液状化可能なジヒドロフェナジンラジカルカチオンの光学および磁気特性

（阪大院基礎工）○田中律起・鈴木修一・直田　健

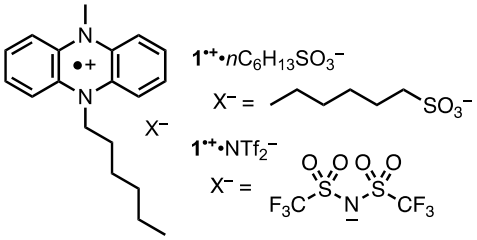
Photophysical and Magnetic Properties of Liquescent Dihydrophenazine Radical Cation Salts

(*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Ritsuki Tanaka, Shuichi Suzuki, Takeshi Naota

In this session, we will describe “Photophysical and Magnetic Properties of Liquescent Dihydrophenazine Radical Cation Salts”.

Keywords : Radical cation; Dihydrophenazine; Counteranion; Dimer

開殻化合物は集合体の構造に基づいて種々の電子・磁気物性を示す。特に電荷をもつラジカルカチオン塩では対イオンが集合化構造に影響を与える。これまでに我々は、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン (NTf_2^-) を導入したジヒドロフェナジンラジカルカチオンは強い反強磁性相互作用を示すπダイマー固体から常磁性的なモノマー液体に相転移し、さらに近赤外吸収特性が大きく変化することを見出した[1]。今回、ジヒドロフェナジンラジカルカチオンのスルホン酸塩 $\mathbf{1^{\bullet+}\bullet}n\mathbf{C_6H_{13}SO_3^-}$ が NTf_2 塩とは逆の傾向を示し、常磁性的な固体状態から強い反強磁性的相互作用を示す液体状態に変化することを見出した(Figure 1)。



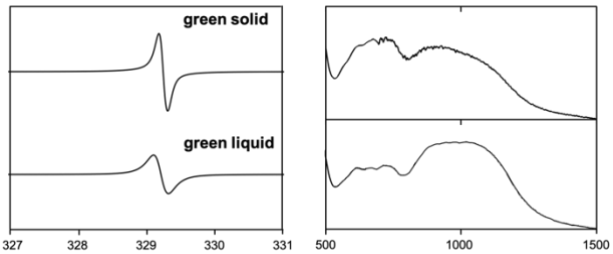


Figure 1. ESR and absorption spectra of $\mathbf{1^{\bullet+}\bullet}n\mathbf{C_6H_{13}SO_3^-}$ in the solid and liquid states.

緑色固体である $\mathbf{1^{\bullet+}\bullet}n\mathbf{C_6H_{13}SO_3^-}$ は 120 ˚C で融解し緑色液体に変化した。ESR スペクトルにおいて、固体状態では強い信号が観測されるのに対し、液体状態では弱くなることがわかった。また、液体状態では 950 nm 付近に幅広い吸収が観測された。一方、ラジカルカチオン塩 $\mathbf{1^{\bullet+}\bullet NTf_2^-}$ では逆の傾向であり、固体状態で ESR 信号が弱く、液体状態でそれが強く観測された。これらの結果から $\mathbf{1^{\bullet+}\bullet}n\mathbf{C_6H_{13}SO_3^-}$ および $\mathbf{1^{\bullet+}\bullet NTf_2^-}$ はそれぞれ液体状態および固体状態でπダイマー構造を形成することが支持された。さらに他のアルキル鎖をもつスルホン酸塩においても液体状態でもπダイマーの形成が示唆された。

1) Suzuki, S.; Yamaguchi, D.; Uchida, Y.; Naota, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 8284.

© The Chemical Society of Japan