

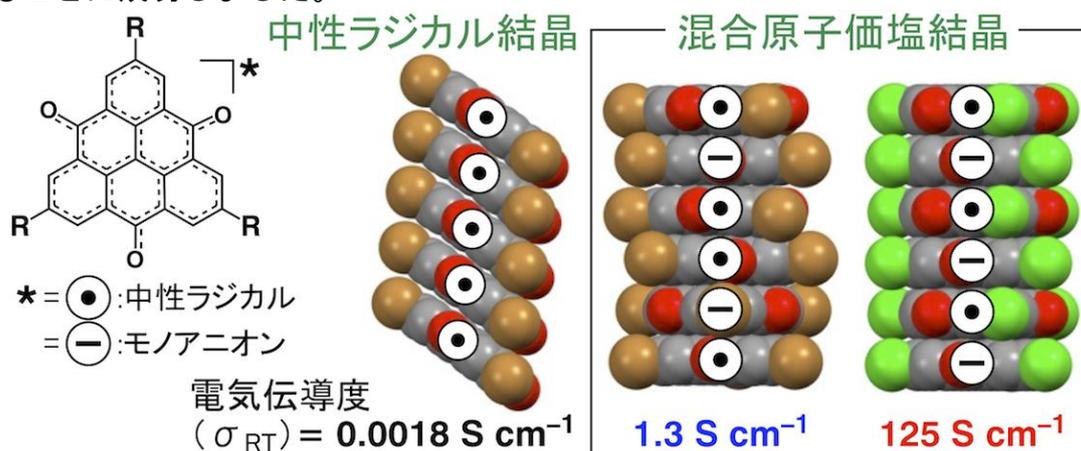


高い電気伝導性を持つ有機中性ラジカル結晶の合成と電子ドーピング

ポイント

私たちの身の回りにはあふれている有機物は、ほぼ例外無く電気を全く通さない「絶縁体」です。しかし、ごく一部の有機物は固体中で分子同士を集めて電子状態をうまく制御すると銅やアルミニウムに匹敵する電気伝導性を示すことが知られています。本研究では、1種類の有機分子のみで構成される高い電気伝導性有機結晶（固体）である「単成分純有機導電体」の具現化に成功し、一般性高い設計指針を確立しました。また、この結晶へ電子を部分的に注入した混合原子価状態の有機結晶の合成にも成功し、さらに高い電気伝導性を実現しました。これらの基礎的研究成果は、我々が開発した有機分子を活物質として用いた高性能リチウムイオン二次電池における分子論的な作用機序の理解を深めることに大きく貢献しました。

新潟大学研究推進機構共用設備基盤センターの古川貢准教授は、愛知工業大学の森田靖 教授と村田剛志 准教授らの研究グループとの共同研究により、精密有機合成化学と電子スピン化学を融合させた斬新な物質開拓を展開し、中性ラジカルという特殊な電子状態にある有機分子が無限に π 型に積層した一次元集合体（ π 積層ラジカルポリマー）が、良好な電気伝導経路を与えることを発見しました。さらに、結晶化の際に電子を部分的に注入（電子ドーピング）することで電気伝導性を1,000倍から100,000倍も向上させることに成功しました。



本研究成果は、森田教授らが推進してきた奇数個の電子から成る有機中性ラジカルという特異な電子スピン状態を有する有機分子の精密有機合成化学を基盤としており、電子機能性材料の研究に新しい展開を創出する画期的なものです。森田教授らはすでに、この中性ラジカルを元にした高性能リチウムイオン二次電池や近赤外光応答電気伝導体等の様々な顕著な機能を明らかにしており、さらなる研究展開も進めています。

本研究成果は、平成30年8月30日（木）、英国イギリス時間10時（日本時間同日19時）にSpringer Nature社が発行している総合科学雑誌 *Nature* の姉妹誌である国際的な化学雑誌「*Communications Chemistry*」のオンライン版で公開されました。

＜研究の背景と経緯＞

プラスチックやゴム、衣服、医薬品や食品等、私たちの身の回りにあふれている有機化合物は、ほとんどが電気を全く通さない「絶縁体」です（図1）。有機分子では、電気伝導を担う電子は対を作って原子同士の結合に強く束縛されており、分子と分子の間での電子のやりとりができないため、自由に動くことができません。しかし、ごく一部の有機分子は、分子と分子の間で電子的な結びつきを持ち結合に束縛されない電子「伝導電子」を持つことで、電気伝導性を示すことができます。このような物質「有機導電体」は、「絶縁体のはずの有機物が金属のように電気を流す」という特異性から様々な分野の研究者の興味を引き寄せ、世界各国で活発に研究されてきました。その出発点は、1954年に東大の井口洋夫教授らが発見したベンゼン誘導体であるペリレンを臭素蒸気に曝して電子を部分的に除くこと（ホールドーピング）で合成したペリレン-臭素錯体（ $\sigma_{RT} \sim 0.1 \text{ S cm}^{-1}$ ）に関する研究です。この先駆的な研究を皮切りに、固体中での混合原子価状態（注1）の実現と電子の伝導経路となる π 積層集合体構造の構築を目的に、電子供与性分子と電子受容性分子の2種類の分子やイオンを用いた「電荷移動錯体」（注2）についての研究が盛んに行われるようになりました。その後、初の金属的伝導性を示す有機物である TTF-TCNQ 錯体（1974年、 $\sigma_{RT} \sim 500 \text{ S cm}^{-1}$ ）や、初の有機物からなる超伝導体 $(\text{TMTSeF})_2\text{PF}_6$ 塩（1980年、 $\sigma_{RT} \sim 500 \text{ S cm}^{-1}$, $T_c = 0.9 \text{ K}/6 \text{ kbar}$ ）なども発見されました。2000年にノーベル化学賞を受賞した白川英樹教授らは、ポリアセチレンという有機高分子をヨウ素や臭素蒸気に曝してホールドーピングすることで金属に匹敵する導電性（室温伝導度 $\sigma_{RT} > 10,000 \text{ S cm}^{-1}$ ）を実現しました（1977年）。電気伝導の機構解明や設計指針の確立、高温超伝導体の実現の可能性から、有機合成化学から物理化学・物性物理、理論物理という幅広い様々な学術分野から長年注目を集めてきました（図1）。しかし一方、最も重要な構成成分となる有機分子の開拓については、先の TTF や TCNQ を修飾あるいは拡張したものが多く、有機分子の構造多様性を考慮すると、その探索範囲は十分とは言えません。

