子受容体の距離や配置を制御することで、ラジカルペアの生成経路とスピン状態を選択的に

設計できることを示しました。今後、より剛直な構造によってスピン緩和をさらに抑制することで、化学環境に応答するスピン材料や、スピン偏極を利用した磁気共鳴材料への展開が期待されます。

発表者・研究者等情報

東京大学
大学院理学系研究科　化学専攻
矢吹　玲也　博士課程学生
楊井　伸浩　教授

九州大学
先導物質化学研究所
濱地　智之　助教

ノースウェスタン大学
Department of Chemistry/Center for Molecular Quantum Transduction
Yuheng Huang　大学院生
Hannah J. Eckvahl　大学院生
Angelo Carella　客員研究員
Kathryn R. Peinkofer　大学院生
Ryan M. Young　研究教授
Matthew D. Krzyaniak　研究教授
Michael R. Wasielewski　教授

京都大学
大学院理学研究科
伊藤　琢磨　特定助教
倉重　佑輝　准教授

論文情報

雑誌名：Nature Communications
題　名：Sublevel-Selective Electron Spin Hyperpolarization of Triplet Radical Pairs in Metal-Organic Frameworks
著者名：濱地智之、Yuheng Huang, Hannah J. Eckvahl, Angelo Carella, Kathryn R. Peinkofer, Ryan M. Young, Matthew D. Krzyaniak, 伊藤琢磨, 倉重佑輝, 矢吹玲也, Michael R. Wasielewski*, 楊井伸浩*
DOI：10.1038/s41467-026-79262-6
URL：https://www.doi.org/10.1038/s41467-026-79262-6

研究助成

本研究は、科学技術振興機構（JST　戦略的創造研究推進事業 CREST（課題番号：JPMJCR23I6））、日本学術振興会（JSPS）　科学研究費（課題番号：JP23H00304, JP22K19051, JP22J21293,

JP26H00377, JP24KJ1808)、令和 5 年度採用分 若手研究者海外挑戦プログラム、令和 7 年度採用分 海外特別研究員の支援により実施されました。

用語解説

（注 1）多孔性金属錯体（MOF：Metal-Organic Framework）
金属イオンまたは金属クラスターと有機分子が規則的に連結して作られる多孔性材料です。内部にはナノメートルサイズの細孔が存在し、構成分子や細孔内に取り込む分子を変えることで、さまざまな物性や機能を設計できます。この材料の設計と合成に貢献があった京都大学の北川進博士らには、2025 年のノーベル化学賞が贈られています。

（注 2）ラジカルペア
電子移動などによって二つの分子にそれぞれ不対電子が生じた状態です。本研究では、光励起された ZnTCPP から DPNDI へ電子が移動することで、正電荷を持つ ZnTCPP と負電荷を持つ DPNDI からなるラジカルペアが生成します。

（注 3）電子スピン偏極
電子スピンが取り得る複数の状態のうち、特定の状態に電子が偏って存在することです。通常の熱平衡状態よりも大きなスピン偏極を光によって生成できれば、電子スピン共鳴や磁気共鳴の信号増強などに利用できる可能性があります。

（注 4）電子スピン共鳴（EPR）
磁場中に置いた電子スピンにマイクロ波を照射し、その共鳴を観測する測定法です。電子スピンの状態や周囲の環境、電子スピン同士の相互作用などを調べることができます。

（注 5）過渡吸収分光法
非常に短いレーザー光を試料に照射し、その後に生じる吸収スペクトルの時間変化を測定する方法です。本研究では、フェムト秒からマイクロ秒の時間領域で、光励起、電荷分離、ラジカルペア生成などの過程を追跡しました。

（注 6）時間分解電子スピン共鳴（TREPR）
レーザー光を照射した直後の電子スピン共鳴信号を時間分解して測定する手法です。光によって生成した電子スピンがどのスピン状態に存在しているかを調べることができます。

（注 7）スピン-格子緩和時間（T_1）
光などによって作られた非平衡な電子スピンの存在割合が、周囲とのエネルギー交換によって熱平衡状態へ戻るまでの時間を表します。一般に T_1 が長いほど、生成したスピン偏極を長く保持できます。