

有機二次電池および太陽電池への応用を志向した 可溶性安定有機中性ラジカルの合成 Synthesis of Soluble and Stable Organic Neutral Radicals toward the Development of Secondary Battery and Solar Cell

森田 靖[†], 鍵谷大輔[†], 菅原 哲[†], 村田剛志[†]
Yasushi Morita[†], Daisuke Kagiya[†], Akira Sugahara[†], Tsuyoshi Murata[†]

Abstract New trioxotriangulene (TOT) type stable neutral radicals having linear alkoxy carbonyl groups were synthesized toward the application for the cathode active materials in the new type liquid-phase secondary battery and for the solution-processed semiconductive materials such as photovoltaic cells. The TOT derivatives were soluble to several organic solvents such as CH₂Cl₂ and THF, etc as a result of the introduction of long alkyl groups. The effect of substituent groups on the redox properties was investigated by the cyclic voltammetry in the solution state. The electronic-spin structure was elucidated by the ESR spectrum and quantum chemical calculation.

1. 緒言

開殻電子構造を持ち電氣的に中性の有機分子(中性ラジカル)は、有機反応の中間体や重合反応の触媒として古くから知られている。これらは不対電子を持つために一般的に反応性が高く、材料としての活用はもとより、単離・検出も困難である。しかし、 π 共役系の拡張による熱力学的な安定化や立体保護による速度論的安定化など、有機合成化学的な手法により中性ラジカルの安定化が可能であり、空気中でも取り扱えるほどに安定なものも合成されている。また、有機中性ラジカルは不対電子(開殻電子構造)に由来する電子スピンを有しており、磁性や光機能、電気伝導性など様々な電子機能を発現することが期待され、多くの分子が設計・合成されている [1]。

筆者らの研究グループでは、縮合多環型の中性 π ラジカルであるフェナレニル(図1左)に着目し、様々な化学修飾による中性ラジカル種の安定化について研究し、その広い π 共役系に基づく電子スピンの非局在性や酸化還元特性、自己集合能に基づく特異な物性・機能を明らかにしてきた [2]。トリオキシトリアンギュレン(TOT、図1右)は筆者らが独自に開発した有機中性ラジカルで、フェナレニルをピラミッド型に二次元 π 拡張し、酸素官能基を3つ付

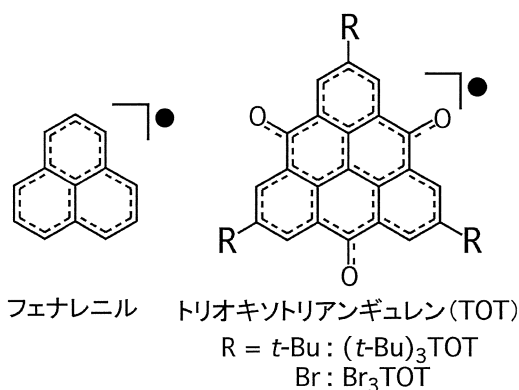


図1. フェナレニルおよびトリオキシトリアンギュレン(TOT)の分子構造

加することで設計される。この中性ラジカルでは、電子スピンの巨大な π 共役系全体に非局在化しており、立体保護による安定化がなくても閉殻有機分子に匹敵する程に安定で、室温・空気中でも取り扱うことができる。また、図1のR部分には様々な置換基を導入することが可能であり、それらの誘導体も有機中性ラジカルとしては非常に安定である。TOTは縮重フロンティア軌道と非常に狭いSOMO-LUMOギャップに基づいて、一分子あたり4つの電子を授受できる多段階酸化還元能を有する。筆者らは

[†] 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

このことに着目し、その三個の *tert*-ブチル誘導体 (*t*-Bu)₃TOT および臭素置換体 Br₃TOT を用いた二次電池デバイス「分子スピンの電池」を開発し、有機二次電池の高性能化に向けた新しい材料設計指針の提案とその実践に成功した [3]。(*t*-Bu)₃TOT を用いた電池は、その多電子授受能に基づいて現行の Li-ion 電池の約二倍の初回放電容量を実現した。また、Br₃TOT は強固な分子間相互作用ネットワークの形成により、電池の耐久性を表すサイクル特性が向上した [3]。

TOT のもう一つの特徴は、広い π 共役系に基づく自己集合能により一次元カラム構造を構築することである。例えば、(*t*-Bu)₃TOT はカラム内での分子間 SOMO-SOMO 相互作用に由来して、1000 nm よりも長波長側の近赤外領域に、分子間電荷移動遷移に帰属される光吸収を示す [4]。また、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」[5] や単結晶での高移動度の「*n* 型 FET 特性」[6]、混合原子価塩における高導電性などの興味深い電子輸送物性を発現する。

