

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：33903

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288022

研究課題名(和文) 巨大電子系スピン非局在型の安定有機ラジカルを基盤とした新機能の開拓

研究課題名(英文) Development of new functions based on stable organic neutral pi-radicals with electronic spin delocalization

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) 14,500,000円

研究成果の概要(和文)：巨大電子系を有する「スピン非局在型」の有機中性ラジカルであるトリオキソトリアンギユレン(TOT)を基盤として、新規な物性・機能を開拓することを目的とした物質開拓を行った。高導電性積層ラジカルポリマーの開発については、TOT骨格に様々な置換基を導入した誘導体と様々なサイズの対カチオンを組み合わせた混合原子価塩の作製を行い、金属的導電挙動に近い高導電性を示すものを得た。また、多孔質シリカにTOTのラジカル種を内包させたメソポーラスTOTシリカの作製に成功した。合成した物質を活物質とする二次電池について、高い放電容量と比較的良好なサイクル特性を持つデバイスの作製に成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to develop new molecular materials showing intriguing physical properties and functions, we have demonstrated the material exploration based on the spin-delocalized organic neutral radical, trioxotriangulene (TOT). We prepared the mixed-valence salts containing neutral radical and anion species of TOT derivatives having various substituent groups by the electro-crystallization under the existence of counteranions of various sizes. The salt of chlorinated TOT with lithium exhibited a high conductivity equal to those of the charge-transfer complexes showing metallic conducting behavior. Furthermore, the mesoporous TOT silica, the porous silicate containing neutral radical of TOT, was successfully synthesized. The lithium-ion secondary battery containing the mesoporous TOT silica as a cathode-active materials showed a high discharge capacity and cycle performance

研究分野：物性有機化学

キーワード：トリオキソトリアンギユレン(TOT) 有機中性ラジカル 積層ラジカルポリマー 有機導電体 メソポーラスシリカ

### 1. 研究開始当初の背景

本研究者は空気中でも安定な開殻有機分子(有機ラジカル)の開発に精力的に取り組み、「電子スピンの非局在性」に起因した特異な物性を世界に先駆けて実現してきた (Morita, Y. *et al.* *Nature Mater.* 2008; *Nature Chem.* 2011)。本研究で基盤とするトリオキソトリアンギュレン (TOT、図1) は、巨大な  $25\pi$  電子系に電子スピンの非局在化している。そのため開殻有機分子に匹敵するほど安定で、置換基 R による立体保護がない誘導体も空气中で扱うことができる。また、結晶中では強い  $\pi$ - $\pi$  相互作用に基づき、一次元カラム構造 ( $\pi$  積層ラジカルポリマー) を形成する。このような TOT の性質は、分子間電荷移動吸収に由来する近赤外光に応答する光伝導挙動や、単結晶での高い n 型 FET 特性を実現した。また、二重に縮重した LUMO 軌道が関与する四段階の酸化還元能を活用し、高性能な有機二次電池の開発にも成功した (Morita, Y. *et al.* *Nature Mater.* 2011)。さらに、臭素置換体  $\text{Br}_3\text{TOT}$  を共通中間体とする置換基交換反応により、R の部分に様々な官能基を容易に導入する方法を確立し、その物性や集合構造の制御できることを明らかにした。

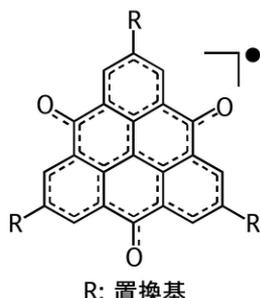


図1. トリオキソトリアンギュレン(TOT)の分子構造

### 2. 研究の目的

上述のように、TOT の興味深い物性・機能が明らかになりつつあるが、「スピン非局在型」の開殻有機分子に関する化学はまだ未開拓な領域であり、TOT は「スピン局在型」の開殻有機分子では本質的に実現できない新規な性質・機能を創出する可能性を秘めている。このような経緯から本研究では、「スピン非局在型」安定有機ラジカルのさらなる展開として、TOT のトポロジー異性体の合成および分子骨格にヘテロ原子を組込んだ誘導体の合成に取り組むこととした (課題 A)。これらの分子は TOT とは大きく異なる電子構造を有しており、新規物性の開拓に繋がることが期待される。さらに、 $\pi$  積層ラジカルポリマーに基づく導電物性の探索 (課題 B) やメソポーラスシリカ (課題 C) など TOT の高度集積体の構築による新機能性物質の創出を目指す。

