

整理番号	H - J -	報告者氏名	森田 靖
------	---------	-------	------

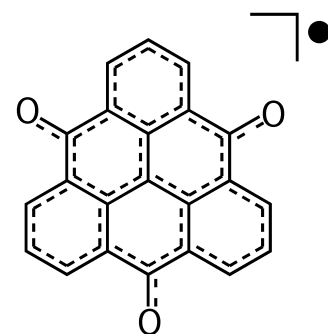
研究課題名：キラル単成分有機電気伝導体の設計と合成

<代表研究者> 機関名： 愛知工業大学 職名：教授 氏名：森田 靖

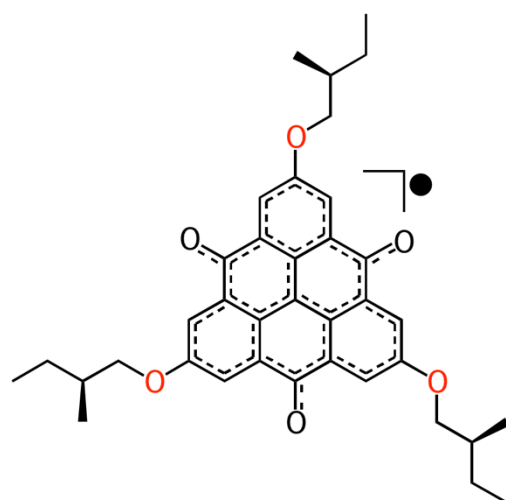
<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究者が独自に開発した「電子スピン非局在型中性ラジカル」であるトリオキソトリアンギュレン (TOT) を基盤とする、新奇複合機能性有機電子材料の開発を目的として、TOT の骨格周辺に光学活性な置換基を配した誘導体の設計・合成を行った。本研究では特に、TOT がその強い分子間SOMO-SOMO相互作用に基づいて構築する一次元カラム構造とその高い電子輸送能に着目し、「キラル単成分有機電気伝導体」の実現に向けて研究した。



これまでに、TOT の三角形の炭素骨格の3つの頂点に光学活性なアルコキシ基を導入した誘導体の合成に成功した。この誘導体は他の誘導体と同様に、TOT 骨格全体に電子スピンの非局在化しており、室温空気中でも高い安定性を示した。この誘導体の単結晶 X 線構造解析に成功し、強固な一次元π積層カラム構造を構築し、その中で分子同士が強く相互作用していることを明らかにし、キラル単成分有機電気伝導体の開発に向けた第一歩を踏み出すことができた。またさらに、この誘導体の中性ラジカル種と一電子還元体であるアニオン種を混合することで、一次元π積層カラム構造中に両者が共存した「混合原子価状態」を達成した。これは複数成分系の塩であるが、より高い電気伝導性・金属的導電挙動を発現する可能性があり、キラリティーとのさらなる複合機能の実現が期待される。



キラルなアルコキシ置換TOT誘導体

## &lt;研究発表（口頭、ポスター、誌上別）&gt;

学会発表・招待講演国内学会

1. 森田 靖、“電子スピン非局在型炭素中心中性ラジカルの新展開”、2014年度 錯体化学 若手の会 夏の学校、サンシャイン白子（千葉県長生郡白子町）、2014年8月1-3日
2. 森田 靖、“電子スピン非局在型炭素中心中性ラジカルの新展開”、高知大学理学部 特別講演、高知大学（高知市）、2015年9月1日
3. 森田 靖、“電子スピン非局在型炭素中心中性ラジカルの新展開”、九州大学大学院総合理工学府特別講演、九州大学（福岡市）、2015年12月3-4日

国際学会

1. Y. Morita, C. Yamada, T. Torii, T. Murata, “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), Honolulu 米国, 2015年12月15-20日