2. 研究の方針と分子設計

有機二次電池において、活物質の電解液への溶出はサイクル特性を低下させる主要な要因の一つである。Br₃TOT を用いた二次電池では、分子間相互作用ネットワークを形成し、溶解性を低下させたことがサイクル特性の向上につながったと考えられる [3]。筆者らは発想を逆転させ、活物質が溶液状態のまま動作する電池デバイスとすることにより、サイクル特性を飛躍的に向上できると考えた。そこで、固体電極と電解液で構成される従来型の二次電池に対し、溶液状態の正極と負極が、リチウムイオンのみが通る隔膜を介して接した新しい電池構造を有する「液電池」を着想した。

有機半導体などの電子材料の開発において、有機分子を用いる利点の一つは、溶液プロセス（スピンコート法やプリント法）による簡便なデバイス作製が可能であることである。これにより大型素子の作製や製造コストの大幅な抑制が期待されている。一方、これまでに合成してきた TOT 誘導体は、特に中性ラジカル状態では広い π 共役系による強い自己集合能のために、そのほとんどが有機溶媒に対して不溶あるいは難溶性であり、この方法でのデバイス作製は困難であった。

以上の「液電池」への応用や「溶液プロセスによるデバイス作製」を可能にするためには、TOT に有機溶媒に対して高い溶解性を持たせることが必要である。有機 π 電子系分子を用いた有機半導体材料の開発において、長鎖アル

キル基の導入は溶解性を向上させる最も簡便な方法として用いられている。さらにこの方法では、固体状態において、アルキル鎖のファンデルワールス相互作用による自己凝集能として知られている「ファスナー効果」により一次元カラム内での分子間相互作用が増大すると考えられる。そこで筆者らは、TOT を有機溶媒に可溶化させるために、その骨格に長鎖アルキル基を導入することにした。本研究では、エステル結合を介して直鎖アルキル基を導入した誘導体を実験・合成し、その基礎的物性を明らかにした。

3. 実験結果と考察

本研究以前に合成に成功していた 3 つのカルボキシル基を持つ TOT のラジカル前駆体を原料として、塩基存在下でハロゲン化アルキルを作用させ、次いで化学酸化することによる効率的な合成を本研究で検討した (図 2)。その結果、*n*-ブチル、*n*-ヘキシル、*n*-ドデシル基の導入に成功した。これらの中性ラジカルは、これまでの TOT 誘導体と同じく、いずれも室温、空气中で高い安定性を示した。各種有機溶媒に対する溶解性を調べたところ、塩化メチレンやテトラヒドロフラン、酢酸エチルなどに対して溶解性の向上を示した。一方、*n*-ドデシル基までアルキル鎖長を伸ばすと、アルキル鎖の自己集合のために、他の誘導体と比べると溶解性が低下する傾向が見られた。 $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCO})_3\text{TOT}$ の固体状態での電子スペクトルでは、約 900 nm にブロードな光吸収が観測された。これは TOT の π 積層構造における分子間電荷移動吸収帯に帰属される。一次元 π 積層カラム構造を形成する (*t*-Bu)₃TOT の固体電子スペクトルでは、同様の吸収が 1,100 nm 付近に観測される [4]。今回のものはそれよりも高エネルギー側に現れており、 π 型ダイマーの吸収が観測される (*t*-Bu)₃TOT の溶液状態のそれに近い [4]。以上のことから、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCO})_3\text{TOT}$ は固体状態では一次元カラム構造を形成しておらず、 π 型ダイマー構造を形成していると考えられる。

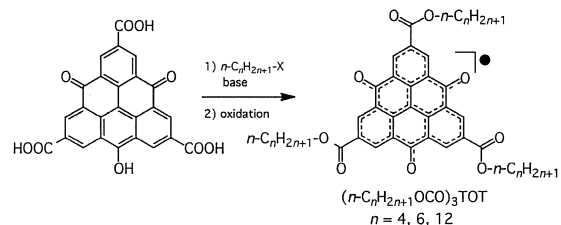


図2. 直鎖アルキルを持つエステル基導入 TOT 誘導体の合成スキーム。

$(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCO})_3\text{TOT}$ のアニオン塩を用いたサイクリックボルタンメトリーでは、 $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ などと同様に、中性ラジカルからラジカルテトラアニオンに至る4段階の酸化還元波が観測された。酸化還元電位は置換基の強い電子吸引性のため、 $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ と比較して大きく高電位側にシフトしていた。図3に示すように、量子化学計算では、置換基をエステル基とすることで SOMO、LUMO のエネルギー準位がいずれも低下しており、実験結果はこれと同じ傾向を示している。溶液状態での ESR スペクトルでは、TOT 骨格の6個の水素核に加え、 n -ブチル基の水素核に由来する超微細分裂も観測された。このことは、量子化学計算から得られたスピン密度分布 (図4) で示されるように、電子スピンの TOT 骨格だけでなく、置換基上にも少し分布していることを示しており、集合状態での磁気的物性に与える影響について興味もたれる。

