

令和元年6月20日現在

機関番号：33903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05708

研究課題名(和文) 光学活性な開殻有機分子の合成と集積構造に基づく複合機能の探索

研究課題名(英文) Exploration of multiple functions based on the self-assembled structures of chiral open shell organic molecules

研究代表者

村田 剛志 (MURATA, Tsuyoshi)

愛知工業大学・工学部・准教授

研究者番号：40535358

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：我々が独自に設計・合成した空気中でも安定な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)が構築する一次元積層カラム構造へのキラリティーの導入について研究した。TOTの骨格周辺に光学活性な置換基を配した新規誘導体を合成し、その物性や自己集合構造を明らかにした。また、光学活性なアンモニウムイオンとTOTを組み合わせた混合原子価塩の合成し、結晶構造の解明と高導電性の発現を達成した。その中で、臭素置換TOTとの組み合わせでは、対カチオンの配向変化を伴う半導体-絶縁体相転移を示す塩を見出し、さらにその相転移が対イオンのキラリティーによって制御できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機中性ラジカルの導電性については古くから関心が持たれていたが、電子的機能や固体物性についての研究例はかなり限定されている。導電性物質の研究では分子骨格はかなり限定されており、単一成分・混合原子価塩ともにキラリティー導入の試みは未だ皆無である。本研究は、これまでに研究例のほとんど無い電子スピン非局在型の有機中性ラジカルによる新奇な電子機能の開拓という観点において学術的な独自性と意義を有し、また、磁性・電気伝導性・キラリティーの協奏に基づく新しい物性・機能を実現し、これまでにない有機電子機能性材料を創出することに社会的意義を持つ。

研究成果の概要(英文)：The conductivity of organic neutral radicals has long been of interest, but research examples of electronic functions and solid physical properties are quite limited. In the study of conductive materials, the molecular skeleton is quite limited, and there has been no attempt to introduce chirality in single component and mixed valence salts. This research has academic uniqueness and significance in terms of pioneering novel electronic functions by electron spin nonlocalized organic neutral radicals with few research examples so far, and also magnetic and electrical conductivity. Realizing new physical properties and functions based on concerted nature and chirality, and creating social electronic functional materials that have never been done before.

研究分野：物性有機化学・有機導電体

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 有機導電体 キラリティー

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

有機物を用いた導電性化合物の開発は約 60 年前から始まり、これまでにテトラチアフルバレン (TTF) を中心とした盛んな物質開発の結果、超伝導性を初めとして様々な性質・機能が実現されてきた。近年の有機導電体の研究において、導電性に磁性や光応答を組み合わせた複合機能性物質が盛んに研究されている。特に最近では、キラリティーを有する有機導電体の研究が注目されつつある。しかし、合成された物質例もまだ少なく、いずれも導電成分である TTF に不斉炭素を持つ置換基を導入したものや、光学活性な対イオンを持つ電荷移動錯体に限定されている。しかも現在までに導電性とキラリティーが関係した物性研究は、2013 年に Avarvari らにより発表された光学活性な EDT-TTF のジメチル体の電荷移動塩にて観測された「電磁気キラル異方性効果」の一例のみである (Avarvari et al. *Nature Commun.* 2014, 5, 3757)。

我々のグループで独自に開発された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, 図 1) は、その広い  $\pi$  共役系全体に電子スピンの非局在化しており、立体保護がなくても室温・空气中で扱えるほどに安定である。また、R の部分に様々な置換基を導入することが可能であり、各種物性測定や量子化学計算から、置換基効果によって酸化還元電位や電子スピン構造、結晶中での分子配列や導電性、磁性が変化することを明らかにしている。また、TOT は結晶中ではその広い  $\pi$  共役系により自己集合化し、一次元カラム構造を構築する (図 2 左)。我々はこの一次元  $\pi$  積層カラム構造を電子移動経路とする興味深い電子輸送特性を見出してきた。さらに、TOT の一次元カラム構造の電気伝導性についても研究し、いくつかの TOT 誘導体が室温伝導度  $\sigma_{RT} = 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  という、単一成分の有機分子としては非常に高い導電性を示すことを明らかにした。また、アニオン塩を用いた電解酸化法を検討することにより、TOT の一次元カラム中に中性ラジカル種とモノアニオン種が共存した「混合原子価塩 (図 2 右)」の作製に成功した。これらの塩では電気伝導性が大幅に向上し、 $\sigma_{RT} = 1 \sim 100 \text{ S cm}^{-1}$  という高い導電性を示した。

