

融合型 TTF 骨格を有した多電子酸化還元系の
合成と機能性材料への展開

愛媛大学大学院理工学研究科
物質生命工学専攻

加藤 南

2016

-目次-

| | | |
|-------|---|----|
| 第1章 | 緒言 | |
| 1.1 | 有機材料..... | 1 |
| 1.2 | π 共役系分子..... | 1 |
| 1.3 | 有機分子性伝導体 | |
| 1.3.1 | TTF 系伝導体..... | 3 |
| 1.3.2 | TTP 系伝導体..... | 3 |
| 1.4 | 二次電池 | |
| 1.4.1 | リチウムイオン二次電池..... | 5 |
| 1.4.2 | 有機二次電池..... | 6 |
| 1.5 | 本論文の構成と内容..... | 8 |
| 1.6 | 参考論文..... | 11 |
| 第2章 | アントラキノイドで拡張されたテトラチアペンタレン系ドナーの 合成・構造と性質 | |
| 2.1 | 序論..... | 13 |
| 2.2 | 結果と考察 | |
| 2.2.1 | 合成..... | 15 |
| 2.2.2 | 分子及び結晶構造..... | 15 |
| 2.2.3 | (2Bb) I_3 の結晶構造..... | 17 |
| 2.2.4 | (2Bb) I_3 のバンド計算及び伝導度..... | 18 |
| 2.2.5 | 電気化学的性質..... | 20 |
| 2.3 | 結論..... | 24 |
| 2.4 | 使用試薬及び機器..... | 24 |
| 2.5 | 実験項..... | 25 |
| 2.6 | 参考文献..... | 27 |
| 第3章 | キサントレン部を有するテトラチアペンタレン系ドナーの 合成・構造と性質 | |
| 3.1 | 序論..... | 28 |
| 3.2 | 結果と考察 | |
| 3.2.1 | 合成..... | 30 |
| 3.2.2 | 分子軌道計算..... | 30 |
| 3.2.3 | 電気化学的性質..... | 31 |

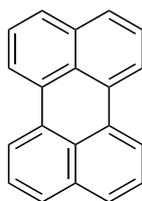
| | | |
|-------|---|----|
| 3.2.4 | 分子及び結晶構造..... | 32 |
| 3.2.5 | (DTM-TTPXT)ReO ₄ (DCE) _{0.5} の結晶構造..... | 34 |
| 3.2.6 | (DTM-TTPXT)ReO ₄ (DCE) _{0.5} のバンド計算及び伝導性..... | 36 |
| 3.2.7 | (DTM-TTPXT)(TCNQ)のX線構造解析..... | 37 |
| 3.2.8 | (DTM-TTPXT)(TCNQ)のバンド計算..... | 39 |
| 3.3 | 結論..... | 40 |
| 3.4 | 使用試薬及び機器..... | 40 |
| 3.5 | 実験項..... | 41 |
| 3.6 | 参考文献..... | 42 |
| | | |
| 第4章 | シクロヘキセン環を挿入した TTF 五量体の合成・性質と有機二次電池への展開 | |
| 4.1 | 序論..... | 44 |
| 4.2 | 結果と考察 | |
| 4.2.1 | 合成..... | 49 |
| 4.2.2 | 分子軌道計算..... | 50 |
| 4.2.3 | 酸化還元特性..... | 53 |
| 4.2.4 | 電池特性..... | 55 |
| 4.3 | 結論..... | 59 |
| 4.4 | 使用試薬及び機器..... | 59 |
| 4.5 | 実験項..... | 60 |
| 4.6 | 参考論文..... | 62 |
| | | |
| 第5章 | シクロヘキセン環を挿入した TTF 三量体の合成・性質と有機二次電池への展開 | |
| 5.1 | 序論..... | 65 |
| 5.2 | 結果と考察 | |
| 5.2.1 | 合成..... | 66 |
| 5.2.2 | DFT 計算..... | 68 |
| 5.2.3 | 電気化学的性質..... | 69 |
| 5.2.4 | 電池特性..... | 73 |
| 5.3 | 結論..... | 76 |
| 5.4 | 使用試薬及び機器..... | 76 |
| 5.5 | 実験項..... | 77 |
| 5.6 | 参考文献..... | 80 |

| | | |
|-------|--------------------------------|-----|
| 第6章 | 新規なアクセプター部位を有する融合型分子の合成と性質 | |
| 6.1 | 序論 | 81 |
| 6.2 | 結果と考察 | |
| 6.2.1 | 合成 | 85 |
| 6.2.2 | DFT 計算 | 85 |
| 6.2.3 | 電気化学的性質 | 87 |
| 6.2.4 | 電池特性 | 92 |
| 6.3 | 結論 | 94 |
| 6.4 | 使用試薬及び機器 | 94 |
| 6.5 | 実験項 | 95 |
| 6.6 | 参考文献 | 97 |
| 第7章 | ドナー・アクセプター縮合型分子系の合成と有機二次電池への展開 | |
| 7.1 | 序論 | 99 |
| 7.2 | 結果と考察 | |
| 7.2.1 | 合成 | 100 |
| 7.2.2 | DFT 計算 | 101 |
| 7.2.3 | 電気化学的性質 | 103 |
| 7.2.4 | 電池特性 | 106 |
| 7.3 | 結論 | 110 |
| 7.4 | 使用試薬及び機器 | 111 |
| 7.5 | 実験項 | 112 |
| 7.6 | 参考文献 | 114 |
| 第8章 | 総括 | 116 |
| | 投稿論文リスト | 118 |
| | 謝辞 | 119 |

第 1 章：緒言

1.1 有機材料

これまでに有機材料は、分子設計の自由度の高さ、柔軟性や軽量という特性を活かし、様々な分野において応用されてきた。有機物とは一般的に、閉核構造であり大きなバンドギャップのため絶縁体となる。そのため長年、有機化合物は導線の被覆など絶縁体として利用されてきた。しかし 1954 年、赤松らによってペリレン・Br の有機半導体が発見^[1]されたことを境に、有機伝導体の研究が活発となった。それまで“有機材料は絶縁性である”という常識を覆し、以降、様々な有機金属や超伝導体が発見された。現在においても伝導性有機分子 (材料)に関する研究は活発に行われており、太陽電池、二次電池、トランジスタ等の応用的研究も精力的に行われている。また、有機化合物が伝導性を示す鍵となっているのが、 π 電子である。 π 電子を有する π 共役系分子は酸化還元活性であり、この π 共役分子の酸化還元の制御を行うことで、化合物の伝導性を制御する。本論文は、興味深い酸化還元を示す π 共役系分子、伝導性有機分子の合成と物性についてまとめている。また機能性材料への展開として、二次電池の正極活物質を目指した化合物の合成を行い、電気化学的性質を調べ、実際にコイン電池を作製し、電池特性についても検討した。



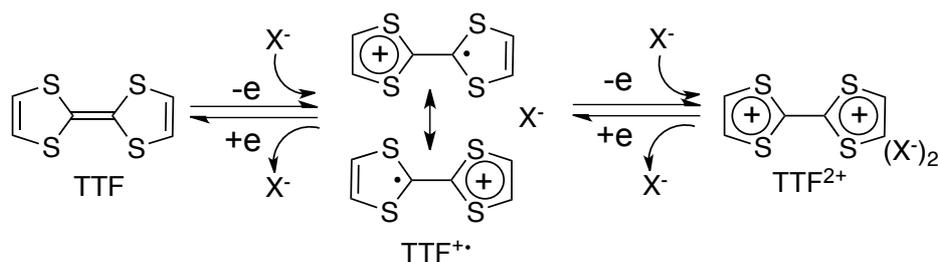
perylene

1.2 π 共役系分子

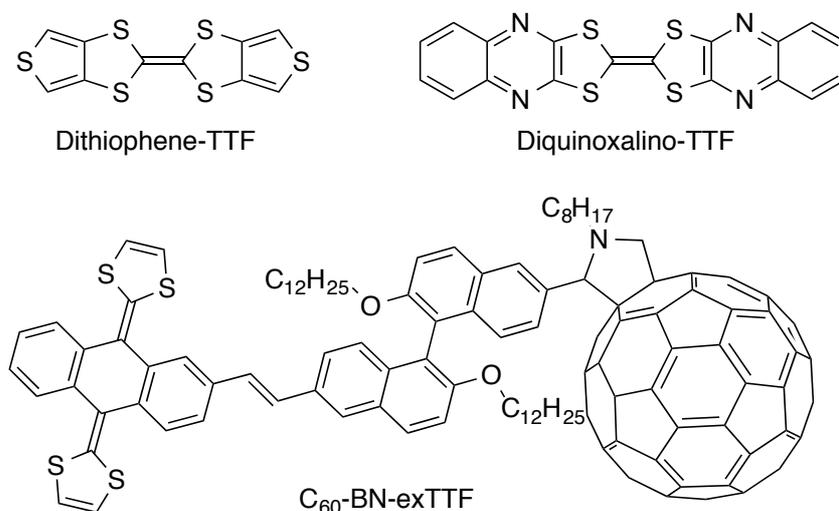
π 共役系分子は π 電子を有しており、化合物の骨格を形成している σ 電子に比べ自由に動け、酸化還元されやすい。伝導性有機分子のドナー成分として知られている TTF (テトラチアフルバレン)^[2]は、酸化還元活性部位である 1,3-ジチオール (DT)環を 2 個有しており、これらの DT 環は 1 電子酸化により芳香族性を示し安定化するため、強いドナー性を示す。芳香族性による安定化はカチオンラジカル (TTF⁺)よりもジカ

チオン (TTF^{2+})の方が大きい。しかしながら、 TTF^{2+} では2個の正電荷がそれぞれのDT環内に局在化するのに対し、 $\text{TTF}^{+\cdot}$ では正電荷 (および不対電子)が2個のDT環で非局在化して安定化される。また、 TTF^{2+} では二つの正電荷間のクーロン反発による不安定化を受ける。そのため、ジカチオンはカチオンラジカルよりも不安定となり、その結果、TTFは二段階の1電子酸化過程を示す (Scheme 1-1)。

Scheme 1-1



TTF やその関連化合物が示す多段階酸化還元特性は、電気伝導性をはじめとした様々な物性・機能性の発現に大きく関わることが知られている。TTF 類縁体は有機伝導体のドナー成分として有名であるが、容易に自己集合する性質は、高性能な有機電界効果トランジスタ (= Organic Field Effect Transistor : OFET)における有機半導体としても期待されている。最近ではTTF骨格をもつ dithiopheno-TTF や diquinoxalino-TTF 等が研究されている^[3,4]。さらに、 C_{60} -TTF 誘導体に関しては有機太陽電池に向けた研究も行われており^[5-8]、様々な機能性物質を指向した多数のTTF関連化合物が合成されている^[9]。以上のようにTTF骨格を有する分子は有用な物性を示し、さらに興味深い酸化還元挙動を示すことが多い。



1.3 伝導性有機分子

1.3.1 TTF 系伝導体

1.1 節でも記述したように、ペリレン・Br 錯体から始まり、1973 年に TTF・TCNQ 錯体が高い伝導性を示すことが明らかとなって以来、伝導性有機分子に関する研究が活発となった。TTF・TCNQ (TTF = テトラチアフルバレン, TCNQ = テトラシアノキノジメタン) 錯体は、室温以下では電気抵抗が温度の低下とともに減少する金属的な挙動を示す^[10, 11]。これは、ドナー分子である TTF とアクセプター分子である TCNQ が、それぞれカラム方向に積層した分離積層型構造をとり、カラム方向に伝導パスが形成されたことに由来する。一次元金属である TTF・TCNQ はおよそ 60K まで温度が低下すると、相転移を起し、絶縁化する(パイエルス転移)。これは、TTF・TCNQ 錯体が分離積層型構造であり、積層方向には相互作用が強いが、積層間の相互作用が弱いことが要因である。そこで低温でのパイエルス転移を抑制するため、次元性向上を目的とした、TTF の硫黄をセレンに置き換えた TSF や置換基に硫黄原子を導入した BEDT-TTF が合成された。そして 1980 年、TSF のテトラメチル体は、積層間での Se 同士の接触により次元性の向上に成功し二次元構造をとり、初の有機超伝導体となった^[12]。また同じく次元性の向上に成功した BEDT-TTF をドナーとする塩は最も多くの有機超伝導体を得られている^[13]。しかしながら、BEDT-TTF はカルコゲン原子を置換することによって積層間での相互作用を得ているため、この分子設計では新たな分子系を設計しても、“カルコゲンを置換することが必須”という制約があった。

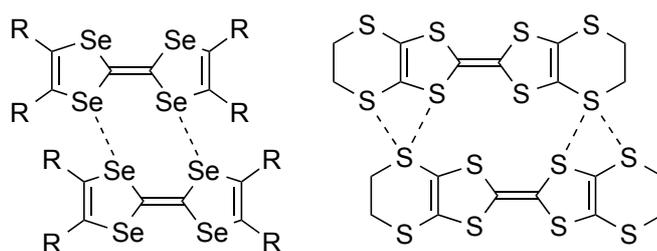


Figure 1-1. TSF(左)、BEDT-TTF(右)における積層間相互作用

1.3.2 TTP 系伝導体

そこで新たに設計されたのが、二分子の TTF を融合した 2,5-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene (TTP) である^[14, 15]。TTF よりも π 電子系が広がったことにより、ジカチオン状態における分子内クーロン反発を軽減でき、硫黄原子が増えたことにより分子間の横方向の相互作用が増加する。その結果、TTP とその誘導体の

数多くが低温まで安定な分子性金属を与えることが知られている(Figure 1-2)^[14]。しかしながら、これまでに TTP 誘導体をドナー成分とする超伝導を示す塩や錯体は得られていない。その原因は、TTP 誘導体のクーロン反発が小さいことと広いバンド巾 W のためと考えられている。このような TTP を用いて超伝導を発現させるためには、鹿野田ダイアグラム^[16]と呼ばれる相図 (Figure 1-3)から、金属状態を不安定化させることが必要であるとされている。金属状態を不安定化させるためには、バンド巾(W)を減少させるか、クーロン反発(U)を大きくすることによって、 U/W をチューニングする必要がある。実際に、TTP 類縁体の BDA-TTP は、分子の平面性を低下させることによってバンド巾を減少させることに成功し、様々な対アニオンとの組み合わせで多くの超伝導体を与えることが知られている^[17]。

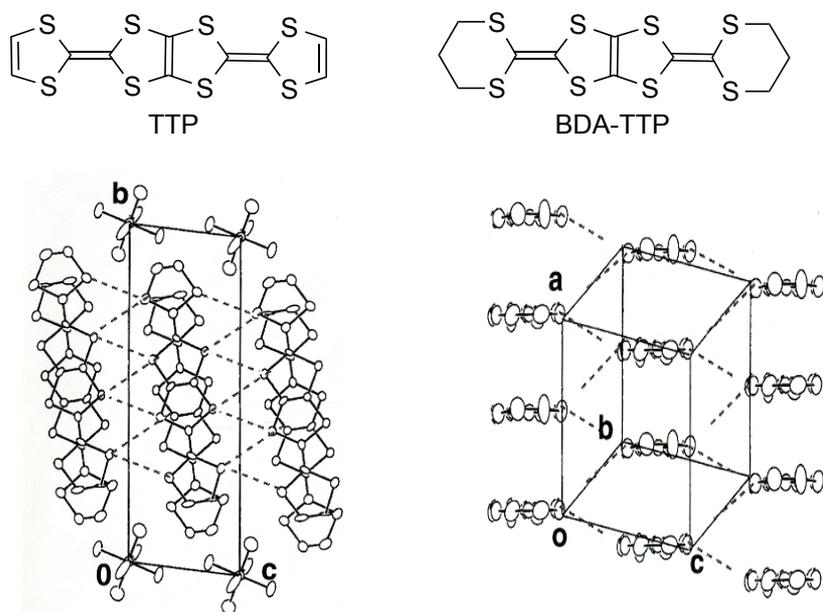


Figure 1-3. (TTP)₂SbF₆ の結晶構造

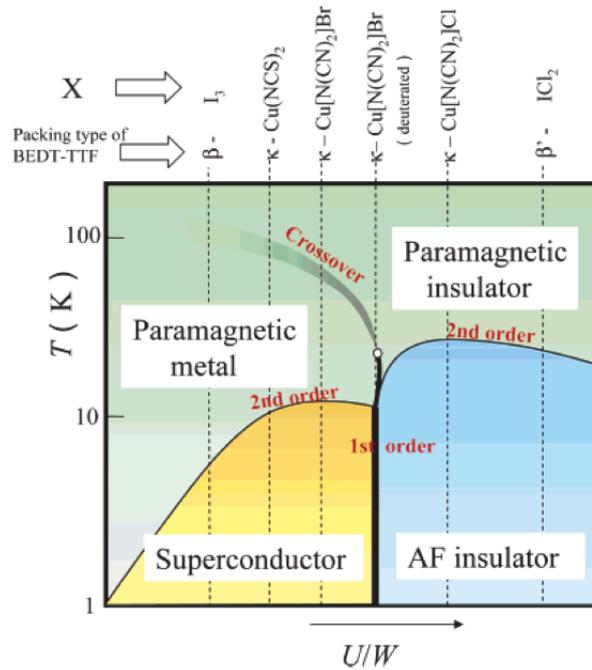
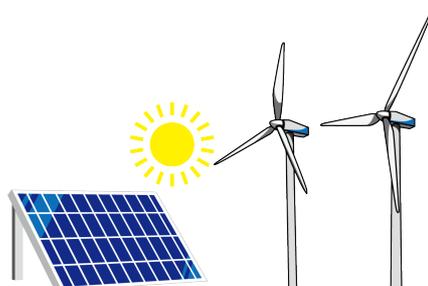


Figure 1-3. κ 型 BEDT-TTF 塩における鹿野田相図

1.4 二次電池

1.4.1 リチウムイオン二次電池

現代社会において、我々の生活を支えている主なエネルギー源としては、石油や石炭のような化石燃料が利用されている。しかしながら、技術の発展とともに化石燃料の消費も著しく増加し、2013年時点では、可採年数が石油では53年、石炭が113年であると予測されている^[18]。そのため、近年、エネルギーの高効率利用や二酸化炭素削減といった環境への配慮が求められている。このような問題を解決するために、現在、自然エネルギーの利用や蓄電などの技術開発が活発に行われている。



現在我々の生活には電気は必要不可欠なエネルギー源となっている。また、近年では太陽光発電は家庭に普及し、ハイブリット車や電気自動車も珍しくはない。このような電気社会に伴って需要が増加したのが、蓄電デバイスの一つである二次電池である。特に、リチウムイオン二次電池の需要は高く、急激に進歩してきた。その理由としては、ニカド電池 (Ni-Cd 電池)やニッケル水素電池 (Ni-MH 電池)のような二次電池に比べ、メモリー効果がほとんどないこと、高いエネルギー密度を持つという特徴を有するためである。Figure 1-2 にリチウムイオン二次電池の模式図を示す。リチウムイオン二次電池は正極に金属酸化物、負極に炭素系材料が一般的に利用されている。そして、充電に伴い正極側から負極側へリチウムイオンが移動し、放電に伴い負極から正極へとリチウムイオンが移動することで電池として作動する。このような充放電挙動は、鉛蓄電池とは異なり、正極と負極間をリチウムイオンが行ったり来たりするためロッキングチェア型と言われている。リチウムイオン二次電池はこのようにロッキングチェア型で挙動するため、電解液を多く必要としないという利点もある。しかしながら、1990年代にリチウムイオン二次電池が市場に展開して以来、高エネルギー密度であると重宝されてきたが、およそ25年が経ち、急激な技術の進歩により更なる高エネルギー密度化や低コスト化が求められるようになり、今日ではポストリチウムイオン二次電池の開発が期待されている。

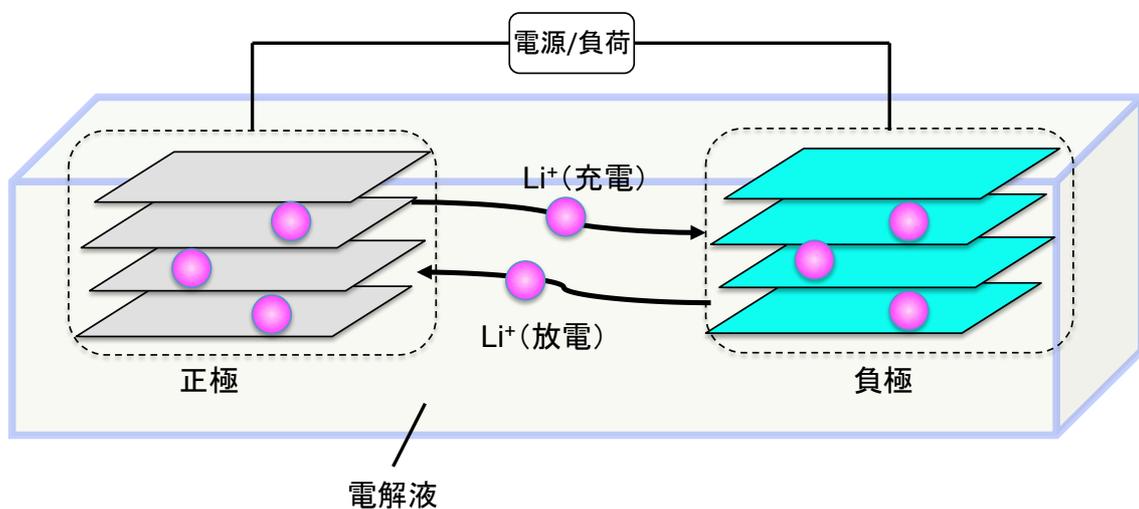
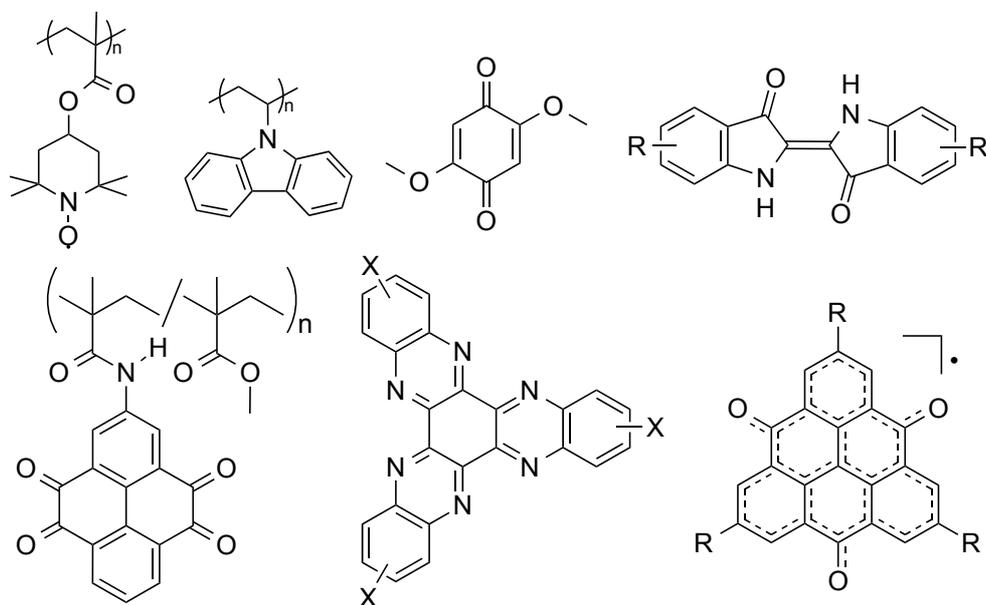


Figure 1-2. リチウムイオン二次電池の模式図

1.4.2 有機二次電池

次世代二次電池の候補の一つとして、有機二次電池が挙げられる。有機物は資源的な制約が少なく、環境負荷も小さいというメリットを有しているためである。また、多電子酸化還元系を利用すれば、高容量化も期待できる。これまでの有機二次電池に

おける電極についての研究動向を調べると、負極活物質についてはケイ素ラジカル^[19]を用いた研究などあるが少なく、正極活物質についての研究が多いことがわかる。これまでも、ポリマー分子からモノマー分子、アクセプター系材料からドナー系材料まで様々な分子系が研究されている^[20-28]。



有機系活物質について、ドナー系材料とアクセプター系材料では、充放電において利用する対イオンが異なる。Figure 1-3 に示すように、アクセプター系材料は、中性状態が放電された状態、還元状態が充電された状態に相当し、カチオン挿入型である。これは、リチウムイオン電池と同じ挙動を示す。一方、ドナー系材料は、中性状態が放電された状態、酸化状態が充電された状態に相当し、アニオン挿入型であり、現行のリチウムイオン電池とは異なる挙動をとる。

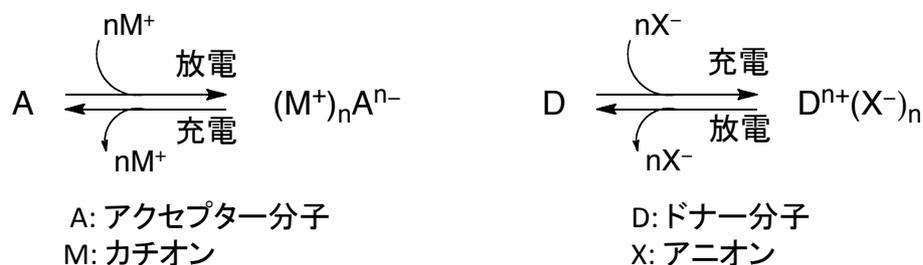
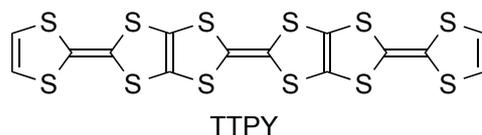


Figure 1-3. アクセプター系材料(左)とドナー系材料(右)の充放電過程

本研究室では、ドナー系低分子 TTF に注目してきた。TTF は酸化還元電位が 3.0–3.5 V (vs. Li/Li⁺) とリチウムイオン二次電池と同程度の高電位を示す。さらに低分子である TTF は、一分子あたり二電子酸化還元が可能であるため、理論容量は 262 mAh/g となる。しかし、TTF は有機溶媒に可溶であるため他の有機化合物と同様に電池材料としては利用できない^[29]。そこで、有機溶媒への溶解性の悪い BEDT-TTF を用いた研究がされている。しかしながら、利用可能電子数が TTF と同じでありのに対し、置換基により分子量が増加するため、容量が小さくなる^[30]。この結果を受け、TTF が二量化、三量化した TTP^[14], TTPY^[31] に着目した。TTP や TTPY は多電子酸化還元系であり、有機溶媒に対し難溶であるという性質を有する。TTPY/Li 電池においては、4 電子利用 (理論容量は 198 mAh/g) のとき、初回放電容量が 168 mAh/g (理論容量の 87%) である^[32]。これは、リチウムイオン二次電池の正極活物質として代表的な LiCoO₂ と同程度の放電容量である。またその電池のサイクル特性は、100 回の充放電後においても初回容量の 84% の放電容量を維持していることを見出している^[32]。



1.5 本論文の構成と内容

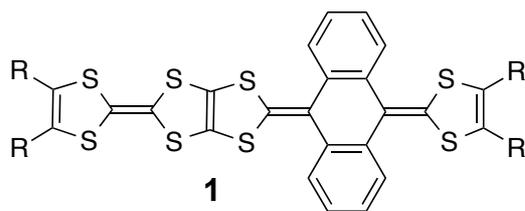
本論文では以下の全 8 章で構成されており、各章は以下の通りである。

第 1 章

本章は緒言であり、本研究の背景と目的についてまとめている。

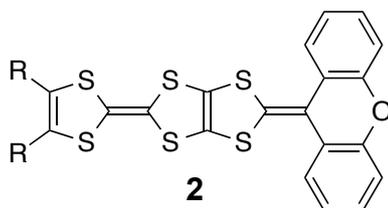
第 2 章

カウンターアニオンによらず安定に低温まで金属的挙動を示す TTP 誘導体をベースに、新たな有機超伝導体の探索を行った。TTP 骨格に立体障害を導入しバンド巾 (W) を減少させることによって金属状態を不安定化させ、超伝導体を得ることを目指した。また、立体障害となるスペーサーには酸化還元において興味深い挙動を示すアントラキノイド骨格を用いた。化合物 **1** の合成を行い、電気化学的性質についても検討した。



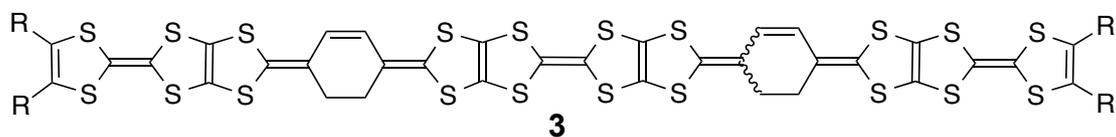
第3章

第2章の結果から、アントラキノイド骨格では立体障害が大きすぎたとわかった。そこで、第3章では、TTPの端の1,3-ジチオール環をキサントレン部位に置換することによって、分子性導体におけるバンド巾の減少に適した分子として**2**に着目し、その誘導体の合成、酸化還元挙動および**2**を用いた分子性導体の結晶構造と伝導性について検討した。



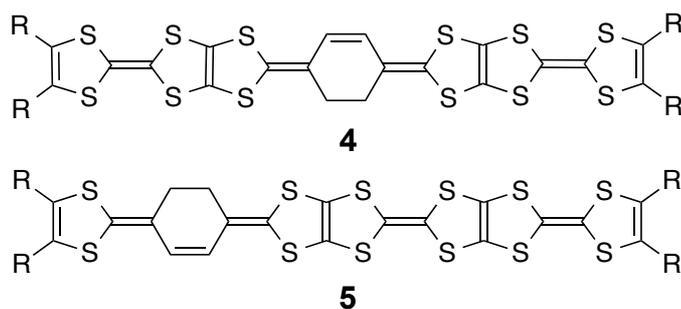
第4章

TTPYは有機溶媒に難溶であり、六電子酸化還元が可能なので正極活物質として期待されたが、 $TTPY^{6+}$ は電解液へ溶出してしまう。そこで分子間引力を強化するため、四量体以上の高次オリゴマーが有望であると考えたが、前駆体が難溶であり合成が困難であった。そこで、シクロヘキセンをスペーサーとして挿入した縮合型TTF五量体(**3**)の合成を行った。また、それらの電気化学的性質を調べるとともに、**3**を正極活物質として用いた二次電池の充放電特性とサイクル特性について検討した。