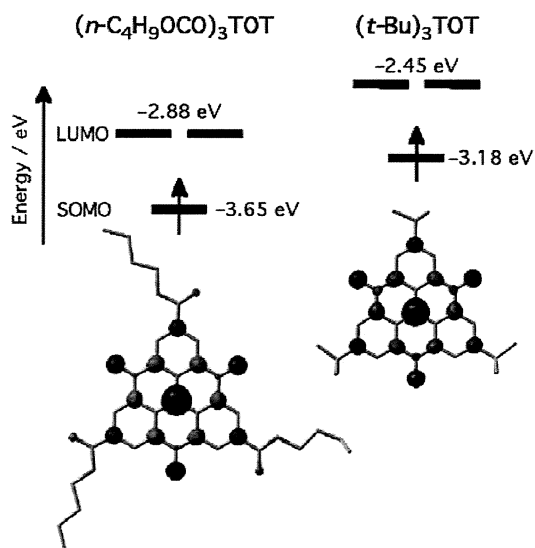


図3. 密度汎関数法より算出した SOMO と LUMO のエネルギー順位および SOMO 軌道の分布図 (計算レベル: ROB3LYP/6-31G/UB3LYP/6-31G)

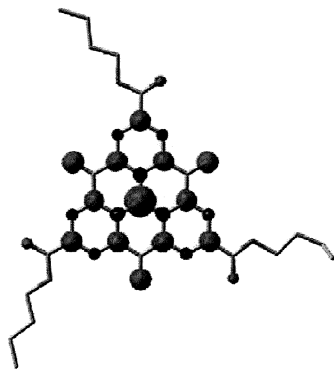


図4. 密度汎関数法より算出した $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCO})_3\text{TOT}$ の電子スピン密度分布図

4. 結言

TOT に三つの直鎖アルキル鎖を持つエステル基を導入した新規誘導体 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OCO})_3\text{TOT}$ ($n = 4, 6, 12$) の合成に成功した。エステル基の導入が TOT 骨格の酸化還元能や電子スピン構造に与える影響を実験的・理論的に明らかにし、これらの誘導体による機能発現に向けた基礎的な知見を得た。また、アルキル鎖の導入が TOT の自己集合能を抑制し、有機溶媒に対する溶解性が向上していた。このことは、TOT を有機溶媒に可溶化する上で、今回の分子設計指針が妥当であり、TOT を用いた液電池の電極活物質や塗布法による薄膜デバイスの作製に有用であることを示している。また、アルキル鎖数を増やしたり、分岐型のアルキル基とすることで、さらなる溶解性の向上が期待される。

謝辞

電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルの測定・解析に当たって、大阪市立大学 工位武治教授および佐藤和信教授の協力のもとで行いました。また、本研究の遂行にあたり、多くの助言をいただいた辻 良太郎博士 (株式会社カネカ) および中西真二博士 (トヨタ自動車株式会社) の両名に御礼申し上げます。

本研究は、愛知工業大学総合技術研究所プロジェクト共同研究ならびに科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 CREST 「安定な有機ラジカルの蓄電および光電変換材料への応用」からの多大な支援を受けて実施されました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-electron Compounds*, Hicks, R. Ed.; John Wiley & Sons: Chichester, Chapter 3, 2010.
- [2] (a) Morita, Y.; Nishida, S. "Phenalenyls, Cyclopentadienyls, and Other Carbon-Centered Radicals" In *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-electron Compounds*, Hicks, R. Ed.; John Wiley & Sons: Chichester, Chapter 3, 2010; pp 81–145. (b) Morita, Y.; Suzuki, S.; Sato, K.; Takui, T. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 197–204. (c) 森田 靖、西田辰介、工位武治、中筋一弘、*有機合成化学協会誌 (総合論文) (J. Synth. Org. Chem. Jpn.)* **2012**, *70*, 50–59. (d) Morita, Y.; Nishida, S.; Kawai, J.; Takui, T.; Nakasuji, K. *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 507–517.

[3] (a) Morita, Y.; Nishida, S.; Murata, T.; Moriguchi, M.; Ueda, A.; Satoh, M.; Arifuku, K.; Sato, K.; Takui, T. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 947–951. (b) 「分子結晶性二次電池」, 森田 靖, 岡藤武治, 佐藤正春, 特許第 5240808 号.

[4] Ikabata, Y.; Wang, Q.; Ueda, A.; Murata, T.; Kariyazono, K.; Moriguchi, M.; Okamoto, H.; Morita, Y.; Nakai, H., submitted for publication.

[5] 「有機半導体を用いた赤外線センサ」, 森田 靖, 村田剛志, 横山正明, 辻 良太郎, 大塚岳夫, 宮里涼子, 特開 2013-172020.

[6] 「有機半導体素子」, 森田 靖, 横山正明, 柳田祥三, 太和田善久, 山本憲治, 辻 良太郎, US Patent US 8933437 B2, PCT Patent WO2010/061595 A1, 特許第 5614685 号.