

# 1,3,2-Dithiazole 基を有する有機ラジカルおよび遷移金属錯体の開発 Magnetic Properties of Organic Radicals and Transition Metal Complexes with 1,3,2-Dithiazole groups

首都大院理工 藤田 渉

表題の 1,3,2-Dithiazole 基 (図 1) は硫黄原子と窒素原子を含む複素環  $\pi$  共役系を有する。この置換基は複数の酸化状態を取ることができ、不対電子を持つ場合でも安定である。1,3,2-Dithiazole 基を有する分子の多くは固体状態ではスタッキングカラム構造を形成するが、スタックカラム間にも  $S\cdots N$  または  $S\cdots S$  原子間近接を介した、水素結合に匹敵する強い分子間力 (図 1) が働き、分子配列制御がある程度可能である。そのため有意義な電子物性の発現が期待できる物質群であり、最近注目を集めている。本発表では 1,3,2-Dithiazole 基を有する 2 つの誘導体について紹介する。

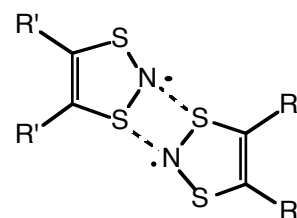
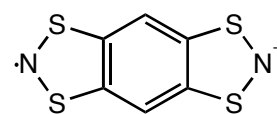


図 1. 1,3,2-Dithiazole と分子間接触相互作用.

## 1. 1,3,2-Dithiazole ラジカル誘導体 BBDTA<sup>+</sup>

1,3,2-Dithiazole 誘導体 BBDTA<sup>+</sup> (図 2) は非局在化した不対電子と +1 価の正電荷を有するラジカルカチオンである。BBDTA<sup>+</sup> と様々な形状のアニオンとを組み合わせ、30 種類以上のイオン性結晶を作成し、構造解析と磁気測定を行った。その結果、対アニオンのサイズ、形状に応じて、BBDTA<sup>+</sup> が様々な分子配列を取り、従来の分子磁性体よりも比較的高い温度で、常磁性相から強磁性相、反強磁性相、フェリ磁性相、反磁性相などへの相転移を示すことを明らかにしている。本発表では対アニオンとして  $AuBr_4^-$  を有する塩について紹介する。BBDTA<sup>+</sup>· $AuBr_4^-$  は二次元正方格子磁気ネットワークを形成しているにもかかわらず、44 K 付近で磁気異常を示す。この物質の基底状態ならびに低温相の構造について検討を行いたい。

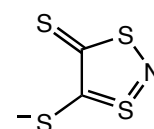


BBDTA<sup>+</sup>

図 2

## 2. 1,3,2-Dithiazole 基を有するジチオレン配位子とその金属錯体

近年、遷移金属ジチオレン錯体において、興味深い電子物性が多数報告されていることから、配位子に 1,3,2-Dithiazole 基を導入した 1,3,2-Dithiazole-4-thione-5-thiolate (dttt<sup>-</sup>) (図 3) の合成方法の検討と金属錯体の作成を試みた。現在、この配位子と様々な遷移金属イオンとを組み合わせ、結晶化と磁気特性の検討を行っている。その結果、金、パラジウム、白金およびコバルト、クロムを含む錯体の結晶化に成功している。またコバルトを含む錯体については、8.6 K で強磁性転移を示すことを明らかにしたので、併せて紹介したい。



dttt<sup>-</sup>

図 3