### 3. 研究の方法

課題 A: TOT のトポロジー異性体およびヘテロ原子組込型 TOT 誘導体の合成

TOT の酸素原子の導入位置を変え、トポロジック的対称性を変化させた *iso*-TOT、ならびに骨格内部に 3 個の窒素原子を組込んだ誘導体 *triaz*a-TOT を分子設計した (図2)。これらの化学修飾による電子スピン構造や酸化還元能、固体状態における集合構造について調査し、新機能を探索することを目的として、その合成検討を行った。

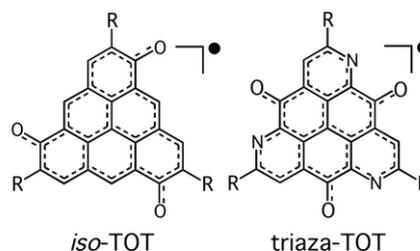


図2. 課題Aで分子設計したTOT類縁体の分子構造

課題 B: TOT の  $\pi$  積層ラジカルポリマーを基盤とする電子輸送材料の開発

TOT が構築する高導電性の一次元  $\pi$  積層ラジカルポリマー構造について、TOT 分子の化学修飾および対成分の組み合わせの両面から物質探索を行い、金属的な導電性の実現や特異な相転移現象の発現を目指した (図3)。TOT 骨格の化学修飾については、置換基 R を様々に変換することと、カラム間での分子間相互作用による導電経路の多次元化を目的に、酸素原子を硫黄原子を含む骨格に置き換えたものを設計・合成することとした。対カチオンについては、対称性と分子サイズを系統的に変えたものを用い、上記の TOT 誘導体との電解酸化法による混合原子価塩の作製を検討した。

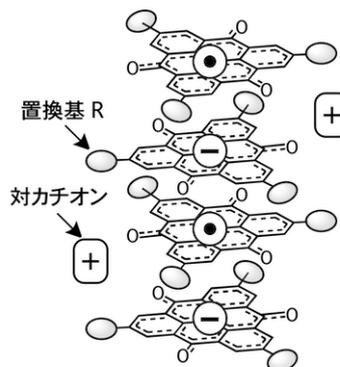


図3. TOTの混合原子価塩における一次元 $\pi$ 積層カラム構造の模式図

課題 C: メソポーラス TOT シリカの効率的合成と基礎物性の解明

TOT のラジカル種を組込んだメソポーラス TOT ラジカルシリカを合成した (図4)。本研究以前に合成に成功したアニオン種を内包したシリケートの酸化反応を検討してラジカル種に導いたのち、その構造解明や機能探索を行った。得られた物質について、電子顕微鏡観察などの各種物性測定から細孔構造の調査を行った。また、メソポーラスシリカの空孔

構造をイオンチャンネルとして利用した有機二次電池活物質としての応用について検討した。

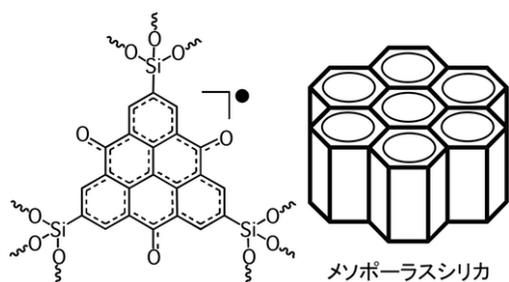


図4. シリケート導入TOTの分子構造とメソポーラスシリカのモデル図

#### 4. 研究成果

課題A: *iso*-TOTの合成について、すでに合成を達成している1,5,9位にメトキシ基を有するTOTのラジカル前駆体からのカルボニル基の還元・メトキシ基の脱メチル化を経由した合成方法を検討したが、望む反応が進行せず、目的物は得られなかった(図5)。

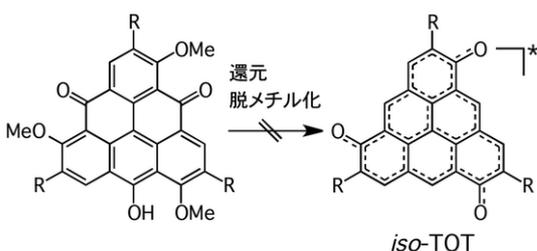


図5. トリメトキシTOT誘導体からの*iso*-TOTの合成スキーム

そこで、トリフェニルメタン誘導体からの環化反応を経る方法も検討した。クロロベンジル体を合成し、これをFriedel-Crafts反応を試みたが、骨格形成には至らなかった(図6)。

