

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：13901

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20532

研究課題名（和文）強等方性格子を持つ導電性有機材料の開発と電池機能の開拓

研究課題名（英文）Development of conductive organic materials with strongly isotropic lattice and exploration of battery functions

研究代表者

木下 直哉（Kinoshita, Naoya）

名古屋大学・工学研究科・中核的研究機関研究員

研究者番号：00910564

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、三次元的な周期構造を持つ強等方性K4格子のトポロジーに起因した機能の開拓を目的として、酸化還元活性な分子骨格を導入した新規立体共役分子の開発を目指した。先行研究において合成が未達であった新規立体共役分子PDI-の開発を検討し、ボールミル装置を用いた固相合成を活用することでその開発に成功した。また、環状構造を持つPDI二量体、四量体の存在も示唆された。さらに、K4格子と同様に強等方性格子として知られるダイヤモンド格子を持つ分子性結晶の作製にも取り組み、新規ピリジル-トリイミド配位子の合成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エネルギー問題やCO2排出削減の観点から、低コスト、低環境負荷な有機電子材料の開発が求められている。その中でも、電気エネルギーを高効率で利用できる電池材料の開拓において、構造的に安定な分子性K4材料の構築が必要であった。本研究では、従来系よりも共役を拡張した新規誘導体の合成に取り組み、その合成に成功した。本研究で開発した新たな合成法に基づいた更なる新規誘導体の合成など学術的発展が見込まれる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aimed to develop novel three-dimensional π -conjugated molecules with redox-active molecular frameworks for the purpose of exploring functions originating from the topology of the strongly isotropic K4 lattice with a three-dimensional periodic structure. We investigated the development of a novel steric π -conjugated molecule, PDI-, which had not been synthesized in previous research, and succeeded in developing it by utilizing solid-phase synthesis using a ball mill apparatus. The existence of PDI dimers and tetramers with cyclic structures was also suggested. Furthermore, we also worked on the preparation of molecular crystals with a diamond lattice, which is known as a strongly isotropic lattice like the K4 lattice, and succeeded in synthesizing a novel pyridyl-triimide ligand.

研究分野：構造有機化学

キーワード：分子性導体 有機伝導体 酸化還元系

1. 研究開始当初の背景

エネルギー問題や CO₂ 排出削減の観点から、低コスト、低環境負荷な有機電子材料の開発が求められている。中でも、電気エネルギーを高効率で利用できる電池材料の開拓は重要な研究課題である。分子内に非平行な π 共役平面を有する立体 π 共役分子(NDI- Δ)の分子性結晶は、幾何学的に強等方性の性質を持つ K_4 格子を与え、三次元的な配列秩序に基づいた特徴的なバンド構造や量子スピン液体を示す。また、NDI- Δ 系骨格に基づいた分子性 K_4 材料は電池に必要な不可欠な酸化還元能や巨大内部空間、比表面積をあわせ持つ特徴がある。そこで本研究では、分子性 K_4 材料を用いた電池開発を着想した。

2. 研究の目的

これまでに開発された NDI- Δ による分子性 K_4 材料は導電性が極めて低く、またラジカルアニオン状態における構造的な安定性が低いという欠点があった。そこで本研究では、導電性や安定性を向上させた新規 NDI- Δ 誘導体の開発を目的とした物質開発を行った。アニオンラジカルの安定性を向上させる分子修飾の一つとして、 π 共役系の拡張が挙げられる。我々は以前、NDI- Δ のナフタレンジイミド骨格をペリレンジイミド骨格へ置換した新規誘導体 PDI- Δ を設計し、NDI- Δ と同様に溶液条件での合成を試みている。しかし、原料の有機溶媒に対する難溶性などの問題から合成には至っていなかった。

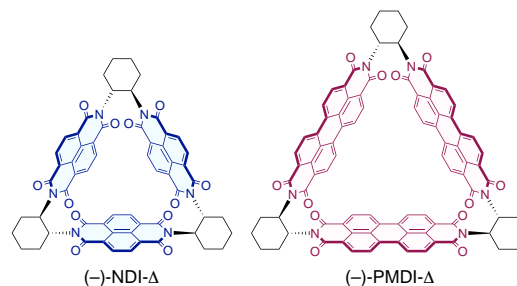


Fig. 1. 立体 π 共役分子(NDI- Δ , PDI- Δ)。

3. 研究の方法

本研究では、機械的エネルギーによって固体状態で化学反応を引き起こす「メカノケミカル合成」に着目した。この合成法は有機溶媒をほとんど使用しないことから、環境に配慮したクリーンな次世代合成法として近年注目されている。また、難溶性の基質であっても反応させることが出来る、という従来の一般的な有機合成にはない利点がある。そこで、本研究ではメカノケミカル合成、特にボールミル装置を活用した立体 π 共役分子の合成を検討した。

