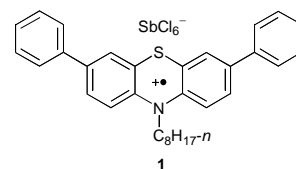


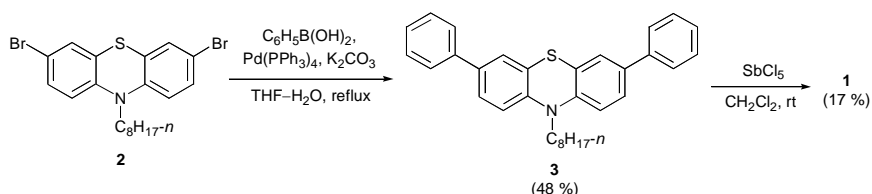
フェノチアジンカチオンラジカル誘導体のスピノ物性

(徳大院工) 岡博之, 田中均

【序】近年、有機物に導電性や磁性といった従来金属が持つ物性を持たせようとする研究、すなわち有機金属の合成、が盛んに行われている。その合成に際して、通常はラジカルなど不対電子を持つ開殻系分子が構成成分として用いられ、不対電子が持つスピンによってそれらの物性を発現させようというアプローチがなされている。数ある有機開殻系分子の中で、最近、我々のグループではフェノチアジンカチオンラジカル誘導体に焦点を当てている。今回、3,6-ジフェニル-10-*n*-オクチルフェノチアジンカチオンラジカル(1)の合成を行ったところ、空气中、室温でも安定な固体結晶を得ることができた。その単結晶X線構造解析およびESR測定を行ったので、それらの結果について報告する。



【実験】カチオンラジカル 1 はスキーム1にしたがって合成した。3,6-ジブromo-10-*n*-オクチルフェノチアジン(2)とフェニルボロン酸のMiyaura - Suzukiカップリングによって、3,6-ジフェニル-10-*n*-オクチルフェノチアジン(3)を収率48%で得た。その後、3に塩化アンチモン(V)を反応させることで、1を収率17%で得た。1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。構造確認は元素分析により行い、アニオン部分は $SbCl_5$ ではなく $SbCl_6^-$ であった。1の単結晶X線構造解析は-80で行った。ESR測定はジクロロメタン中および多結晶固体で行い、多結晶固体では-140~120の温度範囲でスペクトルの温度依存性を測定した。



スキーム1

【結果と考察】単結晶X線構造解析の結果を図1に示す。1は結晶学的二量体を形成しており(図1(a))、フェノチアジン部分で相互作用をし、互いのN原子とS原子が重なるような配置をしていた。フェノチアジン平面間の距離は3.1~3.3であった。フェノチアジン平面と2つのフェニル基平面との間の二面体角は12.0°(C6-C5-C7-C12)と24.2°(C24-C19-C17-C18)であった(図1(b))。これはビフェニルなどのアリール基平面間の二面体角と比べると小さい値であった。このことから分子全体の平面性は高く、それは共鳴安定化によるものと考えられた。パッキング構造ではフェノチアジン平面が層状に重なる構造をしていた(図1(c))。

ジクロロメタン中におけるESRスペクトルは $g = 2.0055$ で観察された(図2(a))。シグナル形はN中心ラジカルでよく見られるような三重線ではなかった。コンピュータ・シミュレーションにより超微細結合(hfc)定数を求めたところ、 $a_N = 0.730$, $a_H = 0.362$ (2H), 0.108 (2H), 0.079 (2H) および 0.036 mT (2H)であった。これらの値を用いて再現したシミュレーションスペクトル(図2(b))は実測のものとよく一致した。このESR測定からはフェニル基上の水素原子による超微細構造は観測されなかった。

