

令和元年6月20日現在

機関番号：33903

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04114

研究課題名(和文) 縮合多環構造を有する新規有機中性ラジカルの開拓

研究課題名(英文) Development of Novel Organic Neutral pi-Radicals with Polycyclic Structures

研究代表者

森田 靖 (MORITA, Yasushi)

愛知工業大学・工学部・教授

研究者番号：70230133

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：縮合多環構造を持つ安定有機中性ラジカルであるトリオキソトリアンギュレン(TOT)の高い酸化還元能や自己集合能に基づく多彩な機能発現を基盤として、以下の3つの物質開拓指針に基づいた分子設計・合成を行った。A) TOT骨格内部に硫黄原子を組み込んだ類縁体、B) TOT骨格を連結した巨大電子系有機中性ラジカル、C) TOTを担持した一次元ポリマー  
また、合成した各分子について酸化還元特性や電子スピン構造を解明し、有機二次電池の正極活物質など、電子材料としての機能を調査した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我々は、縮合多環型炭化水素を基盤とした有機中性ラジカル「開殻グラフェンフラグメント」について、多くの新規分子の合成と機能開拓を達成してきた。本研究の最大の特徴と独創性は、我々がこれまで培ってきた安定有機ラジカルについての研究成果を基にした物質設計や機能探索を行うことにある。電子スピン非局在型有機中性ラジカルは基礎・応用の両面においてまだほとんど未開拓の研究分野である。本申請研究の遂行により、未知の物性・機能の発現が期待でき、さらに近年注目されているグラフェンの化学や物理の発展・深化にも大きく貢献できる。

研究成果の概要(英文)：Based on the high redox ability and self-assembling of trioxotriandene (TOT) which is a stable organic neutral radical having a polycyclic structure and various functions, we demonstrated three kinds of material explorations A-C, and investigated their redox properties and electron spin structures. Furthermore, we have also investigated their potential for electronic materials such as a cathode active material of organic secondary battery.

A) Sulfur-atom incorporated TOT analogue into the molecular skeleton, B) TOT neutral radical oligomers having huge  $\pi$ -electronic system, C) One-dimensional polymer having TOT as an accessory.

研究分野：物性有機化学・有機電子材料

キーワード：有機中性ラジカル トリオキソトリアンギュレン 有機二次電池 ヘテロ原子効果 中性ラジカルオリゴマー 分子内磁氣的相互作用

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

不対電子を持つ有機分子、有機中性ラジカルは有機機能性材料の研究分野において有機磁性体や生体中のスピラベルなどの研究に広く活用されてきた。これまでのものはほとんどが、電子スピンの分子内の特定の箇所へ偏在した「スピン局在型ラジカル」である。一方、広い  $\pi$  共役系を持ち、共鳴効果によって電子スピンの分子骨格全体に広く分布する「スピン非局在型ラジカル」は研究例・物質系が極めて少なく、物性・機能についてもほとんど未開拓である。

我々は、巨大  $\pi$  共役化合物であるグラフェンから三角形に切り出した炭素骨格である、フェナレニルやトリアンギュレンと呼ばれる非 Kekulé 型有機開殻分子を「開殻グラフェンフラグメント」と名付けて研究してきた (図1)。立体保護および電子構造の制御によって中性ラジカル種の安定化に成功し、「スピン非局在型ラジカル」の新奇な物性・機能を明らかにしてきた。