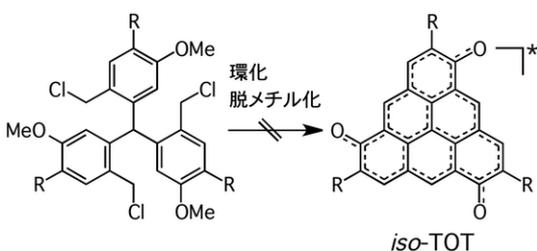


図6. クロロベンジル体を経由した*iso*-TOTの合成スキーム

*triaz*a-TOTの合成については、TOT骨格形成と同様の合成ルートを検討した。プロモピリジン誘導体から、ハロゲン-金属交換反応とエステルへの求核置換反応によるトリピリジンメタノールの合成を経由するルートを検討した(図7)。しかし、様々に条件を検討したものの、金属交換後の安定性が低いためか反応が進行せず、この合成ルートは断念した。窒素原子の導入位置が異なる誘導体の合成な

ども検討したが、目的とする窒素置換体の合成には至っていない。

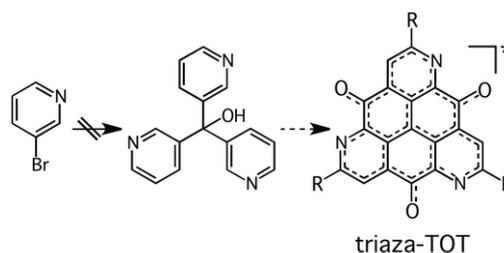


図7. *triaz*a-TOTの合成スキーム

課題B: TOTの一次元 $\pi$ 積層ラジカルポリマーについて、構造ならびに電子状態の変調により金属的高導電性および新奇な相転移現象を起こす物質の探索を目指して、TOT骨格上の置換基ならびに混合原子価塩を様々な組み合わせた物質探索を行った。 $R_3$ TOTの周辺置換基としてハロゲン原子やシアノ基、アルコキシ基を有する誘導体ならびに無置換( $R = H$ )体を用いた。対カチオンとしてはテトラブチルアンモニウム、トリメチルスルホニウム、リチウムイオンなどを用い、電解酸化法による混合原子価塩結晶の合成を試みた。その結果、多くの誘導体について混合原子価塩を作製することに成功した。これらの中で塩素、臭素、ヨウ素置換体のテトラブチルアンモニウム塩については結晶構造解析に成功し、置換基を介した分子間相互作用と積層カラム構造の相関から導電物性に与える影響を調べた。また、塩素置換体と対カチオンとしてリチウムを組み合わせた場合は、均一な積層構造を有する混合原子価塩が得られた(図8)。この塩は室温導電度が約 $100 \text{ Scm}^{-1}$ という金属的導電性を示す有機電荷移動錯体と同程度の導電性を発現した。また、この塩については東京大学・鹿野田教授の協力の下で静水圧下での導電性測定を実施し、高圧下での導電性の増大ならびに活性化エネルギーの低下を観測した。

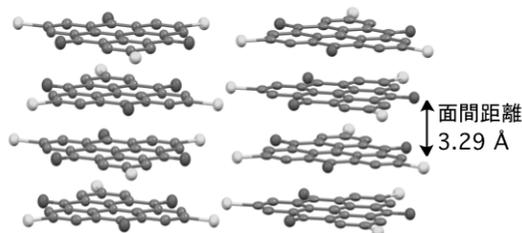


図8.  $\text{Li}^+$ - $\text{Cl}_3$ TOTからなる混合原子価塩の $\pi$ 積層カラム

また、混合原子価塩の作製方法について、有機溶媒に対して高い溶解性を示すアルコキシ置換体について、中性ラジカル種とアニオン塩を溶液中で直接混合したのちに結晶化する方法を試みた。その結果、混合原子価塩に特徴的な赤外光吸収特性を示すものが得られた。