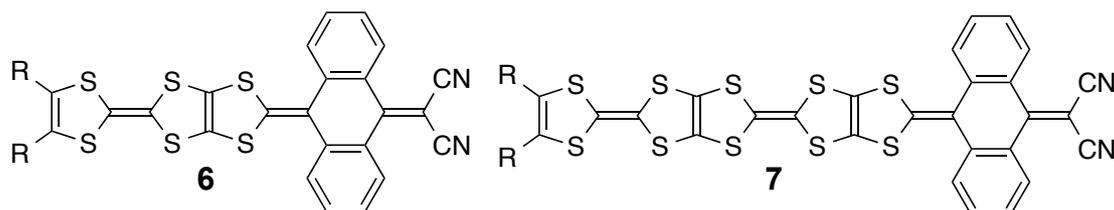
第5章

第4章の結果をふまえ、電池特性に対するシクロヘキセン環挿入が及ぼす影響を調べるためにTTPY中に1つのシクロヘキセン環を挿入した**4,5**を合成し、第四章と同様に性質を調べ検討した。また、**4,5**をそれぞれ正極活物質として用いたコイン型リチウムイオン二次電池の充放電特性とサイクル特性についても検討した。



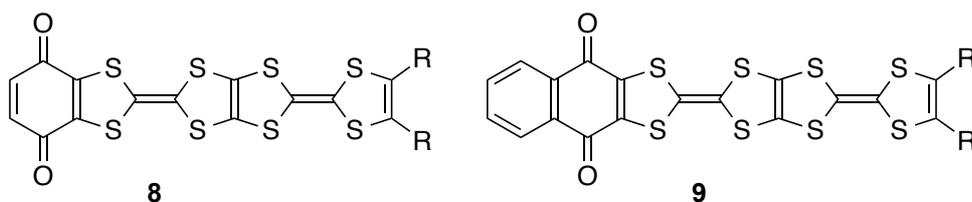
第6章

リチウム二次電池の正極材料は、正極活物質、導電助剤、結着剤から成る。これまで有機正極活物質として当研究室で合成した化合物は、正極材料内の活物質を増やし、導電助剤の混合する割合を低くすると、容量が低下してしまうという問題があった。そのため、正極材料中の活物質配分率を上げることができなかった。この原因の一つとして考えられたのが、活物質となる有機化合物の中性状態での電気伝導性が低いことである。そこで、ジシアノベンゾキノイド骨格を縮合したドナー・アクセプター融合型分子の合成を目指した。合成の難易度を考慮し、アントラキノイド骨格を有する**6,7**の合成を行い、その電気化学的性質、電池特性の関係を調べた。



第7章

第7章では、ドナー部位にTTF、アクセプター部位としてベンゾキノンをもつドナー・アクセプター融合型分子に着目した。今回、ドナー部位は金属的な分子性導体を与えやすいTTPにし、アクセプター部位には*p*-ベンゾキノンまたはナフトキノンを有する新規TTF融合型分子**8,9**の合成を行い、その電気化学的性質、伝導性と電池特性の関係を調べた。



第8章

本章では、第2章から第7章の内容を総括し、本研究をまとめた。

1.6 参考文献

- [1] H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature* **1954**, *173*, 168.
- [2] F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 1453.
- [3] M. Mas-Torrent, M. Durkut, P. Hadley, X. Ribas, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 984.
- [4] Naraso, J. Nishida, S. Ando, J. Yamaguchi, K. Itaka, H. Koinuma, H. Tada, S. Tokito, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10142.
- [5] C. Boule, M. Cariou, M. Bainville, A. Gorgues, P. Hudhomme, J. Orduna, J. Garín, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 81.
- [6] J. Llaclay, M. Mas, E. Molins, J. Veciana, D. Powell, C. Rovira, *Chem. Comm.*, **1997**, 659.
- [7] N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 5979.
- [8] S. Handa, F. Giacalone, S. A. Haque, E. Palomares, N. Martín, J. R. Durrant, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 7440.
- [9] *TTF Chemistry—Fundamental and Applications of Tetrathiafulvalene*, (Eds. J. Yamada, T. Sugimoto), Kodansha-Springer: Tokyo, 2004; D. Canevet, M. Sallé, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhu, *Chem. Commun.* **2009**, 2245.
- [10] T. E. Phillips, T. J. Kistenmacher, A. n. Bloch, J. P. Ferraris, D. O. Cowan, *Acta Cryst. B* **33**, **1977**, 422.
- [11] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Amer. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 498.
- [12] D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribaut, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, **1980**, *41*, L95.
- [13] H. Kobayashia, R. Katoba, T. Moriba, A. Kobayashiba, Y. Sasakiba, G. Saitoca, T. Enokica, H. Inokuchica, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1984**, *107*, 33.
- [14] Y. Misaki, T. Matsui, K. Kawakami, H. Nishikawa, T. Yamabe, M. Shiro, *Chem. Lett.*, **1993**, *23*, 1337.
- [15] Y. Misaki, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **2009**, *10*, 024301.
- [16] K. Kanoda, *Hyperfine Interact.*, **1997**, *104*, 235.
- [17] J. Yamada, H. Akutsu, H. Nishikawa, K. Kikuchi, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5057; J. Yamada, M. Watanabe, H. Akutsu, S. Nakatsuji, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4174; J. Yamada, K. Fujimoto, H. Akutsu, S. Nakatsuji, A. Miyazaki, M. Aimitsu, S. Kudo, T. Enoki, K. Kikuchi, *Chem. Commun.* **2006**, 1331.
- [18] 経済産業省 エネルギー庁. 2015/07/03, https://www.meti.go.jp/honsho/comment_form/comments_send.htm, 2016/01/30.
- [19] H. Maruyama, H. Nakano, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2014**, *53*, 1324.
- [20] P. Novák, K. Müller, K. S. V. Santhanam, O. Hass, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 207.

- [21] K. Nakahara, S. Iwasa, M. Satoh, Y. Morioka, J. Iriyama, M. Suguro, E. Hasegawa, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 359, 351.
- [22] K. Nakahara, J. Iriyama, S. Iwasa, M. Suguro, M. Satoh, E. J. Cairns, *J. Power Sources*, **2007**, 165, 398.
- [23] M. Yao, H. Senoh, T. Sakai, T. Kiyobayashi, *J. Power Sources*, **2012**, 202, 364.
- [24] M. Yao, M. Araki, H. Senoh, S. Yamazaki, T. Sakai, K. Yasuda, *Chem. Lett.*, **2010**, 39, 950.
- [25] M. Yao, K. Kuratani, T. Kojima, N. Takeichi, H. Senoh, T. Kiyobayashi, *Nat. Commun.*, **2014**, 4, 3650.
- [26] T. Nokami, T. Matsuo, Y. Inatomi, N. Hojo, T. Tsukagoshi, H. Yoshizawa, A. Shimizu, H. Kuramoto, K. Komae, H. Tsuyama, J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 19694.
- [27] T. Matsunaga, T. Kuboia, T. Sugimoto, M. Satoh, *Chem. Lett.*, **2013**, 43, 794.
- [28] Y. Morita, S. Nishida, T. Murata, M. Moriguchi, A. Ueda, M. Satoh, K. Arifuku, K. Sato, T. Takui, *Nat. Mater.*, **2011**, 10, 947.
- [29] 稲富, 固相状態におけるTTF系化合物の酸化還元反応を利用した蓄電デバイスに関する研究, 愛媛大学大学院理工学研究科博士論文(2004).
- [30] Y. Inatomi, N. Hojo, T. Yamamoto, M. Shimada, S. Watanabe, 213th ECS Meeting, Phoenix, 2008.
- [31] Y. Misaki, K. Kawakami, N. Higuchi, H. Nishikawa, T. Miura, T. Yamabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1996**, 284, 337.
- [32] Y. Inatomi, N. Hojo, T. Yamamoto, S. Watanabe, Y. Misaki, *ChemPlusChem*, **2012**, 77, 973.

第 2 章：アントラキノイドで拡張されたテトラチアペンタレン系ドナーの合成・構造と性質

2.1 序論

これまでにスペーサーとしてアントラキノイド骨格を挿入した TTF (TTFAQ) について下記のことすでに知られている^[1-6]。

- ▶ 1,3-ジチオール環の硫黄原子とアントラキノイド骨格の peri 位の水素の立体障害により、中性状態でバタフライ型構造をとる。
- ▶ ジカチオン状態 (TTFAQ²⁺) では 1,3-ジチオール環とアントラセンの結合が単結合となり自由回転できるようになるため、1,3-ジチオール環の硫黄原子とアントラキノイド骨格の peri 位の水素の立体障害が緩和されることに加え、スペーサーのアントラセンの芳香族性により、カチオンラジカル状態よりも熱力学的に安定になるため、 $E_1^{ox} > E_2^{ox}$ となり、1 段階の 2 電子酸化還元といった、コンフォメーション変化を伴う酸化還元挙動を示す (Figure 2-1)。

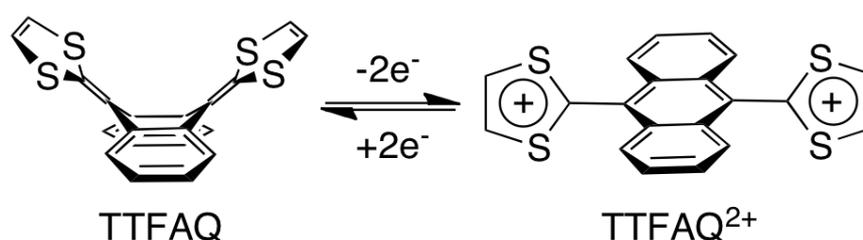


Figure 2-1. TTFAQ の酸化還元挙動

以上のような性質を活かした、分子スイッチや分子メモリなどの分子ヒステリシスを利用した超分子酸化還元システムの基本骨格とする研究が既に取り組みられている。TTFAQ とフェロセンを σ 結合 (エステル結合) によって連結させた化合物 (D^1 - σ - D^2 - σ - D^1) は既に合成され (Figure 2-2)、興味深いことに CV 結果は準可逆的 (中性からジカチオンへの酸化過程とジカチオンから中性への還元過程が異なる電位で進行する) であり、TTFAQ とは異なる挙動を示す^[7]。

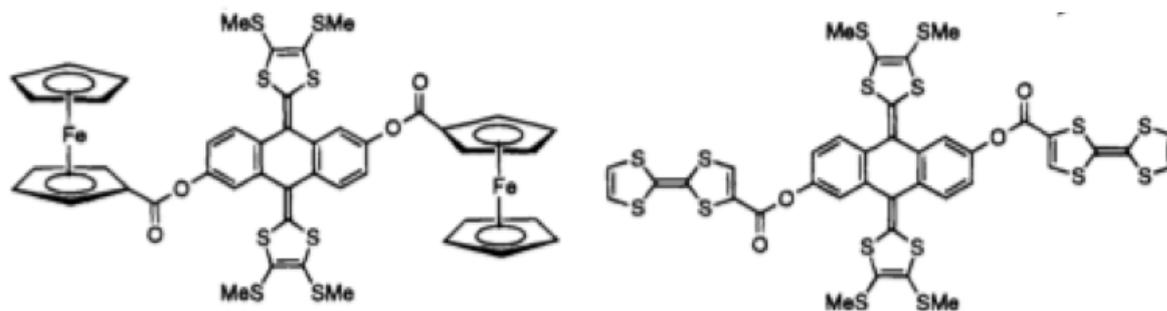
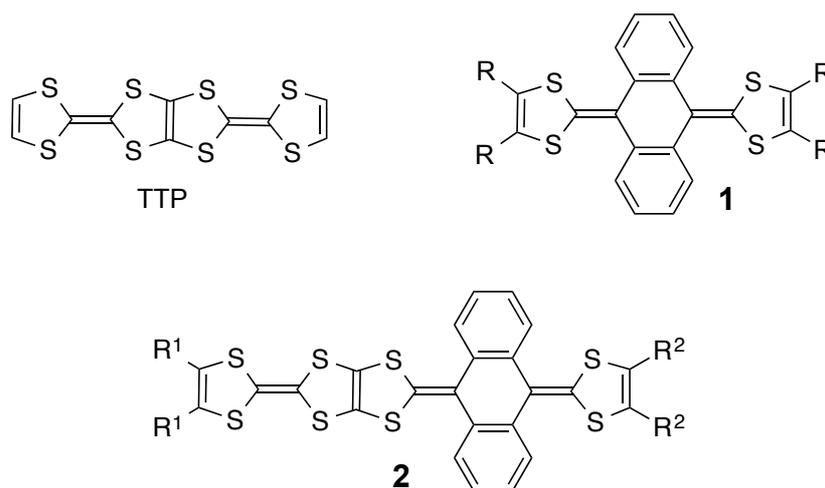


Figure 2-2. D¹-σ-D²-σ-D¹ 構造の分子

そこで本研究では、σ結合でドナー間を結ばず、直接ドナー同士を融合させた誘導体の酸化還元挙動に興味を持ち、さらに新たな性質が発現することを期待し、合成を行った。化合物 **2** の結晶構造及び酸化還元挙動について検討したので報告する。



A(a): R¹(R²) = H

B(b): R¹(R²) = SMe

C(c): R¹(R²) = S(CH₂)₅CH₃

D(d): R¹-R¹(R²-R²) = S(CH₂)₂S

E(e): R¹-R¹(R²-R²) = O(CH₂)₂O

F(f): R¹(R²) = Me

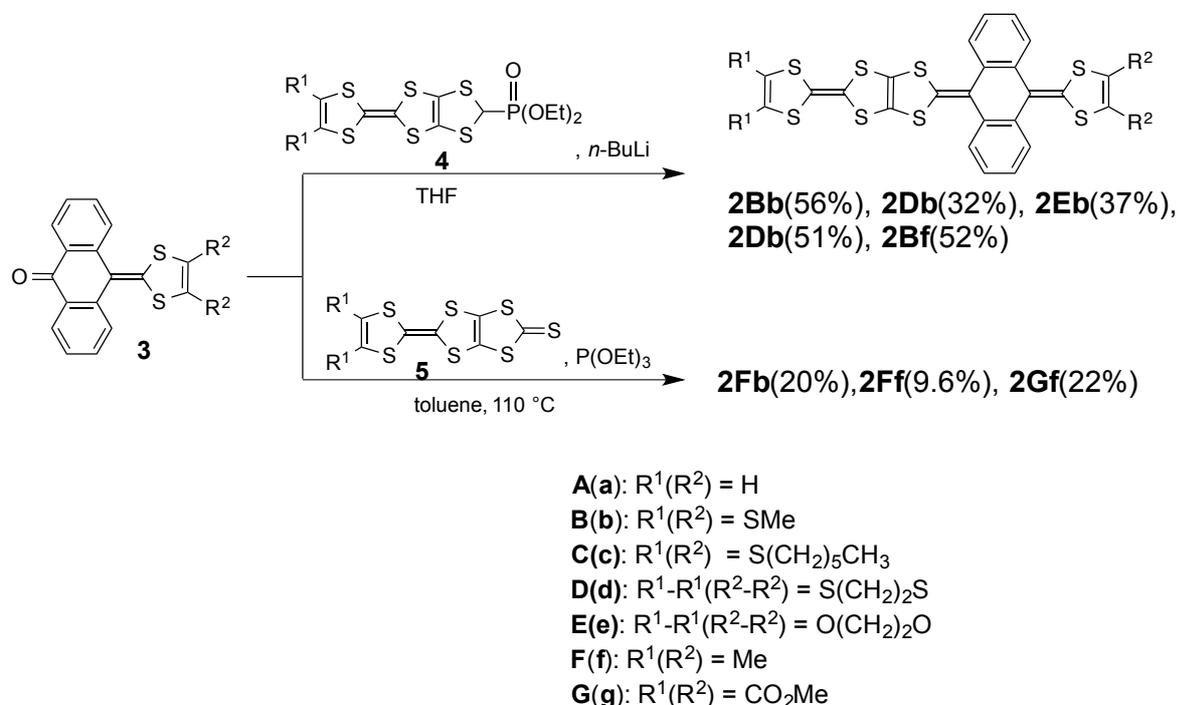
G(g): R¹(R²) = CO₂Me

2.2 結果と考察

2.2.1 合成

Scheme 1-1 に **2** の合成ルートを示す。THF 中 -78 °C で **3b,f**^[4, 8] と 1 当量の **4b,d,e**^[9] を *n*-BuLi 存在下、Horner-Wadsworth-Emmons 反応させることによって **2Bb**, **2Db**, **2Eb**, **2Db**, **2Bf** を得た(22–66%)。 **2Fb**, **2Ff**, **2Gf** は、**3b,f** と 1.2 当量の **5f,g**^[8] をトルエン中、110 °C で P(OEt)₃ を用いたクロスカップリング反応によって 9.6-22%の収率で得られた。

Scheme 2-1



2.2.2 分子及び結晶構造

二硫化炭素/*n*-ヘキサン中、蒸発法により **2Bb** の単結晶が得られた。**2Bb** の結晶構造を Figure 2-3 に示す。TTFAQ 誘導体と同様なサドル型構造をとっており、S7-C7-C8-S8 と S9-C25-C26-S10 で表される二面角(θ)は、95.7(1)°であった(Figure 2-3a)。また、TTFAQ 誘導体の拡張 TTF 部分と **2Bb** での拡張 TTF 部分がなす角度 α は、ほぼ同じであった(94.1°と 90.4°)。アントラキノイド部位の C10…C23 軸での折れ曲がり角(ϕ)は 39.5(2)°であった(Figure 2-3a)。中央の C6 から C9 で表されるテトラチアペンタレン(TTP)部分はほぼ平面であり、反対方向に 0.23(1) Å と 0.30(1) Å まで反って

いた(Figure. 2-3b)。一方、S3-S4-C5-C6-S5-S6 面と S5-S6-C7-C8-S7-S8 面で表される TTF 部位は非平面で、二面角(θ)は $22.7(1)^\circ$ であり(Figure 2-3b)、BDT-TTP(27.17° と 27.33°)よりも少し小さかった。

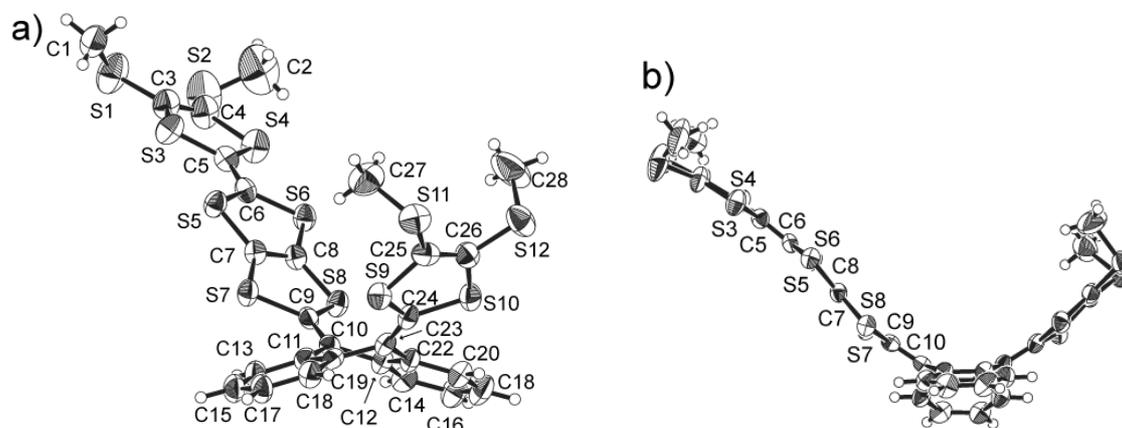


Figure 2-3. **2Bb** の ORTEP 図: a) アントラキノイド部位の横から見た図 b) TTF 部位を横から見た図

Table 2-1. **2** および I_3 塩の結晶学データ

| Material | 2Bb | (2Bb)I_3 | 2Bf | (2Fb)I_3 |
|----------------------------|---------------|------------------------------|----------------|------------------------------|
| Temperature (K) | 300 | 100 | 300 | 300 |
| Crystal system | triclinic | monoclinic | monoclinic | monoclinic |
| Space group | P-1 (#2) | $P2_1/n$ (#14) | $P2_1/c$ (#14) | $P2_1/c$ (#14) |
| $a[\text{\AA}]$ | 8.899(3) | 17.045(4) | 16.166(7) | 9.866(3) |
| $b[\text{\AA}]$ | 9.782(4) | 21.917(5) | 12.294(5) | 22.472(5) |
| $c[\text{\AA}]$ | 18.677(6) | 19.904(5) | 16.906(7) | 16.601(4) |
| $\alpha[^\circ]$ | 81.22(2) | 90 | 90 | 90 |
| $\beta[^\circ]$ | 83.26(2) | 103.465(3) | 90.479(6) | 102.274(5) |
| $\gamma[^\circ]$ | 79.37(1) | 90 | 90 | 90 |
| $V[\text{\AA}^3]$ | 1572.5(9) | 7231(3) | 3360(3) | 3597(2) |
| R1; wR2[$I > \sigma(I)$] | 0.0783/0.2001 | 0.0964/0.0126 | 0.0523/0.1490 | 0.0877/0.1460 |
| GOF | 0.983 | 1.201 | 1.132 | 1.134 |
| Z | 2 | 8 | 4 | 4 |

2.2.3 (2Bb)I₃ の結晶構造

"Bu₄NI₃ を支持電解質として用いて、電解酸化法を用いて (2Bb)I₃ 塩の単結晶を得た。X線構造解析を行ったところ、ドナー分子とアニオン分子はそれぞれ結晶学的に二分子独立であった。(2Bb)I₃ 中の独立した 2Bb⁺ の A と B で表されるドナー分子は、中性と同様なサドル構造をとっていた (Figure 2-4)。分子 A と B のそれぞれの二面角 α は 99.9(1)° と 102.0(1)° であった。中性と同様に ϕ で表される角度は、分子 A は 36.7(4)° であり、分子 B は 38.9(4)° であった。(2Bb)I₃ 中の 2Bb⁺ のなす角度は中性分子とほとんど変わらなかった。一方で、中性分子で S3-S4-C5-C6-S5-S6 面と S5-S6-C7-C8-S7-S8 面で表された二面角は分子 A は 2.0(3)° であり、分子 B は 4.1(2)° であり、中性分子と比べ平面性が増した。平面性の向上は酸化された TTF 誘導体において良く見られる。

TTF 型ドナーの結合長は電子分布の変化に敏感である。TTF 部位が酸化すると、結合長 a は伸び、 b と b' は縮む (Figure 2-5a)。これは 2 の HOMO に起因し、 a は結合性であり、 b と b' は反結合性である (Figure 2-5b)。 $R_b = a / [(b + b') / 2]$ で定義される結合長比 R_b は、TTF 部位の電荷密度を見積もることによって得られる^[10]。分子 A と分子 B の R_b 値はそれぞれ 0.803(13) と 0.788(11) であり、中性分子の R_b 値 0.766(9) よりも 0.037 と 0.022 程度大きな値となった。分子 A と分子 B の TTF 部位の電荷 (Q) は、方程式 $Q = -17.92 + 23.43 \times R_b$ ^[4] によってそれぞれ、+0.9(3) と +0.6(3) と見積もられた。この結果からも、2Bb⁺ の正電荷は TTF 部位に主に分布していることが示唆された。

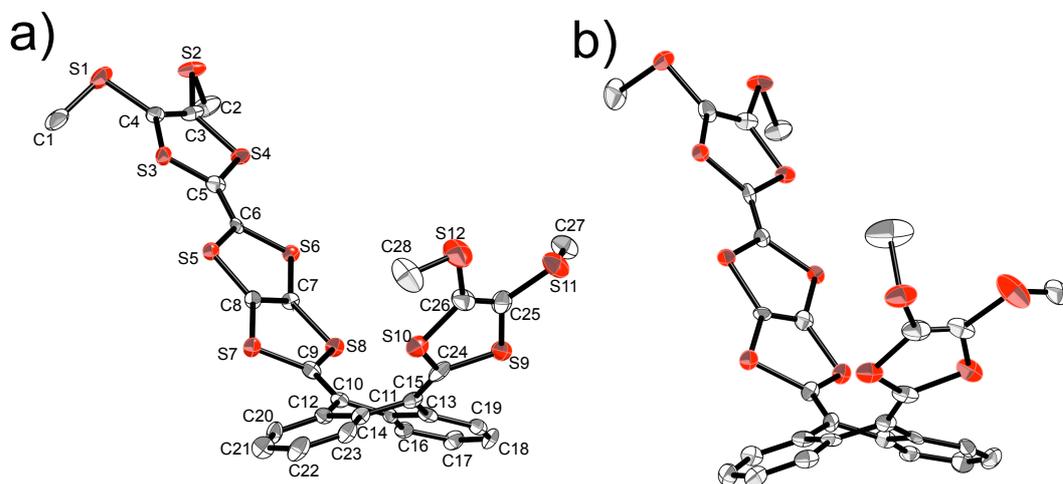


Figure 2-4. (2Bb)I₃ の結晶中の 2Bb⁺ の a) 分子 A、b) 分子 B の分子構造

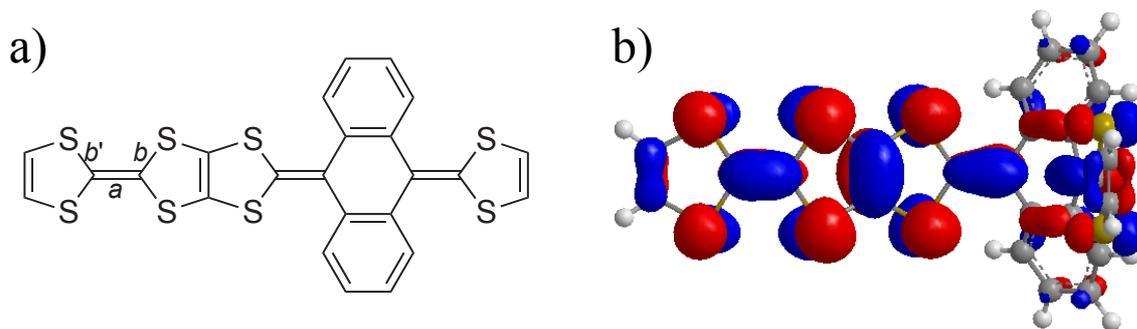


Figure 2-5. (a) *a* と *b* の定義、(b) **2Aa** の HOMO

Figure 2-6 に(**2Bb**)₃I₃ の結晶構造を示す。分子 A と B が TTF 部位の face-to-face 相互作用によってダイマー化した A-A と B-B の面間距離はそれぞれ 3.42 Å と 3.40 Å であった。そのダイマーは *ab* 面に対し、直交して配列している。また I₃⁻ は **2Bb**⁺ の TTF 部位の横に位置している(Figure 2-6b)。TTF 部位の硫黄原子とヨウ素原子間で合計の van der Waals 半径よりも短い、多くの S⋯I 相互作用が確認できた(分子 A では 3.498(3)–3.748(3) Å、分子 B では 3.610(3)–3.772(3) Å)。対照的に、アントラキノイドで拡張された TTF 部位とアニオン間での相互作用は確認できなかった。このことから、TTF 上に正電荷が分布しているのではないかと考えられた。

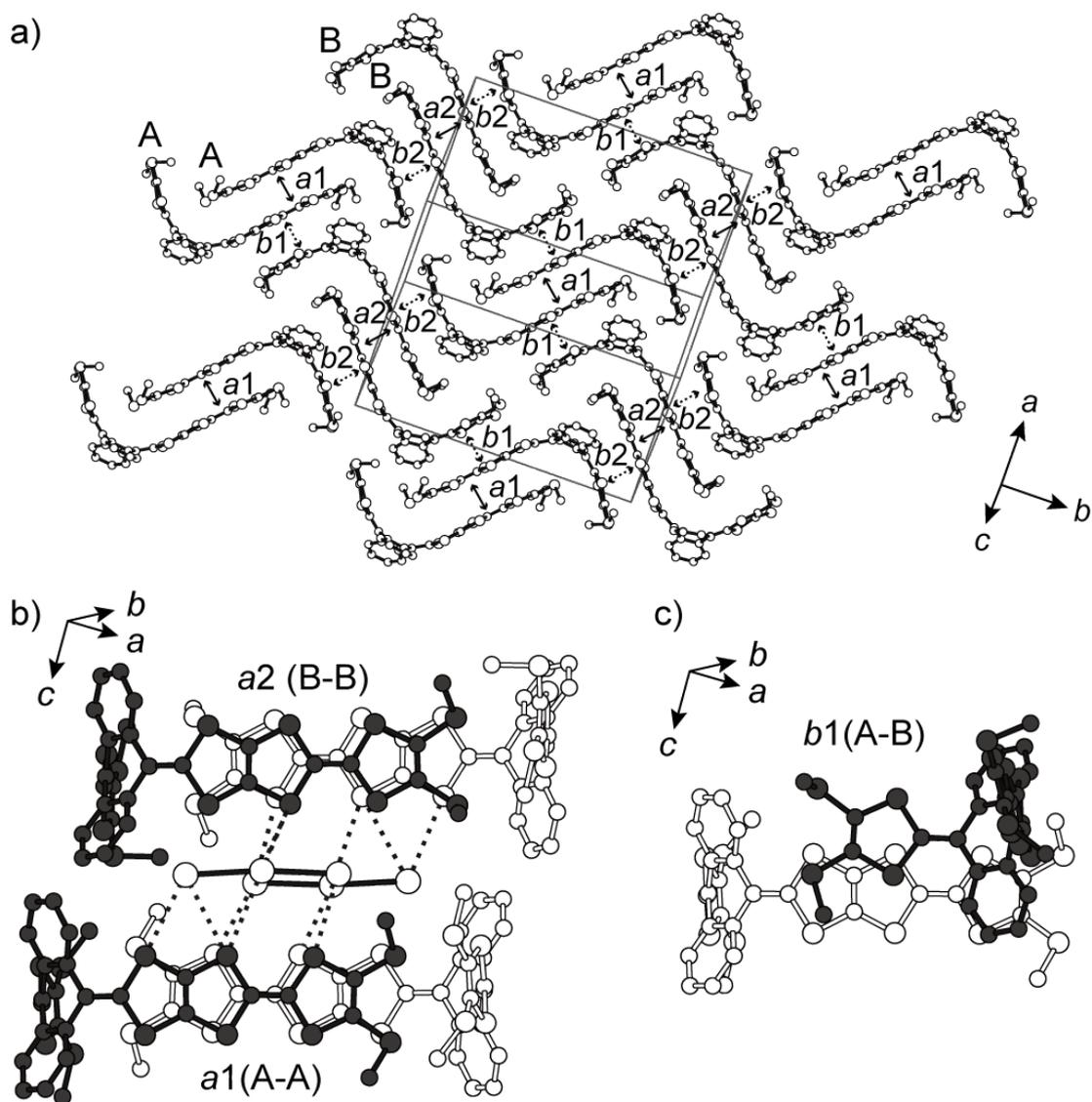


Figure 2-6. a) $(2Bb)I_3$ の結晶構造、 b) 分子間の重なり $a_1(A-A)$ と $a_2(B-B)$ 、 c) 分子間の重なり $b_1(A-B)$