本申請研究の物質探索の根幹を担うトリオキソトリアンギュレン (TOT) は、三回対称性を有する

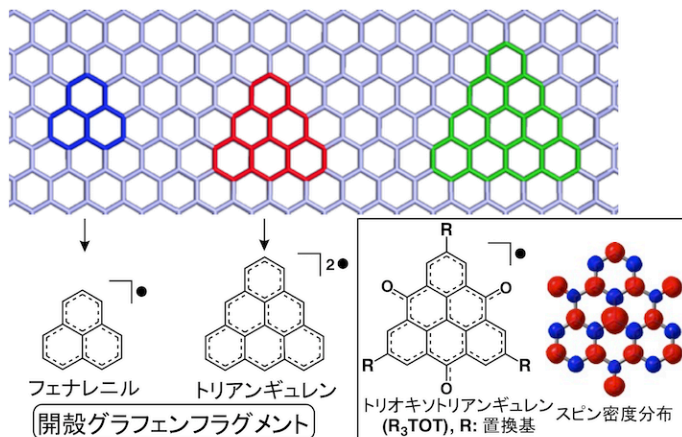


図1. 開殻グラフェンフラグメントの分子構造

25 $\pi$  電子系全体に電子スピンの非局在化し、安定化のための立体保護がなくても室温・空気中でも安定に取り扱うことができる (図1)。この中性ラジカルは有機分子としては非常に狭いフロンティア軌道エネルギー準位差 (SOMO-LUMO 差) と高対称性による LUMO 軌道の縮重のため、4段階4電子の酸化還元能を示す。申請者はこの多電子授受能に着目し、高容量・高サイクル特性を有する有機二次電池の開発に成功している。また、広い  $\pi$  共役平面上での強い SOMO-SOMO 相互作用により一次元カラム構造 ( $\pi$  積層ラジカルポリマー) を形成し、これを電子移動経路とする n 型電界効果トランジスタ特性や、中性ラジカルに加えて一電子還元体であるアニオンを含む混合原子価塩結晶における高い導電性 (室温伝導度 1~100 S cm<sup>-1</sup>)、1000 nm 以上の近赤外光領域の分子間電荷移動吸収帯とそれに基づく光電流応答などの興味深い電子輸送特性を実現してきた。また、申請者らは遷移金属試薬を用いたクロスカップリング反応により、置換基 R を様々な官能基に変換する手法を確立している。さらに、TOT の3つの酸素原子を強い電子吸引性官能基であるジシアノメチレン基に置き換えた誘導体の合成にも成功している。これらの化学修飾により、フロンティア軌道エネルギー準位や固体中における集積構造の制御を実現してきた。

### 2. 研究の目的

本研究では、TOT の化学修飾の幅を広げ、開殻有機分子についての新しい学術的基礎を蓄積し、それらを基盤とする次世代有機電子材料の設計指針を創出することを目的として、3つの TOT 類縁体を設計・合成ならびに物性探索について研究した。

#### 課題 A : TOT 骨格内部に硫黄原子を組み込んだ誘導体

従来の TOT の化学修飾では骨格周辺部に置換基を導入したり、酸素官能基を炭素骨格に変換することで電子スピン構造の変調や様々な物性発現を達成してきた。そこで本課題では、TOT 骨格内部の化学修飾として、ヘテロ原子の導入を計画した。図2のように TOT 骨格内に硫黄原子を組み込んだ類縁体 **1** では、SOMO-LUMO 差がいっそう小さくなる。また、置換基 R は SOMO の係数が大きな位置に結合していることから、置換基の効果が分子全体の電子構造に大きく影響することが予想できる。一方、置換基 R が立体的に小さい場合 (R = H など) は、分子平面に平行な方向に伸びる硫黄原子間相互作用により、混合原子価塩結晶における導電経路の多次元化が期待でき、種々の導電物性の発現が興味深い。

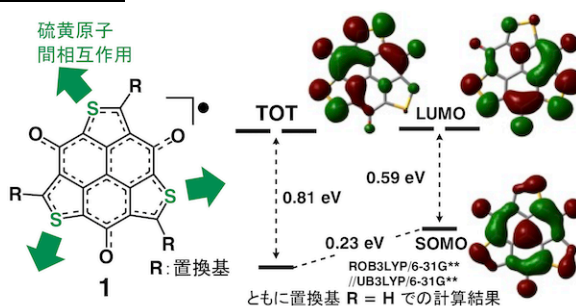


図2. 硫黄原子導入型TOT類縁体 **1** の分子構造(左)とフロンティア軌道エネルギー準位の比較(右)