学会発表・口頭講演国内学会

1. 山田千晶・鳥居 剛・村田剛志・森田 靖、“トリオキシトリアンギュレンを基盤としたキラルな混合原子価塩の構造と物性”、日本化学会第95春季年会（口頭A講演）、日本大学理工学部 船橋キャンパス、2015年3月26-29日
2. 村田剛志・山田千晶・鳥居 剛・森田 靖、“トリオキシトリアンギュレン中性 $\pi$ ラジカルを基盤とする導電性分子集合体の合成と物性”、第107回有機合成シンポジウム、慶應義塾大学薬学部、2015年6月9-10日

国際学会

1. Y. Morita, T. Murata, C. Yamada, “Mixed Valence Salts of Carbon-centered Neutral Radicals”, 5th International Meeting on Spin in Organic Semiconductors (SpinOS2014)、兵庫県姫路市、2014年10月13-17日

学会発表・ポスター発表国内学会

1. 鳥居 剛・山田千晶・村田剛志・森田 靖、“モノプロモ置換トリオキシトリアンギュレン中性ラジカル of 結晶構造”、日本化学会第95春季年会、日本大学理工学部 船橋キャンパス、2015年3月26-29日
2. 鳥居 剛・山田千晶・村田剛志・森田 靖、“キラルな置換基を導入したトリオキシトリアンギュレン誘導体の電子スピン物性”、第26回基礎有機化学討論会、愛媛大学、2015年9月24-26日

原著論文

1. Y. Yakiyama, G.-R. Lee, S.-Y. Kim, Y. Matsushita, Y. Morita, M.-J. Park, M. Kawano, “Formation of Nanometer-Thick Water Layer at High Humidity on Dynamic Crystalline Material Composed of Multi-Interactive Molecules”, *Chem. Commun.*, Vol. 51, No. 31, 6828-6831, 2015.
2. J.-Y. Koo, Y. Yakiyama, J. Kim, Y. Morita, M. Kawano, “Redox Active Diazaphenalenyl-Based Molecule and Neutral Radical Formation”, *Chem. Lett.*, Vol. 44, No. 8, 1131-1133, 2015

総説・書籍

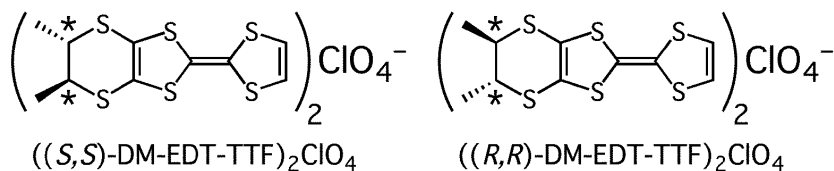
1. 「レアメタルを使わない二次電池の実現に向けた新しい有機電極活物質のサイクル特性向上」, 森田 靖・西田辰介・村田剛志, 月刊 MATERIAL STAGE, 2015年8月号, p 56-60, 株式会社技術情報協会, 2015年8月10日出版
2. 「分子スピン電池：多電子授受能を活用した有機二次電池への挑戦」, 森田 靖, 「電池技術」第27巻, p 67-73, (公社)電気化学会 電池技術委員会 「電池技術」出版, 2015年9月30日出版
3. “Air-stable Redox-active Neutral Radicals: Topological Symmetry Control of Electronic-spin, Multicentered Chemical Bonding, and Organic Battery Application”, S. Nishida, Y. Morita, Chapter 6 in Organic Redox Systems: Synthesis, Properties, and Applications, edited by Tohru Nishinaga, John Wiley & Sons, p. 177-243, 2015

<研究の目的、経過、結果、考察 (5000 字程度、中間報告は 2000 字程度) >

[研究の目的]

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、TTF とその誘導体を基盤とする有機導電体の研究において、新しい機能性開拓への挑戦として、導電性に磁性や光応答、スイッチング機能を組み合わせた複合機能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 を不斉炭素を持つ置換基で修飾した誘導体の電荷移動錯体や、導電性電荷移動塩に光学活性な対イオンを用いたもの限定されており、いずれも複数成分系の物質である。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に関する研究は、最近になって下記の 1 例が報告されたのみであり、より広い視点からの物質探索が必要であると考えられる。