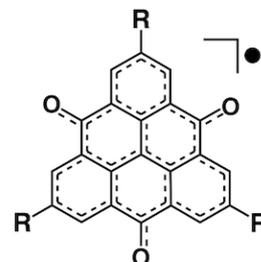


図1. トリオキソトリアンギュレン (R<sub>3</sub>TOT) 分子構造の分子構造 Rは置換基を表す

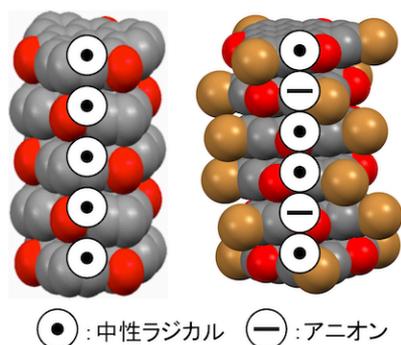


図2. TOT の中性ラジカル (左, R = H) および混合原子価塩 (右, R = Br) の一次元カラム構造の模式図

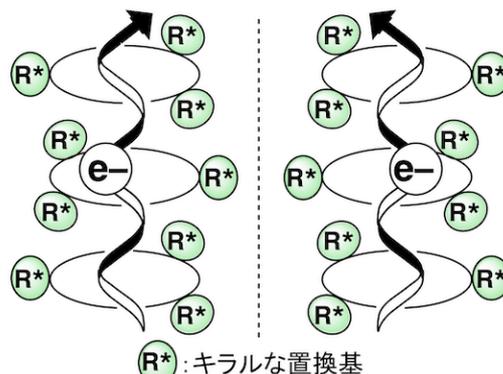


図3. 光学活性な TOT 誘導体が形成するキラルな一次元カラムとその電気伝導の模式図

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、TOT の一次元カラムが示す高い電気伝導性に化学修飾によりキラリティーを導入し、キラリティーによる導電物性の制御および「電磁気キラル異方性効果」などの複合物性発現およびの可能性を探求することにある (図 3)。従来の有機導電体の研究では、TTF や TCNQ などの極めて限定された分子骨格を基本とする物質探索が展開されており、学術的研究の発展性ならびに機能性材料の開拓という観点からは、さらに多くの分子系を開拓することが必要である。また、有機中性ラジカルの導電性については古くから関心が持たれていたが、不安定性やそれを回避するための立体保護の必要など、それらの本質的な性質のために、導電性をはじめとする固体物性についての研究例はかなり限定されており、キラリティー導入の試みは未だ皆無である。本研究は、これまでに研究例のほとんど無い電子スピン非局在型の有機中性ラジカルによる新奇な電子機能の開拓という観点において学術的な独自性と意義を有し、また、磁性・電気伝導性・キラリティーの協奏に基づく新しい物性・機能を実現し、これまでにない有機電子機能性材料を創出する発展性を持つ。

### 3. 研究の方法

TOT を基盤とするキラル有機導電体の物質開拓を行うにあたり、本研究では以下の 2 つの物質設計指針を掲げた。

一つは、TOT 骨格周辺の化学修飾多様性を活かして、骨格周辺部に 3 つの光学活性な置換基を導入することである。本研究では光学活性な置換基としてアミノ基 1、アミド基 2、オキサゾリン環 3 を有する誘導体の設計・合成を行なった (図 4)。合成した誘導体については、構

造決定および各種分光スペクトル、電気化学測定、ESR スペクトルの測定を行い、中性ラジカルあるいは混合原子価塩とした際の電子状態の解明に必要な基礎的データを収集した。また、アニオンおよび中性ラジカル種の単結晶試料の作製を試み、アミド基導入体 **R-2** のモノアニオン塩の単結晶 X 線構造解析に成功した。