#### 課題 B : $\pi$ 共役系をさらに拡張した巨大 $\pi$ 電子系有機中性ラジカル

TOT はフェナレニルに  $\pi$  拡張および酸素官能基を付与することで設計された中性  $\pi$  ラジカルであり、極めて高い安定性や多彩な電子機能の実現につながった。そこで、TOT の炭素骨格をさらに大きくした巨大  $\pi$  電子系中性ラジカルを分子設計し、その合成に挑戦した (図3)。また、TOT 骨格同士を直接あるいは  $\pi$  スペースを介して連結させる方法での  $\pi$  共役系の拡張についても検討した (図4)。

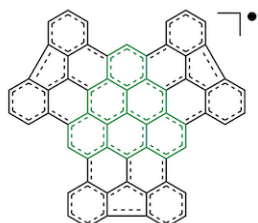


図3. 巨大π電子系中性ラジカル

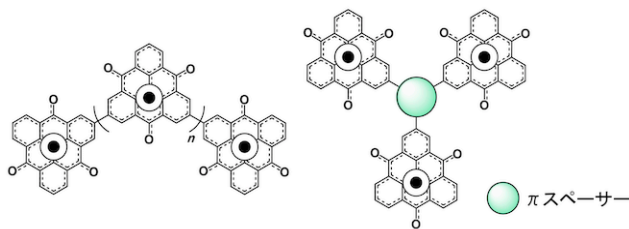


図4. TOT連結π拡張オリゴマー

課題 C : TOT 一次元ポリマーの合成

TOT を化学結合により一次元ポリマー鎖に結合させ、鎖内部で一次的に強く相互作用しあう電子スピン系の構築を目指した。強く束縛された TOT 骨格の積層面間にカチオン/アニオンが挿入されることで、静電的相互作用により TOT の酸化還元状態が安定化され、新たな酸化還元系が構築できると予想される (図 5)。このように分子内の静電相互作用を酸化還元能の制御に積極的に活用した物質系はほとんど例がなく、TOT の酸化還元能を活用した蓄電材料などの材料開発に向けた重要な一歩となる。

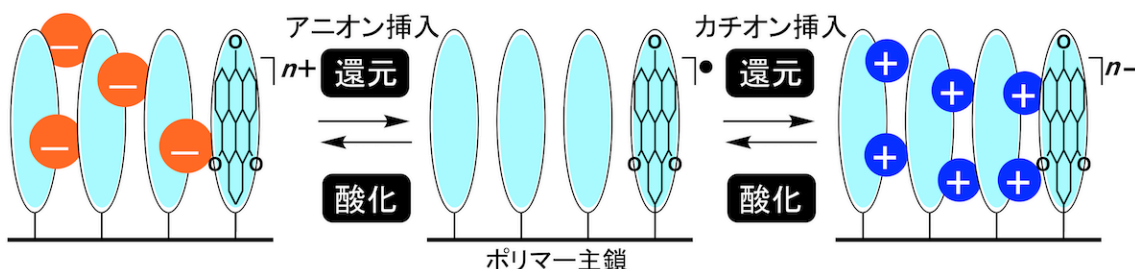


図5. 一次元ポリマー鎖でのTOTの整列と、積層面間へのカチオン/アニオンの挿入を伴う酸化還元

3. 研究の方法

課題 A : TOT 骨格内部に硫黄原子を組み込んだ誘導体

我々によって確立された TOT 骨格の短段階・高効率な合成手法をもとに、市販のチオフェン誘導体を出発物質とする合成ルートを検討した (図 6)。合成した誘導体の基礎的物性について、電子スペクトルと電気化学測定により硫黄原子導入の電子的効果を調べた。また、中性ラジカル種の合成を行い、ESR スペクトルによりその電子スピン構造を調べた。