有機導電体については、上記した2種類以上の分子から構成される電荷移動錯体とは別に、有機中性ラジカル（注3）という物質群もその候補として検討されてきました（図2）。中性ラジカルは、対になって結合を作るはずの電子が1つ余っており、その不對電子は結合に束縛されず、分子内においては動きやすい状態にあります。しかし、中性ラジカルは一般的に非常に不安定な化学種であり、空気中室温下では容易に分解してしまうことから電子材料として活用することが困難です。空気中での高い安定性を確保するためには、嵩高い置換基で分子骨格周辺を覆って分子間での反応を阻害する必要があります（立体保護、図2）。しかし、このような分子修飾を施すとこの立体保護効果によって分子同士が遠ざかってしまい、電子が移動できる経路が確保できなくなり電子の受け渡しが困難となり、電氣的に絶縁体になってしまいます（ $\sigma_{RT} < 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ ）。また、中性ラジカルの場合では、分子間の電子移動に伴って負電荷を持つ電子同士の静電的相互作用（電子相関）が働いて電気伝導の障壁となります。これらの問題を乗り越えて電気伝導性を実現した単成分の有機中性ラジカルもいくつか報告されており、半導体であるシリコン（ $\sigma_{RT} \sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ）やゲルマニウム（ $\sigma_{RT} \sim 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ ）などと同程度の電気伝導性を示します。しかし、やはりその基本骨格はフェナレニルと呼ばれる骨格の二量体や硫黄・窒素原子等のヘテロ原子を含む有機中性ラジカル等に限定されており、未だ未開の物質群となっています（図1）。

＜本研究の内容＞

森田教授・村田准教授ら（森田・村田ら）の研究グループは、炭素原子が平面状に結合した巨大 π 共役系化合物であるグラフェンから三角形に切り出した、フェナレニルやトリアンギュレンと呼ばれる縮合多環型の開殻有機分子を「開殻グラフェンフラグメント」と名付けて研究してきました（図3, *Nature Chem.* 2011, 3, 197）。これらはいずれも電子スピンの分子骨格全体に分布（非局在化）しつつ、構成する炭素原子上に主に分布していることから「炭素原子中心中性ラジカル」（注4、5）と分類できます。これらの分子では電子スピンの非局在化による熱力学的安定化効果を受けるものの、安定化はまだ十分ではなく、*tert*-ブチル基のような立体的にかさ高い置換基による保護が必要でした（図2）。そのため、これらの中性ラジカルでは電子の伝導経路となる固体中での大規模な自己集合構造の構築や分子間相互作用に基づく電子機能の発現は困難であり、高い電気伝導性の実現には至りませんでした。

森田・村田らはこうした「開殻グラフェンフラグメント」の研究の末に、本研究の主役であるトリオキソトリアンギュレン(TOT)という分子の設計に辿りつきました(図4, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2018, 91, 922、日経産業新聞 2018年5月28日 先端技術面、朝日新聞 2018年6月3日 13版 先端人等)。TOTはフェナレニルの π 共役系をさらに2次元に拡張させ、3回対称性を保持した位置に酸素官能基を付加することで分子設計できる縮合多環型の有機中性ラジカルです。中性ラジカルとしては最大の巨大な 25π 電子系を有し、不対電子（電子スピン）は分子骨格全体に広く非局在化しています。TOT骨格に様々な置換基Rを持つ誘導体（図4）を合成して、その安定性や電子スピン物性を調査した結果、立体保護効果の全くない無置換TOT（R=H、図4）であっても、大気下で高い安定性を有していました。この研究成果は、従来の中性ラジカルの安定化手法として定説となっていた「立体保護効果」の重要性を覆す画期的な基礎学術的研究成果であり、「共鳴安定化効果」と「電子スピン構造制御」が顕著な安定化効果を示すことを実験的に実証しました。

TOTは立体保護がなくても安定であることと、広い π 共役平面を持つことにより、分子平面同士が重なり合い（ π 積層）、強く相互作用することが可能となります。特に固体中ではTOT骨格が無限に積み重なった一次元 π 積層カラム(注6、「 π 積層ラジカルポリマー」)を構築することを見出しました(図5)。このカラム中でTOTの π 軌道が分子間で重なり合うために電子的な相互作用が容易であり、各種物性測定の結果、強い反強磁性的相互作用や近赤外光吸収特性などが観測されました(*npj Quantum Mater.* 2017, 2, 27、日経産業新聞 2017年7月17日)。さらに、TOT骨格に様々な置換基を導入することで、その積層様式や相互作用の強さを制御できることをこれまでに明らかにしました。

本研究において森田・村田らは、上記のようにTOT中性ラジカルが構築する一次元 π 積層カラム内での強い分子間相互作用が電子伝導の経路として機能できると考え、各種TOT誘導体の積層様式と電気伝導性について研究しました(図5, 6)。TOTの一次元カラムの多くは、 π 型ダイマー(注7)を基本成分として積層しており、置換基を変えることで π 型ダイマー内・間の相互作用の強さを制御できることがわかりました。例えば、 π 型ダイマー内の相互作用に比べて π 型ダイマー間の相互作用が顕著に弱い(*t*-Bu)₃TOTは絶縁体($\sigma_{RT} < 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$)でしたが、 π 型ダイマー間でも強く相互作用できる(*n*-BuO)₃TOTは $\sigma_{RT} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と高い電気伝導性を示しました。また、臭素置換体Br₃TOTの場合は

π 型ダイマーが形成されず、一次元 π 積層カラム中で全ての分子が均一な距離で積層していました。この結晶では面間距離がやや広く相互作用自体は弱かったものの、 $\sigma_{RT} = 1.8 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と高い電気伝導性を示しました。これらの物質の電気伝導度は、無機半導体であるシリコンやゲルマニウムと同程度の値で、単一成分の有機化合物、有機中性ラジカルとしては特に高い値です(図1)。これらの実験事実は、TOTの広い π 共役による強い分子間相互作用と電子相関の軽減が高い電気伝導性発現に有利に働いていることを強く示唆しており、「単成分純有機導電体」の一般性高い設計指針を確立しました。

森田・村田らは、TOTの電気伝導性をさらに高める試みとして、中性ラジカルの一次元 π 積層カラム内に中性ラジカルよりも一つ電子を多く持つ「TOTのモノアニオン種(TOT⁻)」を導入し、混合原子価状態(注1)を実現することを考えました。この手法は、中性ラジカル結晶への電子ドーピングであり、高い電気伝導性を有する「電荷移動錯体」における混合原子価状態設計にヒントを得たアイデアで、電気伝導の障壁となる電子相関を大幅に小さくすることができます。問題はそのようなアイデアをどのようにして実際実現するかということでした。中性ラジカルのホールドーピングに関する研究は数少ないですが存在していましたが、電子ドーピングに関してはほぼ皆無でした。種々検討した結果、以下の手法でTOTの混合原子価塩を選択的に合成・結晶化することができました。TOTのモノアニオン塩を溶液中で、条件を制御しつつ電氣的に部分酸化することで単結晶試料として得ることができました。Br₃TOTと対カチオンとしてテトラブチルアンモニウム(*n*-Bu₄N⁺)を含む塩では、一次元 π 積層カラム中に中性ラジカル種とモノアニオン種が2:1の割合で含まれており、それらが規則的に配列していることが示唆されました(図7左)。このように、混合原子価塩としたことで電気伝導性は飛躍的に向上し、Br₃TOT中性ラジカルの1,000倍近い、 $\sigma_{RT} = 1.3 \text{ S cm}^{-1}$ という高導電性を示しました(図6)。

