

## 【研究課題名】

「開殻 $\pi$ 電子系化合物の物性機能開発」

## 1. ラジカル置換ドナーラジカルカチオンの合成と機能

これまでにトリオキシトリフェニルアミン(TOT,  $\pi$ 電子系化合物)にニトロニルニトロキシド(NN, 安定ラジカル)を導入したNN-TOTを合成し、TOT部を1電子酸化することにより、安定ラジカル置換ドナーラジカルカチオン四塩化ガリウム塩(NN-TOT<sup>+</sup>・GaCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, Ga<sup>3+</sup>は非磁性イオン(S=0))を合成し、そのものが極低温で弱強磁性体に磁気相転移することを見出している。

平成28年度は、**1-1)** 対イオンとして NN-TOT<sup>+</sup>・FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>(Fe<sup>3+</sup>, S=5/2)を合成し、そのものが弱強磁性体( $T_{N1}$ =2.9 K)を経て、反強磁性体に逐次相転移( $T_{N2}$ =0.8 K)することを見出した。このような磁気相転移が逐次的に起こるケースは、分子磁性分野で報告されておらず、興味深い。**1-2)** 同様な手法により NN-PTZ<sup>+</sup>・GaBr<sub>4</sub><sup>-</sup>、NN-PTZ<sup>+</sup>・FeBr<sub>4</sub><sup>-</sup>(PTZ:置換フェノチアジン)を検討したが、これらの場合は磁気相転移は観測されなかった(論文準備中)。**1-3)** さらに、オリゴチオフェン(OT)をドナーとした NN-OT<sup>+</sup>について検討を行った(論文準備中)。

## 2. ラジカル金属錯体の物性機能開発

平成28年度は、さらに、**2-1)** イミノニトロキシド一金(I)から成る新たな三量体錯体を合成し、そのものが三量体で強磁性的に相互作用することを明らかにした。さらに、三量体間に銀イオンを挿入した化合物の構造と磁性を明らかにした(業績1)。また、**2-2)** 金(I)イオンがホスフィンと親和性が高いことを利用し、NN-Au部をホスフィンに導入したラジカル一金-ホスフィン錯体の一般的合成法を確立した(業績2)。**2-3)** さらにそれらの多核金錯体の合成と性質について検討した。特に1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノベンゼン)を介在させた2核金錯体は、固体状態で短い Au(I)-Au(I)接触を示した。この親和性相互作用は溶液中でも観測され、ベンゼン中では Au(I)-Au(I)親和性相互作用に基づく新たな吸収が観測された(論文準備中)。

## 【各研究項目の連携状況】

領域内の他の研究グループとの連携状況(予定を含む)について、①簡略化した共同研究内容②連携研究代表者姓(研究項目班)③共著論文の有無(件数)を研究内容毎に記載

1. 上記**1-3)**の課題について A02 班の西長亨准教授(首都大学東京)のグループと連携研究を行っている。

① OT<sup>+</sup>が2量化することを吸収スペクトルの温度変化と NN をスピンプローブとする ESR の温度変化から研究した。より単純な系での構造と固体物性についても検討した。

② 西長亨(A02)

③ 共著論文、2報を予定しているが共に準備中、無

2. 上記**2-2)**の課題について、A02 班の鍋島達弥教授(筑波大学)のグループとの連携研究を行った。

① ラジカル金錯体(NN-Au)を種々のホスフィン類と反応させたラジカル金ホスフィン錯体の一般的合成法

② 鍋島達弥 (筑波大学)

③ \*S. Suzuki, S. Kira, M. Kozaki, M. Yamamuro, T. Hasegawa, T. Nabeshima, \*K. Okada, Efficient Synthetic Method for Organometallic Radicals: Structures and Properties of Gold(I)-(nitronyl nitroxide)-2-ide Complexes, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 2653-2659.

#### 【原著論文】

- 1) K. Kimoto, T. Satoh, M. Iwamura, \*K. Nozaki, T. Horikoshi, S. Suzuki, M. Kozaki, \*K. Okada, “Very Long-Lived Photoinduced Charge-Separated State of Triphenylamine-Naphthalenediimide Dyads in Polymer Matrices”, *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 8093–8103.
- 2) S. Suzuki, T. Wada, R. Tanimoto, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Miyake, Y. Hosokoshi, and \*K. Okada, “Cyclic Triradicals Composed of Iminonitroxide–Gold(I) with Intramolecular Ferromagnetic Interaction”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 10791–10794.
- 3) \*T. Miura, D. Fujiwara, K. Akiyama, T. Horikoshi, S. Suzuki, M. Kozaki, K. Okada, \*T. Ikoma, “Magnetical Control of the Charge-Separated State Lifetime Realized by Covalent Attachment of a Platinum Complex”, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8, 661–665.
- 4) ◎ \*S. Suzuki, S. Kira, M. Kozaki, M. Yamamura, T. Hasegawa, T. Nabeshima, \*K. Okada, “An Efficient Synthetic Method for Organometallic Radicals: Structures and Properties of Gold(I)-(nitronyl nitroxide)-2-ide Complexes, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 2653–2659.

#### 【受賞について】

(研究協力者の受賞)

1. 吉良沙也加 (修士課程 2 年)  
(平成 28 年 9 月 1 - 3 日、於：広島，広島国際会議場)  
第 27 回基礎有機化学討論会 ポスター賞