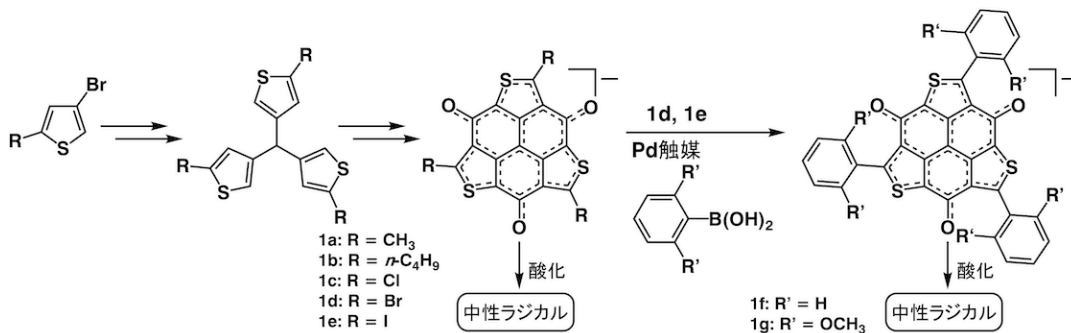


図6. 硫黄原子組み込み型TOT 1 の合成ルート

課題 B : π 共役系をさらに拡張した巨大 π 電子系有機中性ラジカル

我々が TOT の酸素原子を電子吸引性の炭素骨格であるジシアノメチレン基に置換した誘導体の合成を達成している。課題 B の目的物の合成はこの手法を参考に、酸素原子を対応する炭素骨格で置換した後に、酸化反応により環化して目的の骨格を形成するルートを考案した (図 7)。

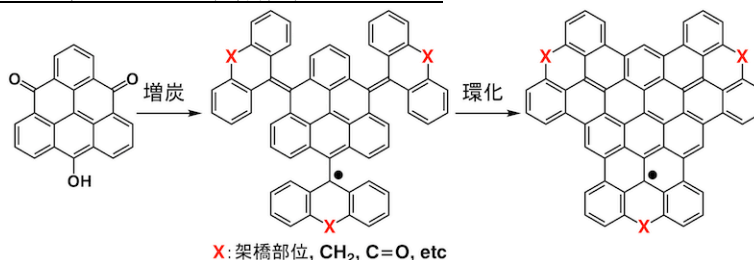


図7. 巨大π電子系有機中性ラジカルの合成ルート

また、TOT 骨格同士を直接あるいはπスペーサーを介して連結したπ拡張 TOT オリゴマーの合成は、TOT の臭素化体を中間体とし、遷移金属触媒を用いたカップリング反応により TOT をオリゴマー化した。これらについて、TOT 骨格間のπ結合を介した電子的・磁氣的相互作用を電子スペクトルや ESR スペクトルにより解明した。

### 課題 C : TOT 一次元ポリマーの合成

TOT を結合させるポリマー鎖として柔軟な構造を持つポリエチレンなどを用いることとし、TOT 間の周期長の調整やスペーサーの挿入を考慮した物質合成を行った。スチレンやオキセタンといったモノマー部位を TOT 骨格と連結し、重合反応させることで TOT 担持一次元ポリマーを合成した。合成したものについては、分子量の測定や酸化還元性などの基礎的な物性を調べた。また、このポリマーを正極活物質とする有機二次電池を作製し、充放電特性を評価した。

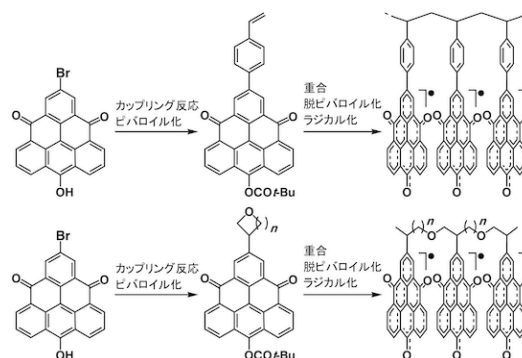


図8. TOT担持一次元ポリマーの合成法

## 4. 研究成果

### 課題 A : TOT 骨格内部に硫黄原子を組み込んだ誘導体

上記の合成手法により、TOT 骨格の高対称な位置に硫黄原子を3つ導入した誘導体 **1a-1g** の合成に成功した (図5)。置換基はアルキル鎖 (**1a, 1b**) およびハロゲン基 (**1c-1e**) を持つものの合成に成功した。また、臭素やヨウ素で置換した **1d, 1e** については、Pd 触媒を用いたクロスカップリング反応により、ベンゼン環を導入することにも成功した (**1f, 1g**)。いずれの誘導体でもモノアニオン塩は大気下室温で安定であり、中性ラジカル種も TOT よりはずかしく不安定であるが、大気下室温で溶液中でも扱えるほどに安定であった。ESR スペクトルでは、置換基や硫黄原子を含む分子骨格全体に電子スピンの非局在化している様子が観測された (図9)。また、溶液中での温度可変電子スペクトルでは近赤外光領域に吸収が観測され、TOT と同様に強い分子間 SOMO-SOMO 相互作用により  $\pi$  型ダイマーを形成することが明らかになった。

