

刺激応答磁気特性を有するメチレン架橋フェノチアジンラジカルカチオン

(阪大院基礎工¹・阪市大院理²) ○内田瑞貴¹・鈴木修一¹・塩見大輔²・直田 健¹
 Methylene-linked Phenothiazine Radical Cation with Stimuli-responsive Magnetic Properties
 (¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²Graduate School of Science, Osaka City University) ○Mizuki Uchida,¹ Shuichi Suzuki,¹ Daisuke Shiomi², Takeshi Naota¹

In this session, we will describe, “Methylene-linked Phenothiazine Radical Cation with Stimuli-responsive Magnetic Properties”.

Keywords : Phenothiazine; Radical Cation; Diradical; Magnetic Property; Mechanochromism

平面性開殻 π 電子系化合物は集積構造によって電子・磁気物性が大きく影響を受ける。最近我々はアルキル鎖導入型フェノチアジンラジカルカチオンの集積構造を熱や力学刺激によって変化させることで色と磁性を大きく変調できることを見出した¹。この知見に基づき、二つのフェノチアジンラジカルカチオンをメチレン鎖で架橋したジラジカルジカチオンを設計した。その中でもメチレン鎖長が 11 の **1** は興味深い刺激応答磁気特性を示すことがわかった。

ジラジカルジカチオン塩 **1** は空気中でも安定な緑色固体として得られ、擦ることで橙色固体へと変化した (Figure 1)。この色調変化と同時に磁氣的性質も大きく変調を受けることがわかった。固体状態における ESR 測定において緑色固体では大きな D 値をもつ熱励起三重項種由来の信号が観測されたことに対し、橙色固体ではそれらの信号がほとんど観測されなくなった。このとき、両状態の ESR 信号強度および SQUID による磁化率の温度依存性は主にラジカルダイマー形成に由来する反強磁性的相互作用を考慮したモデルを用いて解析できた。その結果、擦る前の緑色固体の交換相互作用は $2J/k_B \sim -1900$ K、擦った後の橙色固体でのそれは $2J/k_B \sim -900$ K であり、刺激を与えることで反強磁性的相互作用が劇的に小さくなることがわかった。さらに、**1** の橙色固体状態はジクロロメタン蒸気の曝露によって緑色固体状態へ変化し、元の緑色固体と同様の熱励起三重項由来の信号が観測され、また、大きな反強磁性的相互作用を示すことが ESR 測定により明らかになった。

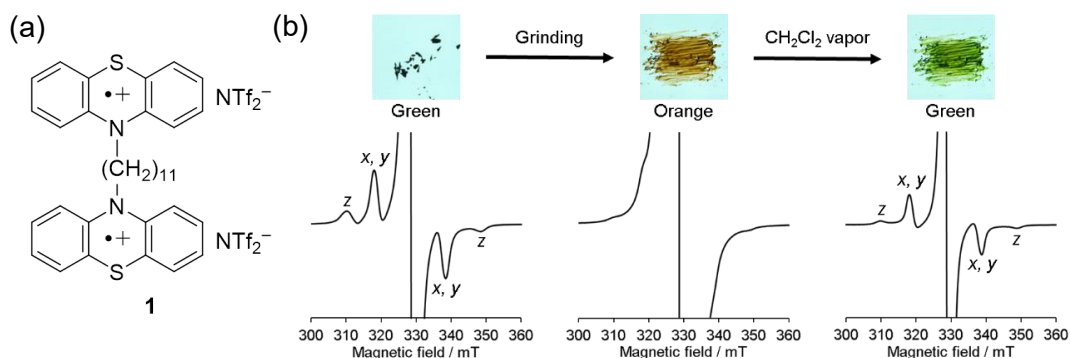


Figure 1. (a) Chemical structure of **1** and (b) photographs and ESR spectra of **1** during grinding and exposure to CH_2Cl_2 vapor.

1) Suzuki, S.; Maya, R.; Uchida, Y.; Naota, T. *ACS Omega* **2019**, *4*, 10031–10035.