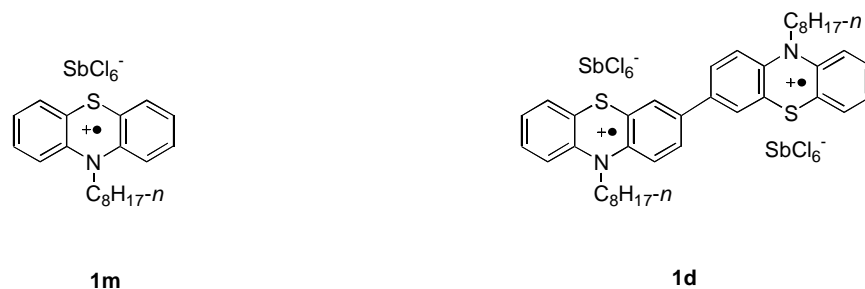


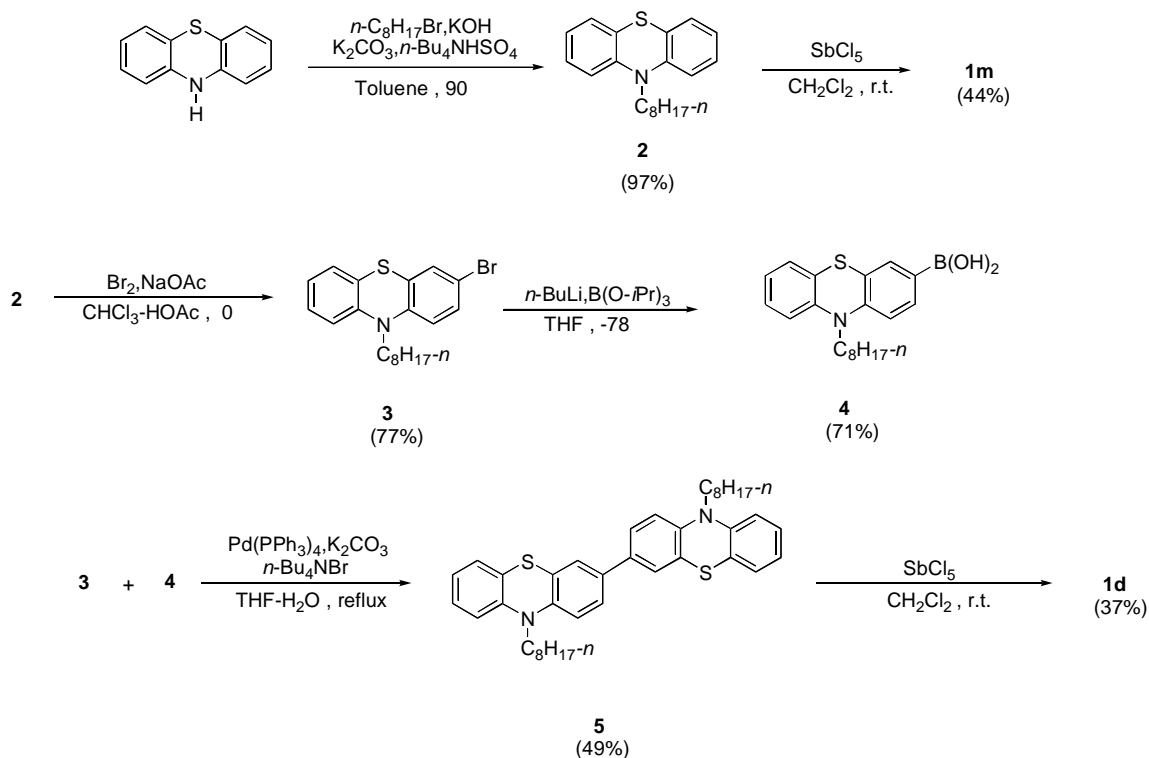
## モノおよびジフェノチアジンカチオンラジカル誘導体の合成とその磁気特性

(徳島大工) 清原 靖・品地 高彦・岡 博之・田中 均

【序】有機物は本来磁性を持たないが、有機ラジカルは不対電子を持ち、その不対電子(スピン)の向きを揃えることで磁性としての性質が備わると考えられている。本研究では導電性有機物質として知られるフェノチアジンを主骨格としたポリカチオンラジカルの一量体 **1m** および二量体モデル分子 **1d** を合成し、これらの磁気特性を ESR 測定により調べた。



【実験】**1m** と **1d** は Scheme 1 に従い合成した。フェノチアジンのアミノ基部分に塩基存在下で *n*-オクチル基を導入して **2** とし、その後  $\text{SbCl}_5$  と反応させることで **1m** を得た。**1m** は最終的にジクロロメタン-ベンゼンからの再結晶により精製した。一方、**2** をプロモ化した **3** とそれからホウ素化合物化した **4** との間での Suzuki 反応を行うことで **5** を得、 $\text{SbCl}_5$  と反応させることで **1d** を得た。**1d** は最終的にはエーテル-THF からの再沈澱により精製した。これらの ESR 測定は多結晶固体またはポリ(メタクリル酸メチル)(PMMA)マトリックス中で行った。スペクトルの温度依存性を  $-170 \sim 100$  までの温度範囲で測定した。