森田・村田らは、TOT上の置換基Rや対カチオンを各種変化させた物質探索も行い、Cl₃TOTとカチオンとしてリチウムイオンを含む混合原子価塩の合成にも成功しました。この塩の結晶構造においては、一次元 π 積層カラム中のCl₃TOT分子は全て等価なものとして解析でき、分子間が均一な積層様式をしていました(図7右)。この実験事実は、結晶(固体)中で中性ラジカル種とモノアニオン種が区別できない、すなわち、一次元 π 積層カラム中では電子が自由に動いていることを実証しています。電気伝導度測定を行ったところ、先のBr₃TOT塩のさらに100倍にあたる $\sigma_{RT} = 125 \text{ S cm}^{-1}$ にまで電気伝導性が大幅に向上していました。この電気伝導性は、金属的導電性を示すTTF-TCNQ錯体に近く、TOTの有機導電体の構成成分としての潜在能力の高さを強く示しており、さらなる物質探索や圧力下での電気伝導度測定などにより、金属的電気伝導性や超伝導などのさらなる導電物性の実現に大いに期待が持たれます。

<中性ラジカルの電子機能性材料への応用>

本研究で得られた研究成果は、森田・村田らが長年に渡って研究を続けてきた「開殻グラフェンフラグメント」と呼ばれる特異な物質群に関する継続的な探索の末に得られました。かさ高い置換基がなくても空気中室温で扱えるほどの高い安定性、強い分子間相互作用による一次元 π 積層カラム構造を構築する高い一般性、それを電子の移動経路とする「単

成分純有機導電体」の一般性高い設計指針の確立、および電子ドーピングによる混合原子価塩の合成と高い電気伝導性は、不対電子や電子スピンに基づく新機能開拓において新たな材料設計指針を示すものです。基盤となる各種 TOT 誘導体は、短段階かつ高効率で合成が可能となっています。合成の困難さのために従来はほとんど研究が進展していなかった縮合多環型の有機中性ラジカルの簡便な合成手法の開発と各種の特異な物性の具現化は、今後のさらなる物質設計や物質開拓の上で重要な意味を持ちます。

森田・村田らの研究グループはすでに、TOT 中性ラジカルの基礎的研究成果に基づく新たな電子機能の探索について以下の研究成果を得ています。

- ①コバルトやマンガン等を使用しない高性能リチウムイオン有機二次電池
(*Nature Mater.* 2011, 10, 947; NHK ニュース おはよう日本 2011 年 10 月 17 日 7 時等)
- ②超高速充放電が可能な高性能リチウムイオン有機二次電池
(日本経済新聞 朝刊 2016 年 4 月 4 日 13 面等, 特許出願)
- ③構造的に新しい近赤外光吸収特性およびそれに応答する電気伝導性
(*npj Quantum Mater.* 2017, 2, 27; 日本経済新聞 電子版 2017 年 6 月 9 日等)
- ④異方的電気伝導性を示す TOT 中性ラジカル真空蒸着高配向性薄膜
(特許出願)
- ⑤TOT 中性ラジカルの酸化還元能を活用した燃料電池用メタルフリー酸素還元触媒
(特許出願)

今回の研究で得られた TOT 中性ラジカルおよびその電子ドーピングによって生成する混合原子価塩における高い電気伝導性は、リチウムイオン二次電池に関する上記した①および②の研究成果に対する分子論的な作用機序の理解を深めることに大きく貢献しています(図 8)。TOT を電極活物質として用いたリチウムイオン二次電池における充放電過程においては、原理的に中性ラジカルとモノアニオン種が共存しています。TOT 中性ラジカル自体の高い電気伝導性に加えて、中性ラジカルとモノアニオン種から生成する混合原子価塩における高い電気伝導性は、電極中における電子移動の容易さを示唆しており、電池セルの内部抵抗の軽減に貢献できることから、TOT 誘導体を電極活物質として用いる利点を明確に示しています。森田・村田らはこのことに着目して、上記した④で記述した TOT 中性ラジカルの真空蒸着高配向性薄膜を有機活物質 100%の正極(導電助剤フリー)として用いたリチウムイオン二次電池(特許出願)など、新しい概念に基づく有機二次電池の開発にも着手しています。

＜今後の展開＞

中性ラジカルは、通常の「閉殻有機分子」では実現不可能な様々な機能が期待され、新たな電子機能性材料の候補として基礎・応用の両面から注目されています。しかし、安定な中性ラジカルの最初の発見から1世紀以上経過した現在においても、室温空気中での安定化に成功した「開殻有機分子」の大部分は「ヘテロ原子中心スピン局在型中性ラジカル」であるニトロキシドラジカル類です（図2左）。従って、有機化合物の構造の多様性や高い分子設計自由度を考慮すれば、中性ラジカルの研究分野はまだまだ未開拓の研究領域となっています。森田・村田らが展開しているTOTに代表される「開殻グラフェンフラグメント」である縮合多環型中性ラジカルは「炭素原子中心スピン非局在型中性ラジカル」であることから、特に数少ない中性ラジカルの分類に属します。稀有な電子構造である電子スピンの非局在性を活用することで今後の発展が大いに期待できます。

TOT 中性ラジカルの特徴は、分子骨格周辺の置換基をさまざまに変化することが可能であり、導入した置換基の立体電子的な効果によってTOTの電子状態や集合状態を制御できることです。また、骨格内部の炭素原子や酸素原子を別の原子や官能基に置き換える化学修飾もすでに可能となっています。森田・村田らのこれまでの研究により、「スピン非局在型中性ラジカル」の安定化に向けた新たな分子設計指針が提示されたことで、開殻有機分子の設計・合成を基盤とする電子機能性材料の研究開発の進展に大いに貢献することが期待されます。森田・村田らは、さらなる新規な開殻グラフェンフラグメントの探索・設計・合成と機能開拓という基礎学術的な研究を継続すると同時に、多彩かつ柔軟な機能を基盤とした環境問題の解決や新産業の創出に資する応用を視野に入れた研究も推進しています。

特に材料応用の観点からは、TOTを基盤としたさらなる高性能リチウムイオン有機二次電池が実用化されれば、電気自動車のバッテリーや太陽光発電の平準化用蓄電池としての利用が想定されています。また、TOTが示す近赤外光吸収特性を利用した太陽光発電や、TOTの酸化還元能を利用した燃料電池が実現されれば、再生可能エネルギーの利用増大による化石燃料の消費抑制やCO₂排出削減に繋がると考えられ、環境・資源問題の解決に貢献できると期待されます。