2.2.4 $(2Bb)I_3$ のバンド計算及び伝導度

$(2Bb)I_3$ のドナー間の重なり積分については、AM1 計算によって得られた HOMO を用いて計算した。AM1 による HOMO と DFT 計算によって求めた HOMO について Figure 2-7 に示す。比較すると、DFT 計算では、分子軌道係数が TTF 側に比べれば小さいが、拡張 TTF 側にも広がっている。TTF 側においては、AM1、DFT 計算の結果のどちらにおいても分子軌道係数が大きいことが示唆されている。ドナー分子は head-to-tail 様式で積層しており、重なり積分値は b_1 (1.2×10^{-3}) と b_2 (1.3×10^{-3}) に比

べ、 a_1 (36.5×10^{-3}) と a_2 (37.9×10^{-3}) の値はかなり大きかった (Figure 1-6b, c)。2Bb の TTF 部位は長軸方向に 0.44–0.58 Å、短軸方向に 0.18–0.27 Å、面間距離は 3.4 Å であり、 a_1 (A-A) と a_2 (B-B) で強く重なっている。しかしながら、アントラキノイドで拡張された TTF 部位は短軸方向に 3.2–3.4 Å ほど大きくずれている。このダイマー間とダイマー内の重なり積分の大きな違いは強い二量化を示している。この強い二量化によって、Figure 2-8 に示すようにバンド巾は広がり、 $(2Bb)_2^{2+}$ の完全に酸化された状態によってフェルミ準位にギャップを生じさせる。バンド巾は 0.05 eV、バンドギャップは 0.68 eV であり、バンド絶縁体であった。実際、この塩は $\sigma_{\text{rt}} \leq 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ の低伝導性を示した。

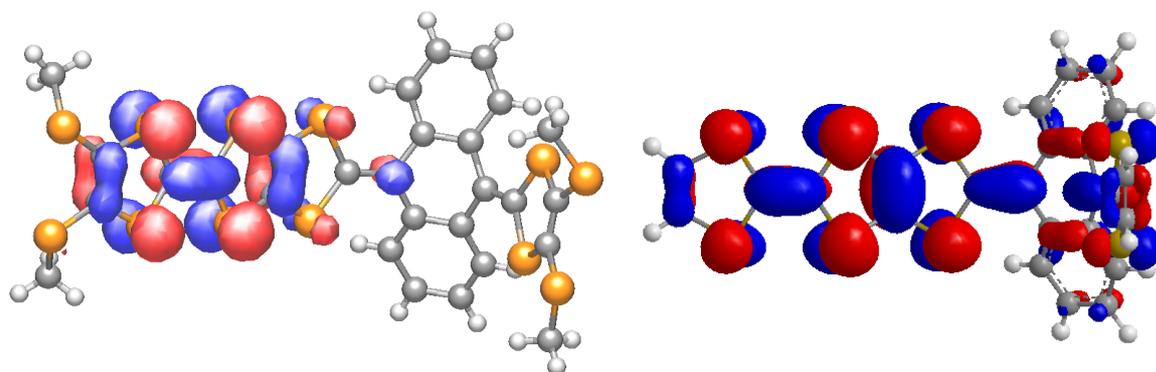


Figure 2-7. AM1 と DFT 計算の HOMO

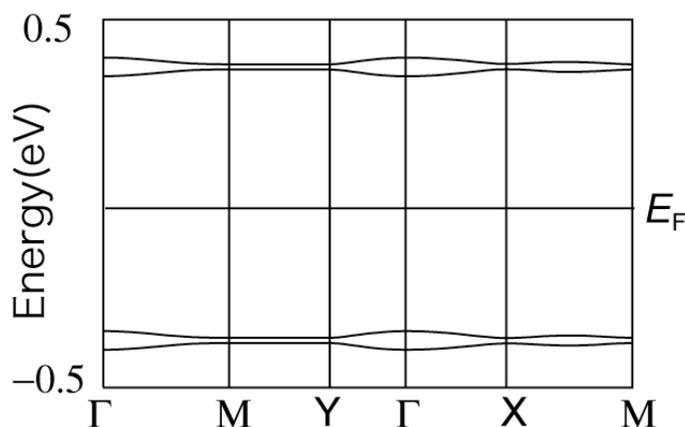


Figure 2-8. $(2Bb)I_3$ のバンド分散図

2.2.5 電気化学的性質

2 の電気化学的性質を CV 法により検討した。ベンズニトリル中における 2Bb のサイクリックボルタモグラムの Figure 2-9 に示す。全ての誘導体が三対の可逆な酸化還元波を示した。酸化還元波のピーク電流値を比較すると第一酸化還元波は 2 電子移動

過程、二段階目と三段階目は 1 電子移動過程であるといえる。

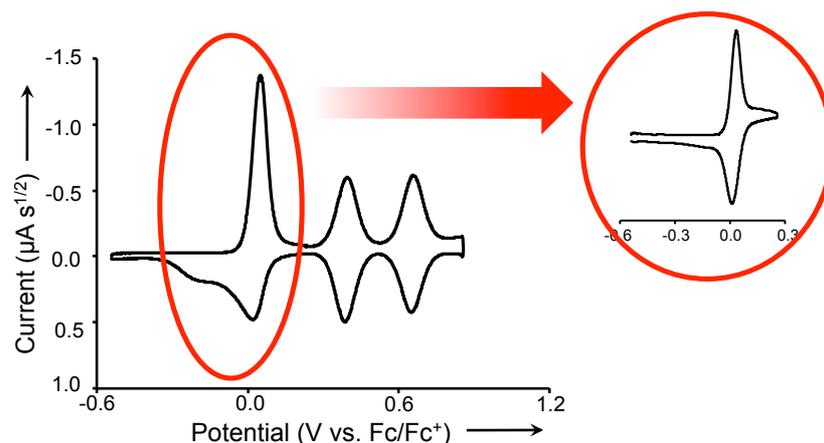


Figure 2-9. **2Bb** のサイクリックボルタモグラム

2 と比較化合物の酸化還元電位を Table 2-2 に示す。TTP 誘導体 **6**^[11]では四対の 1 電子酸化還元波が観測される。一方、TTFAQ(**1b**)^[12]は一对の 2 電子酸化還元波が観測される。この結果は最初の酸化によって生じる 2 個の正電荷が主に TTFAQ 部位に分布していることを示している。そして TTF 部位には二段階目と三段階目の 1 電子酸化によって生じる正電荷が分布する。**2Bb** の第一酸化還元波は準可逆的であり、酸化還元電位はかなり低電位側にシフトしている。しかしながら、この酸化還元電位は掃引速度を 5 mV/s に落とすか、測定温度を 50 °C まで上げることによって、可逆的な波として観測できるようになる。この結果から、一段階目の 2 電子酸化還元過程は構造変化を伴っていると考えられる。**2Bf** についても同様な挙動が観測された。また、**2Fb** については他とは異なり、掃引速度を落とさなくても可逆的な酸化還元波が観測された(Figure 2-10)。一方、**2Ff**, **2Gf** については掃引速度を低速にしても酸化還元波は完全に可逆的には観測されなかった。以上の結果から TTPAQ は置換基によって、酸化状態に及ぼす影響が変わっていることが示唆される。

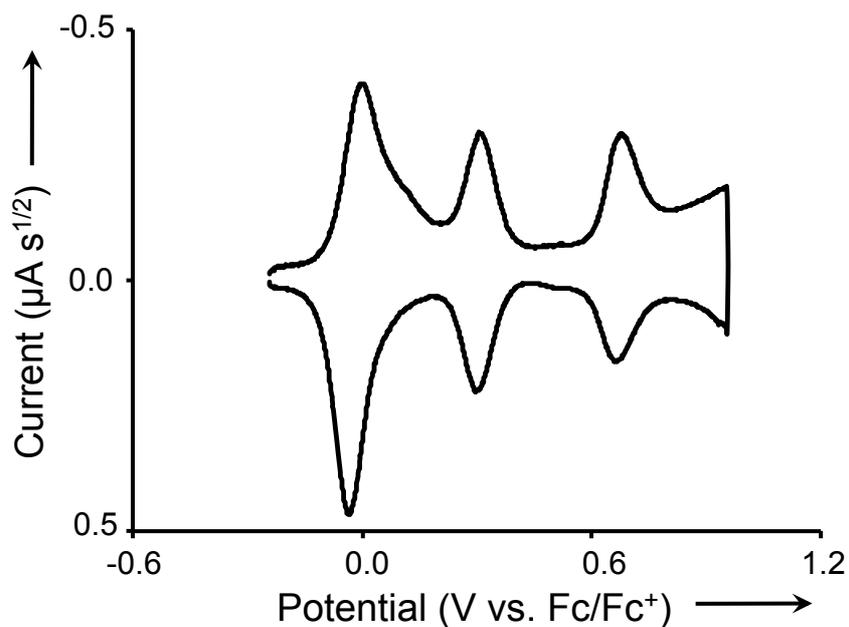
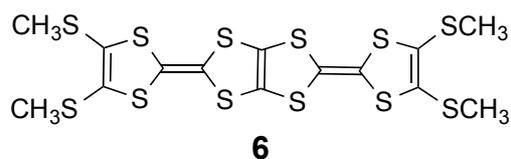


Figure 2-10. **2Fb** のサイクリックボルタモグラム

Table 2-2. **2** と比較化合物の酸化還元電位

| Compound | E_1 | E_2 | E_3 | E_4 |
|------------|--------------------|-------|-------|-------|
| | E_m^a | | | |
| 2Bb | +0.02 | | +0.39 | +0.65 |
| 2Fb | -0.01 | | +0.30 | +0.67 |
| 2Bf | -0.03 | | +0.39 | +0.66 |
| 2Ff | -0.06 ^b | | +0.30 | 0.66 |
| 2Gf | +0.03 ^b | | +0.60 | +0.88 |
| 6 | +0.07 | +0.28 | +0.56 | 0.70 |
| 1b | +0.09 | | | |

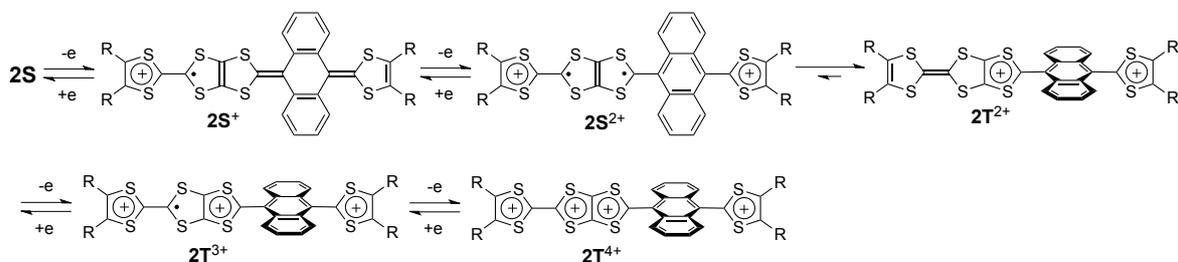
^a $E_m = (E_1 + E_2)/2$. ^b Quasi-reversible step. Anodic peak potential. Scan rate 1~5 mV/s.



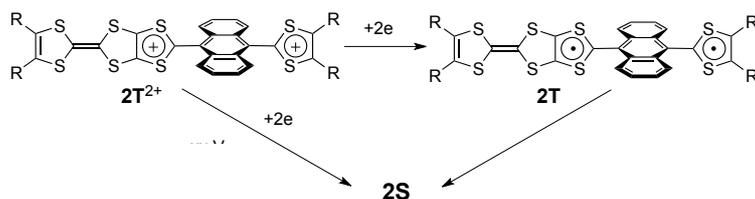
Scheme 2-2 に **2Bb**, (**2Bb**)₃, **6** の分子構造から考えられる **2** の酸化還元過程を示す。X 線構造解析から、**2Bb** の中性分子は S 型コンフォメーション(**2S**)をとる。アントラ

キノイドで拡張された TTF 部位はオンサイトクーロン反発を避けるため、2 電子酸化に
 関与すると考えられる。結果、ジカチオン性のビラジカルが形成され、S 型の
 (TTFAQ)⁺が存在することになり、不安定となる。そのため、拡張 TTF 部位から TTF
 部位へ分子内電荷移動が起こって、S 型から T 型へコンフォメーション変化が起こり、
 S 型 (TTFAQ)⁺からより安定な構造である T 型 (TTFAQ)²⁺構造に変化すると考えられ
 る。これは、(TTFAQ)²⁺より(TTFAQ)⁺が不安定であることに由来する。結果として、
 TTF 部位は中性状態となり、二段階の 1 電子移動過程を経て **2T⁴⁺**となる。一方で、**2T²⁺**
 から 2S の還元過程については、コンフォメーション変化を起こす速度が電極-分子間
 の電子移動よりも遅いと考えられる。掃引速度が速い場合には、コンフォメーション
 変化が追いつかず **2T²⁺**から **2T** への還元過程が観測される(Scheme 2-3)。そして、**2T**
 はビラジカル構造をもつため不安定であるので、**2T** は速やかに 2S 構造へ変化する。
 しかしながら、掃引速度が遅い場合、ECE 過程によって TTF 側に正電荷をもつ **2S⁺**
 を形成する経路を経て、**2T²⁺**から **2S** へコンフォメーション変化するため、可逆な還
 元過程を観測することができる。これは、**2T⁺**から **2S⁺**へコンフォメーション変化を
 起こすのに十分な時間を確保することができるからだと考えられる。**2Fb** のモノカチ
 オン状態は正電荷がジメチル TTF 部位に分布するため **2Bb** や **2Bf** の 1 電子酸化状態
 よりも安定である。その結果、+1 価における T 型から S 型への分子内電荷移動を伴
 うコンフォメーション変化が加速されるために結果的に可逆になると考えられる。

Scheme 2-2.



Scheme 2-3.



2.3 結論

2Bb, **2Bf**, **2Fb**, **2Ff**, **2Gf** の合成に成功した。X 線構造解析より **2Bb** のアントラキノイド TTF 部位はバタフライ構造をとることがわかった。**(2Bb)(I₃)** では完全にイオン化したドナー分子が強く二量化して積層するため、バンド絶縁体となり、低伝導性 ($\sigma_{rt} < 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$) を示した。CV 測定によって、**2** の酸化還元挙動について、一波目が構造変化を伴うことによって準可逆的な挙動を示す三段階の酸化還元挙動を示すことを明らかにした。CV 測定より、ジカチオンへの酸化仮定においてコンフォメーション変化が起こり、通常の掃引速度では還元の際にコンフォメーションが元に戻れないため低電位側に還元波が観測されるが、掃引速度を遅くすると可逆に中性分子へ還元されることが推察された。CV、X 線構造解析の結果からカチオンラジカルにおける 1 つの正電荷は TTF 部位にジカチオンにおける 2 つの正電荷はアントラキノイド TTF 部位に主に分布している事が示唆された。

2.4 使用試薬及び機器

《使用試薬など》

- CH_2Cl_2 , CS_2 , Hexane : 市販のものをそのまま用いた。
- THF(tetrahydrofuran) : 和光純薬の脱水 (安定剤含有または含まない) してあるものを用いた。
- toluene : 市販品を CaH で一日乾燥させた後、蒸留したものを用いた。
- $\text{P}(\text{OEt})_3$: 市販品を Na で一日乾燥させた後、蒸留したものを用いた。
- LDA(lithium diisopropylamide) : THF 中 DIA(diisopropylamine) と *n*-BuLi を -78°C で 30 分反応させ合成したものを用いた。
- *n*-BuLi : 関東化学の 1.6 M Hexane 溶液のものを用いた。
- DIA : 市販品を CaH で一日乾燥させた後、蒸留したものを用いた。
- カラムクロマトグラフィー : 関東化学 Silica Gel 60N 100-210 μm を使用した。

《測定機器》

- melting point (m.p.) : YANACO micro melting point apparatus MP-S3 を用いた。
- IR : JASCO FZ/ IR- 460 Plus Spectrometer を用いた。試料は KBr を用いて加圧成型したものを用いた。
- $^1\text{H-NMR}$: JEOL NM- SCM270 または JEOL NM- EX 400 を用いて測定した。

- Mass: Applied Biosystems MALDI TOF- MS Voyager[®] DE[™] PRO を用いて測定した。
- UV-Vis : Perkin Elmer Japan 紫外可視近赤外分光光度計 LAMDA 750 を用いて測定した。
- 量子化学計算 : Gaussian 09 Revision D.01 を用いて計算を行った。
- サイクリックボルタンメトリー(CV) : ALC/Chi Electrochemical Analyzer Model 617B を使用した。作用電極と対電極には白金電極を、参照電極には Ag/Ag⁺電極を用いた。支持電解質として ⁿBu₄N⁺PF₆⁻を用い、0.1 M のベンゾニトリルを用いた。この溶液にドナーを加え、25 °C において掃引速度 1~50 mV/s で測定した。酸化還元電位は同条件で測定したフェロセンを基準にして算出した。
- X 線結晶構造解析 : Rigaku Mercury CCD を用い、光源として graphite monochromated MoK α を用いて 293 K で測定した。強度データは a maximum 2 θ 値が 55.0°の範囲で集めた。構造解析は直接法(SIR97)により行ない、非水素原子は非等方性的に精密化した。水素原子は精密化していない。構造は、full-matrix least squares を用いて精密化した。

2.5 実験項

2Bb: 化合物 **4B**(205.1mg, 0.40 mmol)に対し 1.2 当量の **3b**(161.1 mg, 0.49 mmol)を Ar 雰囲気下、dry-THF に溶解させ、メタノールバスにより-78°Cまで冷却し、*n*-BuLi (1.6 M)を加え、室温まで昇温しながら攪拌した。その後、メタノールを 30ml 程度加えることで沈殿を得た。これをろ過し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(展開溶媒 :CS₂)で精製し、**2Bb**(167.1 mg, 0.23 mmol)を 24%(オレンジ色固体)の収率で得た。M.p. 165.0 –175.0 °C; ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ 7.4 (m, 4H), 7.2 (m, 4H), 2.3 (s, 1H), 2.2 (s, 1H); IR (KBr) 3059, 2985, 2915, 1538, 1496, 1456, 1445, 1427, 777, 754, 675, 642 cm⁻¹; HR-MS (LDI-TOF) *m/z* measured 739.8195 (M⁺), calcd for C₂₈H₂₀S₁₂ 739.8213.

2Ff: **5F** (118.8 mg, 0.37 mmol)に対し1.2当量の化合物**3f** (150 mg, 0.44 mmol)を、Ar雰囲気下、dry-toluene (4 ml) と亜リン酸トリエチル (4 ml)に溶解させた。その混合溶液を還流しながら110 °Cで3時間攪拌した。その後、過剰量のヘキサンを加え得られた沈殿を濾過した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィ(展開溶媒: CH₂Cl₂)で精製し、**2Ff** (21.8 mg, 0.04 mmol)をオレンジ色固体として9.6%の収率で得た。M.p. 230.0-239.2 °C; ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): δ 7.6 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.4 (d, *J*

= 7.2 Hz, 2H), 7.1 (m, 4H), 1.84 (s, 6H), 1.82 (s, 6H); IR (KBr) 3058, 2913, 2850, 1558, 1541, 1508, 1456, 1445, 777, 754, 676, 643 cm^{-1} ; HR-MS (LDI-TOF) m/z measured 611.9310 (M^+), calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_8$ 611.9331.

2Gf: 化合物 **3f** (120.8 mg, 0.35 mmol) に対し 1.5 当量の **4G** (288.3mg, 0.53 mmol) を Ar 雰囲気下、dry-THF に溶解させ、メタノールバスにより -78°C まで冷却し、LDA (1.1 ml, 0.55 mmol) を加えた。その後、室温まで昇温しながら 4 時間攪拌した。その反応混合物に、メタノールを 20 ml 程度加えることで沈殿を得た。これをろ過し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ (展開溶媒: CH_2Cl_2) で精製し、**2Gf** (54.2 mg, 0.08 mmol) を銅色固体として 22% の収率で得た。M.p. $240.5\text{--}244.2^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): δ 7.5 (d, $J_1 = 6.8$ Hz, 2H), 7.4 (d, $J_1 = 6.0$ Hz, 2H), 7.2 (m, 4H), 3.6 (s, 6H), 1.9 (s, 6H); IR (KBr) 3058, 3006, 2950, 2913, 1755, 1732, 1577, 1523, 1508, 1456, 1445, 1433, 1241, 756, 644 cm^{-1} ; HR-MS (LDI-TOF) m/z measured 699.9143 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_6$), calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_8$ 699.9127.

2Bf: 化合物 **3f** (95 mg, 0.30 mmol) と **4B** (151 mg, 0.30 mmol) を Ar 雰囲気下、dry-THF に溶解させ、メタノールバスにより -78°C まで冷却し、n-BuLi (1.6 M) を加え、室温まで昇温しながら攪拌した。1.5 時間後、メタノールを 20 ml 程度加えることで沈殿を得た。これをろ過し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ (展開溶媒: CS_2) で精製し、**2Bf** (106.3 mg, 0.16 mmol) をオレンジ色固体として 52% の収率で得た。M.p. $239.0\text{--}242.5^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): δ 7.5 (d, $J_1 = 8.8$ Hz, 2H), 7.4 (d, $J_1 = 9.2$ Hz, 2H), 7.2 (m, 4H), 2.3 (s, 6H), 1.8 (s, 6H); IR (KBr) 3058, 2915, 1516, 1456, 1445, 778, 755, 676, 643 cm^{-1} ; HR-MS (LDI-TOF) m/z measured 675.8772 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_6$), calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_{10}$ 675.8772.

2Fb: 化合物 **3b** (95.1 mg, 0.25 mmol) と **4F** (100 mg, 0.30 mmol) を Ar 雰囲気下、dry-toluene (3 ml) と亜リン酸トリエチル (3 ml) に懸濁させ、還流しながら 110°C 、5 時間攪拌した。得られた混合溶液を減圧下 (2 Torr)、バス温 $30\text{--}40^\circ\text{C}$ で溶媒を留去した後、ヘキサンでデカンテーションを行った。得られた反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィ (展開溶媒: CS_2) で精製し、**2Fb** (40.6 mg, 0.06 mmol) をオレンジ色固体として 20.3% の収率で得た。M.p. $236.0\text{--}240.5^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): δ 7.4 (m), 7.2 (m), 2.2 (s, 6H), 1.8 (s, 6H); IR (KBr) 3059, 2984, 2915, 2849, 1532, 1509, 1498, 1456, 1445, 1429, 776, 754, 675, 642 cm^{-1} ; HR-MS (LDI-TOF) m/z measured 675.8780 (M^+), calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_{10}$ 675.8772.

2.6 参考文献

- [1] M. R. Bryce, A. J. Moore, M. Hasan, G. J. Ashwell, A. T. Fraser, W. Clegg, M. B. Hursthouse, A. I. Karaulov, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1493; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1450.
- [2] K. Akiba, K. Ishikawa, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2674.
- [3] M. R. Bryce, A. J. Moore, *Synth. Met.* **1988**, *25*, 203.
- [4] M. R. Bryce, T. Finn, A. J. Moore, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *2000*, 51.
- [5] A. E. Jones, C. A. Christensen, D. F. Perepichka, A. S. Batsanov, A. Beeby, P. J. Low, M. R. Bryce, A. W. Parker, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 973.
- [6] N. E. Gruhn, N. A. Macías-Ruvalcaba, D. H. Evans, *Langmuir* **2006**, *22*, 10683.
- [7] G. J. Marshallsay, M. R. Bryce, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6847.
- [8] C. A. Christensen, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1301.
- [9] Y. Misaki, H. Nishikawa, K. Kawakami, T. Uehara, T. Yamabe, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4321.
- [10] a) T. C. Urnland, S. Allie, T. Kuhlmann, P. Coppens, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6456; b) P. Guionneau, C.J. Kepert, G. Bravic, D. Chasseau, M.R. Truter, M. Kurmoo, P. Day, *Synth. Met.* **1997**, *86*, 1973.
- [11] Y. Misaki, H. Nishikawa, K. Kawakami, S. Koyanagi, T. Yamabe, M. Shiro, *Chem. Lett.* **1992**, *21*, 2321.
- [12] A. S. Batsanov, M. R. Bryce, M. A. Coffin, A. Green, R. E. Hester, J. A. K. Howard, I. K. Lednev, N. Martín, A. J. Moore, J. N. Moore, E. Ortí, L. Sánchez, M. Saviron, P. M. Viruela, R. Viruela, T-Q. Ye, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2580.

第3章：キサントレン部を有するテトラチアペンタレン系ドナーの合成・構造と性質

3.1 序論

低温まで安定な金属的な伝導性を維持する分子伝導体の開発について、一次元金属は低温ではパイエルス転移を起こし、それを抑制する方法として、分子間相互作用による二次元性を持たせることが知られている^[1]。TTFが二量化した2,5-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene (TTP)は硫黄原子間の相互作用の増加によって、二次元性を持たせることに成功した例である^[2]。実際に、TTP誘導体や拡張TTP誘導体で、低温まで安定に金属的挙動を示す電荷移動塩は多く存在する^[3]。

ほとんどのTTP系伝導体の誘導体の金属状態はクーロン反発 U の減少と広いバンド巾 W が原因である。鹿野田ダイアグラム^[4]と呼ばれる相図に基づくと、金属状態を不安定化させることが必要であり、超伝導体を開発するためには、バンド幅(W)を減少させるか、クーロン反発(U)を大きくすることによって、 U/W をチューニングする必要があるとわかっている。そこで、TTP伝導体については、バンド巾を減少させることによって、金属状態が不安定化し、超伝導が発現するのではないかと考えられた。TTP類縁体のBDA-TTPは、実際に、様々な対アニオンとの組み合わせで多くの超伝導体を与えることが知られている^[5]。

2-(Xanthen-9-ylidene)-1,3-dithiole (XDT, **1a**)^[6]は1,3-ジチオール (DT)環の硫黄原子とキサントレン部位のベンゼン環の水素が立体反発するため非平面構造をとる。そこで、XDTとTTFを融合させることによって設計される2-(1,3-dithiol-2-ylidene)-5-[(xanthen-9-ylidene)-1,3-dithiole]-1,3,4,6-tetrathiapentalene (XDT-TTP, **2**)を用いることにより、立体障害によって積層状態で分子間にずれを生じさせ、Figure 3-1に示すように、 W が減少することを期待した。本研究では、化合物**2b-d**を合成し、それらの構造と性質について検討したので報告する。

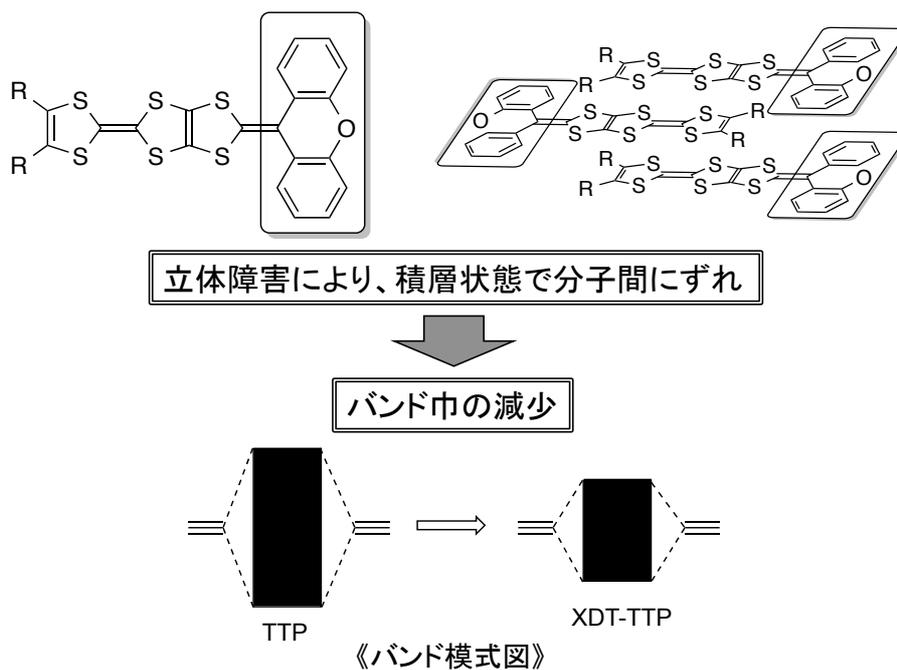
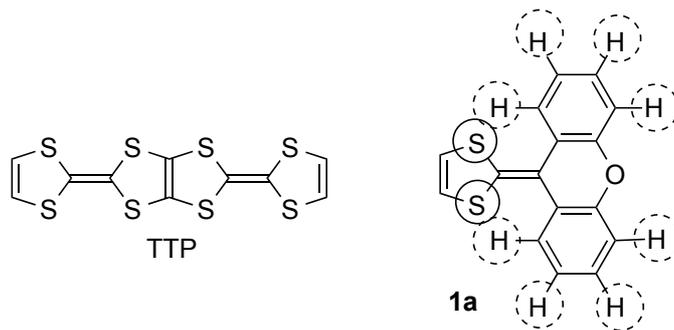
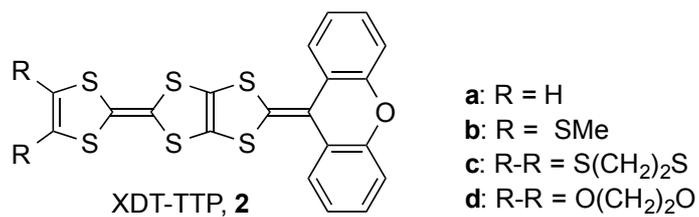


Figure 3-1. XDT-TTPにおけるバンド巾減少のイメージ

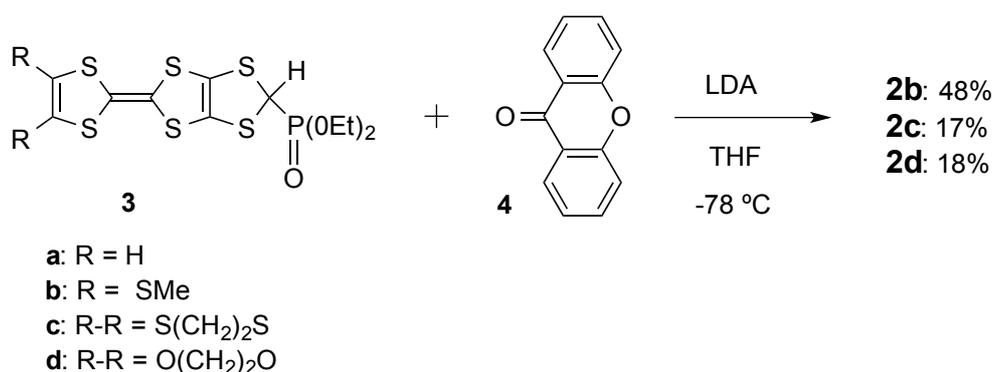


3.2 結果と考察

3.2.1 合成

Scheme 3-1に**2b-d**の合成ルートを示す。THF中、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ で**3**^[7]と1.2当量の**4**をLDAで処理することによりHorner-Wadsworth-Emmons反応^[7]させて**2b-d**を合成した(収率: 17~47%)。 **2b-d**は全て固体であった。

Scheme 3-1



3.2.2 分子軌道計算

2a の分子軌道計算を行った^[8]。 **2a** の HOMO、HOMO-1 における分子軌道の形状を Figure 3-2、分子軌道のエネルギー準位を Table 3-1 に示す。HOMO は 3 つの DT ユニットにあり、キサンテンユニットに偏っている。HOMO-1 は中央の DT のみ他の DT に比べ分子軌道係数が小さいが、全体的に広がっている。この結果から、最初の酸化による正電荷は TTF 側に偏ることが示唆された。

Table 3-1. **2a** の DFT 計算によるエネルギー準位

| Compound | HOMO (eV) | HOMO-1 (eV) |
|-----------|-----------|-------------|
| 2a | -4.71 | -5.25 |

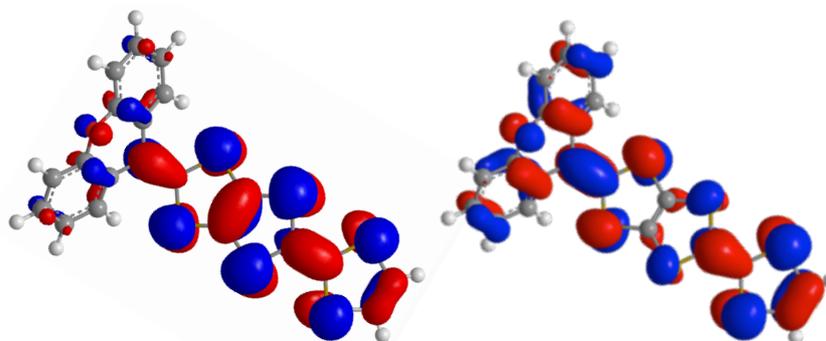


Figure 3-2. **2a** の HOMO (左) および HOMO-1 (右).