Scheme 1

【結果と考察】**1m** の ESR 測定は多結晶固体を用いて行った(Fig.1)。スペクトルの形は温度変化とともに変化した。153K では尖鋭化されたシグナルのみが観測されたが、193K 辺りからそのシグナルの両サイドに別のシグナルが現れ、これは 323K まで観測できた。このシグナルは三重項種による特徴的なものであり、160mT 付近における  $M_s = \pm 2$  のシグナルによっても確認できた(Fig.1(b))。Fig.2 のシグナル強度の温度依存性は温度増加にともなう強度増加を示した。よって **1m** は基底状態で一重項、熱励起状態で三重項の振る舞いをすると考えられた。

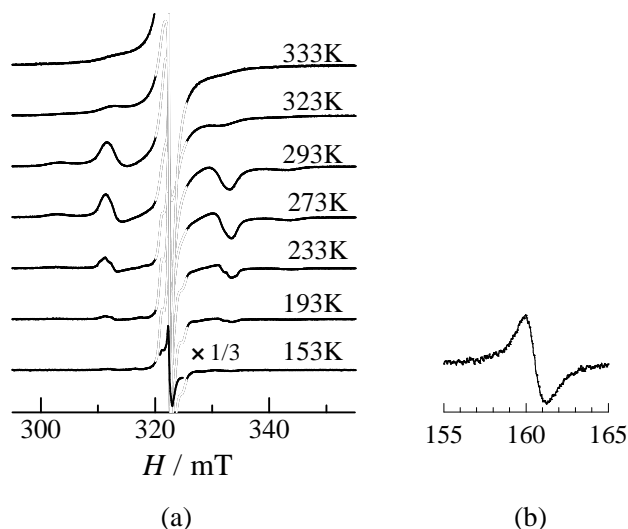


Fig.1 (a) Temperature dependence of ESR spectra of **1m**. (b) ESR spectra of  $M_s = \pm 2$  at 293K.

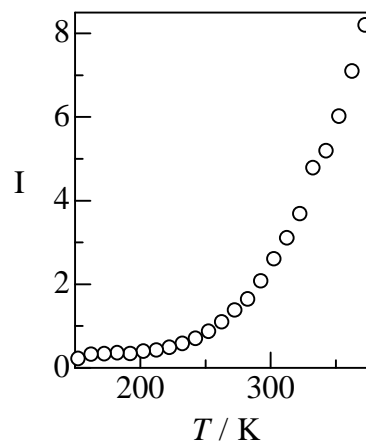


Fig.2 Temperature dependence of ESR signal intensity of monomer **1m**.

**1d** の ESR 測定は、分子内におけるスピン間の相互作用を観測するため、PMMA マトリックス中で行った(Fig.3)。スペクトルの形は温度変化とともに変化した。中心のシグナルは温度減少にともない減少した。このスペクトル強度の温度依存性(Fig.4)を見ると、温度減少にともなうシグナル強度の減少が 220K 付近まで見られたが、さらに温度が下がると強度は増加した。220K 付近までの強度の減少は **1d** が分子内において基底一重項の状態をとるためだと考えられた。

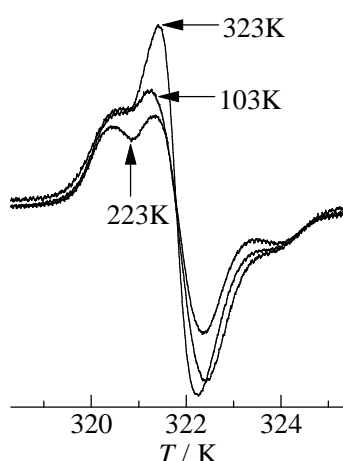


Fig.3 ESR spectra of **1d** in PMMA matrix.

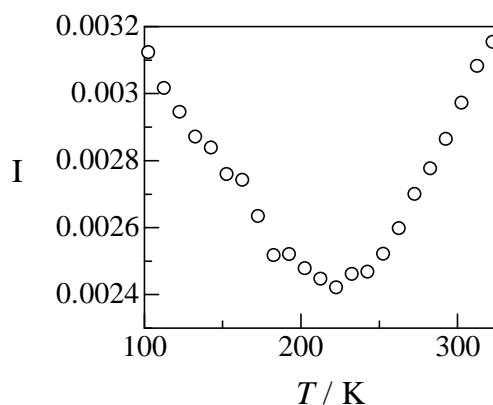


Fig.4 Temperature dependence of ESR signal intensity of dimer **1d**.