縮合多環型芳香族化合物やオリゴチオフェンなどの「閉殻有機分子」を用いた「有機半導体」に関する研究が長年続けられており、近年では有機ELや有機薄膜太陽電池のように実用化されたものも出現しています。これらの材料も通常は絶縁体ですが、電圧印加や光照射により材料中に瞬間的に電荷担体を発生させることで電気伝導性を発現しています。TOTの混合原子価塩では、中性ラジカルの一次元 π 積層カラムにモノアニオン種を挿入して電荷担体を注入して電気伝導性を大幅に向上させています。電荷担体の発生が瞬間的か恒常的かの違いはありますが、両者で基本的な原理は共通しています。このような観点から、森田・村田らは、TOT中性ラジカルの電気伝導性一次元 π 積層カラム構造を活用した、光応答電流や有機薄膜太陽電池など、各種有機半導体としての機能開拓も推進しています。

<参考図>

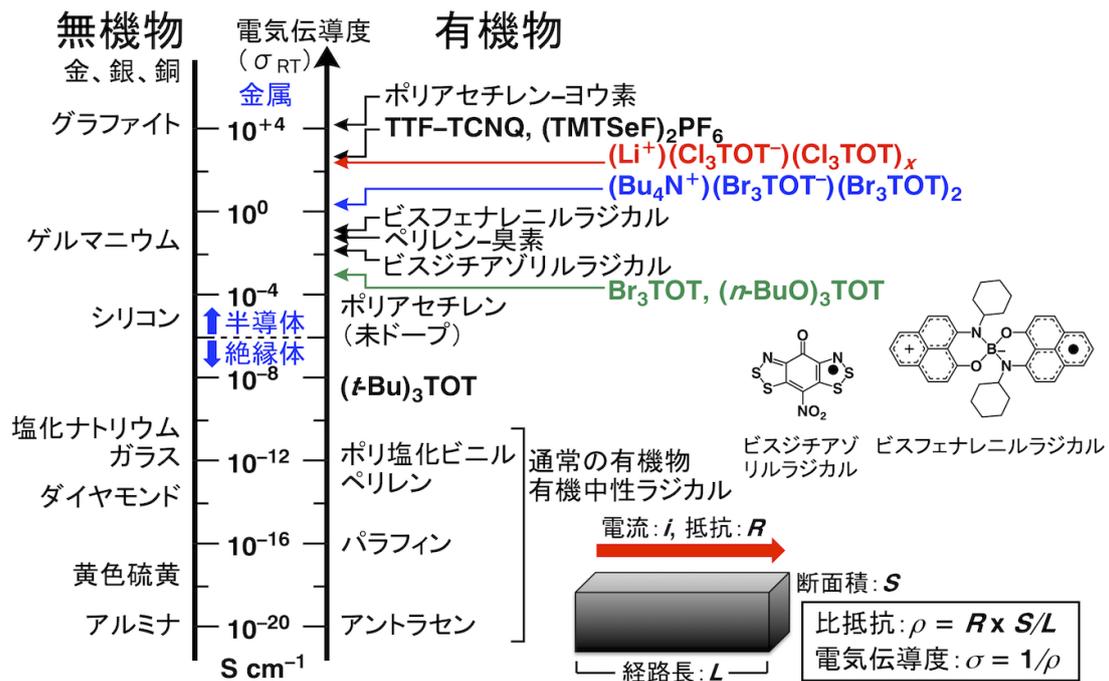


図1. 無機・有機物の電気伝導度の比較。電気伝導度 (σ) は、図右下に示すように、試料の単位面積・単位長さあたりの抵抗値である比抵抗 (ρ) の逆数で表す。有機物は中性ラジカルも含めてほとんどが絶縁体 ($\sigma_{RT} < 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) である。

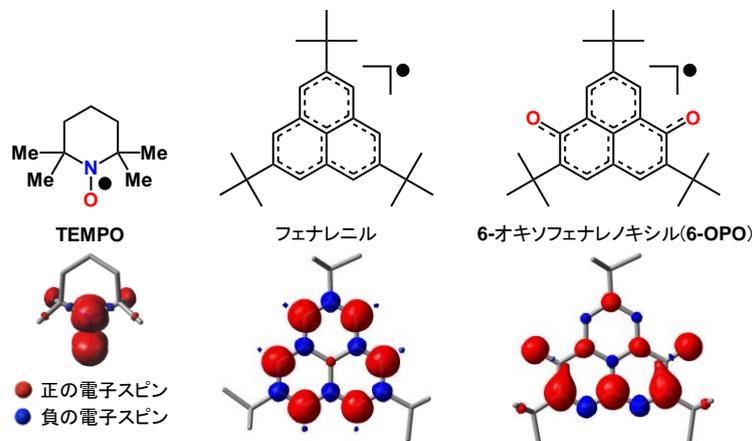


図2. 代表的な有機中性ラジカルの分子構造 (上) と量子化学計算で求めた電子スピン密度分布 (下)。分子はそれぞれ、ニトロキシドラジカル (左, TEMPO ラジカル)、フェナレニル (中央)、6-オキソフェナレノキシル (右, 6-OP0)。分子構造の右上の点は不対電子を示し、スピン密度分布図の赤や青の丸の大きさが各原子上に存在する不対電子の存在密度を表す。ニトロキシドラジカルでは、窒素原子と酸素原子間に電子スピンを非局在化させるとともに、それらの近傍に立体的にかさ高い置換基を導入することで安定性を獲得している。フェナレニルや 6-OP0 中の点線は、不対電子が分子骨格全体に広く拡散して分布 (非局在化) していることを表す。このような電子的な特徴を持つことからこれらの中性ラジカルは、「スピン非局在型中性ラジカル」と分類される。一方、前者のニトロキシドラジカルは「スピン局在型中性ラジカル」と分類される。フェナレニルや 6-OP0 でも安定化のためにはかさ高い三つの *tert*-ブチル基により立体的に保護することが不可欠である。

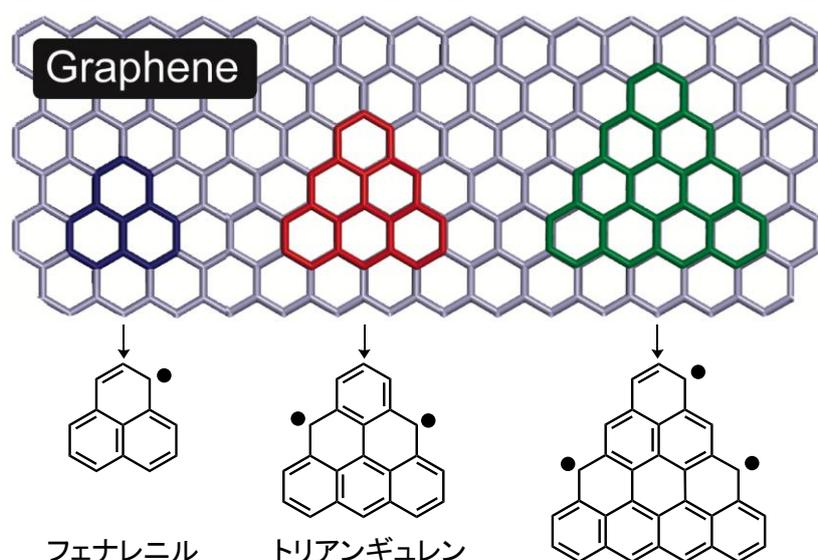


図3. 本研究の分子設計の元となる「開殻グラフェンフラグメント」の分子構造。多数の六角形（ベンゼン環）が二次元的に集まったグラフェンから、各辺がジグザグ型になるように切り出すとフェナレニルなどの三角形の分子骨格を持つ中性ラジカルが設計できる。これらの分子においては、全ての炭素原子が二重結合に関与する「閉殻電子構造」を描くことができないため、必然的に中性ラジカルを与える。

