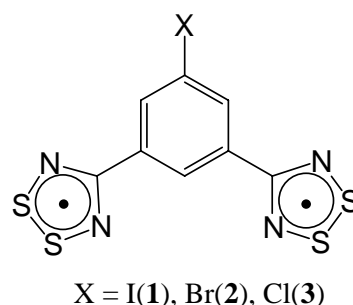


## 4P007 ハロゲン置換環状チアジルバイラジカルとその部分酸化塩の合成と物性

(名大院理<sup>1</sup>・物質国際セ<sup>2</sup>) 田中利幸<sup>1</sup>, 藤田渉<sup>2</sup>, 阿波賀邦夫<sup>1</sup>

### 【序論】

環状チアジルラジカルは化学的に安定であり、強い分子間相互作用を持つことから、分子性導体あるいは磁性体として新規な物性の発現が期待されている。さらに、このラジカル種の特徴として、バイラジカル、トリラジカルといった、1分子内に複数のラジカルサイトを持つ化合物が比較的簡単に合成可能であることがあげられる。環状チアジルラジカル的一种である1,2,3,5-dithiadiazolyl (DTDA)は、その誘導体として1.3 Kで強磁性転移を示すものなどが報告されており広く注目を集めている。しかしながら、今までに報告されたDTDAラジカルは多くはモノラジカルにおけるものである。そこで、分子内にハロゲンを導入した新規DTDAバイラジカル(1-3)を合成し、その構造解析及び物性測定を行った。ハロゲン分子は電気的に陰性であり、DTDA環の窒素原子と相互作用することで、より多次元的なネットワークを形成することが期待される。



### 【実験】

ハロゲン置換DTDAバイラジカルは、5-aminoisophthalic acidを出発物質とし、Sandmeyer反応によるアミノ基のハロゲン原子への置換と、カルボキシル基のシアノ基への変換を行った後にDTDAラジカル一般的な合成法を用いて行った。また、DTDAは有機溶媒に難溶であるため、昇華法を用いて結晶化を行った。2において結晶が得られ、X線結晶構造解析によって構造を決定した。また、1は昇華中に分解することでヨウ素が発生した。その結果、DTDAラジカルが酸化されヨウ素塩を形成したものの結晶が得られた。これについてもあわせて報告する。

