

安定ラジカルを対アニオンとして有する
ビオロゲンラジカル塩類の合成と機能性

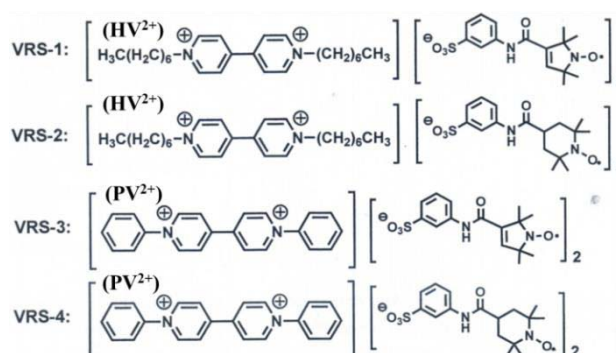
(兵庫県大院物質理) ○川原勇汰・坪 広樹・山田順一・中辻慎一

Preparation and Functionality of Viologen Radical Salts
having Stable Radical as Counter Anion.

(Graduate School of Material Science, University of Hyogo)

○Yuta Kawahara, Hiroki Akutsu, Jun-ichi Yamada, Shin'ichi Nakatsuji

【序】4,4'-ビピリジンの窒素を4級化したビピリジニウム塩であるビオロゲンは、可逆な酸化還元能を有しており、エレクトロクロミズムを示すことが知られている。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、磁性とともにエレクトロクロミズムを示すことが期待される、安定ラジカル置換ビオロゲン塩類の開発研究を行った。具体的には、



Scheme 1. 本研究で用いたビオロゲンラジカル塩の構造式

カチオン部にビオロゲン骨格を有し、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ビオロゲンラジカル塩類(VRS1-4, Scheme 1)を合成し、それらの機能性を調べた。

【実験】フェニルビオロゲン(Cl 塩)あるいはヘプチルビオロゲン(Br 塩)とメタ PO カルバモイル置換フェニルスルフォネート(DMAP 塩)あるいはメタ TEMPO カルバモイル置換フェニルスルフォネート(DMAP 塩)との塩交換反応により、ビオロゲンラジカル塩 1-4 を、それぞれ、63 %、96 %、86 %、60 %の収率で合成した。ビオロゲンラジカル塩 1-4 はいずれも、FAB-MS スペクトル(正および負)および元素分析によって確認したが、溶媒に対する溶解性が悪く、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種類のビオロゲンラジカル塩類の磁性を SQUID で調べ、エレクトロクロミズム特性についても検討した。

【結果と考察】2種類のビオロゲンラジカル塩 3,4 の磁気的特性を下表に示す。

Table 1. ビオロゲンラジカル塩 3,4 の磁気的特性

Compound	Curie const. (emu K/mol)	Weiss const. (K)	Magnetic Interaction*
3	0.80	-2.18	Antiferromagnetic
4	0.73	-0.46	Antiferromagnetic

*Fitting for Curie Weiss law

SQUID による磁性データから、いずれもキュリー・ワイス型の磁氣的挙動を示すことがわかり、反強磁性的相互作用が観測された。また、磁氣的相互作用の大きさは、PO ラジカル誘導体の方が大きいことが分かった。ビオロゲンラジカル塩 **1,2** の磁氣的特性は現在検討中である。

エレクトロクロミズム特性については、以下のような電気化学セルを作製することにより測定を行った。

測定の結果、VRS**1,2** は電気化学的に不安定であり、良好なエレクトロクロミズム特性を示さなかったが、VRS**1** に比べて VRS**2** の方が大きな色調の変化が観測された。VRS**3** は溶媒に対する溶解性が著しく悪く、エレクトロクロミズム特性を観測できなかった。一方、VRS**4** は電気化学的に比較的安定で、良好なエレクトロクロミズム特性を示すことが分かった。添加剤の TMPD と VRS**4** と

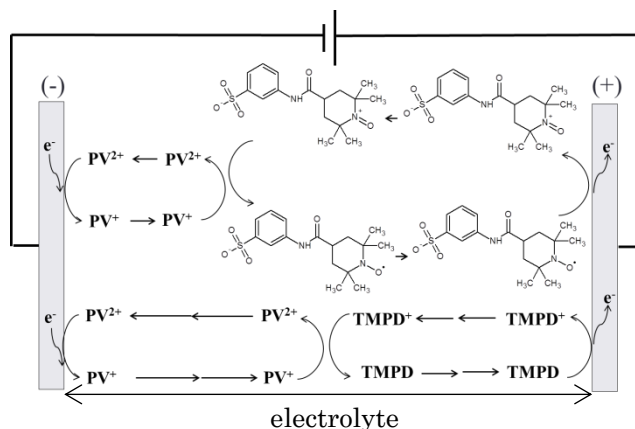


Figure 2. 本研究で用いた ECD セルの構造

の濃度比を最適化することで 62.6% の高い ΔT を示し、それが 0~0.4 V という、エレクトロクロミックデバイスとしては低い動作電圧で示されることが分かった (Table 2)。

Table 2. TMPD と VRS**4** の濃度比による ΔT 値の変化

[TMPD] /[VRS-4]	Wavelength (nm)	T_b (%)	T_c (%)	t_b (s)	t_c (s)	ΔT (%)	Stability*
0.5	580	76.3	34.5	1.9	2.7	41.8	71
0.5	620	75.8	30.2	1.9	2.6	45.6	49
1	580	75.1	31.9	2.7	2.7	43.2	131
1	620	75.1	28.1	2.7	2.7	47.6	81
2	580	75.7	18.3	2.7	2.7	57.4	137
2	620	75.8	15.9	2.7	2.7	59.9	97
4	580	75.3	15.1	2.7	2.7	60.2	82
4	620	75.2	12.6	2.7	2.7	62.6	49
6	The ECDs made in this case were very unstable due to the formation of PV.						—

これらビオロゲンラジカル塩類のエレクトロクロミズム特性の詳細は、当日発表する予定である。

【謝辞】エレクトロクロミズム特性の評価にご協力いただきました国立台湾大学、Kuo-Chuan Ho 教授グループに深謝いたします。