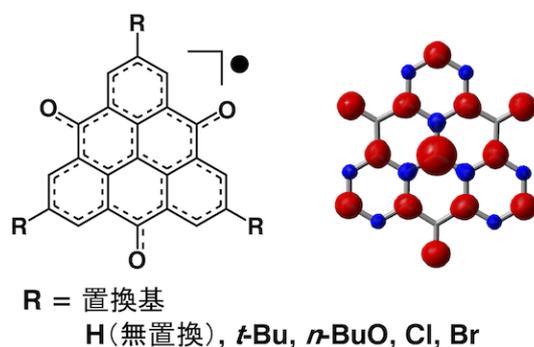


図4. トリオキソトリアンギュレン (TOT) の分子構造。RはTOT骨格を修飾する置換基を示し、Rの選択により電子物性や固体中での分子配列を制御できる。(右)無置換TOT(H_3TOT)のスピンドensity分布図。この無置換体に代表されるように、分子骨格周辺に立体的にかさ高い置換基を有していなくても電子スピンドensityが分子骨格全体に広く非局在化していること（共鳴安定化効果）で空気中での高い安定性を実現している。中性ラジカルの安定化手法として従来の定説となっていた「立体保護効果」の重要性を覆す特筆すべき基礎学術的研究成果である。

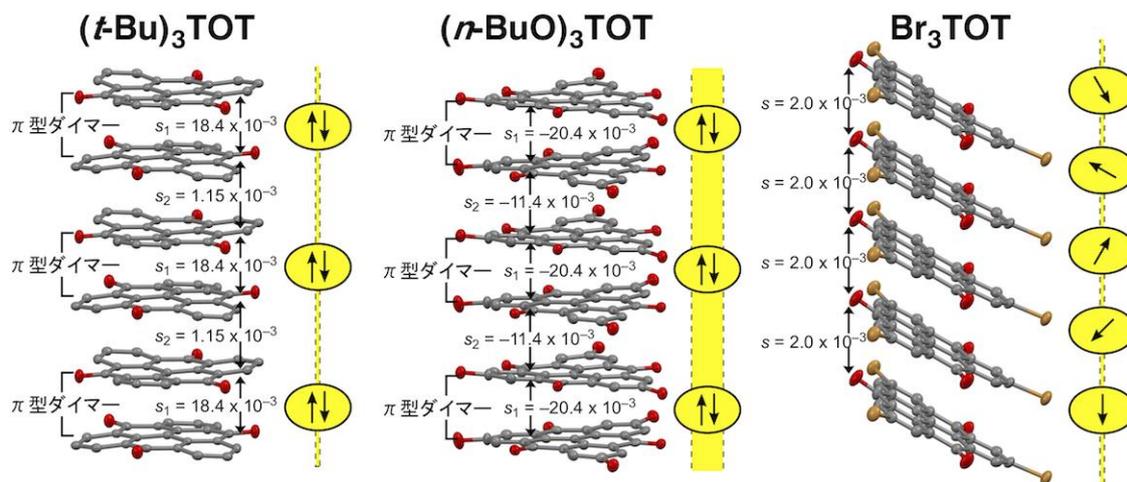


図5. (*t*-Bu)₃TOT, (*n*-BuO)₃TOT, Br₃TOT 中性ラジカル的一次元π積層カラム構造 (π積層ラジカルポリマー)。分子間の相互作用の強さを「重なり積分 (*s*)」で示している。黄色の楕円と矢印は、分子間相互作用と電子スピンの配向性を模式的に示したもの。(*t*-Bu)₃TOTではπ型ダイマー内の相互作用(*s*₁)に比べて、π型ダイマー間の相互作用(*s*₂)の大きさが1/16と非常に小さい。π型ダイマー内の2個の不对電子は電子スピンを反対向きにして強固な対を形成し(反強磁性的相互作用、図中矢印)、π型ダイマー内に閉じ込められたため、この結晶は絶縁体になった。(*n*-BuO)₃TOTも同様にπ型ダイマーが積層して一次元π積層カラム構造を形成しているが、π型ダイマー間の相互作用 *s*₂が(*t*-Bu)₃TOTの場合と比べて10倍近く大きく、π型ダイマー内の相互作用 *s*₁と拮抗している。そのため、π型ダイマー内の反強磁性的相互作用による閉じ込め効果が弱く、高い電気伝導性を示した。Br₃TOTはπ型ダイマーを形成せず、全ての積層距離・相互作用が同じ均一なπ積層カラム構造を形成している。面間距離が他と比べて若干大きいため相互作用(*s*)自体は小さいものの、π型ダイマー化による閉じ込め効果がなく、電子スピンは比較的自由的な配向をとる。そのため、電子は比較的自由に移動でき高い電気伝導性を示した。

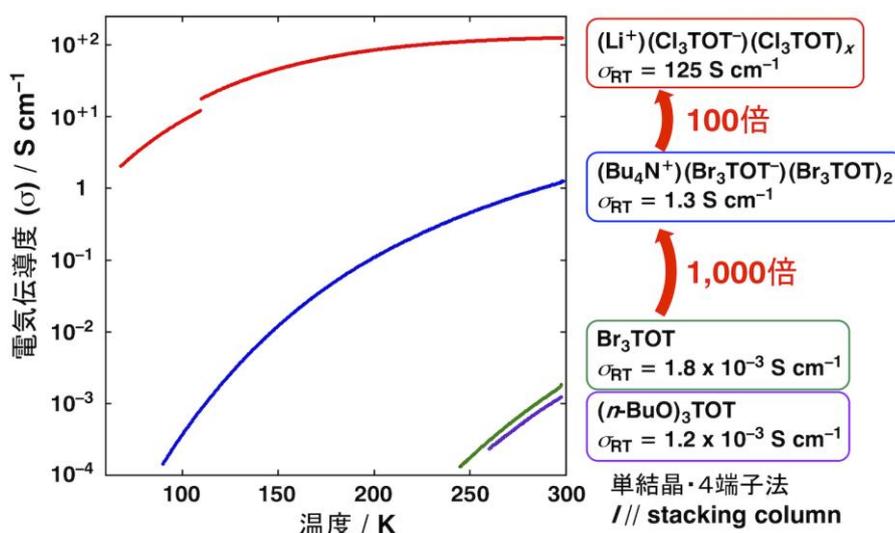


図6. TOT の中性ラジカル結晶と混合原子価塩の電気伝導度の温度依存性。いずれの化合物も、温度低下とともに電気伝導度が低下する「半導体的」な性質を示している。TTF-TCNQのような金属的な性質を示す場合は、温度低下とともに電気伝導度が大きくなる。