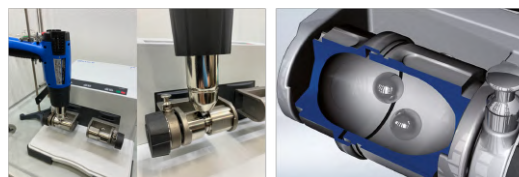


Fig. 2. 本研究で導入したボールミル装置と攪拌容器の概要図。

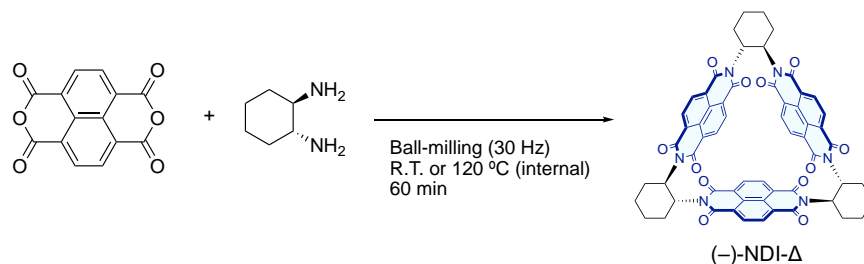
(<https://www.retsch.jp/jp/products/milling/ball-mills/>)

4. 研究成果

(1) 立体 π 共役分子 NDI- Δ の固相合成

既報の溶液条件を参考に、市販原料である NTCDA およびシクロヘキサンジアミンをステンレスジャーに加え、無溶媒で攪拌した。室温で攪拌した結果はほぼ未反応であったため、温度制御が可能なヒートガンを用いて攪拌と加熱を同時に行った。その結果、8%の収率で NDI- Δ の合成に成功した。反応性、収率の低さを改善するため、溶媒をごく少量添加して攪拌する LAG (Liquid Assisted Grinding) と呼ばれる手法を検討した。DMF (100 μ L/g) を添加して攪拌した結果、無溶媒条件では粉末状であった固体の性状が粘土質へと変化した。収率が 15%に向上した。

Scheme 1.



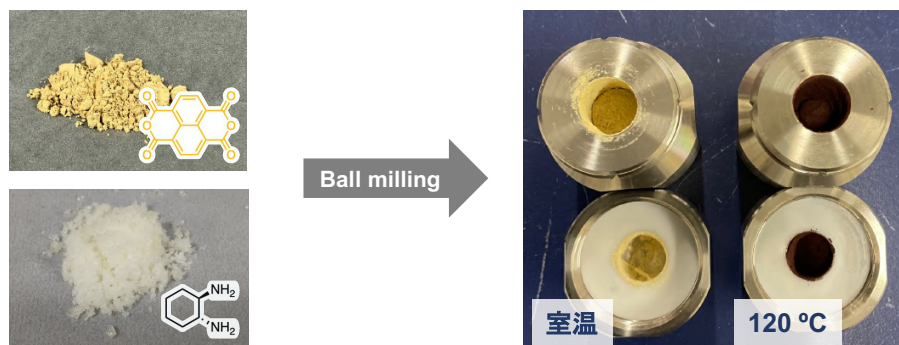


Fig.3. NDI- Δ の固相合成。

(2) 新規立体 π 共役分子 PDI- Δ の固相合成

初期条件として、無溶媒条件や LAG 条件 (DMF)、およびその他の条件として活性化剤 (酢酸亜鉛、炭酸カリウム) を添加した条件を検討したものの、標的分子の同定には至らなかった。IR スペクトルや MALDI-TOF-MS スペクトルの結果から、難溶性の反応中間体の生成に伴って固体の性状が変化し、反応が進行しづらい状況が示唆された。そこで、無溶媒で攪拌した後、追加で LAG 条件 (DMF) を行い再度攪拌する 2 段階の手順を検討した。その結果、MALDI-TOF-MS にて標的分子 PDI- Δ の分子イオンピークの検出に成功した。また、同試料内には環状二量体や環状四量体の存在も示唆された。これらの混合物の固体は有機溶媒に難溶性であったため、今後は環状炉を用いた昇華精製などを検討していくことで目的物の単離を目指す。

Scheme 2.