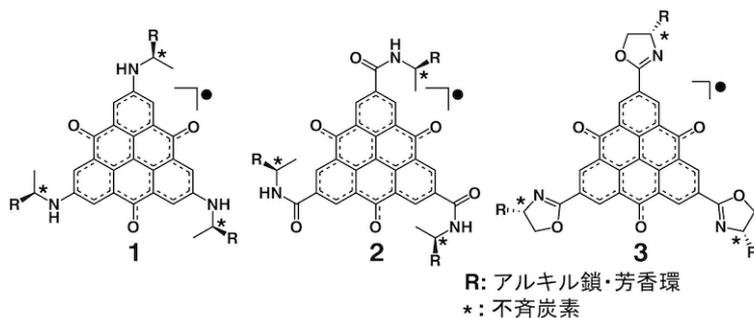


図4. キラル置換基を持つTOT誘導体。ここではR体を示す

もう一つの物質開拓は、TOTの混合原子価塩の対カチオンとして光学活性なものを用いるものである。本研究では、図5に示す光学活性なアルキル鎖を有する第四級アンモニウム ( $4^+$ - $7^+$ ) との組み合わせを検討した。これまでのTOTに関する研究で、高導電性の混合原子価塩を与えやすい傾向が明らかになっている臭素あるいは塩素置換TOT ( $\text{Br}_3\text{TOT}$  および  $\text{Cl}_3\text{TOT}$ ) との塩とし、電解酸化法により混合原子価塩の作製を行なった。得られた単結晶試料についてはX線結晶構造解析を行い、その構造を明らかにするとともに、温度制御下での電気伝導度測定を行なった。また、R、S、ラセミ体での混合原子価塩の作り分けを行い、その物性を比較した。

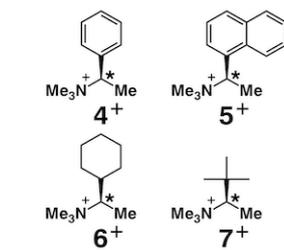


図5. 本研究で用いた光学活性な第四級アンモニウム。ここではR体を示す

#### 4. 研究成果

図6にキラル置換基を導入したTOT誘導体1-3の合成ルートを示す。光学活性なアミノ基を導入したTOT誘導体1について、 $\text{Br}_3\text{TOT}$ のラジカル前駆体と対応する光学活性な第1級アミンとのBuchwald-Hartwigカップリング反応により置換基を導入した。アミド基導入体2は、カルボキシ基導入体と対応する光学活性な第1級アミンとのアミド化反応により合成した。オキサゾリン導入体3は、光学活性な2-ヒドロキシアミンとのアミド化ののち、スルホニル化を経た環化反応により合成した。いずれの反応も効果的に反応が進行し、大気下常温で高い安定な化合物として中性ラジカルあるいはモノアニオン塩として単離された。