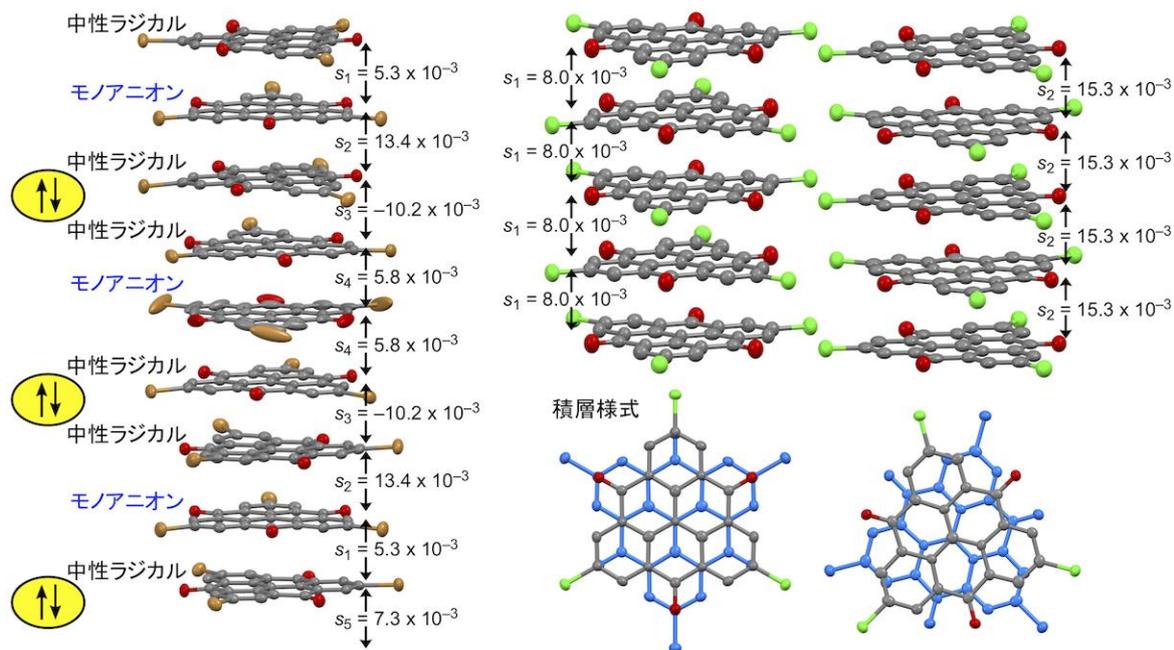


図7. Br_3TOT の混合原子価塩 ($n\text{-Bu}_4\text{N}^+(\text{Br}_3\text{TOT}^-)(\text{Br}_3\text{TOT})_2$) (左) および Cl_3TOT の混合原子価塩 $\text{Li}^+(\text{Cl}_3\text{TOT}^-)(\text{Cl}_3\text{TOT})_x$ の一次元 π 積層カラム構造と重なり様式 (右)。いずれの塩でも中性ラジカルの一次元 π 積層カラムにモノアニオン種が注入されたことで、飛躍的な電気伝導性の向上が見られた。 Br_3TOT 塩では中性ラジカルとモノアニオン種がカラム内で 2 : 1 の割合で規則正しく配列している様子が詳細な X 線結晶構造解析からわかった。この時、積層内で中性ラジカルが 2 つ並んだ部分で反強磁性的な相互作用が働いていると思われる。一方、 Cl_3TOT のリチウム塩では、結晶構造中に 2 種類の積層のカラム構造が形成されていた。いずれのカラムにおいても、全ての Cl_3TOT 分子は等価、すなわち同じ電子状態を持つ分子として解析され、その積層面間距離と相互作用は均一であった。このことは、 π 積層カラム内を伝導電子が自由に移動できることを示唆しており、実際にこの塩は Br_3TOT 塩よりもさらに高い電気伝導性を示した。

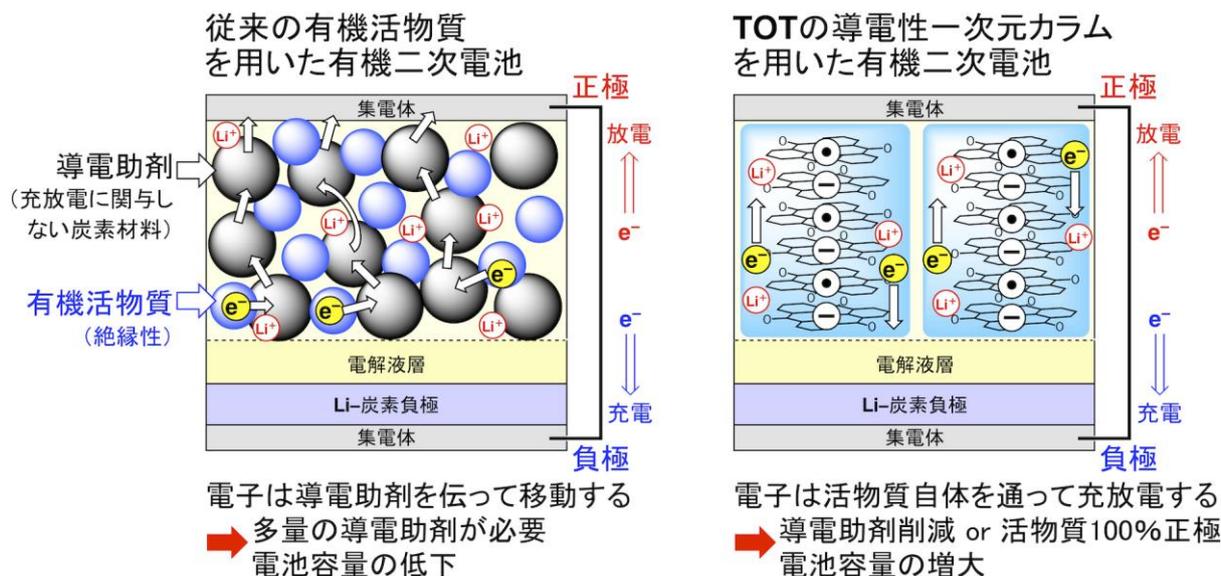
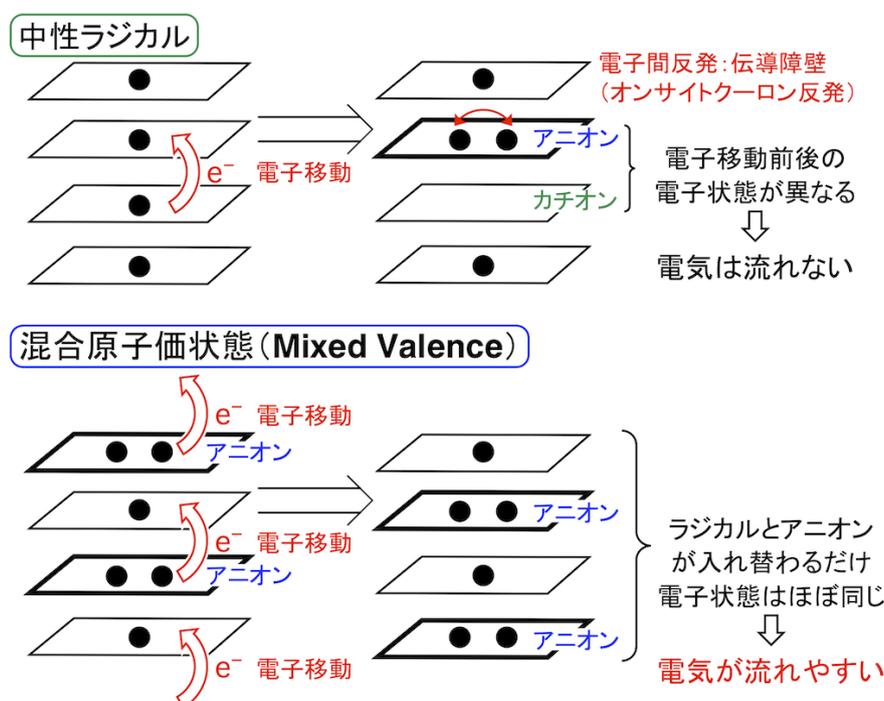


