

機能性ジラジカル化合物の構造と性質

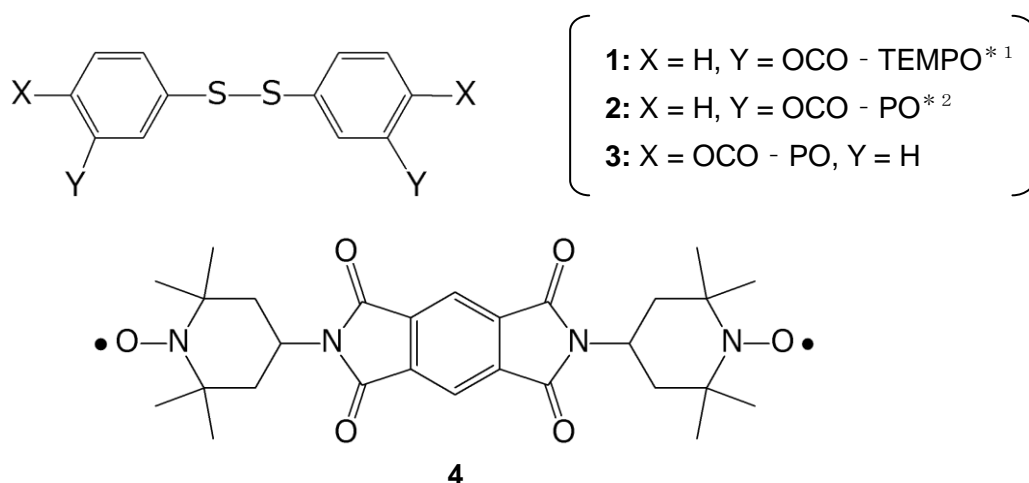
(兵庫県大院物質理) ○藤倉昂紀・今井 祐輝・坪 広樹・
山田順一・中辻慎一

Structures and Properties of Functional Diradical Compounds.

(Graduate School of Material Science, University of Hyogo) ○Kouki Fujikura,

Yuuki Imai, Hiroki Akutsu, Jun-ichi Yamada, Shin'ichi Nakatsuji

【序】当研究室では、複合レドックスユニットをもつ有機ラジカル電池の開発研究を行っており、これまでニトロキシドラジカルとともに、1,4-ベンゾキノン、アントラキノン、ナフタレンジイミド、あるいはフェロセンユニットをもつ誘導体の二次電池特性を検討してきた。また、最近では、ジスルフィド結合を有する誘導体の開発も進めている。今回、ジスルフィド結合を有する新しい誘導体 **1** ~ **3** や、ピロメリット酸ジイミド誘導体 **4** を合成して結晶構造を解析し、磁性やレドックス特性を検討したので、それらの結果について報告する。



*1: 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl *2: 2,2,5,5-tetramethylpyrroline-1-oxyl

【実験】 Bis(3-hydroxyphenyl)DisulfideまたはBis(4-hydroxyphenyl)Disulfideに室温でDCC、DMAP存在下において4-Carboxy-TEMPOまたは3-Carboxy-POを作用させ、ジスルフィド誘導体 **1** ~ **3** を合成した。またPyromellitic Dianhydrideに100°Cで酸性条件下において4-Amino-TEMPOを作用させ、ピロメリット酸ジイミド誘導体

4を合成した。また化合物2～4の構造をX線により解析した。

【結果と考察】ジスルフィド誘導体1～3のCVデータより、いずれの化合物においても、ニトロキシドラジカルに基づく酸化電位が0.73~0.78Vに、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た。また4のCVデータにおいてTEMPOラジカルに基づく酸化電位が0.95Vにピロメリット酸ジイミド部位に基づく還元電位が-0.84Vと-1.48Vにおいて観測され、充放電特性の発現が期待された。

そこで1 - 4における充放電特性を検討したところ、1では初回の放電過程で433 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4では初回の放電過程の容量密度は262AhKg⁻¹であったが、1 - 3と比べて容量密度の劣化は小さいことがわかった。

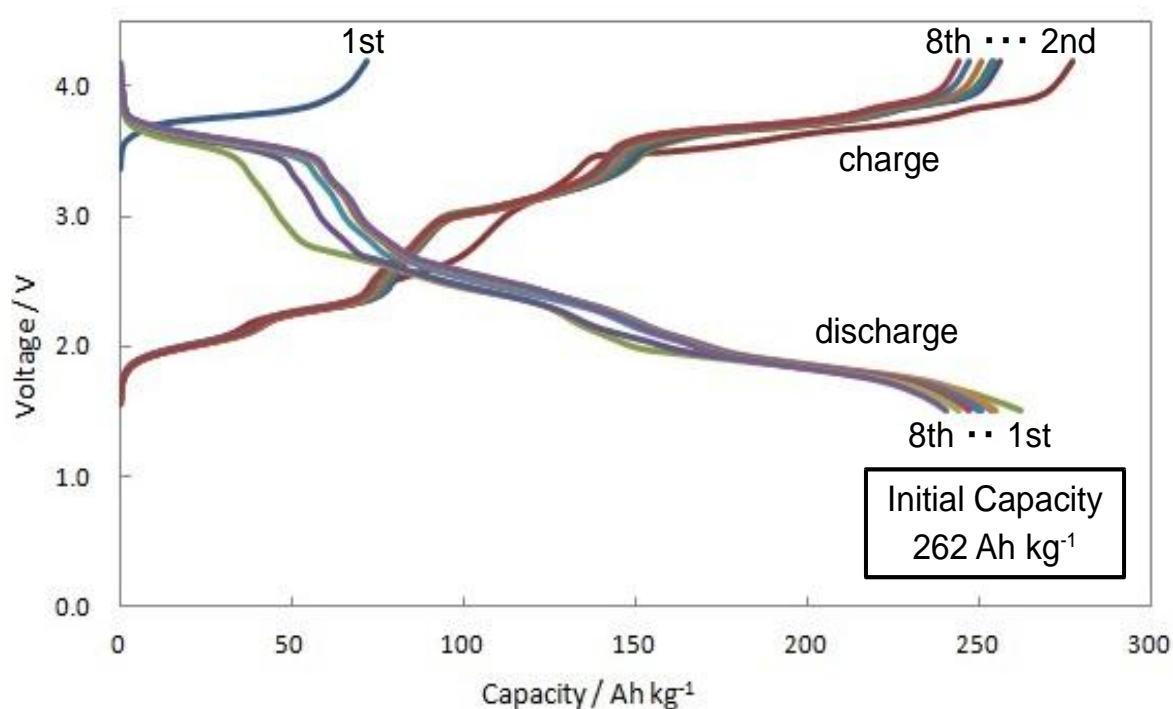


図1. ピロメリット酸ジイミド誘導体4の充放電特性

一方、SQUIDによる磁性データから、1および2は1D Heisenberg型の反強磁性的相互作用が観測された。また3および4ではキュリー・ワイス型の反強磁性的相互作用が観測された。各化合物の結晶構造と磁性の相関性を検討した結果についても発表する予定である。

【謝辞】充放電特性の評価にご協力いただきました(株)村田製作所、佐藤正春博士グループに深謝いたします。