

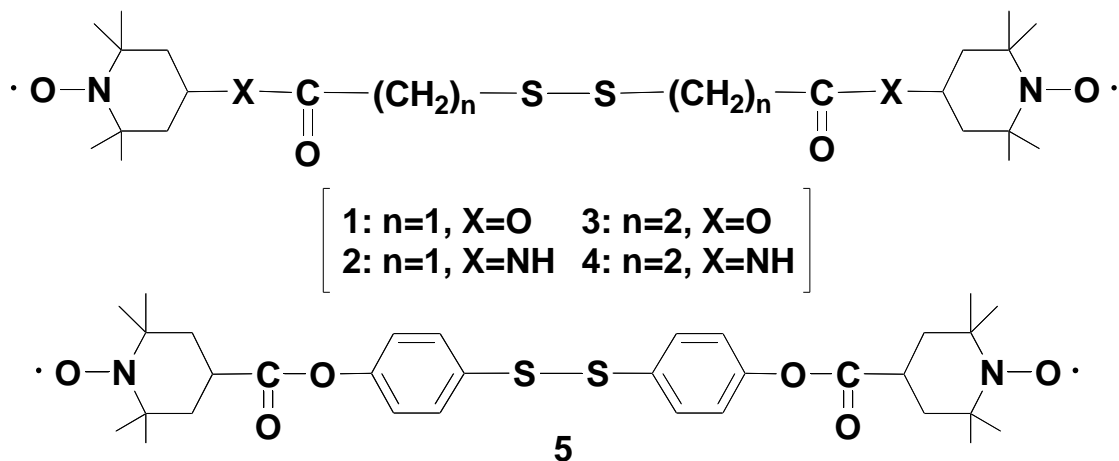
## 4P055

ジスルフィド結合を有する有機ラジカル化合物類の構造と機能性  
(兵庫県大院物質理\*・村田製作所\*\*) ○藤倉昂紀\*・坪 広樹\*・  
山田順一\*・佐藤正春\*\*・中辻慎一\*

### Structures and Properties of Organic Radical Compounds Containing A Disulfide Bond

(Graduate School of Material Science, University of Hyogo\*,  
Murata Manufacturing Company\*\*) ○Kouki Fujikura\*, Hiroki Akutsu\*,  
Jun-ichi Yamada\*, Masaharu Satoh\*\*, Shin'ichi Nakatsuji\*

【序】当研究室では、新規な複合機能性有機スピン系の開発研究を進めているが、本研究ではその一環として、磁性とともに充放電特性を示すことが期待される、ジスルフィド結合を有する有機ラジカル塩類の開発研究を行った。具体的には、アルキルあるいはフェニルスペーサーと末端部にニトロキシドグループを有する化合物（1～5）の合成を行い、それらの構造と機能性を調べた。



【実験】ジチオグリコール酸または3,3'-ジチオジプロピオン酸に、室温でDCC, DMAP存在下に4-アミノTEMPOまたは4-ヒドロキシTEMPOを作用させて、ジスルフィド誘導体1～4を合成した。同様に、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジ

スルフィドに 4-カルボキシ TEMPO を作用させて、ジスルフィド誘導体 **5** を得た。得られた 5 種類の化合物の電気化学的特性を CV で、磁性を SQUID でそれぞれ調べた。

【結果と考察】ジスルフィド誘導体 **1** ~ **5** の CV データより、いずれの化合物においても、TEMPO ラジカルに基づく酸化電位が 0.73~0.78V に、やや還元性が低いもののジスルフィド結合に基づく還元電位が -0.99~-1.09V にそれぞれ観測され、充放電特性の発現が期待された。

一方、SQUID による磁性データから、**3** および **5** はキュリー・ワイス型の挙動を示し、**3** では弱い強磁性的相互作用が、**5** では反強磁性的相互作用が観測された。また、**4** には 1D Heisenberg 型の反強磁性的相互作用が観測されたが、それは X 線解析による結晶構造 (図 1) において、ラジカル N-O 部位がほぼ一次的にスタックしていることを反映しているものとして理解できた。

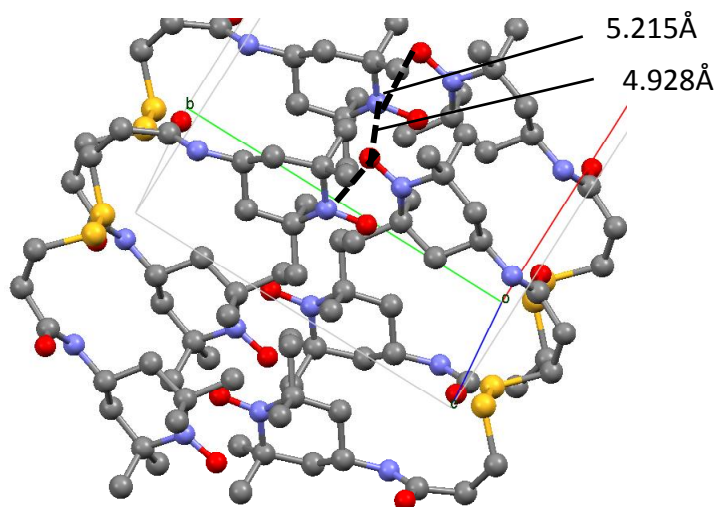


図 1. ジスルフィド誘導体 **4** の結晶構造

これらのうち、**3** と **5** の充放電特性を検討したところ、**5** では初回の放電過程で  $428 \text{ AhKg}^{-1}$  という大きな容量密度を示したが、2 回目以降では大きく減少した。一方、**3** では初回の放電過程の容量密度は  $326 \text{ AhKg}^{-1}$  であったが、**5** と比べて容量密度の劣化は小さいことがわかった。また、**4** については現在検討中であり、その結果は当日発表する予定である。