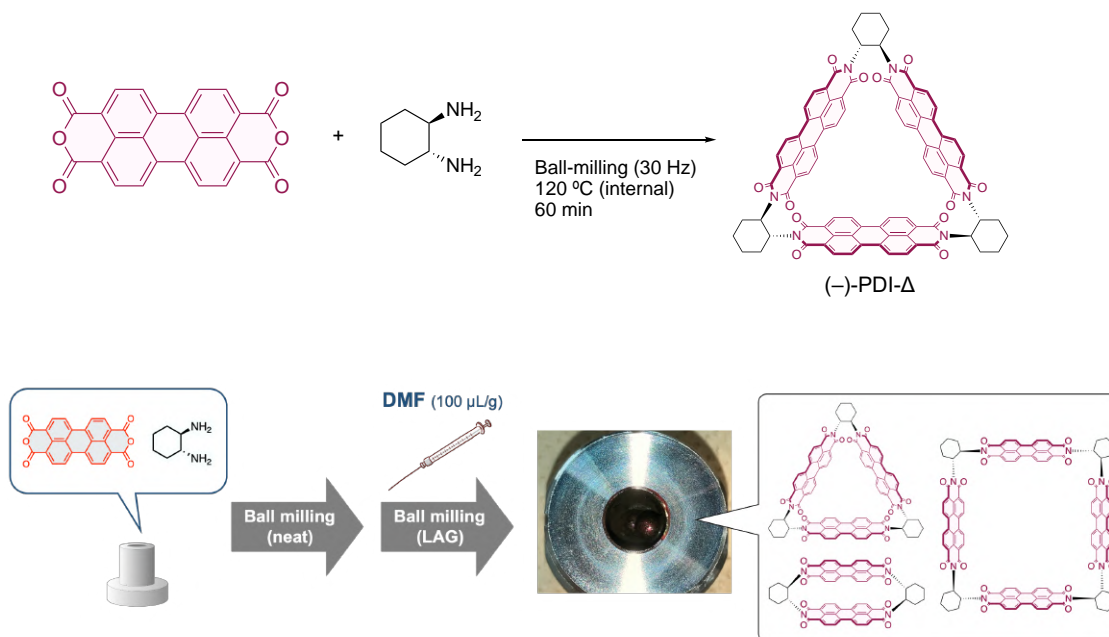


Fig.4. PDI- Δ の固相合成。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kinoshita Naoya, Suzuki Kento, bin Alias Mohamad Safuwan, Shirahata Takashi, Misaki Yohji, Yamada Jun-ichi	4. 巻 94
2. 論文標題 Structures and Conducting Properties of Molecular Conductors Based on Dimethyl-Substituted DTDA-TTP and DTDH-TTP	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1273 ~ 1284
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200399	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshimura Aya, Hemmi Keisuke, Moriwaki Hayato, Sakakibara Ryo, Kimura Hitoshi, Aso Yuto, Kinoshita Naoya, Suizu Rie, Shirahata Takashi, Yao Masaru, Yorimitsu Hideki, Awaga Kunio, Misaki Yohji	4. 巻 14
2. 論文標題 Improvement in Cycle Life of Organic Lithium-Ion Batteries by In-Cell Polymerization of Tetrathiafulvalene-Based Electrode Materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 35978 ~ 35984
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscami.2c09302	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kinoshita Naoya, Shirahata Takashi, Naito Toshio, Misaki Yohji	4. 巻 96
2. 論文標題 Synthesis of TSF Donors Substituted with the meso-Dimethylethylenedithio Group: Structures and Conducting Properties of (meso-DM-BETS) ₂ X (X = PF ₆ and AsF ₆)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 35 ~ 41
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220281	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 木下直哉	4. 巻 53
2. 論文標題 ボールミル装置を活用した三角型立体 共役分子の固相合成	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー (VBL) ニュース	6. 最初と最後の頁 4-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 藤井 証, 木下 直哉, 白旗 崇, 御崎 洋二
2. 発表標題 エチレンジセレン基を導入した新規TSF系導体の合成、構造と物性
3. 学会等名 2021年度物性研究所短期研究会「分子性固体研究の拡がり：新物質と新現象」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 拳士, 木下 直哉, 白旗 崇, 山田 順一, 御崎 洋二
2. 発表標題 アルキル基が置換した 縮小型TTPドナーを用いた分子性導体の構造と物性
3. 学会等名 2021年度物性研究所短期研究会「分子性固体研究の拡がり：新物質と新現象」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 辺見 慶介, 森脇 逸斗, 榊原 諒, 松下 俊輝, 木下 直哉, 水津 理恵, 吉村 彩, 白旗 崇, 八尾 勝, 阿波賀 邦夫, 依光 英樹, 御崎 洋二
2. 発表標題 電池内重合によるサイクル特性の向上を可能とするTTF類の開発
3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木下 直哉, 藤井 証, 白旗 崇, 御崎 洋二
2. 発表標題 meso-ジメチルエチレンジチオ基が置換したTSF系導体の合成、構造と物性
3. 学会等名 第15回分子科学討論会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤井 証, 木下 直哉, 白旗 崇, 御崎 洋二
2. 発表標題 反転対称性が欠如したキラルなDT-TTF系導体の合成、構造と物性
3. 学会等名 第15回分子科学討論会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 拳士, 木下 直哉, 白旗 崇, 山田 順一, 御崎 洋二
2. 発表標題 エチル基が置換した 縮小型TTPドナーを用いた分子性導体の構造と物性
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会 (2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中澤 雅, 木下 直哉, 白旗 崇, 御崎 洋二
2. 発表標題 チアゾール類を有するピロール縮環TTFの合成と物性
3. 学会等名 第16回分子科学討論会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 木下 直哉, 朝倉 大智, 武藤 駿佑, 伊藤 英人, 伊丹 健一郎, 阿波賀 邦夫
2. 発表標題 メカノケミカル合成法を活用した三角型立体 共役分子の固相合成
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会 (2023)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------