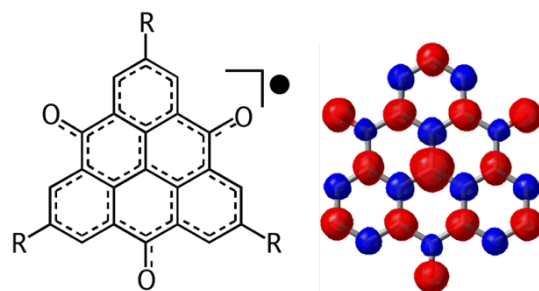
2013 年に Avarvari らにより、EDT-TTF のジメチル体((*S,S*)-および(*R,R*)-DM-EDT-TTF, 右図)の電荷移動塩が合成された。こ



れらはいずれも金属的導電挙動を示す。両異性体の塩について磁場下での導電挙動が調べられ、磁場の方向に応じて電流値が変わり、しかも両異性体でその磁気効果が反転するという、「電磁気キラル異方性効果」が有機分子性物質において初めて確認された (*Nature Commun.* **2014**, *5*, 3757)。

一方で、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いる。米国の Haddon およびカナダの Oakley らによるフェナレニルダイマーやチアジル系ヘテロ原子中心ラジカルを用いた導電性物質についての研究が代表的である。しかし、これらの研究では分子骨格はかなり限定されており、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須である。また、中性ラジカルを用いた導電性物質の研究においては、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。

申請者らにより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。さらに申請者らは、TOT の高い安定性や非常に狭い SOMO-LUMO ギャップや二重に縮重した LUMO に基づく多電子授受能に着目し、TOT 誘導体を正極活物質として用いた二次電池デバイスを開発し、有機二次電池の開発において重要課題である「高容量化」ならびに「高サイクル特性化」の実現に向けた端緒を掴んだ (*Nature Mater.* **2011**, *10*, 947)。また、TOT は結晶中ではその広い  $\pi$  共役



トリオキソトリアンギュレン (TOT)  
R: 置換基

図 1 TOT の分子骨格 (左) とスピン密度分布図

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)。(t-Bu)<sub>3</sub>TOTはこの一次元カラム構造を電子移動経路とする「近赤外光応答電気伝導 (特開 2013-172020)」や単結晶での高い「n型FET特性 (特許第 5614685 号)」などの興味深い電子輸送特性を発現する。申請者らはさらに、TOTの一次元カラム構造の電気伝導性についても研究し、Br<sub>3</sub>TOT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」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。