3.2.3 電気化学的性質

2b,dの電気化学的性質をCV法により検討した。**2b,d**ともに三対の酸化還元波を観測した。Figure 3-3に**2b**のサイクリックボルタモグラムを示す。最も高電位側の酸化還元波のピーク電流値の高さは他の酸化還元波の約二倍であった。このことから、3段階目の酸化還元波は二電子移動過程であり、一段階目、二段階目の酸化還元波は1電子移動過程であるといえる。

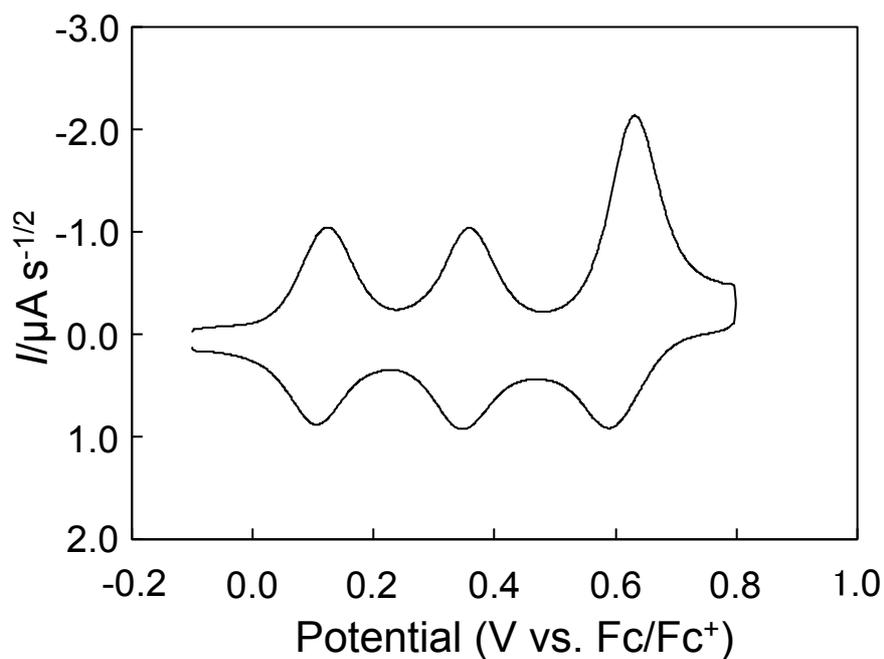


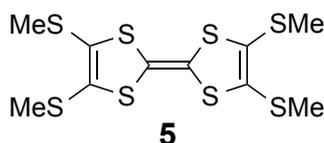
Figure 3-3. **2b**のサイクリックボルタモグラム

2の比較化合物の酸化還元電位をTable 3-2に示す。**1c**は一对の2電子移動を示し、**5**は二段階の1電子酸化還元波を示す。**2b**のピーク電流値より、一段階目と二段階目の酸化還元波は1電子移動であり、三段階目の酸化還元波は2電子移動過程であると考えられる。また、**2b**の一段階目の酸化還元電位 ($E_1 = +0.12$ V) は**5**よりも0.04 V高く、**1c**よりも0.14 V低い。**2d**の一段階目、二段階目の酸化還元電位は**2b**よりも0.04 V低いが、三段階目の酸化還元電位は**2b**と一致する。この結果から、最初の二段階の1電子酸化によって生じる正電荷は主にTTF部位に分布していることがいえる。そして、三段階目の2電子酸化によって生じる正電荷はXDTユニットに分布しているといえる。この、三段階目の結果についてはDFT計算によっても示唆されている。

Table 3-2. **2**と比較化合物の酸化還元電位^a

| Compound | E_1 | E_2 | E_3 | E_4 |
|-----------|-----------------------|-------|-------|-----------------------|
| | E_{m1} ^b | | | E_{m2} ^b |
| 2b | +0.12 | +0.36 | | +0.62 |
| 2d | +0.08 | +0.32 | | +0.62 |
| 1c | +0.26 | | | |
| 5 | +0.08 | +0.34 | | |

^a 電解質: $n\text{Bu}_4\text{N} \cdot \text{PF}_6$ (0.1 M), 電解液: 二硫化炭素-ベンゾニトリル (1:1, v/v), 25 °C, 作用電極: Pt, 掃引速度: 0.05 V s^{-1} (vs. Fc/Fc^+). ^b $E_{m1} = E_2 - E_1$, $E_{m2} = E_4 - E_3$.



3.2.4 分子及び結晶構造

2bをクロロベンゼンにより再結晶を行ったところ、**2b**の単結晶が得られたので、X線構造解析を行った^[9]。Table 2-2に結晶学データを示す。ドナー分子における、C10-C15…C17-C22とS(7)-C(9)-S(8)面の二面角(35.1°)はDTのS-C-SとS-C-C-Sの二面角(6.9–22.0°)よりも大きい。キサンテン部位について、Figure 3-4に示すようにO(1)…C(16)軸にそって二面角は148.4°曲がっている。ドナー分子は桶型構造をとっており、チオメチル基はTTF平面に対して、ほぼ垂直に立っていた。

Table 3-2. **2b**, **(2b)ReO₄(DCE)_{0.5}**および**(2b)(TCNQ)**の結晶学データ

| Compound | 2b | (2b)ReO₄(DCE)_{0.5} | (2b)(TCNQ) |
|---|-----------------------------|---|--------------------|
| Cystal system | monoclinic | triclinic | triclinic |
| Space group | <i>P</i> 21/ <i>c</i> (#14) | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| <i>a</i> [Å] | 9.824(3) | 7.424(5) | 7.439(3) |
| <i>b</i> [Å] | 8.157(2) | 10.578(8) | 10.211(4) |
| <i>c</i> [Å] | 28.113(8) | 17.266(13) | 20.749(7) |
| α [°] | 90 | 90.96(2) | 83.758(8) |
| β [°] | 91.145(5) | 98.54(2) | 87.415(10) |
| γ [°] | 90 | 91.09(2) | 89.157(9) |
| <i>V</i> [Å ³] | 2252.3(10) | 1340(2) | 1565.1(10) |
| <i>R</i> 1; <i>wR</i> 2 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0496/0.1035 | 0.0705 / 0.1618 | 0.0716 / 0.1466 |
| <i>GOF</i> | 1.126 | 1.077 | 1.109 |
| <i>Z</i> | 4 | 2 | 2 |

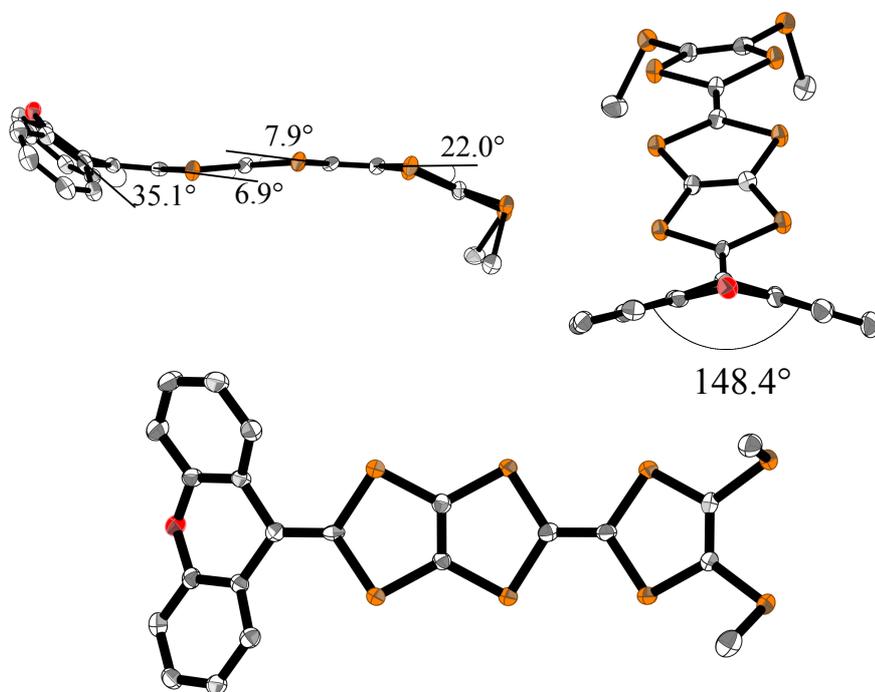


Figure 3-4. **2b**のORTEP図

3.2.5 (DTM-TTPXT)ReO₄(DCE)_{0.5}の結晶構造

n-Bu₄N·ReO₄を支持電解質として用いて、1,2-ジクロロエタン(DCE)/EtOH中で電解酸化法^[10]を用いて結晶成長させることにより(2b)ReO₄(DCE)_{0.5}を得た。結晶学データをTable 3-2に示す。得られた結晶は、三斜晶型であり空間群は $P\bar{1}$ であった。一つのドナーとアニオン分子が結晶学的に独立している。電解溶媒として用いられたDCEが結晶中に取り込まれており、対称心上に位置している。反転中心はDCEのC-C結合の中心である。

(2b)ReO₄(DCE)_{0.5}の2b⁺のORTEP図をFigure 3-5に示す。TTFユニットが完全に平面であるのに対し、XDTユニットは非平面であり、中性分子と同様な二面角の値を示した。二つのメチルチオ基は分子長軸方向に対して平面的であり外側を向いていた。これはほとんどのTTP誘導体がラジカルカチオン構造となったときに示す構造である^[11]。また、中央のTTF部位のC=Cの結合長が、中性では1.340(4) Åであったが2b⁺は1.372(13) Åであり、結合長が伸びていることがわかった。しかしながら、キサンテン部位とDT間の二重結合についてはほとんど変化はなかった。この結果から、2b⁺の正電荷は主にTTF部分に分布しているといえる。さらに、CVとDFT計算結果とも一致する。

(2b)ReO₄(DCE)_{0.5}の結晶構造をFigure 3-6に示す。ドナー分子はa軸方向に積層している。アニオンと溶媒は、キサンテン部位とチオメチル基の立体障害の影響によって分子の短軸方向に生じた空間を埋めるように存在する。その結果、ドナー分子間のside-by-side相互作用は阻害されていた。積層内においてドナー分子はhead-to-tail様式で重なっており、キサンテン部位同士の立体障害をさけるため分子長軸方向に沿って2.92 Åと3.29 Åの大きなずれが生じている。面間距離はa1では3.38 Å、a2では3.44 Åであった。

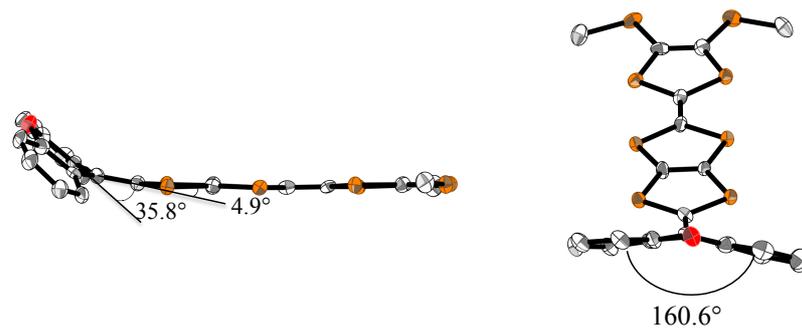


Figure 3-5. **(2b)**ReO₄(DCE)_{0.5}中におけるドナー分子のORTEP図

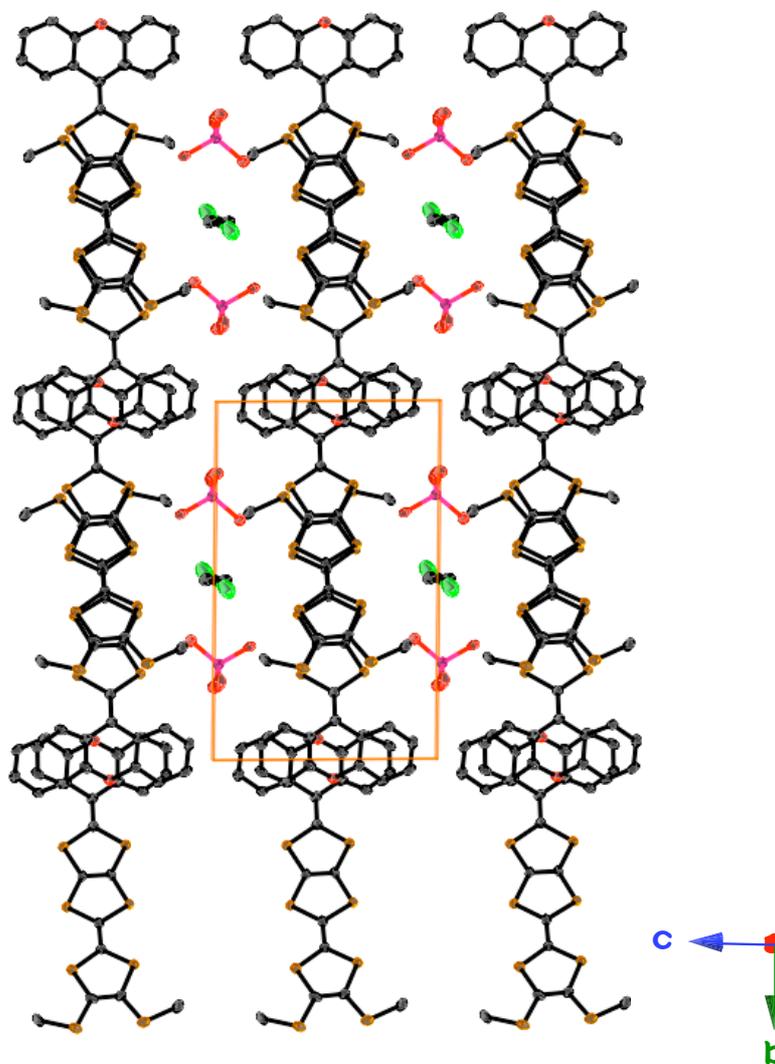


Figure 3-6. **(2b)**ReO₄(DCE)_{0.5}の結晶構造

3.2.6 (DTM-TTPXT)ReO₄(DCE)_{0.5}のバンド計算及び伝導性

X線構造解析の結果を基に重なり積分を計算した。積層内の重なりに関しては、三つのDTは*a1*ではお互いに重なっているのに対して、*a2*では二つのDTユニットのみが重なっていた。その結果、*a1*と*a2*の重なり積分はそれぞれ 31.7×10^{-3} と 12.3×10^{-3} と算出された。ドナー分子は*ac*面で二次元的な配列をしているものの、分子長軸方向に沿った、*p1*, *p2*, *c*の重なり積分値は 10^{-4} よりも小さい。そのため、結晶は一次元構造であると見なされた。強結合近似(tight-binding)計算によって、(2b)ReO₄(DCE)_{0.5}はバンド絶縁体であることがわかった。これは、強く二量化していることとドナーが完全に一価となっていることが大きく影響する。この塩の伝導性を調べたところ、室温伝導度 $2.9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、活性化エネルギー0.16 eVの半導体であった。

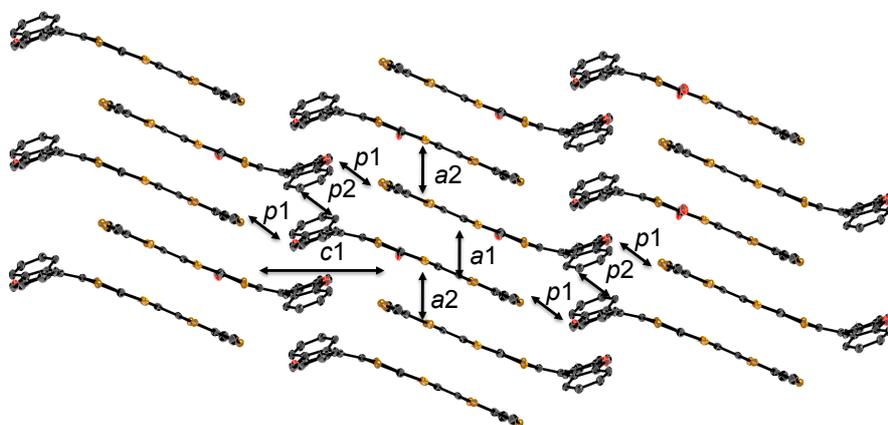


Figure 3-7. (2b)ReO₄(DCE)_{0.5}塩のドナーシート構造

重なり積分値($\times 10^{-3}$): $a1 = 31.7, a2 = 12.3, p1 = 0.1, p2 = -0.2, c1 = 0.2 \times 10^{-3}$.

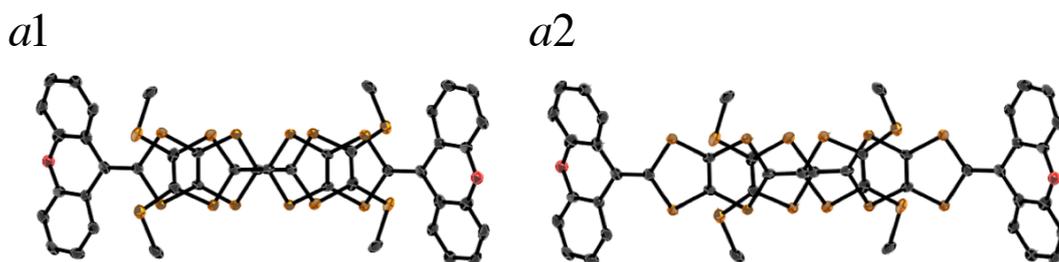


Figure 3-8. (2b)ReO₄(DCE)_{0.5} 中におけるドナー分子の積層様式

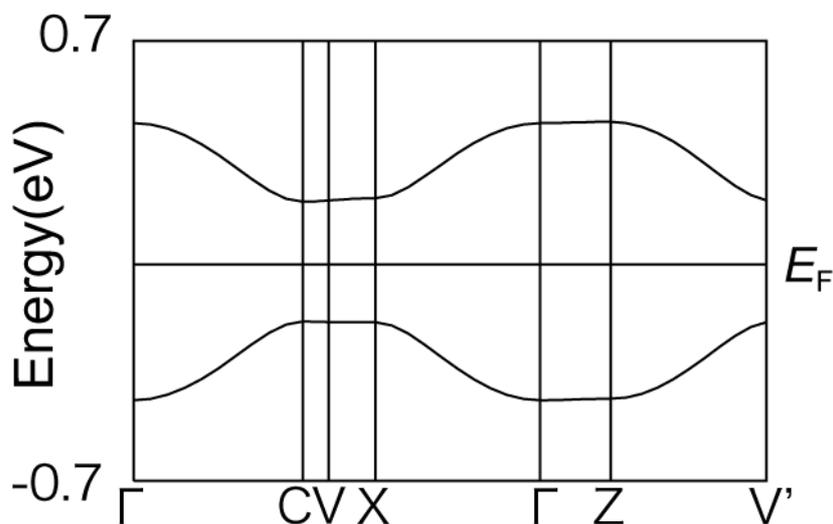


Figure 3-9. (2b)ReO₄(DCE)_{0.5} のバンド分散図.

3.2.7 (DTM-TTPXT)(TCNQ)の X 線構造解析

2bをクロロベンゼンに溶解させた溶液に、TCNQをクロロベンゼンに溶解させた溶液を加えて約3ヶ月室温で放置することによって、電荷移動錯体(**2b**)(TCNQ)を黒色結晶として得ることに成功した。

単結晶化に成功した(**2b**)(TCNQ)の電荷移動錯体について X 線結晶構造解析^[11]を行い、結晶学的データを Table 2-2 にまとめた。(2b)(TCNQ)は三斜晶系であり、空間群は $P \bar{1}$ に属する。

(2b)(TCNQ)中におけるドナー分子構造の ORTEP 図を Figure 3-10 に示す。TTF 骨格は中性分子と比較すると、平面性が向上していた。しかし、a)に示すように、XDT 部位は非平面であり、キサントレン部位と DT 部位の二面角が 29.1°、b)に示すようにキサントレン部位の二面角は 154.2°であり、中性分子と比較すると若干平面性が増していた。また、アルキリデン部位のメチル基が分子平面に沿って、それぞれ反対方向に張り出している。

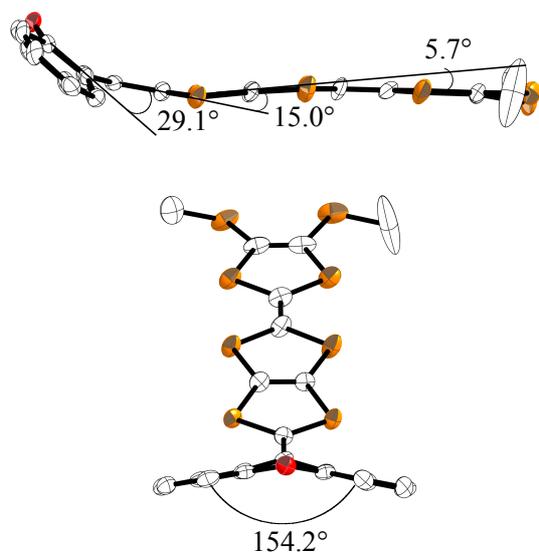


Figure 3-10. (2b)(TCNQ)におけるドナー分子の ORTEP 図

Figure 3-11 に結晶構造を示す。ドナー分子およびアクセプター分子はそれぞれ 1 分子独立であり、ドナーとアニオンの比は 1 : 1 である。ドナー分子は *a* 軸方向に沿って head-to-tail で積層し、カラムを形成している。また、アクセプター層がドナー層を 4 方向から取り囲むような結晶構造をとっていることがわかった。これにより、ドナー層はそれぞれ独立しており、一次元構造となっている。

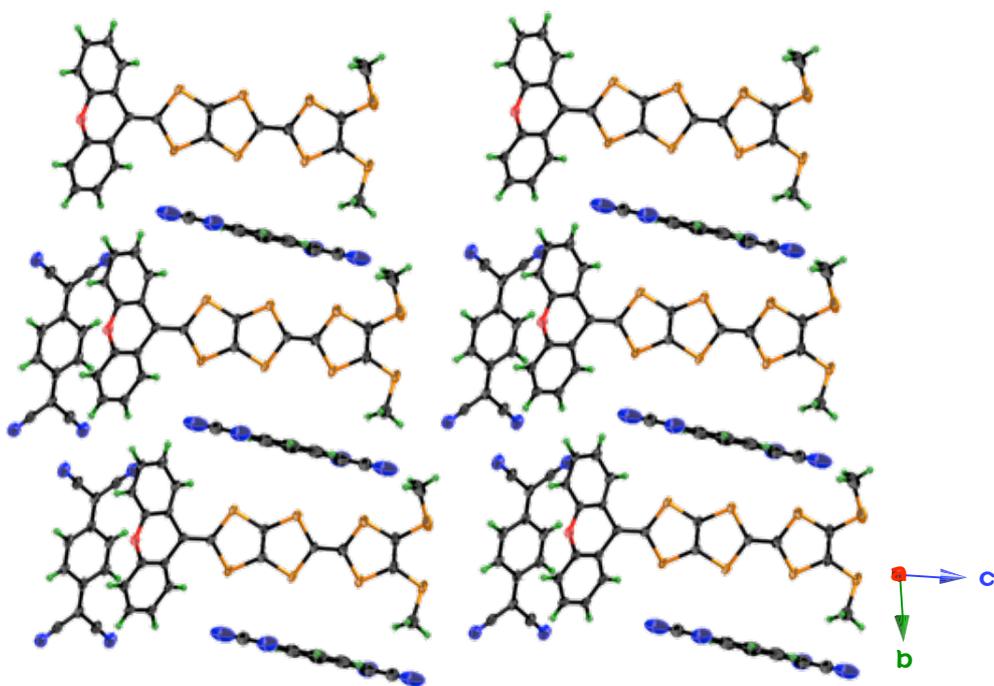


Figure 3-11. (2b)(TCNQ)の結晶構造

3.2.8 (DTM-TTPXT)(TCNQ)のバンド計算

拡張ヒュッケル法により(2b)(TCNQ)のドナー層とアクセプター層の重なり積分値 S を計算した (Figure 3-12)。(2b)(TCNQ)中のドナー分子の重なり様式 $a1$, $a2$ を Figure 3-12 に示す。面間距離は $a1$ が 3.49 Å, $a2$ が 3.82 Å で、分子長軸方向のずれは $a1$ が 0.17 Å, $a2$ が 1.09 Å で、分子短軸方向のずれは $a1$ が 1.71 Å, $a2$ が 2.26 Å である。(2b)(TCNQ)のドナー層における積層方向の重なり積分値 $a1$ は、 $a2$ よりも 15 倍大きくなっており、二量化していることがわかった。アクセプター層においては、有効な重なり積分値は得られなかった。(2b)(TCNQ)の室温伝導度を測定したところ、伝導度は 8.0×10^{-3} S/cm、活性化エネルギーが 0.22 eV であり半導体であることがわかった。

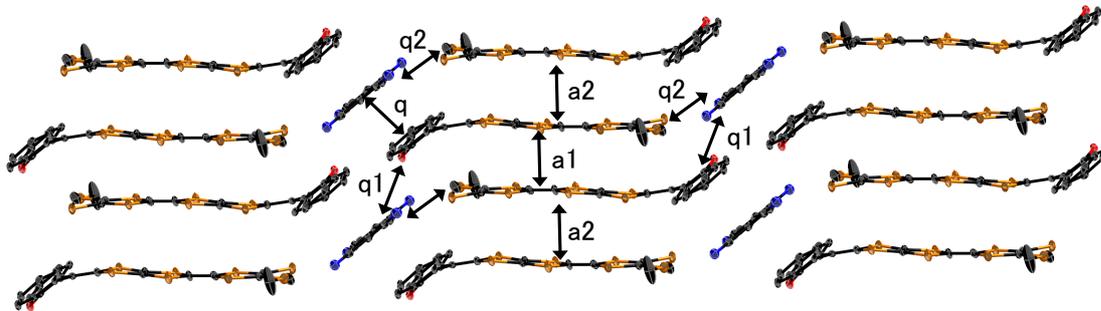


Figure 3-12. (2b)(TCNQ)のドナーシート構造。重なり積分値($\times 10^{-3}$): $a1 = 16.9$, $a2 = 1.1$, $p1 = 0.2$, $q1 = -0.2$, $q2 = -0.9$.

