

溶液プロセスによるデバイス化を目指した可溶性トリオキソトリアン ギユレンの合成

Synthesis of Soluble Trioxotriangulene Derivatives toward Solution Processing Device Fabrication

森田 靖[†], 村田剛志[†]
Yasushi Morita[†], Tsuyoshi Murata[†]

Abstract Novel trioxotriangulene (TOT) type stable neutral radicals with high solubility in organic solvents were synthesized with aim of new type liquid-phase secondary battery and solution-processed semiconductive devices such as photo voltaic cells. Benzene-rings having three alkoxy groups were introduced at the 2,6,10-positions of TOT skeleton via the cross-coupling reaction of the radical precursor of brominated TOT. These TOT derivatives were soluble to several organic solvents such as CH₂Cl₂ and toluene, etc. The stereoelectronic effects of substituent groups on the redox properties were investigated by the cyclic voltammetry. The electronic-spin structures were elucidated by the ESR spectra and sophisticated quantum chemical calculation.

1. 緒言

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ンラベルなどの研究に広く活用されてきた [1]。これまでのものはほとんどが、ニトロキシドラジカルのように電子スピンの分子内の特定の箇所に偏在した「スピン局在型ラジカル」である。一方、広いπ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」は研究例がごく少なく、物質系も限られており、物性・機能についてもほとんど未開拓である。筆者らの研究グループでは、炭素原子を平面状に集合化した巨大π共役化合物であるグラフェンから三角形に切り出した、フェナレニル (図1左) やトリアンギユレンと呼ばれる非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 [2]。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、非局在化した電子スピン構造に基づく様々な物性・機能を明らかにしてきた。

トリオキソトリアンギユレン (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25πの巨大なπ共役系全体に非局在化している。そのため、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あり、室温・空気中でも取り扱うことができる。また、TOTはSOMO-LUMOギャップが非常に狭いことに加えて、LUMOが二重に縮重しているため、中性ラジカルからラジカルテトラアニオン種に至る4段階の酸

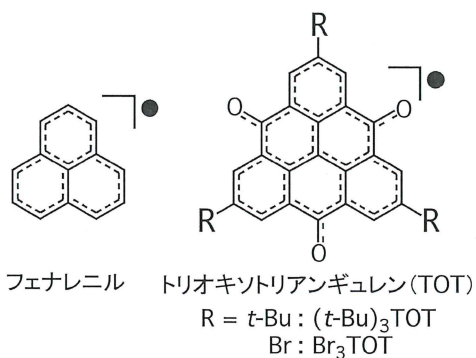


Figure 1. Molecular structures of phenalenyl and trioxotriangulene (TOT)

[†] 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

化還元能を有する。筆者らはこのことに着目し、TOT を正極活物質として用いた二次電池デバイス「分子スピン電池」を開発した [3]。これらの二次電池は、TOT が一分子あたり 4 電子を授受できることに基づいて大きな電池容量を示し、*tert*-ブチル誘導体 (*t*-Bu)₃TOT を用いた場合は現行の Li-ion 電池の約二倍 (311 mAh/g) の初回放電容量を実現した。また、臭素置換体 Br₃TOT は結晶構造中で強固な分子間相互作用ネットワークを構築した結果、電池の耐久性を表すサイクル特性が飛躍的に向上した (100 サイクル後で初回放電容量の約 80%を維持) [3]。

さらに TOT 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し、分子間 SOMO-SOMO 相互作用に由来して興味深い磁氣的・電氣的性質を示すことが期待される [4]。例えば (*t*-Bu)₃TOT は、1000 nm よりも長波長側の近赤外光領域に分子間電荷移動遷移に帰属される吸収帯を示す。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。さらに、TOT は多様な化学修飾が可能であり、例えば図 1 の R 部分に様々な置換基を導入することができる。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り、置換基の電子的効果によって酸化還元能や電子スピン構造などの性質を制御することで様々な物性・機能を設計することができる。

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、電解液への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]。この問題に対し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 誘導体は広いπ共役系による強い自己集合能のために、特に中性ラジカル状態では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。

液体電池への応用や溶液プロセスによる薄膜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不可欠である。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。そこで筆者らは、TOT を有機溶媒に可溶化させるために、その骨格周辺に長鎖アルキル基を導入することにした。H26 年度は長鎖アルコキシカルボニル基を導入した誘導体 (図 2, 1a~1c) を合成し、有機溶媒に可溶化させることに成功したものの、液体電池としての活用に十分な溶解性は得られなかった。また、電子輸送特性の発現に有効な一次元π積層カラム構造は形成されていなかった。そこで本研究では、アルキル鎖の数を増加することでさらなる溶解性の向上が可能になると考え、複数のアルコキシ基を有するベンゼン環を置換基として導入し、アルキル鎖の数を増やした誘導体 2 (図 2) を設計・合成した。

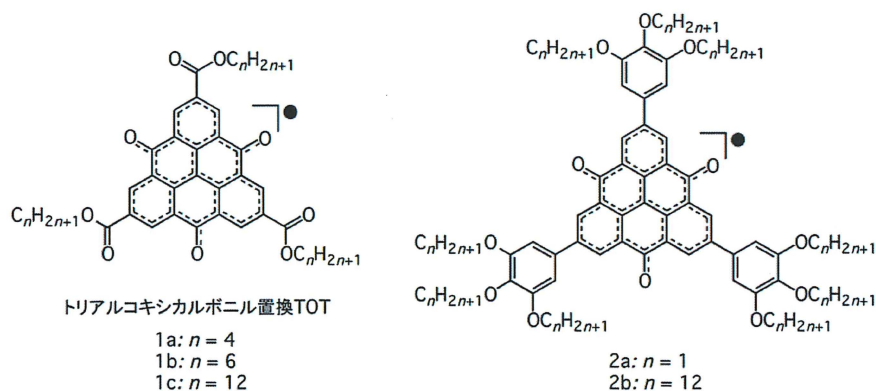


Figure 2. Molecular structures of TOT derivatives having alkoxy carbonyl groups (1a~1c) and trialkoxyphenyl groups (2a, 2b)