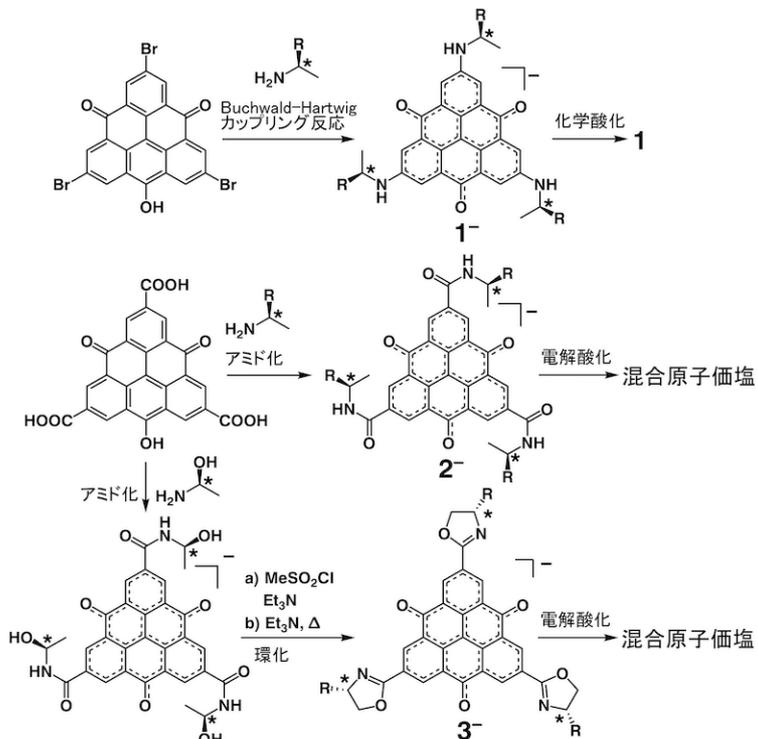


図6. キラル置換基導入TOT誘導体の合成法。ここではR体を示す

これらの中で、 $(n\text{-Bu}_4\text{N}^+)(\text{R-2})$ 塩について単結晶 X 線構造解析 (SPring-8) に成功した。この結晶中ではR-2が閉殻アニオン種であるにも関わらず $\pi$ 積層型の3量体を形成しており、その中では置換基と水分子を介した水素結合が形成されていた(図7)。また、1-3のモノアニオン塩を用いた電解酸化法による混合原子価塩の作製について各種条件を検討した。現時点では良質な単結晶試料が得られていないが、2や3で混合原子価塩が得られており、 $\sigma_{\text{RT}} = 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 程度(圧縮ペレット)の比較的高い電気伝導性を示した。

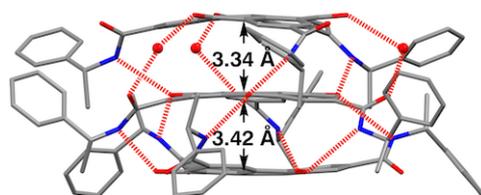


図7.  $(n\text{-Bu}_4\text{N}^+)(\text{2}^-)$ 塩の結晶構造における $\pi$ 積層3量体と水素結合

光学活性な対カチオンを用いた混合原子価塩については、第四級アンモニウム ( $4^+$ - $7^+$ ) と様々なTOT誘導体を組み合わせた電解酸化を行なった結果、いずれのカチオンを用いた場合も $\text{Br}_3\text{TOT}$  および  $\text{Cl}_3\text{TOT}$  の組み合わせで混合原子価塩が得られた。いずれの塩でも対カチオン:TOTが1:2で含まれており、TOT骨格は平均で-0.5価の電荷を持っていることがわかった。また、キラルな空間群を持っており、TOT骨格が一次元 $\pi$ 積層カラム構造を形成していた(図

8)。これらは単結晶で  $\sigma_{RT} = 10^1\text{--}10^2 \text{ S cm}^{-1}$  の高導電性の半導体的挙動を示した。その中で (*R* or *S*-4<sup>+</sup>)(Br<sub>3</sub>TOT)<sub>2</sub>(triglyme) は温度低下に伴い、260 K 付近で電気伝導度が不連続に低下する半導体-絶縁体転移を起こした (図 9)。高温・低温相の結晶構造解析の結果から、この相転移では対カチオンの配向が変化しており、それにより導電経路の TOT カラムの構造や電子状態が変化したことが関係していることが明らかになった (図 8)。また、4<sup>+</sup> のラセミ体を用いた場合は、高温 (室温) 相の結晶構造は光学活性体と類似しているが、空間群はアキラル (*R* or *S* 体: *P*2<sub>1</sub>, ラセミ体: *P*2<sub>1</sub>/*m*) であり、対カチオンの構造が乱れるために相転移を起こさないことが明らかになった (図 9)。