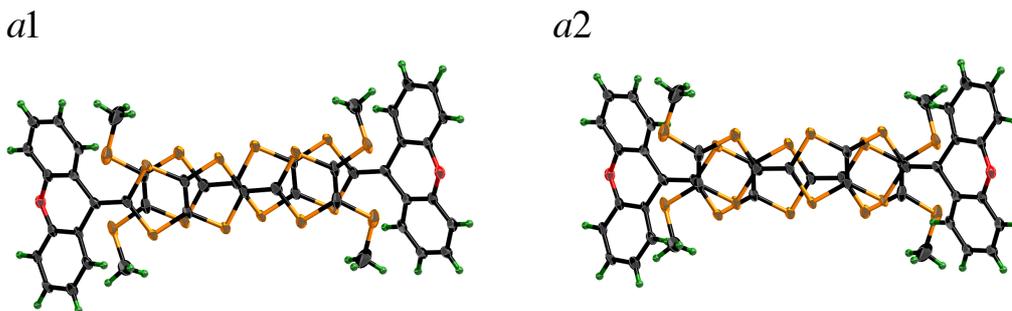


Figure 3-13. (2b)(TCNQ)中の積層内におけるドナー分子の重なり

3.3 結論

新規化合物**2b,c,d** を合成することに成功した。CV測定の結果、始めの2段階酸化で生成した正電荷は主にTTF側に分布し、次にXDT部位で1段階2電子酸化が起こることがわかった。**2b**、**(2b)ReO₄(DCE)_{0.5}**及び**(2b)TCNQ**のX線構造解析に成功した。TCNQ錯体の構造について、分離積層型であり、Donor層がAcceptor層に囲まれた状態であることがわかった。**(2b)ReO₄(DCE)_{0.5}**は、**2b**分子内で正電荷がTTF部位に局在化した構造をとり、一次元積層構造を形成していた。**(2b)ReO₄(DCE)_{0.5}**及び**(2b)TCNQ**のバンド計算を行ったところ、ともに積層内で強く二量化していることがわかった。**(2b)ReO₄(DCE)_{0.5}**及び**(2b)TCNQ**の伝導度を測定したところ、ともに半導体であることがわかった。メチルチオ基で置換されたTTP誘導体において、完全に一電子酸化された一次元伝導体を与える傾向がある^[3a, 11]。これとは、対照的に、置換基がエチレンジオキシやエチレンジチオ基のTTP誘導体は部分酸化された二次元（または擬一次元）伝導体を与えやすい^[3a, 12]。従って、**2c**や**2d**の分子伝導体の単結晶を得ることができれば、金属的な伝導性を示す分子性導体が得られる可能性がある。

3.4 使用試薬および機器

《使用試薬など》

- CH₂Cl₂, CS₂, Hexane, Methanol : 市販のものをそのまま用いた。
- THF(tetrahydrofuran) : 和光純薬の脱水（安定剤含有または含まない）してあるものを用いた。
- LDA(lithium diisopropylamide) : THF 中 DIA(diisopropylamine)と *n*-BuLi を -78 °Cで 30 分反応させ合成したのものを用いた。
- *n*-BuLi : 関東化学の 1.6 M Hexane 溶液のものを用いた。
- DIA : 市販品を CaH で一日乾燥させた後、蒸留したものを用いた。
- カラムクロマトグラフィー : 関東化学 Silica Gel 60N 100-210 μm を使用した。

《測定機器》

- melting point (m.p.) : YANACO micro melting point apparatus MP-S3 を用いた。
- IR : JASCO FZ/ IR- 460 Plus Spectrometer を用いた。試料は KBr を用いて加

圧成型したものをを用いた。

- $^1\text{H-NMR}$: JEOL NM- SCM270 または JEOL NM- EX 400 を用いて測定した。
- Mass: Applied Biosystems MALDI TOF- MS Voyager DETM PRO を用いて測定した。
- UV-Vis : Perkin Elmer Japan 紫外可視近赤外分光光度計 LAMDA 750 を用いて測定した。
- 量子化学計算 : Gaussian 09 Revision D.01 を用いて計算を行った。
- サイクリックボルタンメトリー(CV) : ALC/Chi Electrochemical Analyzer Model 617B を使用した。作用電極と対電極には白金電極を、参照電極には Ag/Ag⁺電極を用いた。支持電解質として $n\text{Bu}_4\text{N}\cdot\text{PF}_6$ を用い、0.1 M の二硫化炭素とベンゾニトリルを体積比一対一の割合で混合したものをを用いた。この溶媒にドナーを加え、25 °C において掃引速度 50 mV/s で測定した。酸化還元電位は同条件で測定したフェロセンを基準にして算出した。
- X 線結晶構造解析 : Rigaku Mercury CCD を用い、光源として graphite monochromated MoK α を用いて 293 K で測定した。強度データは a maximum 2 θ 値が 55.0°の範囲で集めた。構造解析は直接法(SIR97)により行ない、非水素原子は非等方性的に精密化した。水素原子は精密化していない。構造は、full-matrix least squares を用いて精密化した。

3.5 実験項

2b: 化合物 **3b** (1.107 g, 2.18 mmol) に対し 1.2 当量の **4** (0.513 g, 2.61 mmol) を Ar 雰囲気下、dry-THF に溶解させた。その混合溶液をメタノールバスにより -78 °C に冷却し、4.4 ml の LDA(0.5M)を加えた後 30 分攪拌し、室温まで昇温しながら攪拌した。その後、反応混合物にメタノールを 30ml 程度加えることで沈殿を得た。これをろ過し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(展開溶媒 :CS₂) で精製し、**1b** を 47%(赤色固体)の収率で得た。M.p. 145–147 °C; IR (KBr) 2977, 2915, 1592, 1514, 1474, 1260 cm⁻¹; UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ϵ) 314 (4.36), 395 (4.08) nm; $^1\text{H NMR}$ (CS₂-C₆D₆, 400 MHz) δ 7.30 (d, J = 6.4 Hz, 2H), 7.15 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.06 (dd, J_1 = 7.6Hz, J_2 = 8.4Hz, 4H), 7.04 (dd, J_1 = 8.4Hz, J_2 = 8.8 Hz, 4H), 2.28 (s, 6H); HR-MS (LDI-TOF) m/z calcd for C₂₂H₁₄OS₈ (M⁺) 549.8110, found 549.8815.

2d: 化合物**3d** (180 mg, 0.379 mmol)と**4** (74.4 mg, 0.377 mmol)をAr雰囲気下、dry-THF (3 ml)に溶解させた。その混合溶液をメタノールバスにより-78 °Cに冷却し、0.76 mlのLDA(0.5M)を加えた後、室温まで昇温しながら3時間攪拌した。その後、反応混合物にメタノールを30ml程度加えることで沈殿を得た。これをろ過し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(展開溶媒 :CS₂/CH₂Cl₂混合溶媒) で精製し、**2c**を18%(黄土色固体)の収率で得た。M.p. 183–184 °C; IR (KBr) 3024, 1590, 1445, 1262 cm⁻¹; nm; ¹H NMR (CS₂-C₆D₆, 400 MHz) δ 7.31 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.15 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.06 (dd, *J*₁ = 6.4 Hz, *J*₂ = 10.0 Hz, 4H), 7.04 (dd, *J*₁ = 10.0 Hz, *J*₂ = 6.8 Hz, 4H) 3.03 (s, 4H); HR-MS (LDI-TOF) *m/z* calcd for C₂₂H₁₂OS₈ (M⁺) 547.8654, found 547.8628.

2e: 化合物**3e** (500 mg, 1.05 mmol)と**4** (248 mg, 1.26 mmol)をAr雰囲気下、dry-THF (25 ml)に溶解させた。その混合溶液をメタノールバスにより-78 °Cに冷却し、2 mlのLDA(0.5M)を加えた後、室温まで昇温しながら4時間攪拌した。その後、反応混合物にメタノールを30ml程度加えることで沈殿を得た。これをろ過し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(展開溶媒 :CS₂/CH₂Cl₂混合溶媒) で精製し、**2d** (オレンジ色固体)を17%の収率で得た。M.p. 239–240 °C; IR (KBr): 3053, 1591, 1445, 1265, 1166, 1087, 950 cm⁻¹; ¹H NMR (CS₂-C₆D₆, 400 MHz) δ 7.31 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.15 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.06 (dd, *J*₁ = 7.6 Hz, *J*₂ = 9.2 Hz, 4H), 7.04 (dd, *J*₁ = 10.0 Hz, *J*₂ = 7.6 Hz, 4H) 3.95 (s, 4H); HR-MS (LDI-TOF) *m/z* calcd for C₂₂H₁₂O₃S₆ (M⁺) 515.9111, found 515.9154.

3.6 参考文献

- [1] G. Saito, Y. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 1; T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito, *Organic Superconductors*, 2nd ed., Springer Ser. Solid-State Sci., Vol. 88, Springer, Berlin, 1998.
- [2] Y. Misaki, T. Matsui, K. Kawakami, H. Nishikawa, T. Yamabe, M. Shiro, *Chem. Lett.* **1993**, *22*, 1337.
- [3] a) Y. Misaki, *Science and Technology of Advanced Materials* **2009**, *10*, 024301; b) Y. Misaki, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Chem. Lett.* **1994**, *23*, 1653; c) T. Mori, Y. Misaki, H. Fujiwara, T. Yamabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 2685.
- [4] K. Kanoda, *Hyperfine Interact.* **1997**, *104*, 235.
- [5] J. Yamada, H. Akutsu, H. Nishikawa, K. Kikuchi, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5057; J. Yamada, M. Watanabe, H. Akutsu, S. Nakatsuji, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K.

- Kikuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4174; J. Yamada, K. Fujimoto, H. Akutsu, S. Nakatsuji, A. Miyazaki, M. Aimatsu, S. Kudo, T. Enoki, K. Kikuchi, *Chem. Commun.* **2006**, 1331.
- [6] K. Akiba, K. Ishikawa, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2674.
- [7] K. Takahashi, H. Tanioka, H. Fueno, Y. Misaki, and K. Tanaka, *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 1002.
- [8] The molecular orbital calculation was carried out using the M. J. Frish, et al., Gaussian 09 (Revision C.01), Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [9] Crystallographic data reported in this manuscript have been deposited with Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication no. CCDC-961064 and 961065. Copies of the data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html> (or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] H. Anzai, J. M. Delrieu, S. Takasaki, S. Nakatsuji, J. Yamada, *J. Cryst. Growth* **1995**, *154*, 145.
- [11] T. Mori, H. Inokuchi, Y. Misaki, T. Yamabe, H. Mori, S. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 661; Y. Misaki, H. Nishikawa, T. Yamabe, T. Mori, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 2368; K. Ishidzu, M. Ashizawa, M. Watanabe, T. Shirahata, Y. Misaki, *Crystals* **2012**, *2*, 1092.
- [12] Y. Misaki, K. Tanaka, T. Taniguchi, T. Yamabe, T. Kawamoto, T. Mori, *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 1249.

第4章：シクロヘキセン環を挿入した TTF 五量体の合成・性質と有機二次電池 への展開

4.1 序論

エネルギー問題や二酸化炭素を削減するうえで、電気エネルギーの高効率利用は必要不可欠である。そのため二次電池、キャパシタに代表される蓄電デバイスは近年大変注目されている。特に、Li イオン電池は 1990 年代にソニーにより実用化されて以降、我々の生活に欠かせない、高エネルギー密度の蓄電デバイスとなっている。現在、Co, Ni, Mn 等の重金属を含む無機材料がリチウムイオン電池の正極活物質としてよく使用されている。しかしながら、そのような重金属は環境付加が高いことや価格変動も激しいこと、一部地域に偏在していることから、安定供給を行う上で問題となる。このことから、重金属を含まない正極材料の開発が期待されている。

これを受けて、近年ではFeを用いた LiFePO_4 ^[1]、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ ^[2]、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ^[3]のような正極材料が開発され、コスト、安全面への対策はなされている。しかしながら、安全性は高く、コストも低い、容量の向上があまり期待できない。さらに、Feの原材料である鉄鉱石は、日本は輸入に頼っているのが現状である。また、リサイクルによって輸入に頼らないようにする動きはあるが、リサイクルするだけのコストがかかる。

一方で有機材料は環境負荷も少なく、設計自由度が高いため、H, C, N, O や S など地域に依存しない資源を用いた化合物の合成が合成できれば安定供給につながる。また、他電子参加還元系の材料であれば高容量化が期待でき、電池性能の向上を行雨ことができることから、有機材料は次世代電極材料として有望であるといえる。ここで、正極活物質のエネルギー密度は(式4-1)から算出される。

$$\begin{aligned} & \text{正極活物質重量エネルギー密度 [Wh/kg]} \\ & = \text{活物質容量 [mAh/g]} \times \text{放電電圧 [V]} \quad (\text{式 4-1}) \end{aligned}$$

さらに、活物質の理論容量については(式1-2)によって定義される。

$$capacity[mAh/g] = \left[\frac{n \times 96500}{Mw} \right] \times \left[\frac{1000}{3600} \right] \quad (\text{式 4-2})$$

式中 n : 反応電子数、Mw ; 分子量

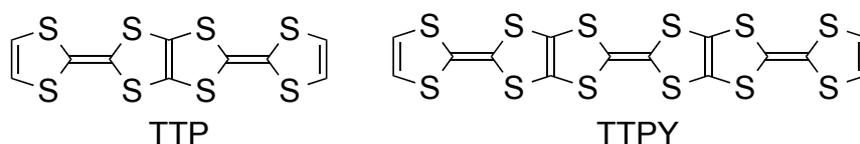
よって、多電子酸化還元系の有機化合物を設計し合成することが可能となれば、高性能な二次電池の開発につながると考えられる。有機材料を二次電池として活用するためには、次の条件を満たす必要がある。

- 1) 重量 (あるいは容量)あたりに蓄積される電気量を増やすために、できるだけ分子量の小さな分子に多くの電子が関与する酸化還元反応を実現
- 2) 二次電池中の電解質溶液が分解しない範囲内で酸化還元電位を高電位化
- 3) 長期的な使用に耐えるために、酸化・還元状態両方において十分な安定性を確保
- 4) 電解質溶液に用いられている有機溶媒に対し、電極活物質分子が溶解しないよう、酸化・還元状態両方における難溶解性を実現

一方で、近年ではさらなる高エネルギー密度化のため、5 V級の二次電池を目指した研究も進んでおり、電解液の電位窓の高電位領域が広がっている^[4-6]。そのため、条件2)に関して言えば、条件は緩和されたと言える。しかしそれでもなお、1)~4)の条件を全て満たすものはほとんどない^[7-23]。特に、低分子量の有機化合物の多くは有機溶媒に対する溶解性が高いものが多い。これを克服するために、高分子化するという方法が考えられる。一般に、高分子化すると溶解性は飛躍的に低下する。しかしながら、モノマーを高分子化するには、アルキル鎖等をつなぐため、分子量が増加し、モノマー当たりの利用電子数の割合が重合していくにつれ低下し、サイクル特性は向上するかもしれないが、容量はモノマーを利用するよりも低下してしまう。よって、溶解性を低下させるために、高分子化するのではなく、その基本骨格となる低分子自体の耐溶解性を実現することが、高容量でサイクル特性の優れた電池の開発につながる。

このことを受けて、これまでも低分子有機正極活物質に関する研究が取り組まれてきた^[12, 15-22]。この中でも当研究室では、TTF型 π 共役系分子^[22, 24, 25]に着目した。TTF型 π 共役系分子は酸化還元電位が3.0-3.5 V (vs. Li/Li⁺)とリチウムイオン二次電池並に高い。低分子であるTTFは一分子あたり二電子酸化還元が可能であるため、理論容量は262 mAh/gとなる。しかし、TTF自身は有機溶媒に可溶なので電池材料としては他の有機化合物と同様に利用できない。そこで、TTFが二量化、三量化したTTP^[26]、TTPY^[27]に着目した。これらの融合型TTF分子系は、元来、二次元的な分子性金属のドナー分子として研究されてきた^[28, 29]。さらに、低分子であるにもかかわらず、その剛直な骨格により、中性状態において、TTPは二硫化炭素に難溶であり、TTPYに関

しては不溶である。また上述したように、酸化電位が高いという特徴を持つ。これらの特徴をもつことは、電池材料として有望であると考えられた。



二次電池の正極活物質としてTPP, TTPYを用いた研究はすでに行われている^[22]。実際に、電池特性を測定したところ、酸化還元反応の利用可能電子数を制御することによって良好なサイクル特性を示した(Figure 4-1)。利用電子数を4電子に制限したTTPY電池は168 mAh/gの放電容量と100サイクル後、初回容量の84%の容量を維持することがわかり、これは市販のリチウムイオン電池の容量 (150~170 mAh/g)に匹敵する。しかしながら、この化合物は最高酸化状態になる電子数を利用できない。これは、TPP, TTPYが高酸化状態 (TPP : +4, TTPY : +6)となると電解液に溶出してしまうためである。

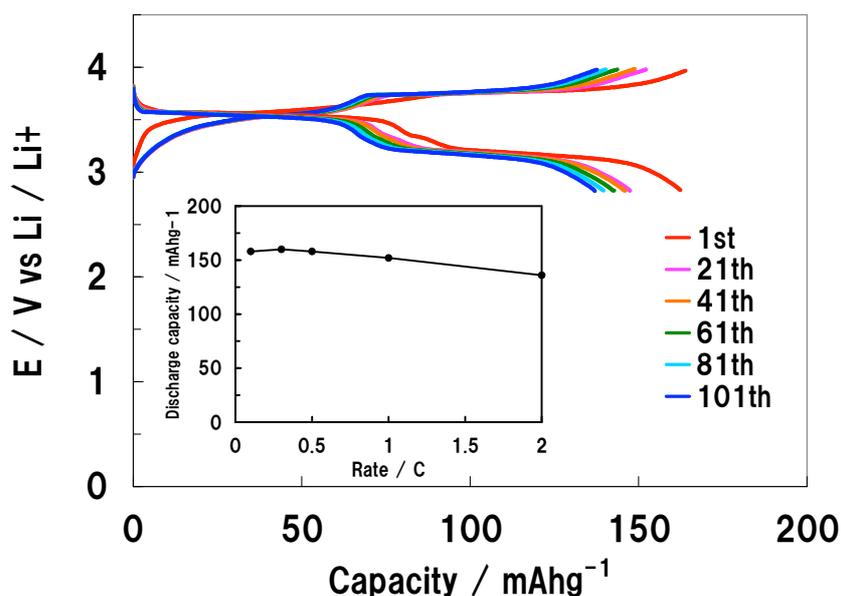


Figure 4-1. TTPY/Li電池の充放電特性

TTPYの自己凝集のメカニズムをFigure 4-2、溶解のメカニズムをFigure 4-3に示す。Figure 4-2に示すように、TTPYは4電子酸化された状態までは電解液に溶解せず、最高酸化状態である6電子酸化状態となると、電解液に溶解してしまう。これは、a)の用に、4電子酸化状態であると、分子間での電荷移動相互作用によって分子が凝集するため、分子間に溶媒分子やアニオンが入る空間がない。よって、4電子酸化状態では電解液に溶解しない。一方で、Figure 4-3に示すように6電子酸化された状態では、有

効な電荷移動相互作用はないのに加えて、分子間で正電荷による強いクーロン斥力が働くため、分子同士が互いに離れようとし、生じた空間にアニオンや溶媒分子が分子間に侵入することで、溶解してしまうと考えられる。この問題は、更にTTFを多量化することによって解決できるかもしれないと思われた。しかしながら、TTPYでさえも剛直な骨格により有機溶媒に難溶であるため、さらに多量化することは前駆体の溶解性の低さが原因となって、合成は困難であった。

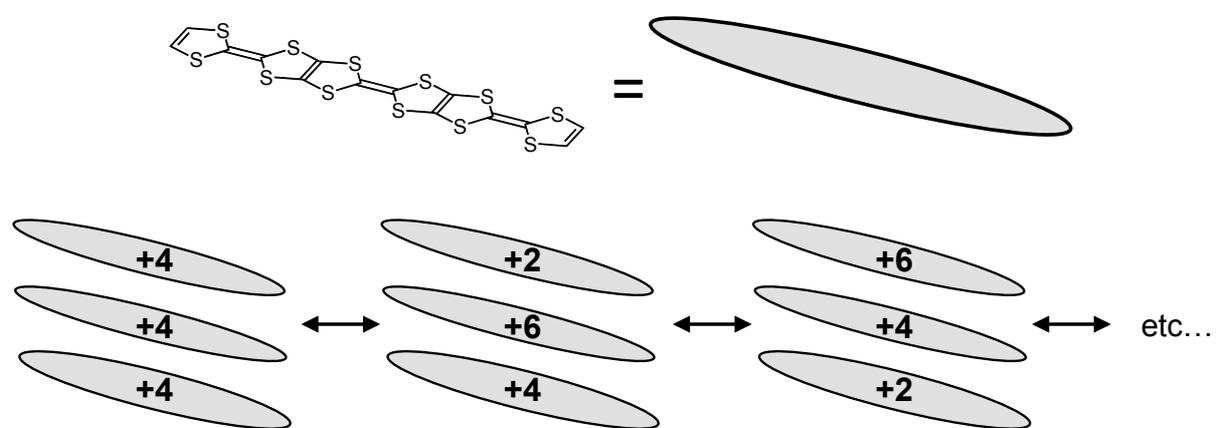


Figure 4-2. TTPYの溶解のメカニズム(自己凝集のメカニズム)

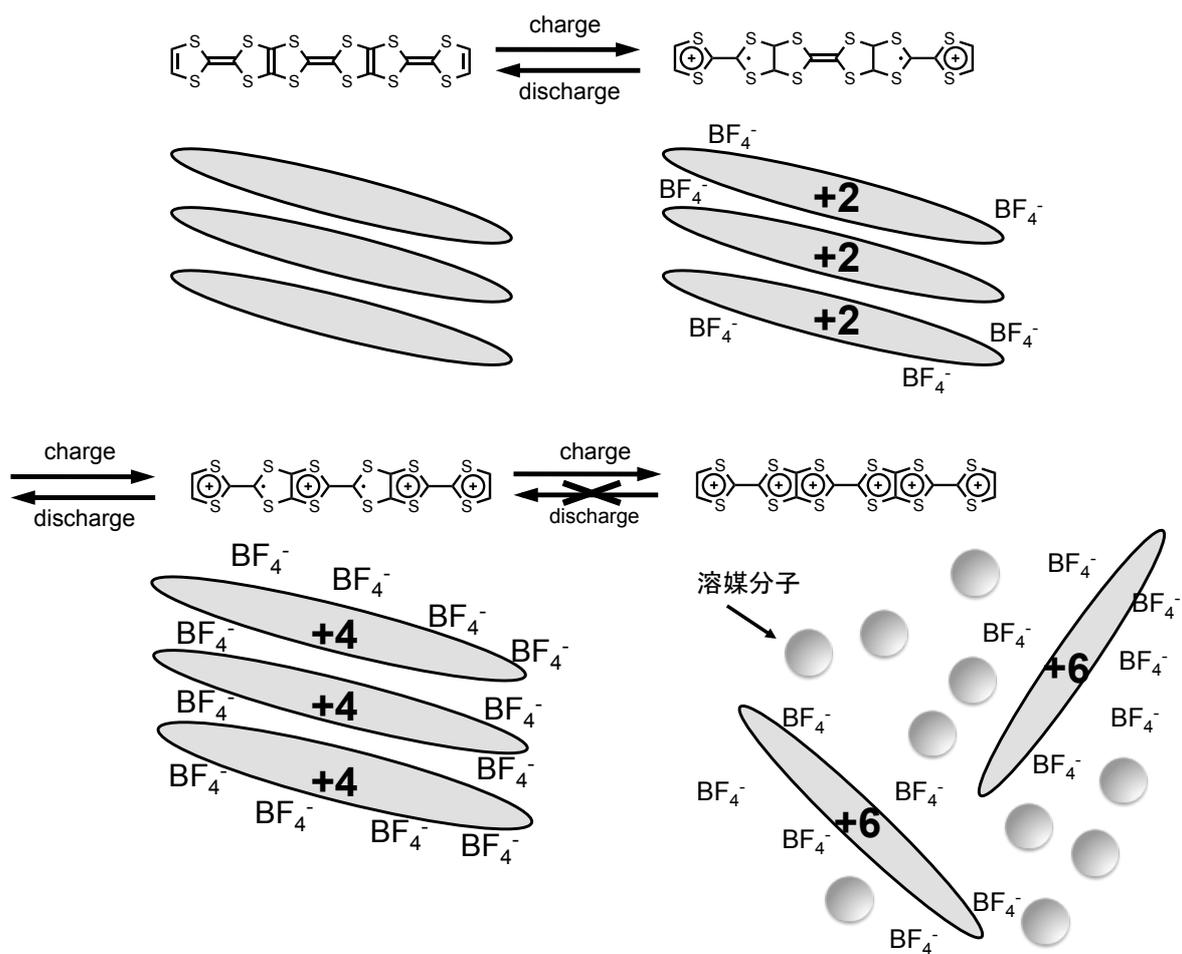
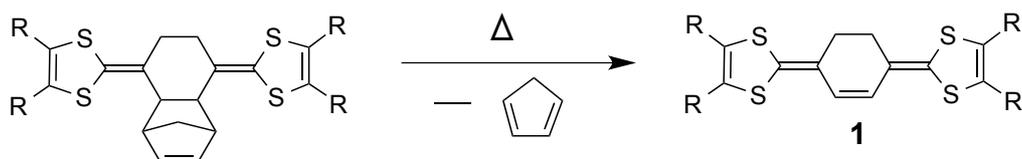


Figure 4-3. TTPYの溶解のメカニズム

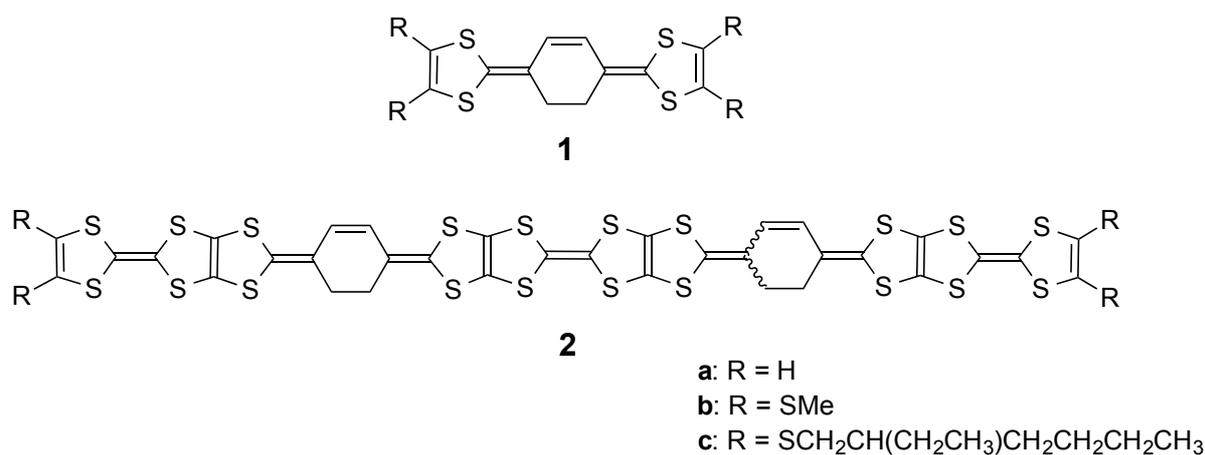
シクロヘキセン環によって二つのジチオール環ユニット間を拡張した拡張TTF誘導体(**1**)は、逆Diels-Alder反応によって合成される(Scheme 4-1)^[30]。化合物**1**の前駆体は非平面なノルボルネン部分により、TTFよりも溶解性が向上する。そして、逆Diels-Alder反応によって、シクロペンタジエンを失うことにより、非平面性が失われ、溶解性が低下する。

Scheme 4-1



このことを応用し、融合型 TTF にシクロヘキセン環を挿入した融合型 TTF 五量体 **2** の合成を考えた。これによって、前駆体の溶解性の向上と目的化合物の有機溶媒 (電

解液)に対する、耐溶解性を期待した。本研究では、二つのシクロヘキセン-1,4-ジイリデンを挿入した TTF 五量体を合成した。また、それらの電気化学的性質をサイクリックボルタンメトリー (CV)法を用いて比較・検討し、分子軌道計算の結果と併せて、酸化還元挙動について考察した。さらに、正極活物質として **2b** を用いた充放電特性を調べた。

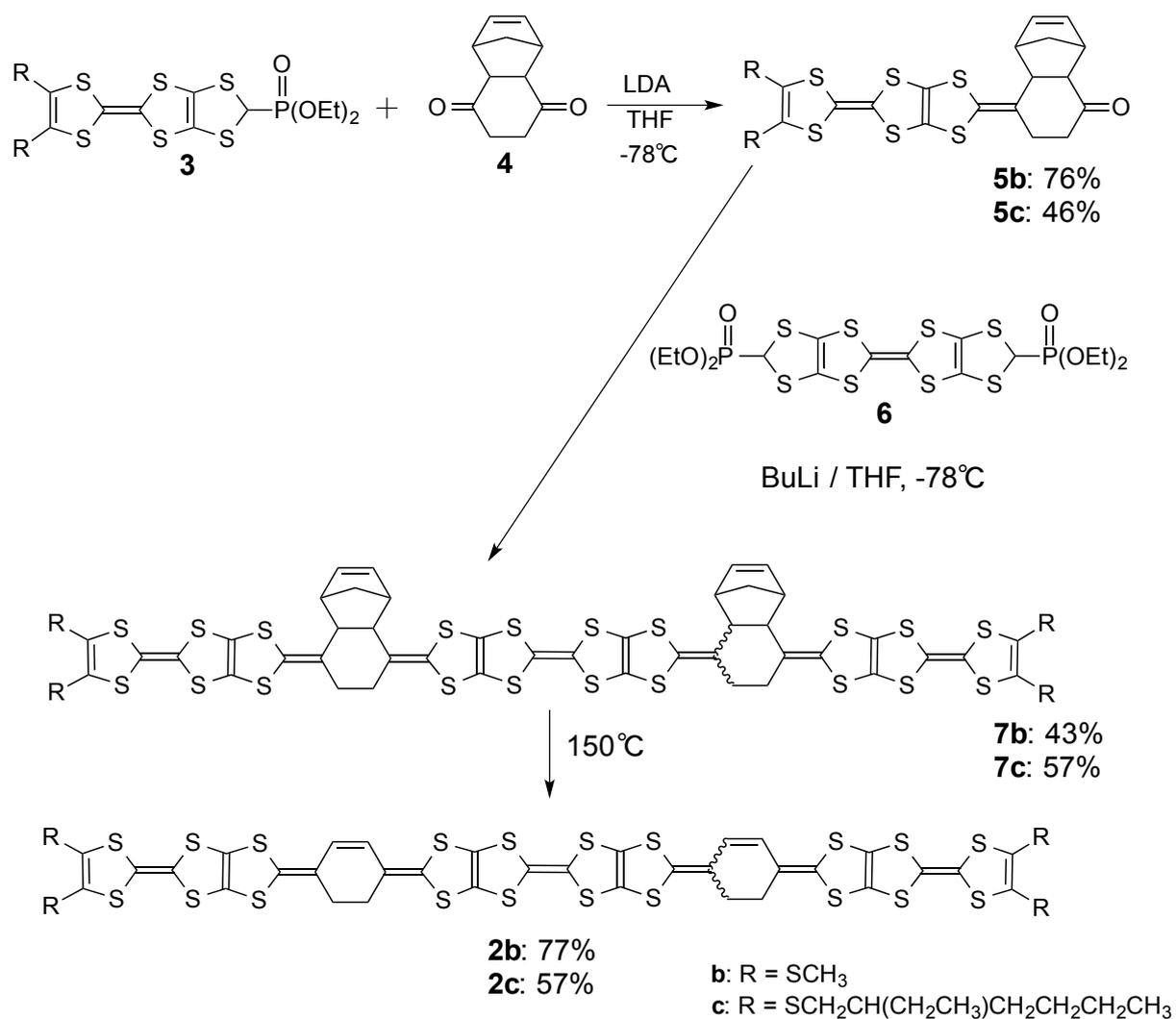


4.2 結果と考察

4.2.1 合成

2b,c の合成を Scheme 4-2 に示す。THF 中、**3**(**b**: 3.2 当量、**c**: 2 当量)^[26]と **4**^[31]を TMEDA 存在下、LDA または *n*-BuLi を用いて Horner-Wadsworth-Emmons 反応させることにより **5b,c** をそれぞれ 76, 46%の収率で得た。次に、**5b,c** と 2 当量の **6** を同様に -78 °C、*n*-BuLi で処理することによって **7b,c** を 43, 57%の収率で得た。そして、**7b,c** を減圧下、150 °C で逆 Diels-Alder 反応することによって、**2b,c** をそれぞれ 77, 45%の収率で得た。**2b,c** はともに固体であり、**2b** の溶解性は低く二硫化炭素にさえ全く溶けなかった。