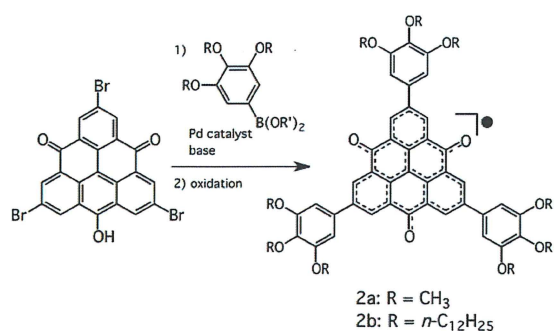


Figure 3. Synthetic procedure of trialkoxyphenyl substituted TOT derivatives (2a, 2b)

3. 実験結果と考察

本研究以前に合成に成功していた臭素置換 TOT 誘導体とベンゼンボロン酸誘導体との遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応によって **2** のラジカル前駆体を合成した。これを塩基で処理することによってアニオン塩として単離したのち、化学的に酸化することでラジカルに導いた (図 3)。これまでの TOT 誘導体と同じく、**2** の中性ラジカルはいずれも室温、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、メチル体 (**2a**, $n=1$) はトルエンや塩化メチレンなどにはわずかに溶解性を示した。一方、 n -ドデキシル体 (**2b**, $n=12$) は低極性の有機溶媒に対して顕著な溶解性の向上を示した。**2a** および **2b** の溶液状態での電子スペクトルでは $\lambda_{\max} \sim 800$ nm にトリアルコキシフェニル基と TOT 骨格間の分子内電荷移動吸収体に帰属される強い吸収帯が観測された。また、1100 nm 付近の近赤外光領域には分子間電荷移動に由来すると考えられる低エネルギー光吸収帯が肩吸収として観測されたことから、溶液中においては π 積層による自己集合能が低下し、有機溶媒に対する溶解性が向上したと考えられる。固体電子スペクトルにおいては、(*t*-Bu)₃TOT などと同様の近赤外光吸収帯が 1300–1400 nm 付近に低強度ながら観測されたことから、**2** は固体状態において TOT 誘導体に特徴的な π 積層構造を形成していると考えられる [5]。

2 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*-Bu)₃TOT 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供与性のため、(*t*-Bu)₃TOT と比較して低電位側にシフトしていた。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、それぞれのベンゼン環上の 2 つの水素核に由来す

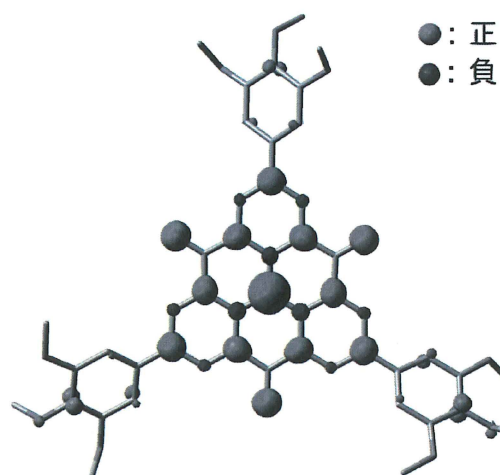


Figure 4. Electronic spin density distribution of **2a** obtained by the density functional theory calculation with UBLYP/6-31G**//UBLYP/6-31G** level.

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。

4. 結言

TOT に三つのアルコキシ基を持つベンゼン環を 3 つ導入した新規誘導体 **2a**, **2b** の合成に成功した。この置換基の導入が 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、合計 9 本のアルコキシ鎖を導入したことにより、最短のメトキシ体 **2a** でもわずかながら溶解性を示し、 n -ドデキシル体 **2b** ではさらに顕著な溶解性の向上が見られた。溶液および固体電子スペクトルでは TOT 骨格による π 積層構造を維持していることが示唆された。これらの結果は、溶液プロセスによる TOT のデバイス作製を目指す上で今回の分子設計指針が妥当であることを示している。今後は、TOT を用いた液体電池や塗布法による薄膜デバイスの作製に向けた研究を実施する。

長鎖アルキル鎖を多数導入することは溶解性向上には有効である一方で、分子量を大きくしてしまう結果となり、例えば電池の活物質として用いる際には単位重さあたりの電池容量の低下につながるなどのマイナス面もある。今後は小さな置換基でも高い溶解性を示せるように、別視点からの分子設計を行う必要もあると考えられる。

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] (a) *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-electron Compounds*, Hicks, R. Ed.; John Wiley & Sons: Chichester, Chapter 3, 2010 (b) R. B. Hicks, *Nature* **2007**, *445*, 291–294 (c) R. B. Hicks, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1321–1338
- [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 (c) “Air-Stable Redox-Active Neutral Radicals: Topological Symmetry Control of Electronic-Spin, Multicentered Chemical Bonding, and Organic Battery Application”, Nishida, S.; Morita, Y. in *Organic Redox Systems: Synthesis, Properties, and Applications*; Nishinaga, T. Ed.; Wiley, 2015; Section 6
- [4] Kinoshita, K.; Kawakami, T.; Morita, Y.; Saito, T.; Yamanaka, S.; Okumura, M.; Yamaguchi, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 315–333
- [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, 大和田善久, 山本憲治, 辻 良太郎, US Patent US 8933437 B2, PCT Patent WO2010/061595 A1, 特許第 5614685 号