

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		機能性開殻分子システムの構築と物性探索			
研究テーマ (欧文) AZ		Creation of New Open-shell Molecular System with Unique Functionalities			
研究氏 代表名 者	カタカナ CC	姓) スズキ	名) シュウイチ	研究期間 B	2011 ~ 2012 年
	漢字 CB	鈴木	修一	報告年度 YR	2013 年
	ローマ字 CZ	SUZUKI	Shuichi	研究機関名	大阪市立大学大学院理学研究科
研究代表者 CD 所属機関・職名		大阪市立大学大学院理学研究科・講師			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>スピンを有する開殻 <math>\pi</math> 電子系は、従来の磁性体や電気伝導体の研究に加えて、二次電池の活物質、光電導性材料、二光子吸収材料として学際的な研究が検討され、新たな有機エレクトロニクスの構成成分として脚光を浴びている。さらに開殻 <math>\pi</math> 電子系の電子スピン情報も利用する分子スピントロニクスへの展開も期待されている。その基盤となる研究として様々な元素を用い、スピン制御可能かつ安定な機能性開殻分子システムの構築と、物性を探索した。</p> <p>(1) 酸化還元によるスピンスイッチングシステムの構築          トリオキシトリフェニルアミン誘導体は我々の研究グループで開発された高い電子ドナー性を有し、容易に安定な一電子酸化種を生成する。今回この分子に安定な開殻 <math>\pi</math> 電子系であるニトロキシドラジカルを三つ導入した誘導体、トリニトロキシド置換トリオキシトリフェニルアミンを設計した。          中性状態において、ニトロキシドラジカル間には大きな反強磁性的相互作用 <math>J/k_B = -400</math> K が働いており、基底二重項状態であることを実験的に明らかにした。一方でトリオキシトリフェニルアミン部が酸化された誘導体は、<math>\pi</math> 電子系の組み替えによりジラジカルカチオン状態となり、ニトロキシド間に大きな強磁性的な相互作用が働いた基底三重項状態であることが実験的に明らかとなった。本系のように酸化還元状態により分子内交換相互作用の正負が完全に逆転する有機開殻 <math>\pi</math> 電子系は、本研究者らの知る限り初めての例である。</p> <p>(2) ニトロニルニトロキシド直結白金錯体の創成          ニトロニルニトロキシド誘導体は特異な分子スピン特性を有する化合物群であり、安定開殻 <math>\pi</math> 電子系における鍵化合物の一つである。我々の研究グループは、無置換ニトロニルニトロキシドの 2 位の水素が塩基により容易に引き抜かれ、求核性を有するラジカルアニオン種が生成することを利用して、新奇なジラジカル分子を短段階で合成することに成功してきた。本研究では、燐光発光や水素発生、FET 効果発現など興味深い現象が報告されているピンサー型白金錯体に直接ニトロニルニトロキシドが導入された錯体の合成に成功した。また、サイクリックボルタモグラムから、ニトロニルニトロキシド部の酸化に由来する酸化波が大きく負にシフトし、非常に酸化されやすくなることが分かった。</p>					
キーワード FA	開殻分子	ラジカルカチオン	酸化還元		

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Trinitroxide-Trioxyltriphenylamine: Spin-State Conversion from Triradical Doublet to Diradical Cation Triplet by Oxidative Modulation of a $\pi$ -Conjugated System							
	著者名 <sup>GA</sup>	S. Suzuki 他	雑誌名 <sup>GC</sup>	Angewandte Chemie International Edition					
	ページ <sup>GF</sup>	3193~3197	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	2	巻号 <sup>GD</sup>	51
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	NCN Pincer-Pt Complexes Coordinated by (Nitronyl Nitroxide)-2-ide Radical Anion							
	著者名 <sup>GA</sup>	S. Suzuki 他	雑誌名 <sup>GC</sup>	Journal of the American Chemical Society					
	ページ <sup>GF</sup>	17866 ~ 17868	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	2	巻号 <sup>GD</sup>	134
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	~	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	

#### 欧文概要<sup>EZ</sup>

Recent progress of open-shell  $\pi$ -electronic compounds has led to open various interesting findings such as molecule-based magnet, electric conductor, and radical-based battery. In addition, open-shell  $\pi$ -electronic compounds have attracted as new components of molecule-based electronic and spintronic devices. We have recently succeeded in synthesizing new open-shell molecules and high-spin  $\pi$ -electronic compounds with large ferromagnetic intramolecular interaction. In this project, we designed and synthesized (1) a trinitroxide-substituted trioxyltriphenylamine derivative as new redox-based spin-switching system, and (2) a (nitronyl nitroxide)-2-ide platinum complex as a new type of stable open-shell molecule.

#### (1) Trinitroxide-substituted trioxyltriphenylamine derivative

Oxidation of the electron-donor moiety in a system composed of radicals and a  $\pi$ -donor could alter the  $\pi$ -conjugation network. Trinitroxide-substituted trioxyltriphenylamine derivative was composed of trioxyltriphenylamine as an electron donor moiety and three nitroxides as neutral radical moieties. We found that the radical showed a novel spin-state conversion from neutral triradical doublet into diradical cation triplet states by the oxidation modulation of the  $\pi$ -conjugated trioxyltriphenylamine skeleton in their ground state. These observations are useful in the development of molecular electronic and spintronic devices using related spin-incorporated  $\pi$ -electronic systems.

#### (2) (Nitronyl nitroxide)-2-ide platinum complex

Nitronyl nitroxides are widely used as stable spin sources. Composite systems involving magnetic metal ions and nitronyl nitroxides as ligative spin sources have also been extensively investigated. However, only a few studies of metal complexes coordinated by (nitronyl-nitroxide)-2-ide radical anion have been reported. We succeeded in the synthesizing new pincer-platinum complexes coordinated by (nitronyl nitroxide)-2-ide radical anions. We also found their unique redox properties. In the platinum complexes, the oxidation potentials of the nitronyl nitroxide moiety were strongly shifted in the negative direction by the directly coordination (ca. -0.6 V) of the platinum atom, while reversibility was maintained. The clarifications and application of the strong metal perturbation in anionic metalloid p-systems are in progress.