図8. 通常の有機活物質を用いたリチウムイオン二次電池（左）と導電性一次元 π 積層カラム構造を持つTOTを用いたリチウムイオン二次電池における正極中での電子移動経路の模式図。通常の有機分子は絶縁体で電気をほとんど流さないため、電極全体に電子を行き渡らせて活物質すべてを充放電させるには大量の導電助剤（アセチレンブラックやカーボン繊維などの炭素材料）が必要となる。多くの場合は、正極中の導電助剤の割合が90 wt%程度であり、充放電に関与できる活物質の割合が相対的に少なくなってしまうために、活物質あたりの容量を大きくしても電池全体としての容量は小さくなってしまいう傾向にある。一方TOT中性ラジカルは、一次元 π 積層カラム内を電子が移動できるため、現行の二次電池の正極活物質であるコバルト酸化物 ($\sigma_{RT} \sim 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) と同等あるいは若干低い程度の電気伝導性を示す。特に充放電途中の状態である混合原子価状態ではさらに高い電気伝導性を示すため、導電助剤の量を大幅に削減あるいは全く含まない条件での充放電が可能になると考えられる。現在、これらのことに着目した有機二次電池の改良についての研究を展開しており、「有機活物質を80 wt%以上含む正極」や上述の「TOT中性ラジカルの真空蒸着高配向性薄膜による有機活物質100%の正極」を用いたリチウムイオン二次電池など、従来の有機活物質では実現不可能な二次電池デバイスの研究開発を進めています。

<用語解説>

(注1) 混合原子価状態

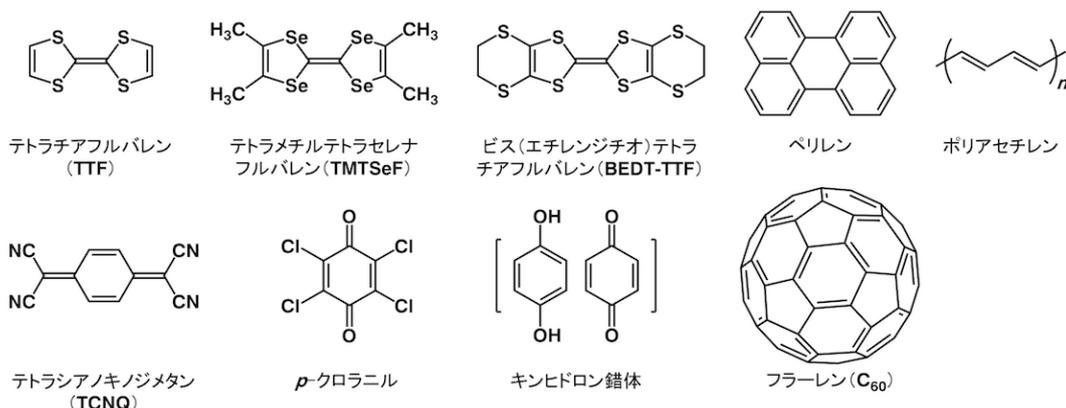
物質を構成する同種の原子や分子が異なる酸化数（電子状態）を持つ状態。電荷移動錯体（注2）において、一次元 π 積層カラムの形成とともに高い電気伝導性を示すための必要条件の一つとされる。以下に、中性ラジカルとその混合原子価状態における電気伝導の機構を示す。中性ラジカル状態では、不対電子が一つ移動すると、ラジカル電子がなくなった分子（カチオン）と、二つの電子を持つ分子（アニオン）が生成する。この時に2種類の電荷間に働く相互作用をオンサイトクーロン反発（電子相関）と呼び、これが電気伝導の障壁となる。一方、混合原子価状態では、中性ラジカルとアニオン種が共存している。電子移動が起きても2種類の化学種が入れ替わるだけで、2種類の電荷が共存する分子が生成しないため、オンサイトクーロン反発が発生しなくなる。このため、混合原子価状態では電子移動の障壁がなくなり、高い電気伝導性を示すことができる。



(注2) 電荷移動錯体・有機導電体

2種類以上の分子からなる分子間化合物（錯体）のうち、電荷移動相互作用を有するもの。電子供与性分子と電子受容性分子を混合した場合に、電子供与性分子から電子受容性分子に部分的な電荷移動が起こり、その結果生じた電荷を帯びた分子同士が軌道相互作用や静電相互作用などの引力によって錯体を形成する。結晶状態では電荷移動の割合によって、中性錯体・混合原子価錯体（部分電荷移動錯体）、イオン性錯体に分類される。特に混合原子価錯体は有機物としては高い電気伝導性を示すことから、「有機導電体」という一分野を、有機化学から物性物理に至る多分野に巻き込んで作りあげた。代表的な物質例としては、初の高導電性錯体となったペリレン-臭素錯体や、初の分子性金属となった TTF-TCNQ 錯体、中性-イオン性相転移を起こす TTF-p-クロラニル錯体、高圧化プロトン-電子連動現象を起こすキンヒドロロン錯体などが知られる。また、電子供与性分子あるいは電子受容性