多結晶固体のESRスペクトルは温度変化に対するシグナル形の変化を示した(図3)。40以上では

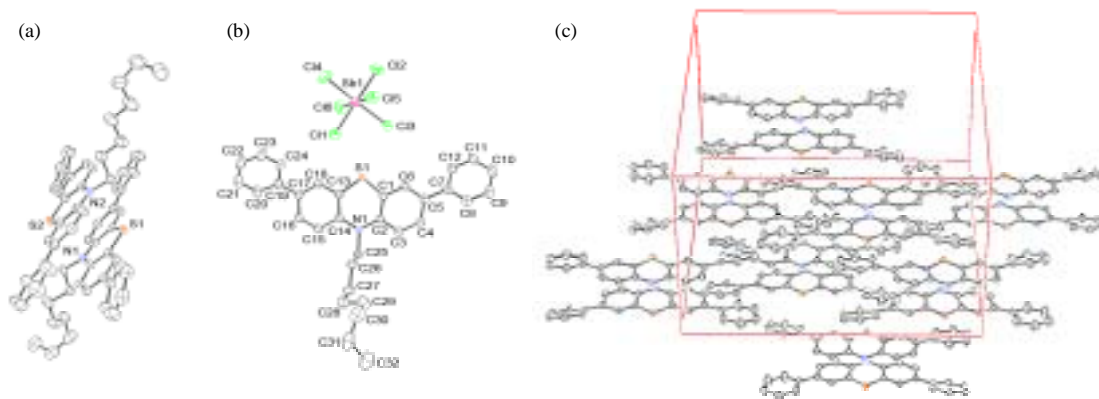


図1 1 の ORTEP 図(水素原子は非表示)。(a)二量体($SbCl_6^-$ は非表示)、(b)単量体、(c)パッキング構造(*n*-オクチル基と $SbCl_6^-$ は非表示)。

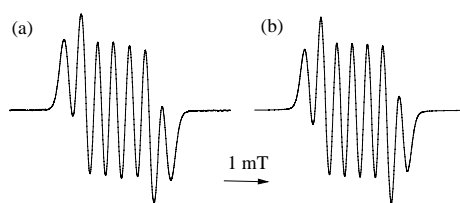


図2 1 の ESR スペクトル(ジクロロメタン中、室温)。(a)実測、(b)シミュレーション。

一重線であったシグナルは、温度低下とともに徐々に分裂していった。またシグナル強度は減少していき、 -140 で0となった。これは 1 が低温において反強磁性となることを示した。図1の結晶構造から、二量体間での強いスピン間相互作用が考えられ、それによって基底一重項状態となるため、シグナルが消失した。温度上昇にともなうシグナルの出現は熱励起状態で三重項となるためであり、分裂したシグナル形はそれを示していた。温度上昇とともに三重項あるいは二重項状態のスピン数が増加するため、交換相互作用によるスペクトルの尖鋭化が起こり、そのため高温でのシグナル形が一重線になった。フェノチアジンカチオンラジカル誘導体においてこのような温度依存性が見られたのは稀であった。

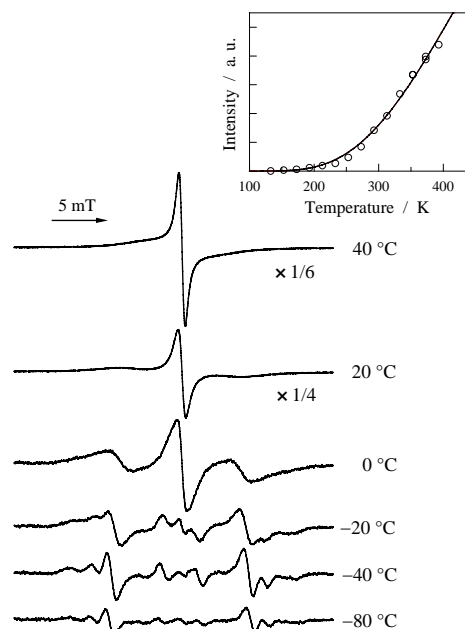


図3 1 の ESR スペクトルの温度依存性(多結晶固体)。