Scheme 4-2



4.2.2 分子軌道計算

化合物 **2b** の理論計算を Gaussian B3LYP / 6-31G (d)を用いて計算した。得られた最適化構造を Figure 4-4 に示す。シクロヘキセン環は単結合側で歪んでいた。また、Figure 4-4 にあるように、TTF 部位はいずれも桶型構造をとっており、A 面と B 面のなす二面角は 18.9° であり、C 面と D 面のなす二面角は 21.0° であった。

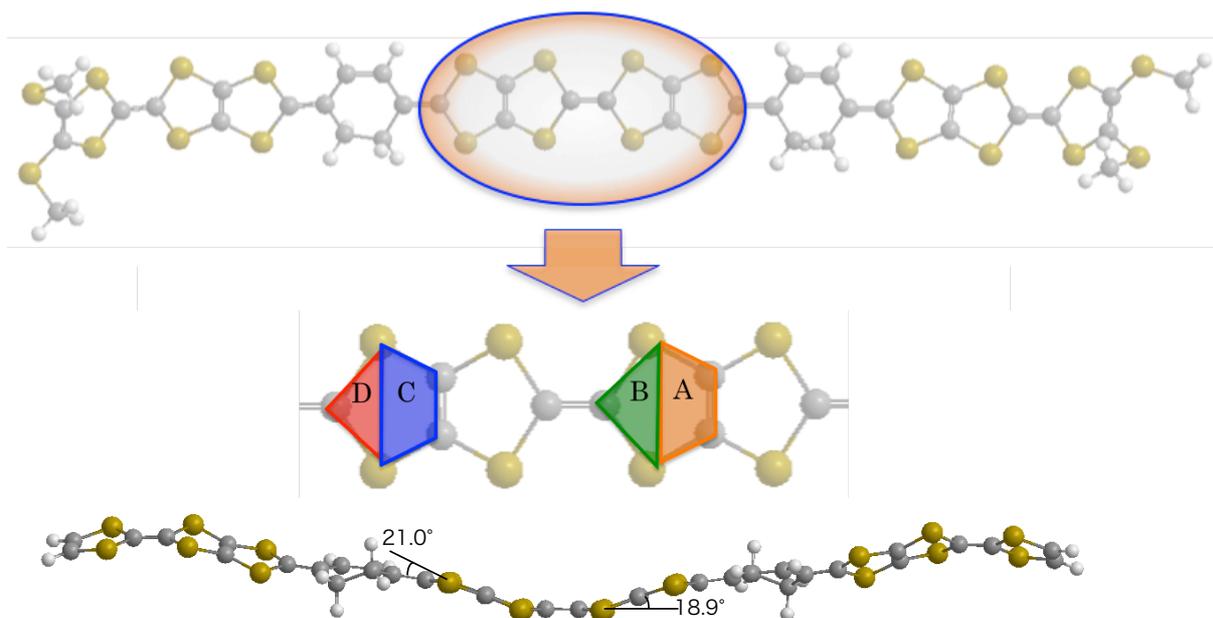
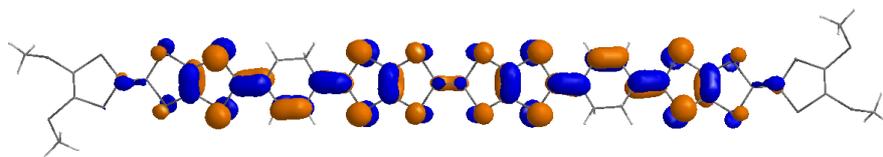


Figure 4-4. **2b** の最適化構造

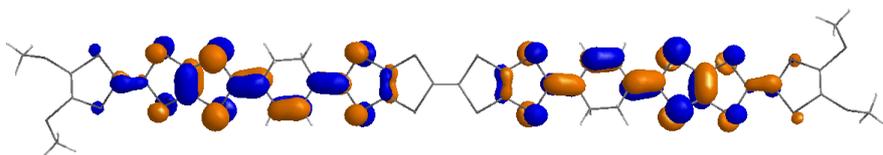
2b の HOMO, HOMO- n ($n = 1-4$)における分子軌道の形状を Figure 4-5 に示す。HOMO は中央の TTF よりも拡張された TTF 部分の方が硫黄原子の分子軌道係数が少し大きい。主に、中央の TTF 部分と拡張された TTF 部分に分布しており、HOMO-1 は、両サイドの TTF 部分の硫黄原子の分子軌道係数が小さいとはいえ、2つの拡張された TTF 部分に分布している。HOMO- n ($n = 2-4$)は三つの TTF 部分に位置している。HOMO-2 について、中央の TTF と外側の TTF 部分の硫黄の分子軌道係数は多少異なるが、ほぼ同じ程度である。HOMO-3 は、外側の TTF とシクロヘキセン環に結合する中央の DT で異なるが、HOMO-4 では中央の TTF に主に分布している。

Figure 4-6 に TTPY と **2b** の軌道エネルギーの変化を表した。**2b** の HOMO-4 (-5.34 eV) は TTPY の HOMO-2 (-5.44 eV)よりも軌道エネルギーがわずかに高い。もし、エネルギーレベルと酸化電位が関係するならば、TTPY の HOMO-2 から電子が取り除かれるよりも **2b** の HOMO-4 から電子が取り除かれるほうが容易に起こるかもしれない。言い換えれば、**2b** の 10 電子酸化は TTPY の 6 電子酸化よりも起こりやすいと考えられる。また、HOMO と HOMO-1 のエネルギー差 (0.055 eV)は非常に小さいことから、一段階目に 4 電子酸化が起こる、多電子酸化の可能性を示唆している。

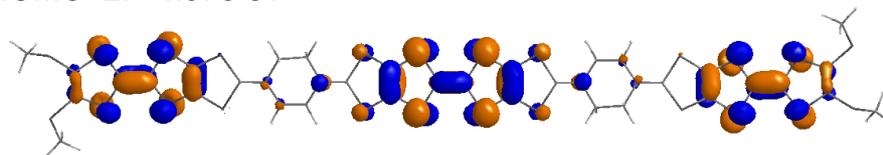
HOMO: -4.651 eV



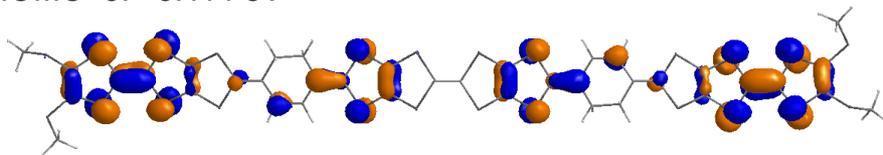
HOMO-1: -4.706 eV



HOMO-2: -4.978 eV



HOMO-3: -5.114 eV



HOMO-4: -5.386 eV

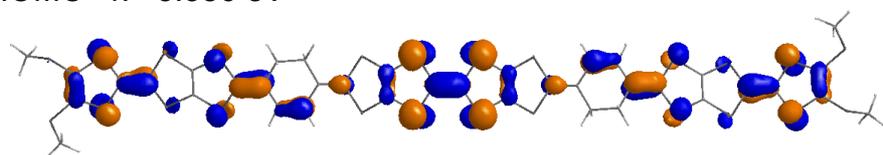


Figure 4-5. **2b** の HOMO および HOMO- n ($n = 1-4$)

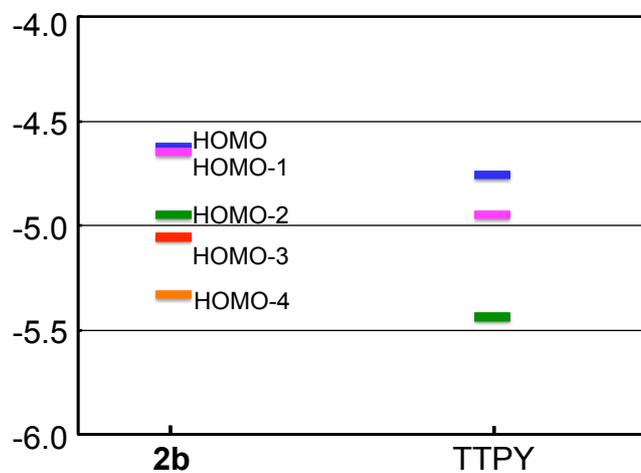


Figure 4-6. 軌道エネルギーの変化

4.2.3 酸化還元特性

2c の電気化学的性質を CV 法により検討した。電解液として、二硫化炭素とベンゾニトリルを体積比、二対一の割合で混合したものを使用した。**2c** のサイクリックボルタモグラムを Figure 4-7 に示す。五対の酸化還元波が, +0.05, +0.15, +0.36, +0.58, +0.72 V (V vs. Fc/Fc⁺) に観測された。+0.05 V の酸化還元波のピーク電流値は+0.15 および+0.36 V の電流値より約二倍の大きさを示していた。一方で、+0.58 および+0.72 V の酸化還元波のピーク電流値は+0.15 V と+0.36 V の半分程度であった。その結果から、+0.05 V の最初の酸化還元波は 4 電子移動過程に相当すると示唆される。同様に考えて、二段階目、三段階目の酸化還元波は 2 電子移動過程に相当する。そして四段階目、五段階目の酸化還元波はそれぞれ 1 電子移動過程に相当すると考えられた。

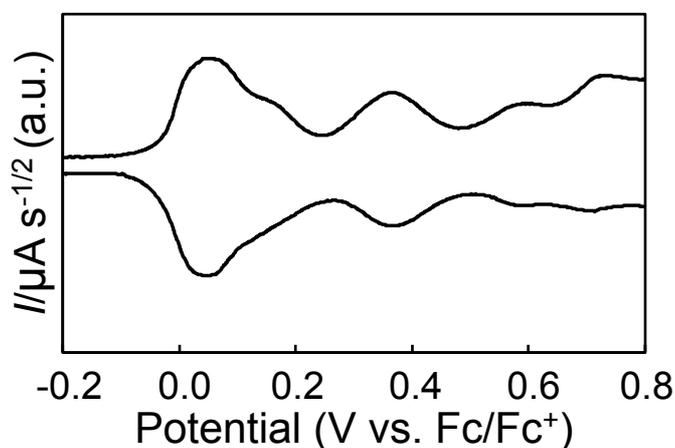


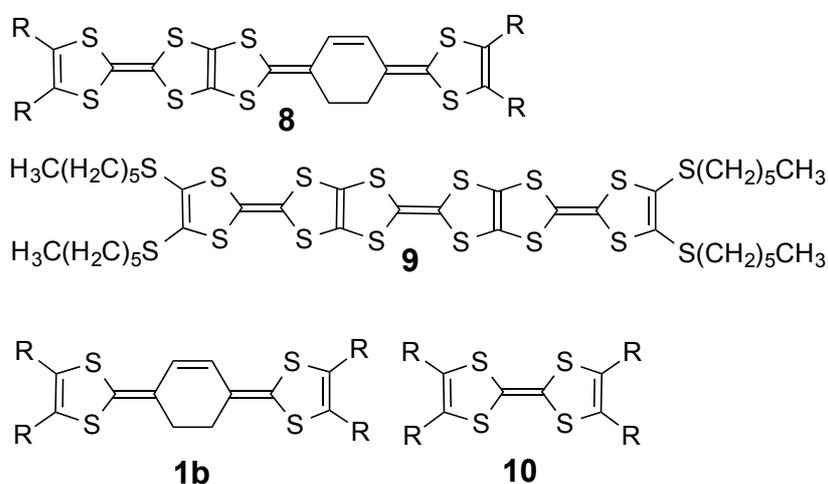
Figure 4-7. **2c** のサイクリックボルタモグラム

Table 4-1 に **2c** と比較化合物の酸化還元電位を示す。それぞれの一段階目の酸化還元電位を比較する。**8** は Table 4-1 に示すように、それぞれ 2 電子、1 電子、1 電子移動に対応する三段階の酸化還元波が観測される。そして最初の 2 電子はシクロヘキセン環で拡張された TTF が関与していることがわかっている。このことを加味して、**8** と **1b** の一段階目の酸化還元電位を比較すると、**1b** に比べ **8** の方が 0.06 V 高電位シフトしていることがわかる。これは多量化した TTF 型 π 電子ドナーでしばしば起こることであり、TTF が融合することによる、共役分子の正電荷同士の分子内クーロン反発が原因とされる^[32-51]。このことを踏まえて考えると、**2c** の最初の 4 電子移動が、**9** の 2 電子移動に由来するのであれば、正電荷同士のクーロン反発によって、**1b** に対する **8** のように **2c** の電位は **9** よりも高電位シフトするはずである。しかしながら実際、**2c** は **9** の一段階目の酸化還元電位よりも 0.04 V 低電位で観測される。よって、**9** の 2 電子移動に由来するのではなく、**1b** や TTP 類縁体 **8** と同様の箇所が対応していると考えられる。

Table 4-1. **2c** と比較化合物の酸化還元電位

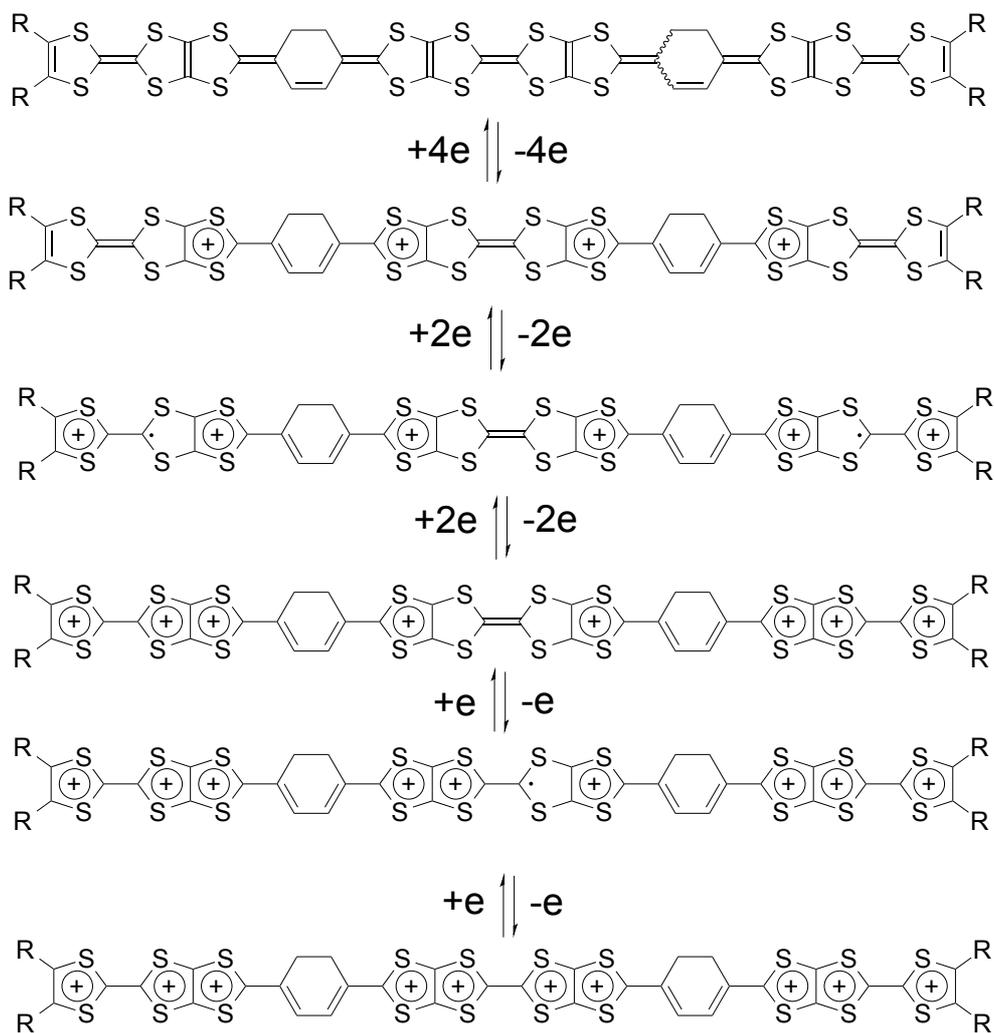
| | E_1 | E_2 | E_3 | E_4 | E_5 | E_6 | E_7 | E_8 | E_9 | E_{10} |
|-----------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------|---------------------------|-------|---------------------------|-------|-------|----------|
| 2c | | +0.05 (4e) ^[b] | | | +0.15 (2e) ^[b] | | +0.36 (2e) ^[b] | | +0.58 | +0.72 |
| 8 | +0.02 (2e) ^[b] | | +0.37 | +0.57 | | | | | | |
| 9 | +0.09 (2e) ^[b] | | +0.39 (2e) ^[b] | | +0.88 (2e) ^[b] | | | | | |
| 1b | -0.04 (2e) ^[b] | | | | | | | | | |

[a] Conditions: ⁿBu₄N⁺PF₆⁻ (0.1 M), carbon disulfide – benzonitrile (2:1, v/v), 25 °C, Pt working and counter electrodes, scan rate 0.05 V s⁻¹. Potentials were measured against Ag/Ag⁺ electrode and converted to the value vs. Fc/Fc⁺. [b] Number in parentheses designates the number of electron-transfer.



予想される **2** の酸化還元過程を Scheme 4-2 に示した。**2** はまず二つの拡張された TTF 部分から同時に 2 電子移動が起こるため、合計 4 電子移動が観測されると考えられる。このことについては、DFT 計算の結果も支持している。二段階目、三段階目の酸化還元波は 2 電子移動に相当する。これは、電荷の共鳴による安定性と分子内での正電荷同士のクーロン反発を考えると、外側の TTF 部分に関与すると考えられる。そして、中央の TTF 部分は二段階の 1 電子移動を起こすと考えられる。**2** の最高酸化電位 ($E_{10} = +0.72$ V) は **8** ($E_4 = +0.57$ V) と **10** ($E_2 = +0.36$ V) よりも 0.15, 0.36 V も高電位で観測される。**2** の 10 電子目の酸化電位は TTPY の 6 電子酸化における電位よりも 0.16 V 低電位である。このことは **2** を正極活物質とした二次電池であれば電解液が分解しない電圧範囲で 10 電子利用した充放電ができる可能性を示唆している。

Scheme 4-2



4.2.4 電池特性

2b を正極活物質、負極に Li 金属を使用した 2032 コイン型電池の電池性能を測定した。室温、2.85–4.30 V 間での **2b**/Li 電池の 1–5 回までの充放電曲線を Figure 4-8 に示した。最初の充電曲線が他の曲線とは少し異なるが、**2b**/Li 電池は可逆な充放電特性を示しているといえる。充電の電位は徐々に増加し、プラトーは存在しないが、放電過程では約 3.7 V にプラトーを観測できる。初回放電容量は 196 mAh/g であり、10 電子利用時の理論容量 (214 mAh/g) の 92% を維持することがわかった。この結果は、**2b**/Li 電池の充放電において一分子当たり 10 個の電子が利用されていることを支持している。観測された放電容量は市販されているリチウムイオン電池の容量 (150–170

mAh/g)より大きい。初回放電の平均電圧は 3.56 V であり、これまでに報告されていたなかで高容量を示していた **11** (2.34 V)^[19]や PPVT (2.54 V)^[20]よりも、1 V 程度高い。これは、**2b** のような融合型 TTF 分子が電子供与体 (donor) であるのに対し、**11** や PPVT が電子受容体 (acceptor) であることが原因である。donor 分子は酸化することによって、酸化電位は正電荷同士のクーロン反発によって高電位側へシフトする。それに対して、acceptor 分子の還元電位は、還元していくにつれて、負電荷同士のクーロン反発によって低電位側にシフトしていく。**2b**/Li 電池のエネルギー密度は 698 mWh/g であり、TTPY (543 mWh/g), **11**(585 mWh/g), PPVT (574 mWh/g)よりも 120-150 mWh/g 程度高い値を示す。Figure 4-9 に示すように放電容量はサイクルを重ねるごとに低下していく。最高酸化状態の 10 電子酸化状態まで利用しているにもかかわらず、活物質の溶解に基づく容量の急速な劣化はみられない。30 サイクル後に初回容量の 72%を示した。

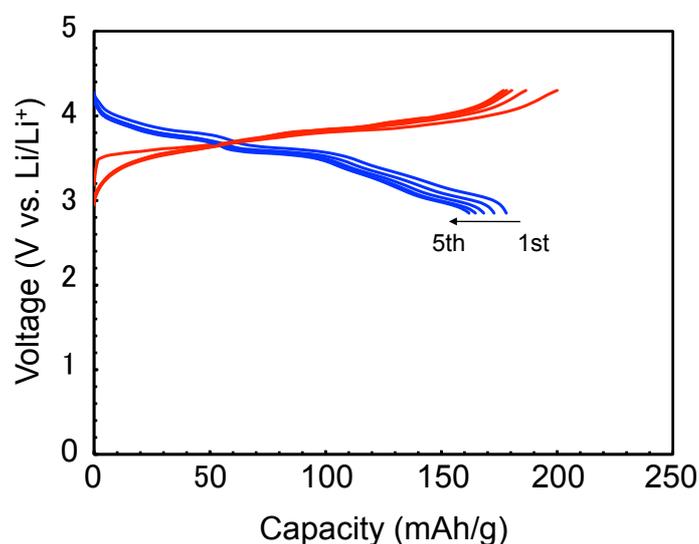
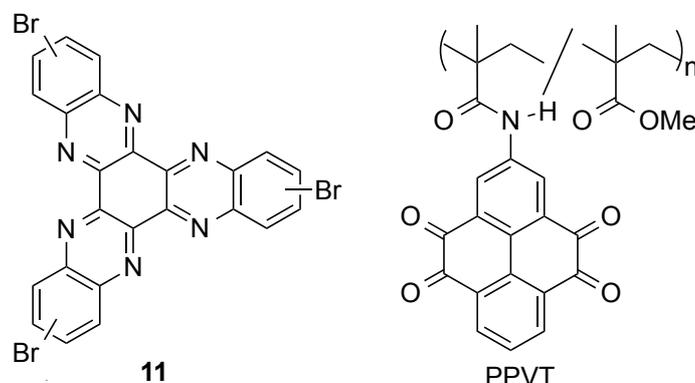


Figure 4-8. **2b**/Li 電池の充放電特性.

5 サイクル目までの充電過程(赤)と放電過程(青).



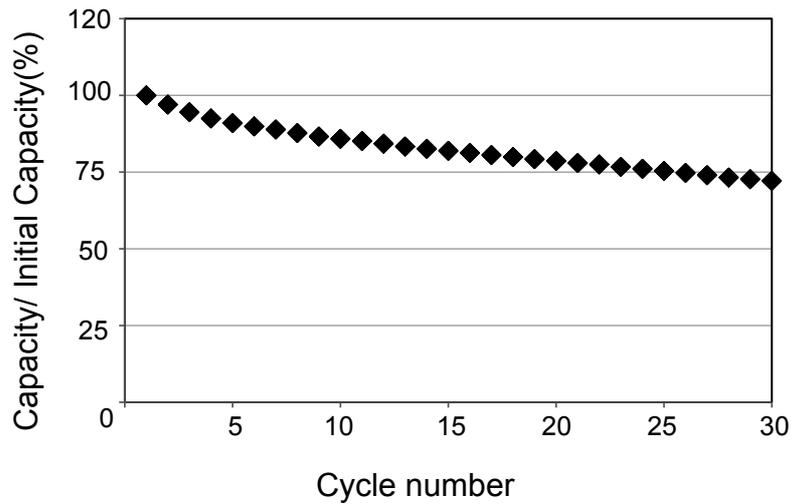


Figure 4-9. 2b/Li 電池のサイクル特性
30 サイクル目までの放電過程.

2b/Li 電池の急速放電性能について、電流密度を変化させて放電させることによって測定した。Figure 4-10 に 0.5 から 200 C の電流密度での放電曲線を示す。ここで C とは C レートを表し、放電レートとは、電池容量に対する放電時の電流の相対的な比率である。これは、電池ごとの特性条件をそろえるための表現法であり単位は C(シー) で表す。放電レートが 1 C とは、公称容量値の容量を持つセルを定電流放電して、ちょうど 1 時間で放電終了となる電流値のことである。例えば、定格容量 10 Ah の電池において 1 C のときには 10 A となる。充電レートにおいても同様に定義される。放電容量は電流密度が増加するにつれ減少するが、100 C であっても 0.5 C での容量の 64% を維持していることがわかった。

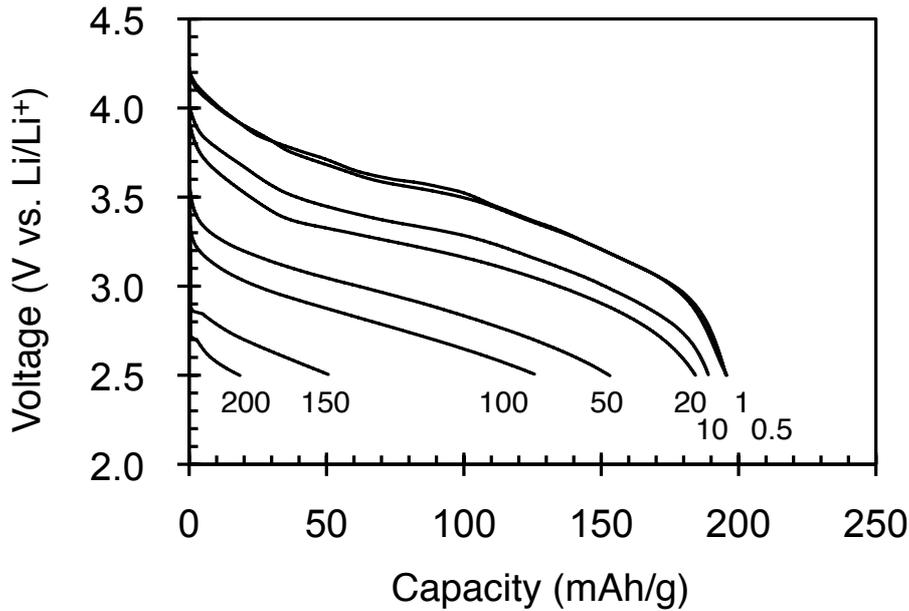


Figure 4-10. **2a**/Li 電池の急速放電性能
図内の 0.5-200 の数値は C レートを表す.