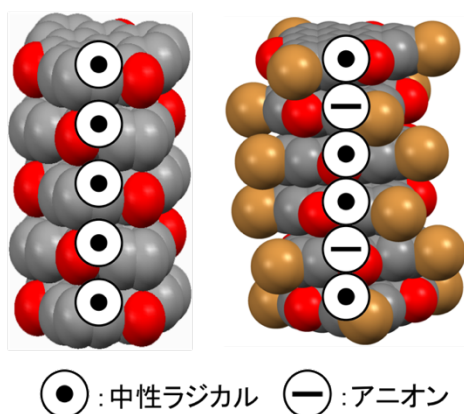


図2 TOTの中性ラジカル(左, R = t-Bu, t-Bu基は省略)および混合原子価塩(右, R = Br)の一次元カラム構造の模式図

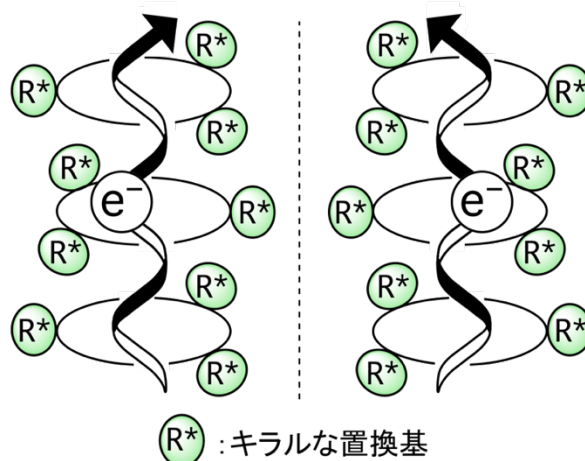


図3 光学活性なTOT中性ラジカルが形成するキラリな一次元カラムとその電気伝導の模式図

本研究では、上述のように「電子スピン非局在型」構造に基づいて高い安定性と高導電性の一次元カラム構造を与える有機中性ラジカルであるTOT誘導体を活用したキラリ単成分有機電気伝導体の設計と合成を目的としている。TOTに光学活性な置換基を導入した新規分子を合成し、その基礎物性を明らかにするとともに、単一成分中性ラジカルにおいて導電性とキラリティーの融合による複合物性発現の可能性を探求する (図3)。結晶構造解析からキラリティーが分子配列に及ぼす影響を調べ、導電性や磁性といったバルク状態での物性やその異方性との相関を明らかにする。また、さらに高導電性を示すことが期待される混合原子価塩の作製についても検討し、その中で異方的な導電経路を有するものについては、磁場下での電気伝導度測定など、その反転対称性の破れに基づく新奇な物性発現について検討する。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。

#### [研究の経過・結果・考察]

TOTの炭素骨格の3つの頂点部にキラリティーを持つ置換基の導入を行うにあたり、我々が確立している、臭素置換TOTのラジカル前駆体を合成中間体とする、遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応により様々な置換基を効率的に導入する方法を活用することにした。これまでにアルコキシ基の導入を達成しており、その実験成果に従って、図4に示す不斉炭素原子を持つアルコキシ基の導入を計画した。臭素置換TOTのラジカル前駆体の酸性水酸基を保護し、その後に遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応により、対応するキラリなアルコキシ基の導入に成功した。その後、塩基での処理による脱保護反応を経てラジカル前駆体であるアニオン塩としたのちに、酸処理・

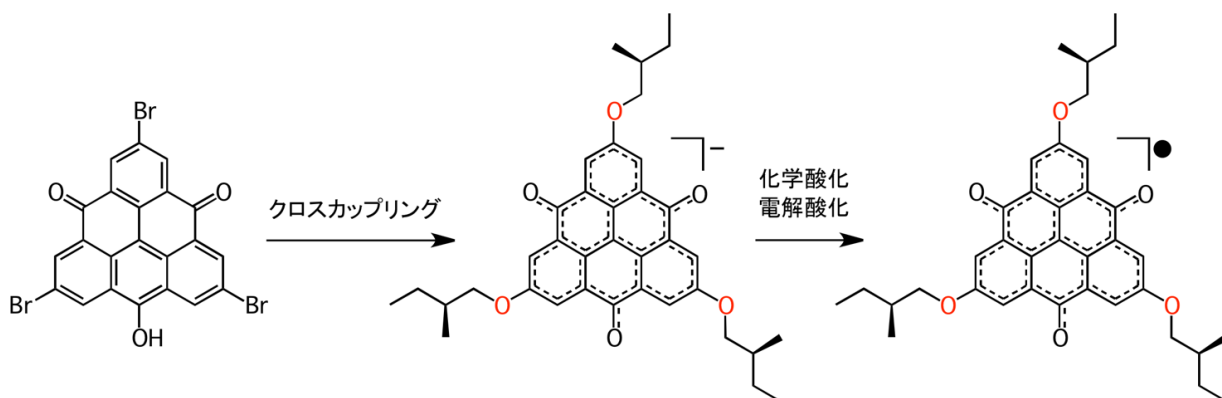


図4 クロスカップリング反応によるキラルなTOT誘導体の合成方法

化学酸化反応を経て中性ラジカル種  $(R^*O)_3TOT$  の合成を達成した (図 4)。得られた中性ラジカルは、アルコキシ置換体を始めとするこれまでに合成した他の **TOT** 誘導体と同様に空气中、室温で扱えるほどに安定であった。また、電気化学測定や電子スピン共鳴測定を行った結果、 $(R^*O)_3TOT$  はアルコキシ置換体とほぼ同じ酸化還元能と電子スピン構造を有していることが明らかになった (図 5)。 $(R^*O)_3TOT$  の単結晶