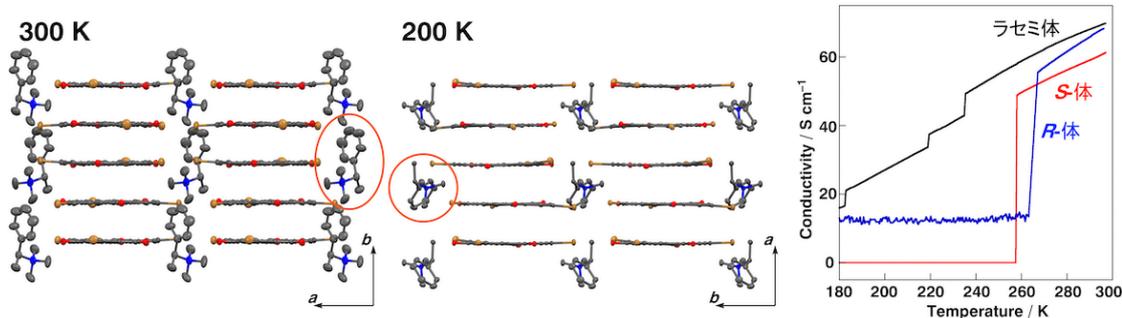


図8. (*S*-4<sup>+</sup>)(Br<sub>3</sub>TOT)<sub>2</sub>(triglyme) の高温相 (左) と低温相 (右) における一次元カラム構造と対カチオンの配向  
 図9. (4<sup>+</sup>)(Br<sub>3</sub>TOT)<sub>2</sub>(triglyme) の *S*, *R*, ラセミ体の電気伝導度の温度依存性

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 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 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)
- ④ 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)
- ⑤ 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 59 件)

- ① Murata, T.; Ito, H.; Nakayama, H.; Nakanishi, S.; Tsuji, R.; Morita, Y., "Application of Conductive Thin-Films of Trioxotriangulene Neutral Radical as a 100% Active Material Cathode of Organic Rechargeable Battery", The 8th Toyota Physical and Chemical Research Institute International Workshop on Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics, 2018 年 10 月 24–26 日、公益財団法人 豊田理化学研究所、ポスター発表
- ② 西川浩平・村田剛志・森田 靖「トリオキシトリアンギュレン中性ラジカルへの光学活性なアミノ基の導入」第 29 回基礎有機化学討論会、2018 年 9 月 6–8 日、東京工業大学大岡山キャンパス、ポスター発表
- ③ Murata, T.; Torii, T.; Morita, Y. "Mixed-Valence Conductive One-dimensional  $\pi$ -Stacking Columnar Salts of Trioxotriangulene Neutral  $\pi$ -Radicals with Chiral Counteranions", 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017), 2017 年 9 月 25–29 日、宮城県 蔵王ロイヤルホテル、口頭発表
- ④ Murata, T.; Yamada, C.; Torii, T.; Morita, Y., "One-dimensional  $\pi$ -Stacked Assemblies Based on Chiral Trioxotriangulene Neutral  $\pi$ -Radicals", 15th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2016), 2016 年 9 月 4–8 日、仙台 ポスター発表
- ⑤ 鳥居 剛・村田剛志・森田 靖、「キラル部位を組み込んだ導電性一次元  $\pi$  積層ラジカルポリマーの構築」日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 16–19 日、慶應義塾大学 日吉キャンパス、口頭 A 講演
- ⑥ 村田剛志・西山淳也・藤崎めぐみ・慶島美和・辻 良太郎・森田 靖「安定中性ラジカルを用いた有機二次電池の高性能化を目指した電極構造の検討」第 27 回基礎有機化学討論会、2016 年 9 月 1–3 日、広島国際会議場、口頭発表

〔産業財産権〕

○出願状況（計 9 件）

名称：トリオキソトリアンギュレン系中性ラジカル化合物の錯体

発明者：森田 靖・村田剛志・伊藤 宏・島田敏宏・柳瀬 隆・辻 良太郎

権利者：学校法人名古屋電気学園・国立大学法人北海道大学・株式会社カネカ

種類：特許

番号：特願 2017-141105, 特開 2019-19106

出願年：平成 29 年 7 月 20 日

国内外の別： 国内

〔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

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8 桁）：

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：森田 靖

ローマ字氏名：(MORITA, yasushi)

※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。