2b/Li 電池のパルス型急速放電性能テストも行った。Figure 4-11 に電流-電圧 ($I-V$) で示す。同時に、電力出力値も同一のグラフに電流-電力 ($I-P$) プロットして示す。電圧は、オームの法則通りに、20-200 C の範囲において、電流密度が増加するにつれ直線的に減少している。 $I-P$ プロットによれば、電流密度が 160 C のとき最大電力 69 W/g を示す。これは高出力利用のために特別にデザインされたカーボン層に LiFePO_4 を挿入した市販されている電極に匹敵する。

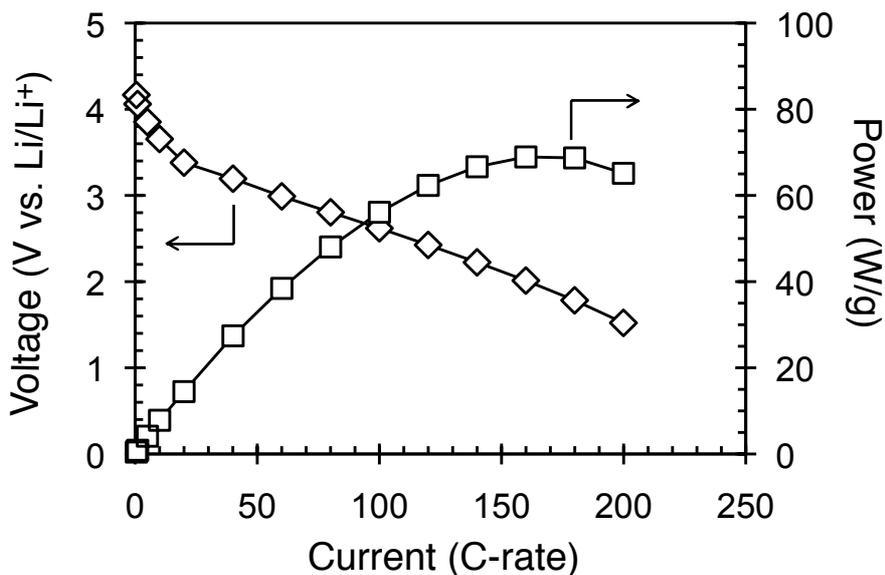


Figure 4-11. **2a**/Li 電池の電流-電圧 ($I-V$) プロットと電流-電力 ($I-P$) プロット

4.3 結論

シクロヘキセン環を挿入した融合型 TTF 五量体 **2b** の合成に成功し、二次電池の正極活物質として利用した。**2b**/Li 電池は高酸化状態である 10 電子酸化状態まで利用できる、同時に良好なサイクル特性も示す。このことから、分子を的確に化学修飾することによって、有機活物質の電解液への溶出を防ぐことができることがわかる。**2b** の初回放電のエネルギー密度は 700 mWh/g であった。本研究では、5 つの TTF (拡張 TTF) の融合により活物質の電解液への溶出を抑制できることを明らかにした。

また、当研究室で取り扱っている、電子供与体であるドナー分子はアニオン挿入脱離型の分子である。しかしながら、現行のリチウムイオン電池はカチオンで稼働するロッキングチェア型であり、電解液は必要最低限でよいということをメリットとしている。そのため、現行のリチウムイオン電池の正極活物質として **2b** を利用すると、通常のリチウムイオン電池に比べ、多くの電解液を必要としてしまう。しかし、ドナー分子利用であれば出力電圧の高電位化が可能となる。よって今後の展開としては、アニオンの挿入脱離で稼働する負極を探索することも高性能な二次電池の開発に大きな影響を与えると考えられる。

4.4 使用試薬及び機器

《使用試薬など》

- CH_2Cl_2 , Methanol, *N,N,N,N'*-テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)は市販のものをそのまま用いた。
- THF(tetrahydrofuran)は和光純薬の脱水 (安定剤含有または含まない)してあるものを用いた。
- toluene は市販品を CaH で一日乾燥させた後、蒸留したものを用いた。
- $\text{P}(\text{OEt}_3)$ は市販品を Na で一日乾燥させた後、蒸留したものを用いた。
- LDA(lithium diisopropylamide)は THF 中 DIA と *n*-BuLi を $-78\text{ }^\circ\text{C}$ で 30 分反応させ合成したものを用いた。
- *n*-BuLi は関東化学の 1.6 M Hexane 溶液のものを用いた。
- DIA(diisopropylamine)は市販品を CaH で一日乾燥させた後、蒸留したものを用いた。
- カラムクロマトグラフィーには関東化学 Silica Gel 60N 100-210 μm を使用した。

《測定機器》

- melting point (m.p.) : YANACO micro melting point apparatus MP-S3 を用いた。
- IR : JASCO FZ/ IR- 460 Plus Spectrometer を用いた。試料は KBr を用いて加圧成型したものをを用いた。
- $^1\text{H-NMR}$: JEOL NM- SCM270 または JEOL NM- EX 400 を用いて測定した。
- Mass: Applied Biosystems MALDI TOF- MS Voyager[®] DETM PRO を用いて測定した。
- UV-Vis : Perkin Elmer Japan 紫外可視近赤外分光光度計 LAMDA 750 を用いて測定した。
- サイクリックボルタンメトリー(CV) : ALC/Chi Electrochemical Analyzer Model 617B を使用した。作用電極と対電極には白金電極を、参照電極には Ag/Ag^+ 電極を用いた。支持電解質として $n\text{Bu}_4\text{N}\cdot\text{PF}_6$ を用い、0.1 M の二硫化炭素とベンゾニトリルを体積比二対一の割合で混合したものをを用いた。この溶媒にドナーを加え、25 °C において掃引速度 50 mV/s で測定した。酸化還元電位は同条件で測定したフェロセンを基準にして算出した。
- 充放電測定 : BLS 5500 series, Keisokuki Center Co.Ltd.を用いた。化合物と導電助剤(AB)およびバインダー(PTFE)を 10 : 80 : 10 wt%の割合で混合して正極を作製し、Li 金属を負極としたセルを構成し、1.0 M- LiPF_6 in EC/DEC (1/5, v/v)を電解液として、電流密度 0.2 C(充電)および 0.5 C(放電)、カットオフ電圧 2.85~4.30 V、恒温槽内で充放電試験を行った。

4.5 実験項

5b: **3b** (820mg, 1.6mmol)に対し 3.4 当量の **4** (960mg,5.5mmol)を Ar 雰囲気下、dry-THF (80ml)に懸濁させた。その混合溶液に TMEDA (0.5ml)を加え、メタノールバスによって -78°Cに冷却し、0.5M LDA(3.3ml+1.5ml,2.4mmol)を加え、1 時間半撈拌した。その後 -30 °C~-40 °Cの間で 10-20 ml のメタノールを加え反応を停止させ、ショートカラムを行い、得られた溶液を減圧濃縮した。さらに、カラムクロマトグラフィー (塩化メチレン:ヘキサン= 2:1)によって **5b** を分離し、減圧濃縮することによって、**5b** を 76% (645mg) の収率で得た。M.p. 84.0–87.0°C; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 6.21 (dd, $J_1 = 5.6$ Hz, $J_2 = 2.8$ Hz, 1H, CH=CH), 6.02 (dd, $J_1 = 5.6$ Hz, $J_2 = 2.8$ Hz, 1H, CH=CH), 3.46 (s, 1H), 3.33 (s, 1H), 3.16 (dd, $J_1 = 9.2$ Hz, $J_2 = 3.2$ Hz, 1H), 2.92 (dd, $J_1 = 9.2$ Hz, $J_2 = 3.2$ Hz, 1H), 2.45(s, 6H), 2.37-2.24 (m, 2H), 2.17 (td, $J_1 = 14$ Hz, $J_2 = 5.2$ Hz, 2H), 2.01(td, $J_1 = 14$ Hz, $J_2 = 5.2$ Hz, 2H), 1.47(d, $J_1 = 8.8$ Hz, 1H), 1.37 (d, $J_1 = 8.8$ Hz, 1H). IR (KBr) 2915, 1699, 1587, 1429, 767 cm^{-1} . HR-MS (LDI-TOF): m/z measured 463.8679 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_6$), calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{OS}_8$ 463.8654.

5c: **3c** (291 mg, 0.41 mmol)に対し 2 当量の **4** (145 mg, 0.82 mmol)を Ar 雰囲気下、dry-THF(80ml)に懸濁させた。その混合溶液を-78 °C に冷却し、TMEDA (0.1 ml, 0.62 mmol)、0.5M LDA (0.28 ml, 0.44 mmol)を加え、1 時間半撹拌した。その後-30 °C ~ -40 °Cの間で 10-20 ml のメタノールを加え反応を停止させ、ショートカラムを行い、減圧濃縮した。さらに、カラムクロマトグラフィー(塩化メチレン:ヘキサン=2:1)によって分離し、減圧濃縮することによって、**5c** を 46% (137mg, 0.19 mmol)の収率で得た。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.21 (dd, *J*₁ = 5.6 Hz, *J*₂ = 2.8 Hz, 1H), 6.02 (dd, *J*₁ = 5.6 Hz, *J*₂ = 2.8 Hz, 1H), 3.46 (s, 1H), 3.33 (s, 1H), 3.14 (dd, *J*₁ = 9.2 Hz, *J*₂ = 3.2 Hz, 1H), 2.92 (dd, *J*₁ = 9.2 Hz, *J*₂ = 3.2 Hz, 1H), 2.84 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H), 2.37-2.01 (m, 4H), 1.49-1.29 (m, 2H).

0.92-0.87 (s, 12H, CH₃). IR (KBr) 2926, 1705, 1586, 1457, 767 cm⁻¹; HR-MS (LDI-TOF) *m/z* measured 660.0881 (M⁺-C₅H₆), calcd for C₂₉H₄₀OS₈ 660.0845.

7b: **6** (0.23mg, 0.377 μmol)に対し 2 当量の **5b** (0.4mg, 0.75 μmol)を Ar 雰囲気下、dry-THF (30ml)に懸濁させた。その混合溶液を-78 °C に冷却し、*n*-BuLi を加え、2時間撹拌した。その後室温まで昇温し、過剰量のメタノールを加えることによって生じた沈殿を濾集した。得られた固体を展開溶媒に二硫化炭素を用いて原点カラムを行い、減圧濃縮し、**7b** を 41% (216mg, 0.156 μmol)の収率で得た。

M.p. 102.0-105.0 °C (dec.). ¹H NMR (270 MHz, C₆D₆) δ 5.92 (s, 4H), 3.22 (s, 4H), 2.77 (s, 4H), 2.23 (s, 12H), 1.89 (m, 8H), 1.39 (m, 2H); IR (KBr) 2917, 1573, 1428, 766 cm⁻¹;

¹HR-MS (LDI-TOF) *m/z* measured 1249.5089 (M⁺-C₅H₆), calcd for C₄₃H₃₀S₂₄ 1249.5133).

7c: **6** (0.23mg, 0.377 μmol)に対し 2 当量の **5c** (0.4mg, 0.75 μmol)を dry-THF に溶解させた。その混合溶液を-78 °C まで冷却し、*n*-BuLi (0.10 ml, 0.44 μmol)を加え、2時間撹拌した。その後、室温まで昇温し、メタノールを 2ml 加え、ショートカラム後、減圧濃縮した。得られた混合物は二硫化炭素を用いて原点カラムを行い、エベポレーターを用いて溶媒を留去することで **7c** を 57%の収率で得た(63mg, 0.035 μmol)。

M.p. 102.0-105.0 °C (dec.); ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 6.00 (s, 4H), 3.28 (4H), 2.83 (s, 4H), 2.71 (t, 8H), 1.96 (s, 8H), 1.25 (m, 36H), 0.88 (m, 28H); IR (KB) 2923, 1572, 1461, 766; HR-MS (LDI-TOF) *m/z* measured 1641.9518 (M⁺-C₅H₆), calcd for C₆₆H₈₀S₂₄ 1641.9515.

2b: **7b** (210 mg, 1.52 × 10⁻⁴ mol)を減圧下 (2 torr)、150 °C で 7 分加熱し、二硫化炭素で洗浄し、**2b** を 77% (136mg, 1.17 × 10⁻⁴ mol)の収率で得た。

M.p. >300 °C (dec.); IR (KBr) 2914, 1559, 1517, 1418, 765 cm⁻¹; MS (LDI-TOF) *m/z* 1250 (M⁺); Elemental analysis calcd (%) for C₃₈H₂₄S₂₄: C, 36.51; H, 1.94. Found: C, 36.38; H, 2.19.

2c: **7c** (26 mg, 1.47×10^{-5} mol)を減圧下、150°Cで加熱した後、二硫化炭素を用いて原点カラムを行い、エベポレーターを用いて溶媒を留去しすることで **2c** (11.1 mg, $6.87 \text{ mol} \times 10^{-6}$)を47%の収率で得た。

M.p. >300°C. IR (KBr): 2923, 1558, 1456, 766 cm^{-1} ; HR-MS (LDI-TOF) m/z measured 1641.9553 (M^+), Calcd for $\text{C}_{76}\text{H}_{92}\text{S}_{24}$ 1641.9515.

4.6 参考文献

- [1] K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*, 1188.
- [2] N. R. Khasanova, O. A. Drozhzhin, D. A. Storozhilova, C. Delmas, E. V. Antipov, *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 4271.
- [3] A. Nytén, A. Abouimrane, M. Armand, T. Gustafsson, J. O. Thomas, *Electrochem. Commun.*, **2005**, *7*, 156.
- [4] A. Abouimrane, I. Belharouak, K. Amine, *Electrochem. Commun.*, **2009**, *11*, 1073.
- [5] S. Tan, Y. J. Ji, Zhong R. Zhang, Y. Yang, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 1956.
- [6] H. Duncan, N. Salem, Y. Abu-Lebdeh, *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, *160*, A838.
- [7] K. Oyaizu, T. Suga, K. Yoshimura, H. Nishide, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 6646.
- [8] K. Nakahara, S. Iwasa, M. Satoh, Y. Morioka, J. Iriyama, M. Suguro, E. Hasegawa, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *359*, 351.
- [9] G. MacDiarmid, L. S. Yang, W. S. Huang, B. D. Humphrey, *Synth. Met.*, **1987**, *18*, 393.
- [10] P. Novák, K. Müller, S. V. Santhanam, O. Hass, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 207.
- [11] K. Oyaizu, T. Sukegawa, H. Nishide, *Chem. Lett.*, **2011**, *40*, 184.
- [12] Y. Morita, S. Nishida, T. Murata, M. Moriguchi, A. Ueda, M. Satoh, K. Arifuku, K. Sato, T. Takui, *Nat. Mater.*, **2011**, *10*, 947.
- [13] J. Tang, Z.-P. Song, N. Shan, L.-Z. Zhan, J.-Y. Zhang, H. Zhan, Y.-H. Zhou, C.-M. Zhan, *J. Power Sources*, **2008**, *185*, 1434.
- [14] M. Liu, S. J. Visco, L. C. D. Jonghe, *J. Electrochemical Soc.*, **1991**, *138*, 1896.
- [15] W. Walker, S. Grugeon, O. Mentre, S. Laruelle, J.-M. Tarascon, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 6517.
- [16] M. Yao, M. Araki, H. Senoh, S. Yamazaki, T. Sakai, K. Yasuda. *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 950.
- [17] M. Yao, H. Senoh, S. Yamazaki, Z. Siroma, T. Sakai, K. Yasuda, *J. Power Sources*,

- 2010**, *195*, 8336.
- [18] M. Yao, S. Yamazaki, H. Senoh, T. Sakai, T. Kiyobayashi, *Mater. Sci. Eng. B*, **2012**, *177*, 483.
- [19] T. Matsunaga, T. Kuboia, T. Sugimoto and M. Satoh, *Chem. Lett.*, **2011**, *40*, 750.
- [20] T. Nokami, T. Matsuo, Y. Inatomi, N. Hojo, T. Tsukagoshi, H. Yoshizawa, A. Shimizu, H. Kuramoto, K. Komae, H. Tsuyama, J. Yoshida *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 19694.
- [21] S. Nishida, Y. Yamamoto, T. Takui, Y. Morita, *ChemSusChem*, **2013**, *6*, 797.
- [22] Y. Inatomi, N. Hojo, T. Yamamoto, S. Watanabe, Y. Misaki, *ChemPlusChem*, **2012**, *77*, 973.
- [23] M. Yao, T. Numoto, M. Araki, H. Ando, H. T. Takeshita, T. Kiyobayashi, *Energy Procedia*, **2014**, *56*, 228.
- [24] D. Canevet, M. Sallé, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhu, *Chem. Commun.*, **2009**, 2245.
- [25] *TTF Chemistry—Fundamental and Applications of Tetrathiafulvalene*, eds. J. Yamada and T. Sugimoto, Kodansha-Springer: Tokyo, 2004.
- [26] Y. Misaki, T. Matsui, K. Kawakami, H. Nishikwa, T. Yamabe, M. Shiro, *Chem. Lett.*, **1993**, *22*, 1337.
- [27] Y. Misaki, T. Matsui, K. Kawakami, N. Higuchi, H. Nishikawa, T. Yamabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1996**, *284*, 337.
- [28] G. Saito, Y. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2007**, *80*, 1.
- [29] Y. Misaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2009**, *10*, 024301–1–23.
- [30] Y. Yamashita, M. Tomura, M. Uruichi, K. Yakushi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2002**, *376*, 19.
- [31] K. Takahashi, H. Tanioka, H. Fueno, Y. Misaki, K. Tanaka, *Chem. Lett.*, **2002**, *31*, 1002.
- [32] M. Adam and K. Müllen, *Adv. Mater.*, **1994**, *6*, 439.
- [33] P. Frère and P. J. Skabara, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 69.
- [34] F. Garito and A. J. Heegr, *Acc. Chem. Res.*, **1974**, *7*, 232.
- [35] Z. Yoshida, H. Awaji, I. Sugimoto, T. Sugimoto, S. Yoneda, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, *24*, 3469.
- [36] M.R.Bryce, M.A.Coffin, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 1696–1699.
- [37] K. Takahashi, T. Nihira, K. Takase, K. Shibata, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30*, 2091.
- [38] T. K. Hansen, M. V. Laksmikantham, M. P. Cava, R. E. Niziurski-Mann, F. Jensen, J. Becher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5035.
- [39] J. Roncali, M. Giffard, P. Frère, M. Jubault, A. Gorgues, *J. Chem. Soc., Chem.*

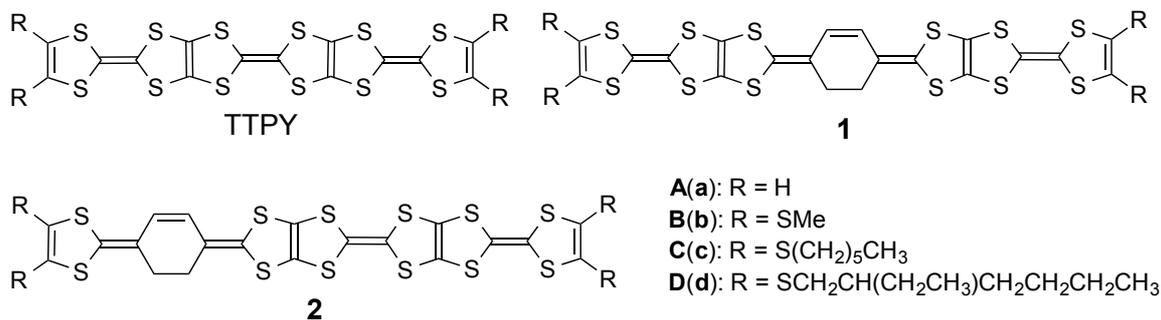
- Commun.*, **1993**, 689.
- [40] E. Aqad, J. Y. Becker, J. Bernstein, A. Ellern, V. khodorkovsky, L. Shapiro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2775.
- [41] Wang, A. Ellern, J. Y. Becker, J. Bernstein, *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 644.
- [42] T. Otsubo, Y. Kochi, A. Bitoh, F. Ogura, *Chem. Lett.*, **1994**, 24, 2047.
- [43] K. Nakamura, T. Takashima, T. Shirahata, S. Hino, M. Hasegawa, Y. Mazaki, Y. Misaki, *Org. Lett.*, **2011**, 13, 3122.
- [44] M. Fourmigué, I. Johannsen, K. Boubekour, C. Nelson, P. Batail, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 3752.
- [45] K. Takimiya, T. Yanagimoto, T. Yamashiro, F. Ogura, T. Otsubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, 71, 1431.
- [46] Y. Misaki, T. Ohta, N. Higuchi, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 1571.
- [47] Y. Misaki, H. Fujiwara, T. Yamabe, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 3650.
- [48] Y. Misaki, T. Sasaki, T. Ohta, H. Fujiwara, T. Yamabe, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 804.
- [49] Y. Misaki, A. Kubo, W. Matsuda, H. Fueno, K. Tanaka, *Curr. Appl. Phys.*, **2006**, 6, 934.
- [50] Y. Kajiwara, S. Hino, Y. Misaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2012**, 85, 830.
- [51] M. Ueda, Y. Misaki, *Org. Lett.*, **2013**, 15, 3824.

第 5 章：シクロヘキセン環を挿入した TTF

三量体の合成・性質と有機二次電池への展開

5.1 序論

第 4 章のように、シクロヘキセン環を 2 箇所挿入した TTF 五量体は良好な電池特性を示した^[1]。しかしながら、シクロヘキセン環を挿入すると、TTF 五量体に比べ、反応電子数は変化しないにもかかわらず、シクロヘキセン環由来の分子量が増加するため、理論容量が低下する。そこで、シクロヘキセン環を一つ挿入した TTF 五量体の合成を考えたが、まず合成が容易である三量体を合成することで、① 高酸化状態におけるシクロヘキセン環が与える酸化還元電位への影響（ドナー性が向上すれば TTPY^[2,3]よりも低電位シフトすることが考えられる）、② 分子間相互作用に与える影響（分子間相互作用が向上した場合、耐溶解性が向上すると考えられ、サイクル特性も向上すると思われる）、の 2 点について主に考察することにした。以上の 2 点について、高酸化状態での低電位シフト、分子間相互作用向上が確認できれば、TTPY^[4]とは異なり、最高酸化状態まで電子を利用することが可能となり、高性能化につながるかもしれない。そこで本研究では、①、②について考察するため、シクロヘキセン環の挿入位置の違う三量体 (1, 2) を合成し、分子軌道計算、サイクリックボルタンメトリー、電池特性について比較、考察を行った。

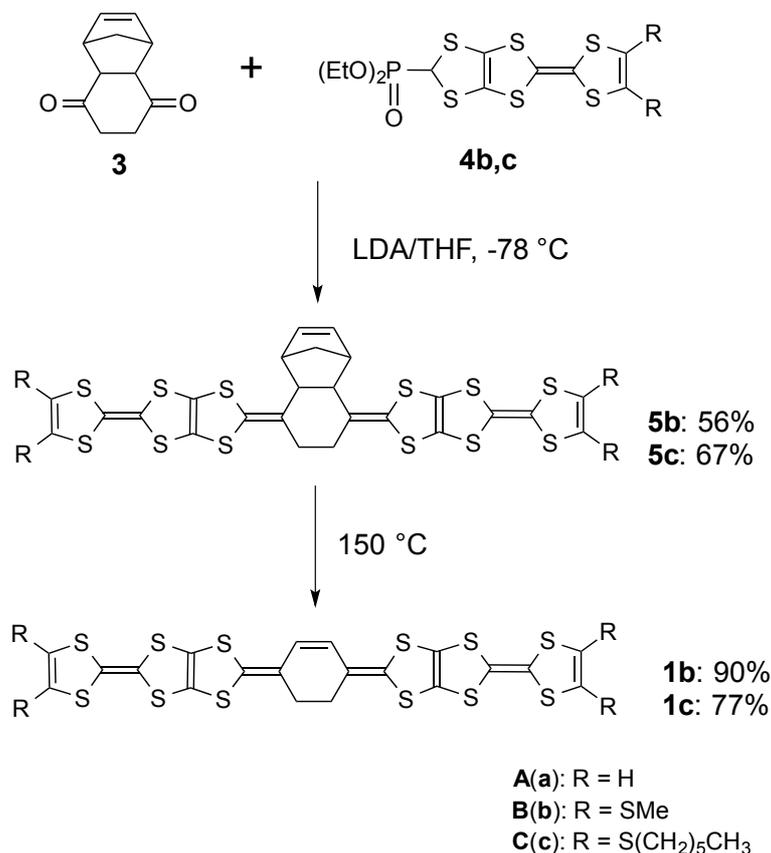


5.2 結果と考察

5.2.1 合成

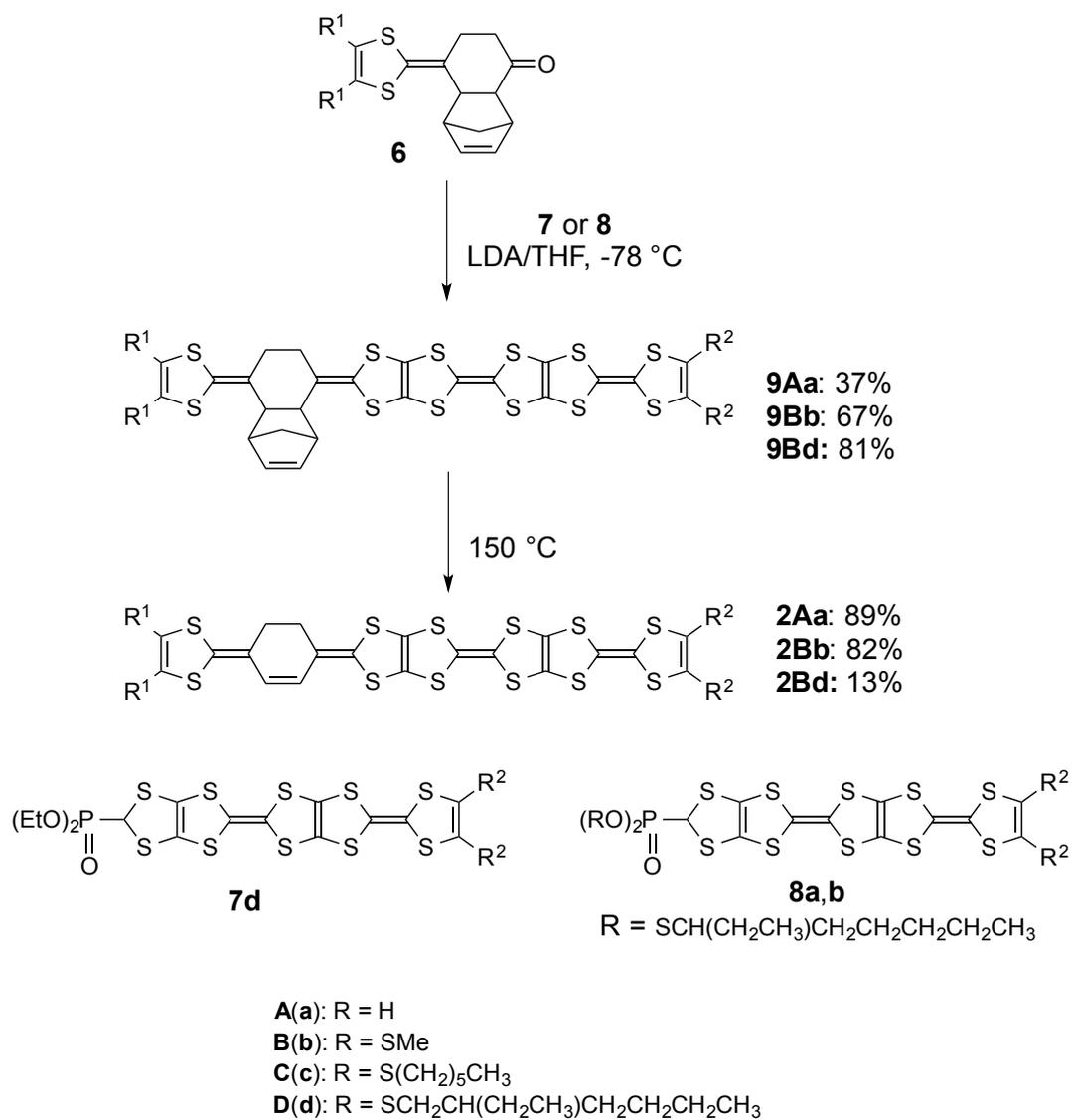
1b,c の合成を Scheme 5-1 に示す。THF 中、ジケトン (**3**)^[5] に対し、*n*-BuLi 存在下、**4**^[6] を 2.2 当量用いて Horner-Wadsworth-Emmons 反応させることによって **5b** と **5c** をそれぞれ 56、49% で得た。目的化合物である **1b,c** は **5b,c** を減圧 (2 Torr) の下 50 °C で、逆 Diels-Alder 反応させることによって、それぞれ 90%、77% の収率で得た。**2c** について溶解性を調べたところ、23 °C、二硫化炭素に対し、**2c** は 0.11 mg/ml であり、**1c** は 3.9 mg/ml であった。

Scheme 5-1



3Aa,Bb,Bd の合成を Scheme 5-2 に示す。**6A,B**^[7] に対し、**7d**^[8] または **8a,b** を 1.2~1.3 当量、Horner-Wadsworth-Emmons 反応させることによって **8Aa,Bb,Bd** をそれぞれ 37、67、81% で得た。目的化合物である **2Aa,Bb,Bd** は **8Aa,Bb,Bd** を 150 °C、減圧 (2 Torr)のもと、逆 Diels-Alder 反応させることによって、それぞれ 89、67、81% の収率で得た。

Scheme 5-2



5.2.2 DFT 計算

B3LYP/6-31G(d)を用いて**1**, **2**の理論計算を行った。**1a**のHOMO、HOMO-1、HOMO-2における分子軌道の形状をFigure 5-1、分子軌道のエネルギー準位をTable 5-1に示す。HOMOは拡張TTF部位に主に分布しており、HOMO-1は外側のTTF部位に分布している。一方、HOMO-2は拡張TTF部位の硫黄原子の分子軌道係数が外側のTTF部位よりも小さいとはいえ、分子全体に分布していた。軌道のエネルギー準位はHOMO (-4.54 eV), HOMO-1 (-4.84 eV), HOMO-2 (-5.14 eV) であり、TPPY (-4.76, -4.95, -5.44 eV)と比較すると0.11-0.30 eV 程度高かった。このことから、この通りに酸化が起こるのならば、TPPYのHOMO-2から電子が失われるよりも、**1a**のHOMO-2から電子が失われるほうが容易であると考えられる。従って、**1a**の最高酸化状態の酸化還元電位がTPPYよりも低下することが示唆された。

2Aa の HOMO、HOMO-1、HOMO-2 における分子軌道の形状を Figure 5-2、分子軌道のエネルギー準位を Table 5-2 に示す。HOMO は拡張 TTF 部位に主に分布しており、HOMO-1 は外側の TTF 部位に分布している。一方、HOMO-2 は拡張 TTF 部位の硫黄原子の分子軌道係数が他の TTF 部位よりも小さいとはいえ、分子全体に分布していた。軌道のエネルギー準位は HOMO (-4.57 eV), HOMO-1 (-4.84 eV), HOMO-2 (-5.22 eV) であり、TPPY (-4.76, -4.95, -5.44 eV)と比較すると 0.11- 0.22 eV 程度高かった。このことから、この通りに酸化がおこるのならば、TPPY の HOMO-2 から電子を失うよりも、**2Aa** の HOMO-2 から電子が失われるほうが容易であると考えられる。従って、**2Aa** の最高酸化状態の酸化還元電位が TPPY よりも低下することが示唆された。

Table 5-1. **1a** の DFT 計算によるエネルギー準位

| Compound | HOMO (eV) | HOMO-1 (eV) | HOMO-2 (eV) |
|-----------|-----------|-------------|-------------|
| 1a | -4.54 | -4.84 | -5.14 |

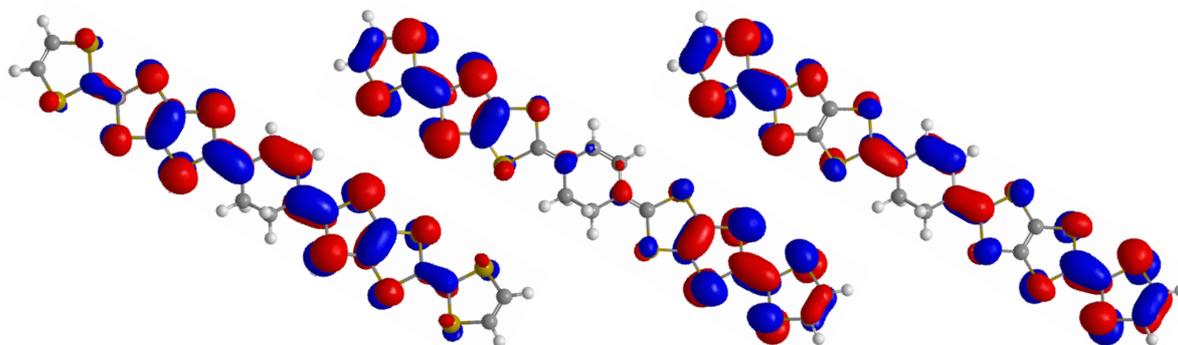


Figure 5-1. **1a** の HOMO (左), HOMO-1(中央)と HOMO-2 (右)