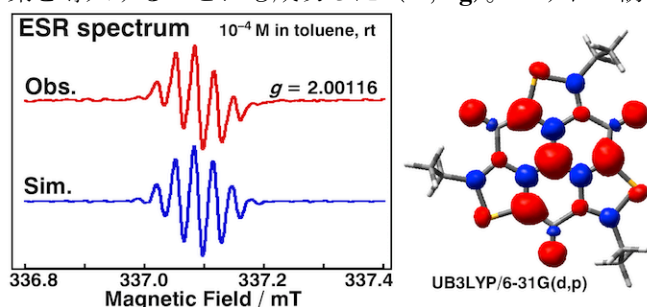


図9. 硫黄原子導入型TOT類縁体 **1b** のESRスペクトル(左)と量子化学計算から得られた電子スピン密度分布図(右) アルキル基はエチル基とし、UB3LYP/6-31G\*\*で計算した。

### 課題 B : $\pi$ 共役系をさらに拡張した巨大 $\pi$ 電子系有機中性ラジカル

研究当初は TOT の酸素原子に炭素骨格を導入して  $\pi$  拡張させた誘導体を合成ターゲットとして種々の合成ルート・反応を検討したが、反応中間体での反応の制御が困難であることから、そのルートは断念した。その後、TOT 骨格を直接あるいは  $\pi$  スペーサーを介して連結した  $\pi$  拡張オリゴマーを合成ターゲットにして合成研究を行った。これまでに、TOT を鎖状に連結した2~4量体の合成に成功し、その酸化還元特性を明らかにした。また、ベンゼン環を介して連結した2量体 (**2**)、3量体 (**3**) 合成に成功した (図10)。*m*-フェニレン骨格を介して連結した **2a** は温度可変 ESR スペクトル測定を行い、2つの TOT 骨格間に  $2J/k_B = +7$  K 程度の強磁性的相互作用が働くことを明らかにした。また、**3b** を正極活物質として用いた有機二次電池についても検討し、正極中の活物質質量が 80%以上でも高容量と良好なサイクル特性の発現に成功した。

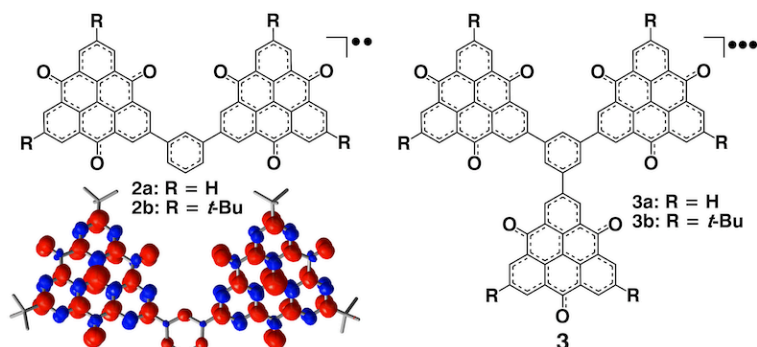


図10. フェニレン架橋型TOT2量体 (**2**) の分子構造と電子スピン密度分布(左)および3量体 (**3**) の分子構造(右)

### 課題 C : TOT 一次元ポリマーの合成

TOT のモノプロモ体の前駆体をスチレン骨格とカップリングした後にポリマー化し酸化することで TOT 骨格が平均で8個繋がったオリゴマー (**4a**) の合成に成功した (図8上)。これを用いた二次電池は高い初期電池容量と良好なサイクル特性を示した。また、ポリエーテル鎖と連結させて TOT 骨格の間隔を調整したものの合成も行った。上記と同様に TOT に重合基としてオキセタンを導入し、塩基性条件で重合反応することで平均4~5個の TOT 骨格を連結させたオリゴマー (**4b**) の合成に成功した (図8下)。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計12件)