試料の作製は、アニオン塩を用いた電解酸化法により行い、黒色の柱状結晶として得た。X線単結晶構造解析の結果、この塩はアルコキシ置換体と同様の積層様式を持つ一次元カラム構造を有していた。拡張Hückel法により計算した重なり積分と、固体電子スペクトルにおいて1000 nmより低エネルギー側の近赤外光領域が観測されたことから、カ

ラム内で強く分子間相互作用していることが示唆された。現在のところ単結晶試料が小さいために電気伝導度測定は行うことはできていないが、これらの実験結果からこれまでに合成してるアルコキシ置換体と同等の高い導電性 ( $\sigma_{RT} \sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ) を示すことが期待される。

また上記に加え、 $(R^*O)_3TOT$  の中性ラジカル種とアニオン種を溶液中で混合・析出させることにより、両化学種が共存した混合原子価塩の作製に成功した。この塩は固体電子スペクトルにおいて、3000 nm付近に高導電性の電荷移動錯体・塩に特徴的な低エネルギー光吸収を示したことから、単一成分だけでなく、複数成分系においてさらなる高導電性・金属的導電挙動を示すことが期待される。

本研究者は平成28年度も貴財団の研究助成を受けており、そちらでは  $(R^*O)_3TOT$  を用いた機能探索として、混合原子価塩の結晶化と磁氣的・電氣的な物性の解明を行うとともに、新たなキラル置換基を導入した **TOT** 誘導体を新たに設計・合成する。

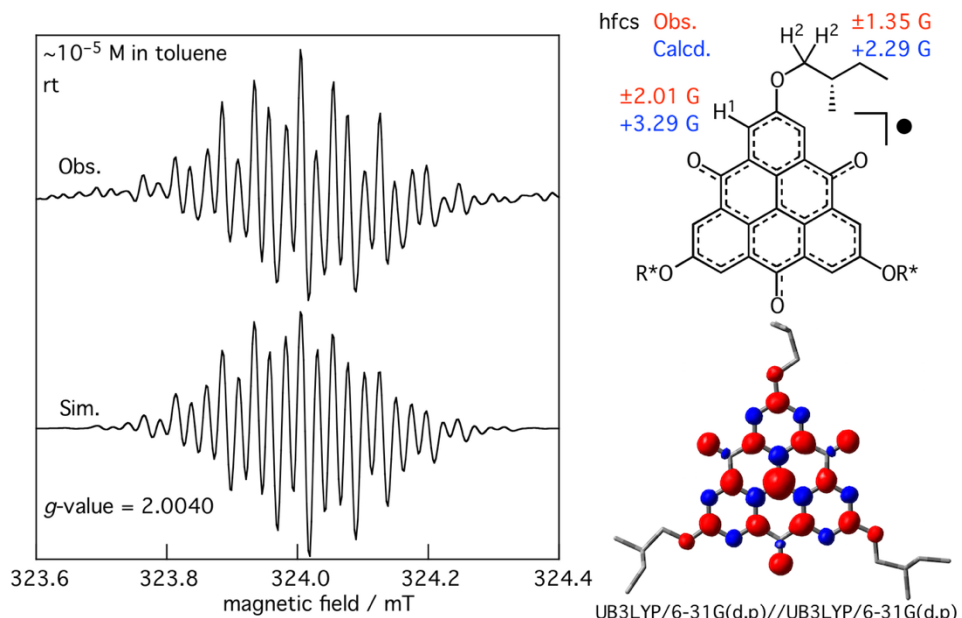


図5 溶液中での  $(R^*O)_3TOT$  の電子スピン共鳴スペクトル(左)とその結果から得られた超微細結合定数(右上、hfcs 実測値: 赤色、計算値: 青色)、および量子化学計算から得られた電子スピン密度分布(右下)