今後はこれまでの研究で得られた成果を

もとに、例えばキラリティーや磁性、光応答性といった、導電性に別機能を組み合わせた複合物性を示す導電性物質の探索を行う。

本研究では $\pi$ 積層カラム内に加えて、カラム間の相互作用の導入による新規物性の探索を目指して、TOT骨格の酸素原子をカルコゲン原子を含む骨格に置き換えた分子を設計し、合成を試みた(図9)。特に1,3-ジチアフルベン骨格については、TOT誘導体とのWitting型交叉カップリング反応を中心に各種反応条件を検討したが、目的物の合成には至らなかった。TOT骨格形成からの合成ルートの抜本的な再構築が必要であると考えられる。

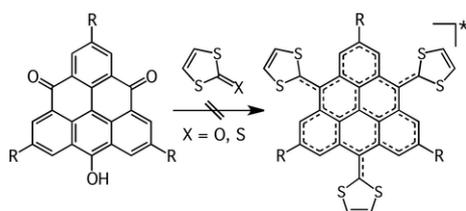


図9. ジチアフルベン骨格との置換反応

課題 C: アルコキシシリル置換 TOT 誘導体をモノマーとして界面活性剤存在下で重合させることによって、TOTアニオン体を構成単位とし、格子面間隔 5.9 nm 程度の周期構造を有する多孔質ポリマーを合成した。電子顕微鏡観察から、広い範囲において細孔を有する構造体を形成していることを確かめた。これに対し各種酸化条件を検討し、固体状態で細孔壁中に含まれる TOT 部位を中性ラジカルへと変換した TOT ラジカル多孔質シリカの合成に成功した。得られた構造体の窒素ガス吸脱着等温線の測定結果より、酸化前と同程度の比表面積であったことから、酸化後の TOT ラジカル多孔質シリカも周期構造を保持していることが示唆された。実際に電子顕微鏡観察の結果からは、周期的な細孔構造の形成を示唆する結果が得られた。一方、広角 XRD 測定を行った結果では、TOT に特有な一次元 $\pi$ 積層カラム構造に由来する回折パターンは観測できず、細孔壁内部では TOT 骨格同士は互いに孤立した状態にあることが示唆された。

TOT ラジカル多孔質シリカを正極活物質として用いた二次電池を作製し、特性評価を行ったところ、初回の放電容量については理論容量に近い良好な数値が得られた。一方、サイクル特性に関しては、100 サイクル後でも 66% と比較的高い数値が得られているものの、剛直な構造体から予測されたほどの大きな向上は見られなかった。細孔壁における TOT 骨格の配向・配列に問題があり、TOT の電子授受および細孔内のイオンのスムーズな移動が妨げられているためと考えられる。性能向上のためには細孔内における TOT 骨格の配列に規則性を持たせることが必要であると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 14 件)

- 1) Kawakami, T. ②; Morita, Y. ③ (他 5 名) “Theoretical studies on the magnetic and conductive properties of crystals containing open-shell trioxotriangulene radicals” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 査読有, **2016**, *89*, 315, DOI: 10.1246/bcsj.20150322
- 2) 森田 靖・西田辰介・朝倉典昭・信国浩文 “ポストリチウムイオン二次電池への挑戦: 有機化合物が持つ多電子レドックス能の活用” *Electrochemistry* 査読有, **2014**, *82*, 667, DOI:10.5796/electrochemistry.82.677
- 3) Nishida, S.; Fukui, K.; Morita, Y. “Hydrogen-bonding effect on spin-center transfer of tetrathiafulvalene-linked 6-oxophenalenoxyl evaluated using temperature-dependent cyclic voltammetry and theoretical calculations” *Chem. Asian. J.* 査読有, **2014**, *9*, 500, DOI:10.1002/asia.201301188
- 4) Nishida, S. ①; Morita, Y. ⑫ (他 10 名) “Control of exchange interactions in  $\pi$  dimers of 6-oxophenalenoxyl neutral  $\pi$  radicals: spin-density distributions and multicentered-two-electron bonding governed by topological symmetry and substitution at the 8-position” *Chem. Eur. J.* 査読有, **2013**, *19*, 11904, DOI:10.1002/chem.201301783
- 5) Ueda, A. ①; Wasa, H. ②; Morita, Y. ⑥ (他 3 名) “A dicyanomethylene-substituted triangulene: effects of molecular-symmetry reduction and electron-accepting substituents on a fused polycyclic neutral  $\pi$ -radical system” *Chem. Asian J.* 査読有, **2013**, *8*, 2057, DOI:10.1002/asia.201300471