- ① Murata, T.; Kotsuki, K.; Murayama, H.; Tsuji, R.; Morita, Y., "Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction Based on Trioxotriangulene", *Commun. Chem.* **2019**, *2*, 46, 査読有 (DOI: 10.1038/s42004-019-0149-9)
- ② Murata, T.; Asakura, N.; Ukai, S.; Ueda, A.; Kanzaki, Y.; Sato, K.; Takui, T.; Morita, Y., "Intramolecular Magnetic Interaction of Spin-Delocalized Neutral Radicals through *m*-Phenylene Spacers", *ChemPlusChem* **2019**, *84*, 680–685, 査読有 (DOI:10.1002/cplu.201800662)
- ③ Enozawa, H.; Ukai, S.; Ito, H.; Murata, T.; Morita, Y., "Colored Ionic Liquid Based on Stable Polycyclic Anion Salt Showing Halochromism with HCl Vapor", *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2161–2165, 査読有 (DOI: 10.1021/acs.orglett.9b00468)
- ④ Murata, T.; Yamada, C.; Furukawa, K.; Morita, Y., "Mixed-Valence Salts Based on Carbon-Centered Neutral Radical Crystals", *Commun. Chem.* **2018**, *1*, 47, 査読有 (DOI:10.1038/s42004-018-0048-5)
- ⑤ Morita, Y.; Murata, T.; Ueda, A.; Yamada, C.; Kanzaki, Y.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T., "Trioxotriangulene: Air- and Thermally Stable Organic Carbon-centered Neutral  $\pi$ -Radical without Steric Protection", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 922–931, 査読有 (DOI:10.1246/bcsj.20180074)
- ⑥ Ikabata, Y.; Wang, Q.; Yoshikawa, T.; Ueda, A.; Murata, T.; Kariyazono, K.; Moriguchi, M.; Okamoto, H.; Morita, Y.; Nakai, H., "Near-Infrared Absorption of  $\pi$ -Stacking Columns Composed of Trioxotriangulene Neutral Radicals", *npj Quantum Mater.* **2017**, *2*, 27, 査読有 (DOI: 10.1038/s41535-017-0033-8)

〔学会発表〕(計69件)

- ① Morita, Y.; Murata, T. "Air-stable Neutral Radicals with Spin-delocalized Structure: Full-cell Battery Application", EuChem Conference on Organic Free Radicals (ECOFR 2018) 2018年6月17–20日、Marseille, France、招待講演
- ② 森田 靖「分子スピン電池:有機化学者によるポストリチウムイオン二次電池への挑戦」2017年有機エレクトロニクス講習会 「ウェアラブルデバイス向けのパワーソース」2017年10月6日、化学会館(東京 お茶の水)、招待講演
- ③ 森田 靖「電子スピン非局在型炭素中心中性ラジカルの設計・合成と材料応用」第33回触媒化学融合研究センター講演会、2016年7月15日、産業技術総合研究所、招待講演

〔産業財産権〕

○出願状況(計10件)

名称: Electrode Sheet Used in Nonaqueous Electrolyte Secondary Battery and Nonaqueous Electrolyte Secondary Battery

発明者: 辻 良太郎・藤崎めぐみ・森田 靖

権利者: ㈱カネカ・(学)名古屋電気学園

種類: 特許

番号: WO2017/010334

出願年: 2016

国内外の別: 国外

○取得状況(計4件)

名称: Active Material, and Sodium Ion Battery and Lithium Ion Battery Using The Same

発明者: 森田 靖・中西真二

権利者: (国)大阪大学・トヨタ自動車㈱

種類: 特許

番号: US Patent US 9725396

取得年: 2017

国内外の別: 国外

〔その他〕

ホームページ等

<https://aitech.ac.jp/~morita/archive/index.html>

## 6. 研究組織

(1)研究分担者 該当なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 村田 剛志

ローマ字氏名: (MURATA, tsuyoshi)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。