分子のラジカルイオン種（酸化還元種）と対イオンからなる電荷移動塩も同じ物質群に含まれ、有機導電体の研究分野での主な研究対象である。主な物質例としては、初の有機超伝導体となった(TMTSeF)₂PF₆ 塩や $T_c > 10$ K 系超伝導体である κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂、分子性超伝導体としては最高の転移温度を持つ RbCs₂C₆₀ 塩などが有名である。本研究で発見した TOT の混合原子価塩は、後者の電荷移動塩に近い組成を有する。以下に、上述した代表的な電荷移動錯体・塩の電子供与性分子・電子受容性分子を示す。



(注3) 中性ラジカル

電氣的に中性で奇数個の電子（不対電子）をもつ有機分子。一般的には有機反応の反応中間体や重合反応中に生成する *in-situ* 触媒として広く知られている。中性ラジカルは通常、反応性が高く非常に不安定なため、電子機能性材料としては不向きとされてきた。一方、偶数個の電子を有する「閉殻有機分子」には存在しない不対電子に由来する電子スピンや磁性等の特有の性質を有することから、中性ラジカルは基礎学術的に重要な物質群であるだけでなく、電子機能性材料から薬理学・医療分野、量子情報処理・量子コンピュータの量子ビットなどの幅広い応用が期待されており、その安定化や機能開拓について活発な研究が行われつつある。

(注4) 電子スピンの非局在性

ニトロキシドラジカルにおける不対電子（電子スピン）は、窒素原子と酸素原子上に大部分が分布している（図1左）。このように分子骨格の特定の部位に大部分の電子スピンの集中的に存在している場合、電子スピンは「局在化」していると呼ぶ。これまでに空気中で安定に単離されてきた中性ラジカルの大部分はニトロキシドラジカルの類縁体です。各種の誘導体の合成が比較的容易であることが最大の理由です。一方、 π 電子系の共鳴効果により電子スピンの分子骨格中のいくつかの原子・部位に移動でき、分子骨格上に広く分布していることを「電子スピンの非局在化している」という。これにより反応活性点となる電子スピンの平均存在確率が小さくなり、反応性を抑制することができる。また、共鳴効果により非局在化された電子スピンの分布は柔軟であり、化学修飾や外部刺激により制御あるいは様々な応答性を示すことができる。既知の「スピン非局在型中性ラジカル」の種類や数はかなり限定されている。分子の合成が困難であったことが最大の理由であったが、森田・村田らの最近の研究成果によって今後は大幅に増加することが見込まれている。

(注5) ヘテロ原子中心中性ラジカル・炭素原子中心中性ラジカル

分子骨格中の窒素原子、酸素原子や硫黄原子などの「ヘテロ原子」上に電子スピンの分布しているものを「ヘテロ原子中心中性ラジカル」と呼ぶ。上述のニトロキシドラジカルは代表的な「ヘテロ原子中心中性ラジカル」である。他の誘導体としてはジチアゾリルラジカルやBlatterラジカルなど数種が知られており、電子スピンのヘテロ原子上への非局在化に伴う安定化効果によって比較的安定なものも報告されている。一方、電子スピンの分布しているものを「炭素原子中心中性ラジカル」と呼ぶ。炭素骨格上に不対電子を持つため多くの場合は反応活性であり、ほとんどの場合は空気中室温で安定に単離・取り扱うことは困難である。かさ高い *tert*-ブチル基を導入したフェナレニルや 6-OP0 (図2中, 右), および今回の研究成果である TOT 類は、「炭素原子中心スピン非局在型中性ラジカル」として高い安定性を有するたいへん稀有な例である。

(注6) 一次元 π 積層カラム構造

π 共役系の化合物がその π 共役平面同士を接触させながら一次元的に無限積層しているカラム構造。ナフタレンやアントラセンなどの π 共役系の「閉殻有機分子」は、 π 型に積層することは一般に稀である。分子間に作用するファンデルワールス力が弱いために、 π 型に積層する能力は低く、ヘリングボーン様になる場合が一般的である。一方、ラジカルイオンの場合は、上手に設計すれば電子スピン間の強い引力により(一次元) π 積層が可能となる。高導電性の電荷移動錯体では一般的にこの一次元 π 積層カラムの π 軌道の重なりを電子移動経路として電気伝導性を発現する。ジチアゾリルラジカル等の「ヘテロ原子中心中性ラジカル」の場合は、分子骨格周辺にかさ高い置換基がなくても安定化が可能であることから、一次元 π 積層カラム構造を形成する誘導体も知られている。一方、「炭素原子中心中性ラジカル」の場合は、本文中にも記述したように、分子骨格周辺にかさ高い置換基が存在しないと安定化が一般的に困難であったために、その置換基の立体的なかさ高さのために π 型に積層することは困難であった。一次元 π 積層カラム構造を形成する高い能力を有している縮合多環型の「炭素原子中心スピン非局在型中性ラジカル」である TOT は、このような観点からも稀有な物質群である。

(注7) σ 型ダイマーと π 型ダイマー

中性ラジカル同士が単結合を作って二量化する場合は、それぞれの骨格中の一つずつの原子から不対電子が供給され電子対となり共有されて σ 結合を形成している(σ 型ダイマー)。このとき、ラジカル分子が持つ電子スピンの性質は完全に消失してしまう。一方、三つの *tert*-ブチル基を有するフェナレニル(図2中)や TOT のような「スピン非局在型中性ラジカル」では、電子スピンの非局在化しているために、「特定の原子」で σ 結合を形成することができず、 π 電子の重なりを介して複数の原子が2つの電子を共有することで二量体を形成する(π 型ダイマー)。このとき、不対電子同士は完全に対を形成していなく、それぞれの分子は中性ラジカルとしての性質を残している。

<論文タイトル>

“Mixed Valence Salts Based on Carbon-Centered Neutral Radical Crystals”

(炭素中心有機中性ラジカル結晶を基盤とする混合原子価塩)

DOI: 10.1038/s42004-018-0048-5

本研究成果は、平成 30 年 8 月 30 日 (木)、英国イギリス時間 10 時 (日本時間 同日 19 時) に Springer Nature 社が発行している総合科学雑誌 *Nature* の姉妹誌である国際的な化学雑誌「*Communications Chemistry*」のオンライン版で公開されました。

発表論文は以下の URL から無料でご覧いただけます。

<https://www.nature.com/commschem/>

<研究に関する問い合わせ先>

森田 靖 (モリタ ヤスシ)

愛知工業大学 工学部 教授

〒470-0392 愛知県豊田市八草町八千草 1 2 4 7

E-mail: moritay@aitech.ac.jp

村田剛志 (ムラタ ツヨシ)

愛知工業大学 工学部 准教授

〒470-0392 愛知県豊田市八草町八千草 1 2 4 7

E-mail: tmurata@aitech.ac.jp

古川貢 (フルカワ コウ)

新潟大学 研究推進機構 准教授

〒950-2181 新潟県新潟市西区五十嵐 2 の町 8050 番地

E-mail: kou-f@chem.sc.niigata-u.ac.jp