

新規な有機色素ラジカル塩類の構造と機能性

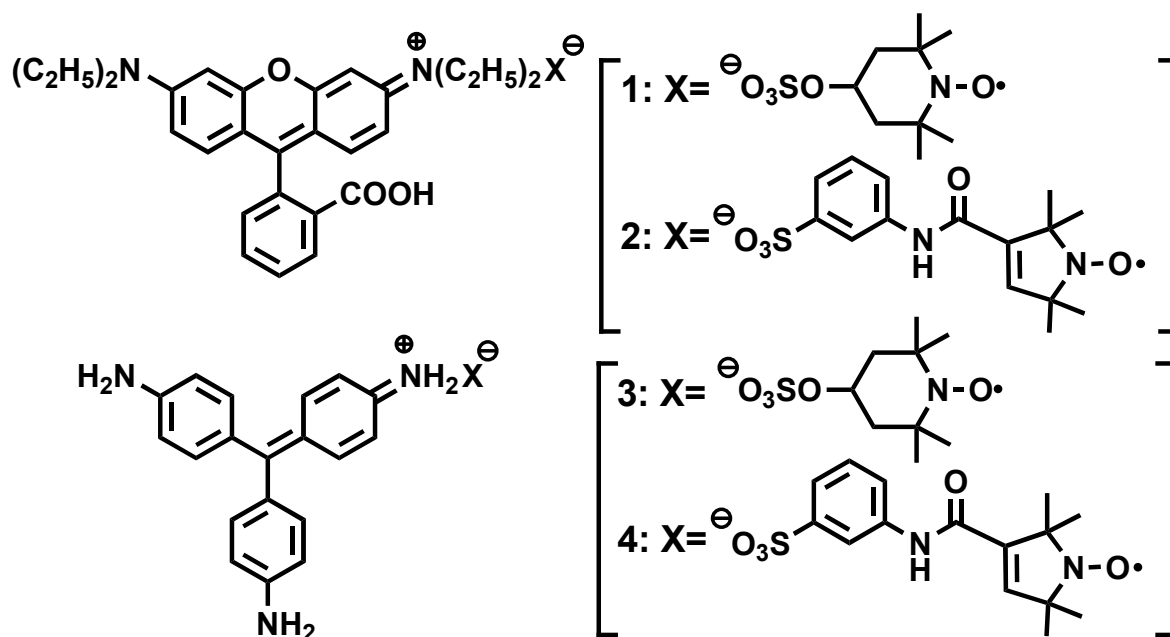
(兵庫県大院物質理) ○川原勇汰・坪 広樹・山田順一・中辻慎一

Structures and Properties of New Organic Dye Radical Salts

(Graduate School of Material Science, University of Hyogo) ○Yuta Kawahara,

Hiroki Akutsu, Jun-ichi Yamada, 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、磁性とともに光増感特性を示すことが期待される、有機色素ラジカル塩類の開発研究を行った。具体的には、カチオン部に増感色素を有し、アニオン部にニトロキシドラジカル置換スルフォネートを有する4種類の有機ラジカル塩類(1-4)を合成し、それらの構造と機能性を調べた。



【実験】ローダミン B (Cl 塩) とオキシ TEMPO スルフォネート (Na 塩) あるいはメタ PO カルバモイル置換フェニルスルフォネート (Na 塩) との塩交換反応により、塩 1 を 11%、塩 2 を 31% の収率で合成した。塩 1 および 2 はいずれも、FAB-MS スペクトル (正および負) および X 線結晶構造解析によって確認した。また、パラロザニン (Cl 塩) とオキシ TEMPO スルフォネート (Na 塩) あるいはメタ PO カルバモイル置換フェニルスルフォネート (Na 塩) との塩交換反応によって、塩 3 が 30%、塩 4 が 87% の収

率で得られた。これらも FAB-MS スペクトルで確認したが、X 線結晶構造解析に適した単結晶は未だ得られていない。得られた 4 種類のラジカル塩の電気化学的特性を CV で、磁性を SQUID で、光吸収特性を UV/VIS スペクトルでそれぞれ調べた。

【結果と考察】 4 種類のラジカル塩 1 ～ 4 の CV データを下表に示す。

表 1. ラジカル塩 1 ～ 4 の電気化学的特性

Compound	E_1^{OX}/V	E_1^{RED}/V	E_2^{RED}/V
1	0.71	-0.98	-1.17
2	0.87	-0.94	-1.14
3	0.73	-0.56	-0.96
4	0.87	-0.62	-1.07

V vs. SCE; 0.1M n-Bu₄NClO₄ in CH₃CN; scan rate 50mV/s at rt.

ラジカル塩 1 および 3 には TEMPO ラジカル、塩 2 および 4 には PO ラジカルに基づく第一酸化電位が観測され、塩 1 および 2 ではローダミン B カチオン、塩 3 および 4 ではパラロザニリンカチオンに基づく第一および第二還元電位がそれぞれ観測され、いずれの塩も両性の性質をもっていることがわかった。また、第一および第二還元電位の比較から、塩 3 および 4 の方が塩 1 および 2 より電子受容性が大きいことが明らかとなった。

一方、SQUID による磁性データから、いずれもキュリー・ワイス型の挙動を示すことがわかり、塩 1 には弱い強磁性的相互作用が、塩 2 ～ 4 には反強磁性的相互作用が観測されたが、磁氣的相互作用の大きさは、ローダミン B 塩 1, 2 に比べて、パラロザニリン塩 3, 4 の方が大きいことがわかった。また、水溶液中の UV/VIS スペクトルにおいては、ローダミン B 塩 1, 2 では 554nm に、パラロザニリン塩 3, 4 では 539nm にそれぞれの発色団に基づく強い吸収が観測された。

現在、これらのラジカル塩類の太陽電池特性についても検討を進めており、その結果も当日発表する予定である。