### 【結果と考察】

臭素置換体である2の結晶構造を図1にしめす。空間群はPca2<sub>1</sub>、格子定数はa = 20.468(11)、

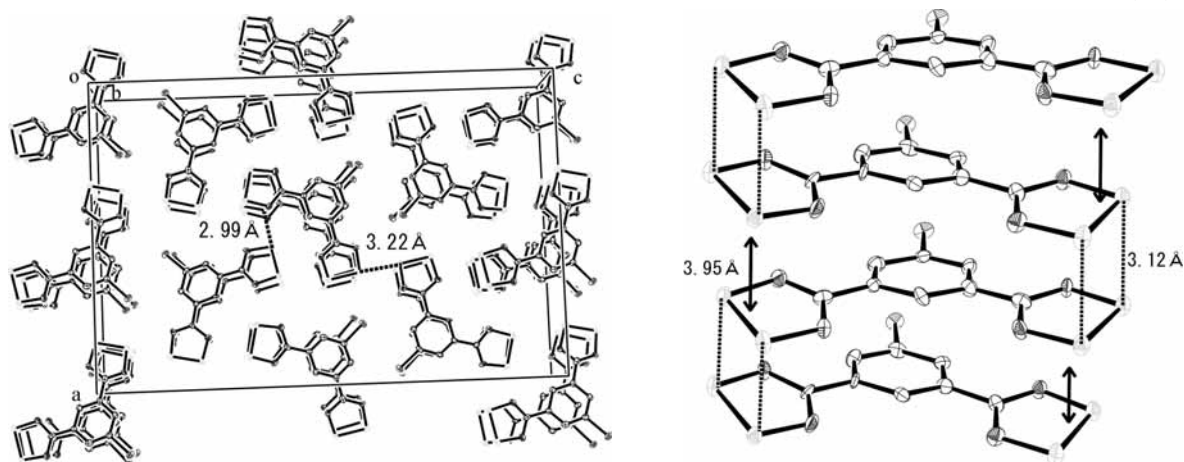


図1. 2の結晶構造

$b = 7.076(3)$ 、 $c = 30.746(17)$  Å、 $V = 4453(4)$  Å<sup>3</sup>であった。1分子内の2つのDTDA環がそれぞれ異なる分子のDTDA環と二量化し、zig-zagダイマーを形成しながらb軸方向にスタックしていた。二量体内のS-S間距離は3.12 - 3.18 Å、二量体間では3.95 - 3.99 Åとなっていた。また、スタック間にもS-SあるいはS-Nコンタクトを有しており、それぞれ3.40 Å、2.99 - 3.06 Åとなっていた。磁化率を測定したところ、二量体構造から予想されるようにラジカルスピンの打ち消し合っており反磁性であった。高温では熱活性型の挙動をしめし、わずかに磁化率の上昇がみられた。ヨウ素置換体1および塩素置換体3はX線結晶構造解析に成功していないが、磁化率の挙動がほぼ同じであったことから、2と類似の構造を有していると考えられる。

1と自己分解により発生したヨウ素との塩の結晶構造解析を行った。その結果、ヨウ素の占有率は0.32となり、1が3分子あたりに1つのヨウ素が存在する[1]<sub>3</sub>[I]となっていると推測された。空間群はP2<sub>1</sub>/c、格子定数は $a = 5.118(5)$ 、 $b = 13.918(13)$ 、 $c = 18.779(18)$  Å、 $\beta = 94.489(13)$  deg、 $V = 1334(2)$  Å<sup>3</sup>であった。この分子では結晶中で2つのDTDA環(A、B)が異なる環境におかれていた。DTDA環Aはトランス型に二量体を形成し、S-S間距離は3.18 Åであった(図2(a))。一方でDTDA環Bは二量体を組んでいる2つのDTDA環Aに対してほぼ垂直に面しており、S-N間距離3.31、S-S間距離3.46 Åのショートコンタクトを有し

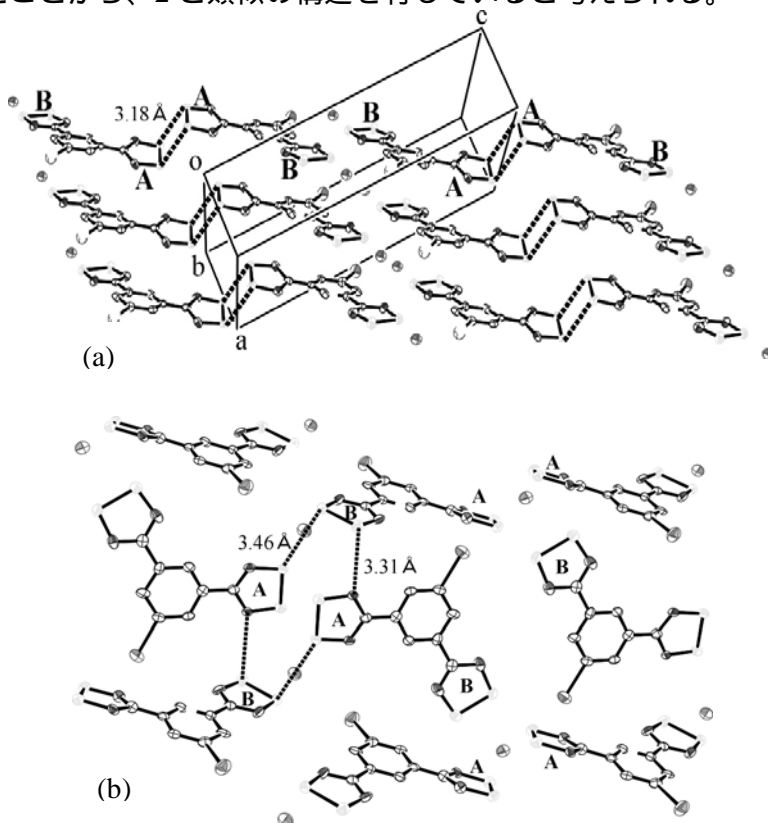


図2. [1]<sub>3</sub>[I]の結晶構造 (a) A-A間相互作用  
(b) A-B間相互作用

ていた(図2(b))。この物質の磁化率を測定したところ、室温で常磁性を示した。DTDA環Aは二量化しスピンを打ち消しあっているため、スピンを持っているのはDTDA環Bであると考えられる。このとき、DTDA環Bがカチオンになっているならばスピンを持たないはずであり、このことから1:1塩ではなく部分酸化塩になっていると推測される。中性のバイラジカル状態では先に述べたように二量体構造を有していると考えられ、酸化状態を変えることで結晶構造や磁性が大きく変化することが分かった。当日は磁化率の詳細およびESRの測定結果についても報告する予定である。