[学会発表] (計 120 件)

- 1) 森田 靖 “Synthesis and Material Challenges of Open-Shell Organic  $\pi$ -Electronic Molecules and their Aggregates”, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24 日~27 日、同志社大学 京田辺キャンパス、学術賞受賞講演
- 2) Morita, Y.; Nobukuni, H.; Murata, T.; Keishima, M.; Tsuji, R. “Air-stable Carbon-centered Neutral Radicals: Challenges for Electrode-active Materials”, Symposium #309 “Nitroxide Radicals: Synthesis and Functional Bio-/Nanomaterials”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015) 2015 年 12 月 15 日~20 日、Honolulu 米国、招待講演
- 3) Morita, Y.; Yamada, C.; Torii, T.; Murata, T. “Transport Properties of  $\pi$ -

Stacked Radical Polymer Based on Trioxotriangulene Neutral Radicals”, Symposium #109 “Frontiers of Molecular Magnetism”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015) 2015年12月15日～20日、Honolulu 米国、招待講演

4) 森田 靖「空気中でも安定な炭素中心型  $\pi$  共役中性ラジカル：基礎物性と電池活物質への応用」日本磁気学会 第196回研究会「有機／分子磁性材料の現状と今後の展開」2014年5月16日、中央大学駿河台記念館、招待講演

5) 森田 靖「分子スピン電池：有機ラジカルの基礎物性と二次電池への応用」有機エレクトロニクス材料研究会 第202回研究会「有機合成化学が拓く物性科学」2014年1月23日、東京 新宿 NS ビル、招待講演

〔図書〕(計11件)

1) 西田辰介・森田 靖, Wiley, “Air-Stable Redox-Active Neutral Radicals: Topological Symmetry Control of Electronic-Spin, Multicentered Chemical Bonding, and Organic Battery Application”, in Organic Redox Systems: Synthesis, Properties, and Applications; Wiley, 2015; Section 6, p177-243

2) 西田辰介・森田 靖, 「縮合多環炭素中心型中性  $\pi$ -ラジカル・分子スピン電池」CSJ カレントレビュー 16「スピン化学が拓く分子磁性の新展開」Part II 研究最前線 4章, 2014, p 70-78, 化学同人, 日本化学会編

3) 西田辰介・森田 靖, 「有機分子スピンバッテリーの開発」リチウムに依存しない革新型二次電池, 2013, p. 119-129, 株式会社エヌ・ティー・エス

〔産業財産権〕

○出願状況 (計11件)

名称: Active Material for Sodium Ion Battery, and Sodium Ion Battery

発明者: 森田 靖・中西真二

権利者: (国)大阪大学・トヨタ自動車(株)

種類: 特許

番号: U. S. Patent 14/730, 650

出願年月日: 平成27年3月17日出願

国内外の別: 国外

名称: 有機ラジカルポリマーおよび二次電池

発明者: 朝倉典昭・辻 良太郎・森田 靖

権利者: (株)カネカ・(学)名古屋電気学園

種類: 特許

番号: 特願 2015-032072

出願年月日: 平成27年3月17日出願

国内外の別: 国内

○取得状況 (計5件)

名称: Organic Semiconductor Material with Neutral Radical Compound of a Trioxotriangulene Derivative as a Semiconductor Material

発明者: 森田 靖・横山正明・柳田祥三・和田善久・山本憲治・辻 良太郎

権利者: (国)大阪大学・(株)カネカ

種類: 特許

番号: U. S. Patent 8933437

出願年月日: 平成21年11月25日

取得年月日: 平成27年1月13日

国内外の別: 国外

名称: 分子結晶性二次電池

発明者: 森田 靖・岡藤武治・佐藤正春

権利者: (国)大阪大学・岡藤武治・日本電気(株)

種類: 特許

番号: 特許第5240808号

出願年月日: 平成18年2月24日

取得年月日: 平成25年4月12日

国内外の別: 国内

〔その他〕

受賞 (計6件)

1) 平成27年度 愛知工業大学学長賞 (2016年4月1日)

2) 第33回 日本化学会 学術賞 (2016年3月)

3) 平成26年度愛知工業大学学長賞 (2015年4月1日)

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森田 靖 (MORITA, Yasushi)

愛知工業大学・工学部応用化学科・教授

研究者番号: 70230133