Table 5-2. **2Aa** の DFT 計算によるエネルギー準位

| Compound | HOMO (eV) | HOMO-1 (eV) | HOMO-2 (eV) |
|------------|-----------|-------------|-------------|
| 2Aa | -4.57 | -4.84 | -5.22 |

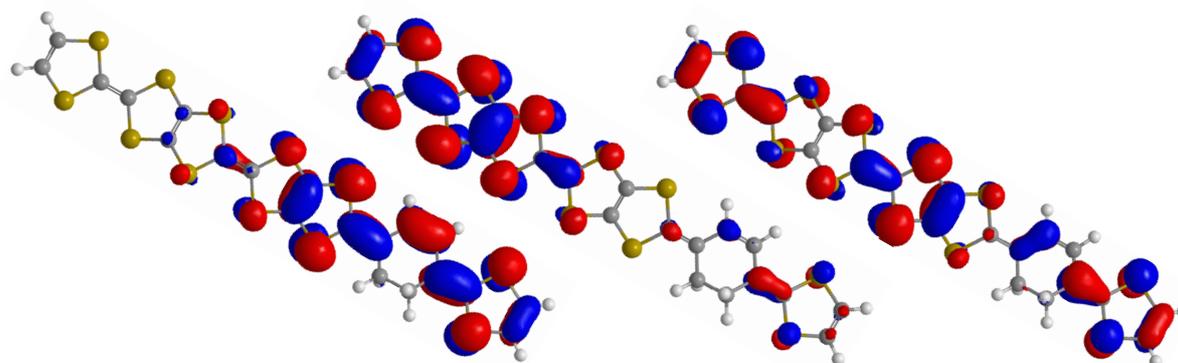


Figure 5-2. **2Aa** の HOMO (左), HOMO-1(中央)と HOMO-2 (右)

5.2.3 電気化学的性質

サイクリックボルタンメトリー法によって **1c** と **2Bd** の電気化学的性質を CV 法により検討した。Figure 5-3 に **1c**、Figure 5-4 に **2Bh** のサイクリックボルタモグラムを示す。溶媒は、二硫化炭素:ベンズニトリル=2 : 1、電解質にテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファート (TBA・PF₆)を用いた。

1c は、+0.07, +0.38, +0.59 V (V vs. Fc/Fc⁺)に三波の酸化還元波が観測された。ピーク電流値の高さを比較すると、三波ともほぼ同じであったことから、それぞれ2電子酸化還元であることが示唆された。

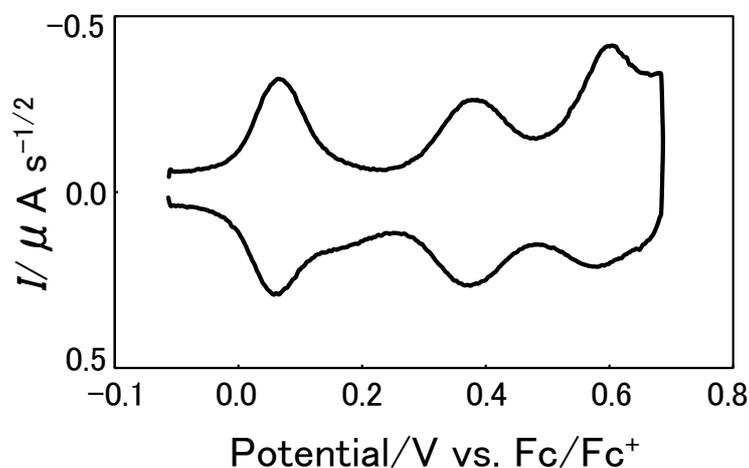


Figure 5-3. **1c** のサイクリックボルタモグラム

2Bd は+0.03, +0.18, +0.37, +0.78, +0.88 V (V vs. Fc/Fc⁺)に5波の酸化還元波が観測された。ピーク電流値を比較すると、一波目は、他の波の二倍のピーク電流値で観測されたことから、一波目は2電子移動、二～五波はそれぞれ1電子移動過程であることが示唆された。

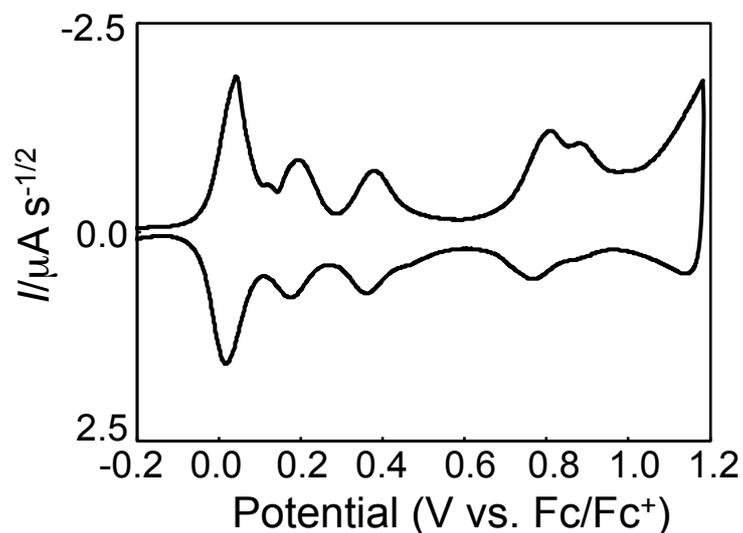


Figure 5-4. **2Bd** のサイクリックボルタモグラム

Table 5-3 に **1c**, **2Bd** と比較化合物の酸化還元電位をまとめた。比較すると、**1c** の最初の2電子酸化還元過程は、**10c** よりも 0.02 V 低いが **11** ^[9] より 0.05 V 高かく、**1c** の E_{m1} が **11** の E_{m1} より **10c** の E_{m1} に近かった。**2Bd**, **10c** の2段階目の酸

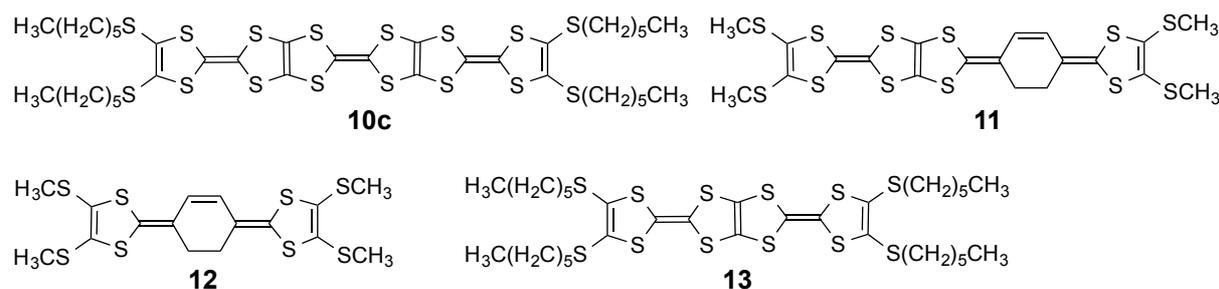
化還元電位と **11** の E_3 はほとんど同じであった。**1c** の三段階目の電位は **10c** と比較すると 0.29 V も低いことがわかった。これは、1,3-シクロヘキセンをスペーサーとして挿入することで最高酸化状態である6電子酸化状態での分子内クーロン反発を低下させる要因となる可能性が期待できる。

2Bd の一段階目の2電子移動過程については、**10c** よりも 0.06 V 低いが **11** より 0.01 V 高かった。また、**2Bd** と比べると 0.04 V 低く、**11** の E_{m1} に近い値を観測した。二段階目の酸化還元電位 E_3 については、1電子酸化であり、TTP の第一酸化還元電位より 0.07 V 高く、**11** の E_3 よりも 0.19 V 低く、**2Bd** の E_3 は TTP の E_1 に近い値をとる。この結果から、**1c** とは異なり、最高酸化状態での分子内クーロン反発に対するシクロヘキセン環を挿入したことによる影響は無いことが考えられる。

Table 5-3. **1c**, **2Bd** と比較化合物の酸化還元電位

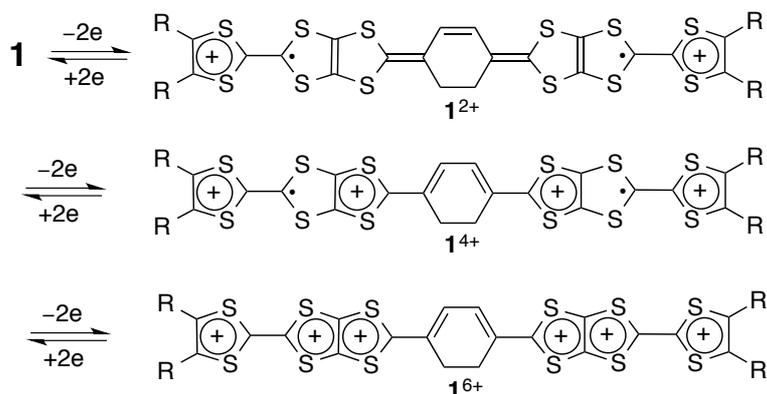
| Donor | E_1 | E_{m1}^c | E_2 | E_3 | E_{m2}^c | E_4 | E_5 | E_{m3}^c | E_6 |
|-------------------------|-------|------------|-------|-------|------------|-------|-------|------------|-------|
| 1c ^a | | +0.07 | | | +0.38 | | | +0.59 | |
| 2Bd ^a | | +0.03 | | +0.18 | | +0.37 | +0.78 | | +0.88 |
| 10c ^a | | +0.09 | | | +0.39 | | | +0.88 | |
| 11 ^a | | +0.02 | | +0.37 | | +0.57 | | | |
| 10c ^b | | +0.10 | | | +0.40 | | | +0.88 | |
| 13 ^b | +0.11 | | +0.28 | +0.55 | | 0.67 | | | |
| 12 ^a | | -0.04 | | | | | | | |

^aIn CS₂: PhCN = 2:1 containing 0.1 M Bu₄NPF₆, All potentials measured against Ag/Ag⁺ reference electrode and converted to vs Fc/Fc⁺. ^bIn CS₂: PhCN = 1:1 containing 0.1 M Bu₄NPF₆, All potentials measured against Ag/Ag⁺ reference electrode and converted to vs Fc/Fc⁺. ^c $E_{m1} = (E_1 + E_2)/2$, $E_{m2} = (E_3 + E_4)/2$, $E_{m3} = (E_5 + E_6)/2$.



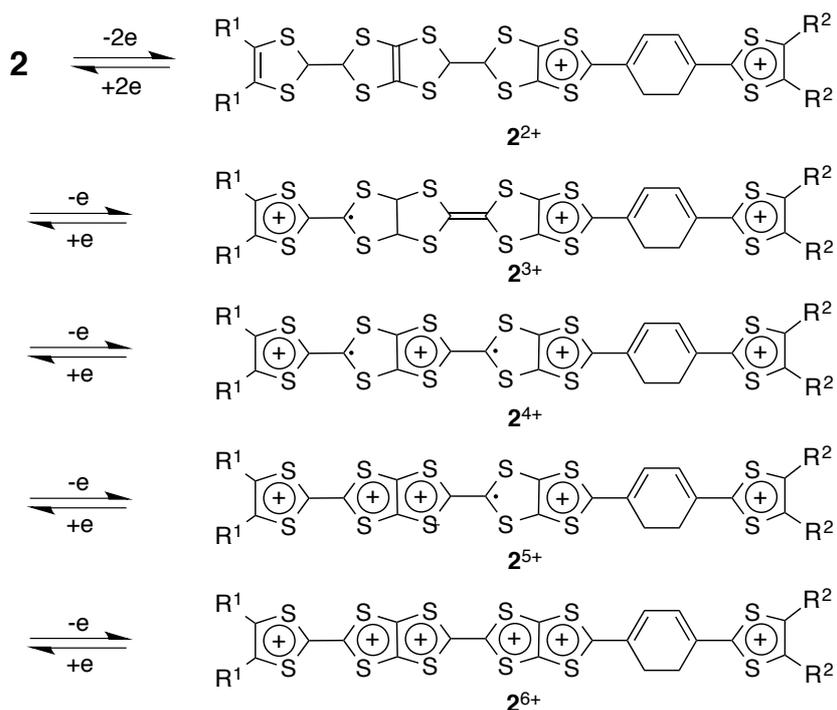
1 の酸化還元過程について、Scheme 5-3 に示す。**11** の最初の2電子移動過程は **12**^[7] に由来し、拡張された TTF 部位に起因する。電位から、**1** は **11** よりも **10c** に近い酸化過程をとると考えられる。よって、最初の酸化によって正電荷は主に、拡張 TTF 側ではなく外側のジチオール環に偏ると考えられる。この結果は分子軌道計算と一致しない。しかしながら、ジカチオン状態でのオンサイトクーロン反発の軽減のためだと考えれば理解できる。拡張された TTF 部位は二段階目の2電子酸化に寄与すると考えられる。これは CV での **11** の E_3 と電位が近いことから考えた。

Scheme 5-3. **1** の酸化還元過程



2Bd の酸化還元過程について、Scheme 5-4 に示す。**11** の最初の 2 電子移動過程は **12** に由来し、拡張された TTF 部位に起因する。電位から、**2** は **10c** よりも **11** に近い酸化過程をとると考えられる。よって、最初の酸化によって正電荷は主に、拡張 TTF 側に偏ると考えられる。この結果は分子軌道計算からも示唆されている。二段階目の 1 電子酸化還元過程については、**11** の二段階目の酸化還元電位と 0.19 V も低電位であることから、中央の TTF が関与するのではなく、末端の TTF が関与すると考えられる。三段階目から五段階目までの酸化還元過程は正電荷同士のクーロン反発を考慮すると Scheme 5-4 のように考えられる。

Scheme 5-4. **2Bd** の酸化還元過程



2Bd は五段階、**1c** は三段階の酸化還元波が観測された。最高酸化状態での電位を比較すると、**2Bd** は TTPY と同値であるが、**1c** は TTPY より 0.29 V も低電位で観測された。この結果から、**1c** はシクロヘキセン環を挿入することによって、ドナー性を向上させ、分子内での正電荷のクーロン反発を TTPY に比べ、抑制することができていることが示唆されている。一方、**2Bd** の最高酸化状態での電位は TTPY と同様である。TTPY の最高酸化状態における溶解のメカニズムについては、四章で述べたように、分子間のクーロン反発に由来し、4 電子酸化状態までは分子間相互作用によって分子が凝集するため溶解性が低下する。以上のことから、**1c** も **2Bd** もシクロヘキセン環の分だけ、TTPY よりも中性状態、途中の酸化状態までは分子間相互作用とシクロヘキセン環のドナー性の恩恵を受け、耐溶解性を実現できると考えられる。しかしながら、最高酸化状態となった場合の電位をそれぞれ比較すると、**2Bd** と TTPY に比べ **1c** のみ低電位にシフトしている。このことから、それぞれを電極活物質として用いた場合、**1c** は最高酸化状態であっても分子内のクーロン反発を抑制することができ、分子間でのクーロン反発を軽減することができると考えられ、TTPY とは異なり、6 電子利用できることが期待できる。

5.2.4 電池特性

正極活物質として **1b** (10%) を、導電助剤としてアセチレンブラック (80%)、結着剤を PTFE (10%)、負極に Li 金属、電解質溶液は 1M LiPF₆ を含む EC/DEC (1:5. v/v) を用いた R2032 型電池を作製し、電池特性は測定した。**1b**/Li 電池は 30 °C、2.5–4.0 V、**2Aa**/Li 電池は 30 °C、**2Aa**/Li 電池は 2.5–4.5 V で、充電の電流密度は 40 mA/g (0.2 C rate)、放電は 100 mA/g (0.5 C rate) で行った。

1b/Li 電池の 1-5 回目までの充放電曲線を Figure 5-5 に示した。初回充電容量と放電容量はそれぞれ、180 mAh/g と 174 mAh/g であり、6 電子酸化されたときの理論容量 (196 mAh/g) の 92% と 89% を示した。このことから、この電池は、6 電子まで利用することが可能であることが示唆された。充電過程の 3.4 V と 3.8 V において、2 つのプラトーが、放電過程においても同様に 3.6 V と 3.2 V でプラトーが観測された。その高電位のプラトーの範囲は低電位側のプラトーの約 2 倍あることから、高電位側で 4 電子酸化還元がおこっていると考えられる。これについて、TTP は固体状態では、溶液中での三、四段階目に対応する酸化還元電位が、重なることがわかっている。よって、**1b**/Li 電池においても同様に、溶液での 2,3 段階目の酸化還元過程は固体状態では重なっていることが示唆される。この電池の初回容量は市販されているリチウムイオン電池 (150-170 mAh/g) に匹敵する。初回放電容量と平均電圧 (3.47 V) からエネルギー

一密度を見積もると、605 mWh/g であった。これは TTPY (4 電子利用時: 543 mWh/g) よりも約 60 mWh/g 大きい。

この電池について、サイクル寿命試験も行った。その結果を Figure 5-6 に示す。充電過程は 20 サイクルで 88%、放電過程は 78%の容量を維持し、最高酸化状態を利用することができる。

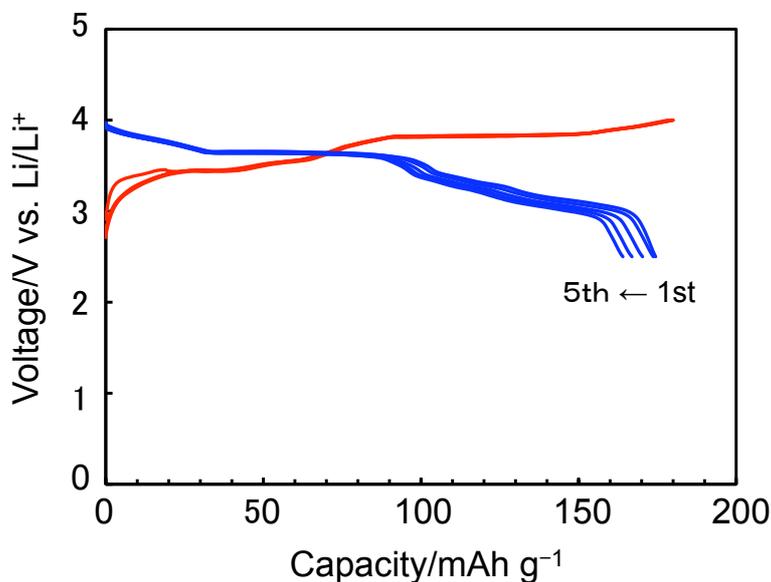


Figure 5-5. **1b**/Li 電池の充放電特性
充電過程(赤)と放電過程(青).

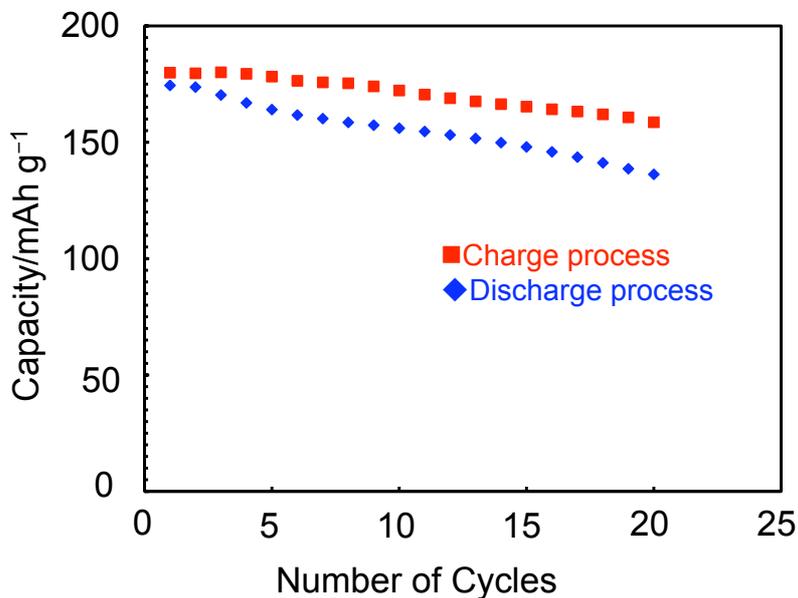


Figure 5-6. **1b**/Li 電池のサイクル特性

2Aa /Li 電池の充放電特性およびサイクル特性を **1b**/Li 電池と同条件で測定を行った。それぞれ、Figure 5-7 と Figure 5-8 に結果を示す。CV 測定の結果から化合物 **1** よりも最高酸化電位が高いことが予測されたため、まず 2.5-4.5 V の範囲で測定した。

2Aa/Li 電池の初回放電容量は 195 mAh/g であり、6 電子利用時の理論容量 (253 mAh/g)

の 77%、5 電子利用と考えた場合、92%であった。サイクル特性については、20 回目の放電容量が 110 mAh/g であり、5 電子利用であると仮定した場合、初回放電容量の 56%を維持するという結果となった。一方、充電容量については初回が 368 mAh/g であり理論容量をはるかに上回る値となった。しかしながら、徐々に低下し 4 サイクル後には 217 mAh/g と理論容量の 86%となり、理論値の範囲内となった。

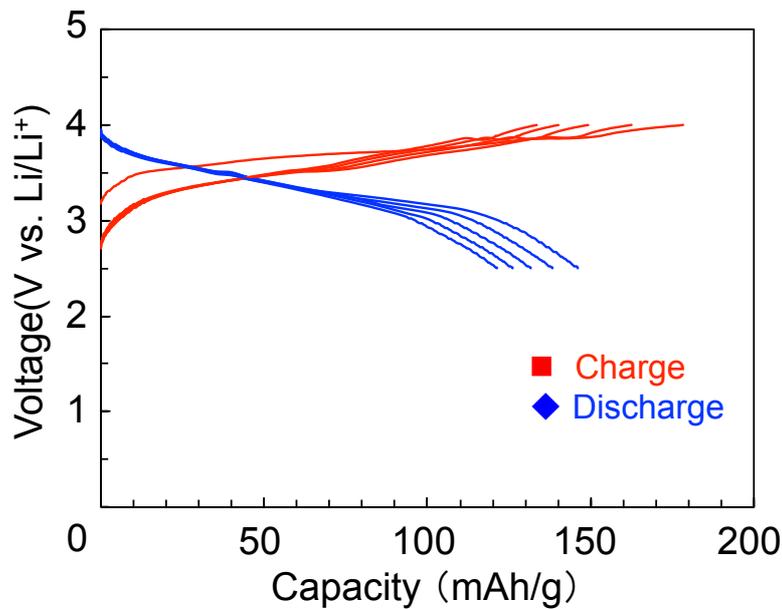


Figure 5-7. 2Aa/Li の充放電曲線

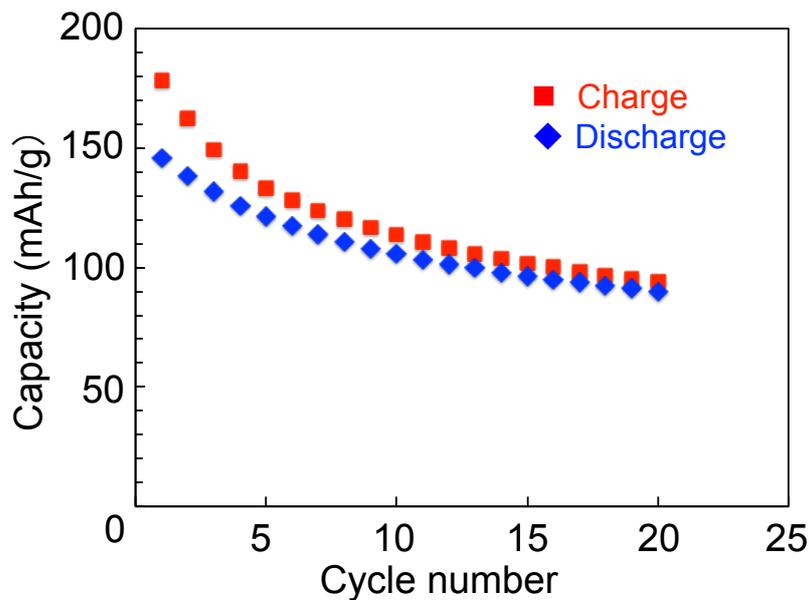


Figure 5-8. 2Aa /Li 電池のサイクル特性

5.3 結論

1 と **2** の合成に成功した。CV 測定の結果、**1** は三対の 2 電子移動過程、**2** は五対の酸化還元過程が観測された。また、最高酸化状態における酸化還元電位について、TTPY と **2** は同値であったが、**1** は低電位で観測された。**1b**/Li 電池は 4 章の電池と同様に、最高酸化状態まで電子を利用することが可能であり、分子あたりの電子の利用数を TTPY よりも増加させることに成功した。一方で、**2Aa**/Li 電池は、4.5 V まで充電を行うと過充電状態となり、理論容量を超えた充電容量となる。それに伴い、充電によって酸化還元活性状態ではなくなった部分を持つことで、放電容量が理論容量よりも下回るのではないかと推察できる。以上の結果から、TTPY とは異なり、**1** と五量体は最高酸化状態まで電子を利用することができた。平均電圧については、**1** は五量体に劣る。よって、今後、**1** のように五量体の中心にシクロヘキセン環を挿入すれば、容量、平均電圧の向上が期待でき、高性能な電池が実現できるかもしれない。しかしながら、**2Aa**/Li 電池の結果から、シクロヘキセンを骨格に持つ分子高酸化状態では耐えられないのではないかとということが考えられた。今後は電池測定後の電池の分析を行うことにより、結果の解明を行う必要があると結論付けられる。

5.4 使用試薬および機器

《使用試薬など》

- CH₂Cl₂ : 市販のものをそのまま用いた。
- THF(tetrahydrofuran) : 和光純薬の脱水 (安定剤含有または含まない)してあるものを用いた。
- toluene : 市販品を CaH で一日乾燥させた後、蒸留したものを用いた。
- P(OEt₃) : 市販品を金属 Na で一日乾燥させた後、蒸留したものを用いた。
- LDA(lithium diisopropylamide) : THF 中 DIA と *n*-BuLi を -78 °C で 30 分反応させ合成したものを用いた。
- *n*-BuLi : 関東化学の 1.6 M Hexane 溶液のものを用いた。
- DIA(diisopropylamine)は市販品を CaH で一日乾燥させ、蒸留したものを用いた。
- カラムクロマトグラフィー : 関東化学 Silica Gel 60N 100-210 μm を用いた。

《測定機器》

- melting point (m.p.) : YANACO micro melting point apparatus MP-S3 を用いた。
- IR : JASCO FZ/ IR- 460 Plus Spectrometer を用いた。試料は KBr を用いて加圧成型したものを用いた。

- $^1\text{H-NMR}$: JEOL NM- SCM270 または JEOL NM- EX 400 を用いて測定した。
- Mass: Applied Biosystems MALDI TOF- MS Voyager DETM PRO を用いて測定した。
- UV-Vis : Perkin Elmer Japan 紫外可視近赤外分光光度計 LAMDA 750 を用いて測定した。
- 量子化学計算 : Gaussian 09 Revision D.01 を用いて計算を行った。
- サイクリックボルタンメトリー(CV) : ALC/Chi Electrochemical Analyzer Model 617B を使用した。作用電極と対電極には白金電極を、参照電極には Ag/Ag^+ 電極を用いた。支持電解質として $n\text{-Bu}_4\text{N}\cdot\text{PF}_6$ を用い、0.1 M の二硫化炭素とベンゾニトリルを体積比二対一または一対一の割合で混合したものをを用いた。この溶媒にドナーを加え、25 °C においてスキャン速度 50 mV/s で測定した。酸化還元電位は同条件で測定したフェロセンを基準にして算出した。
- 充放電測定 : BLS 5500 series, Keisokuki Center Co.Ltd.を用いた。化合物と導電助剤(AB)およびバインダー (PTFE)を 10 : 80 : 10 wt%の割合で混合して正極を作製し、Li 金属を負極としたセルを構成し、1.0 M-LiPF₆ in EC/DEC (1/5, v/v)を電解液として、電流密度 0.2 C (充電)および 0.5 C (放電), カットオフ電圧 2.5~4.0 V または 2.5~4.5 V (V vs. Li/Li⁺)、恒温槽内で充放電試験を行った。

5.5 実験項

5b: 化合物**3** (70.0 mg, 0.34 mmol)と2.2当量の**4c** (404.0 mg, 0.68 mmol)をAr雰囲気下、dry-THFに溶解させた。メタノールバス (-78°C)中、この混合溶液に2当量の*n*-BuLi (0.4 ml, 0.68 mmol)を加え、0 °Cまで昇温しながら2時間攪拌した。その後、反応混合物にメタノールを加えることで**5b**を含有する沈殿物を得た。これを吸引ろ過により溶媒を留去し得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィ(展開溶媒 : CS₂ : hexane=2 : 1) で精製した。その**5b**を含むフラクションについて、エバポレーターにより溶媒を留去し、**5b** (169 mg, 0.19 mmol)を56% (オレンジ色固体)の収率で得た。IR (KBr) 2968, 2913, 2861, 1569, 1427, 965, 767 cm⁻¹; $^1\text{H NMR}$ (CDCl₃, 400 MHz) δ 6.05 (s, 2H), 3.31 (s, 2H), 2.88 (s, 2H), 2.38 (s, 12H), 2.00 (s, 4H), 1.47 (s, 1H), 1.35 (s, 1H).

5c: 化合物**3** (25.0 mg, 0.14 mmol)と2.4当量の**4c** (220.0 mg, 0.68 mmol)をAr雰囲気下、dry-THFに溶解させた。メタノールバス (-78°C)中、この混合溶液に2.9当量のLDA (0.4 ml, 0.8 mmol)を加え、室温まで昇温しながら1時間攪拌した。その後、反応混合物にメタノールを加えることで沈殿を得た。これを吸引ろ過し溶媒を留去して得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィ(展開溶媒 : CS₂) で精製した。その**5c**を

含むフラクションについて、エバポレーターを用いて溶媒を留去し、**5c**を得た。それを二硫化炭素/ヘキサン混合溶媒により再沈殿させることで、**5c** (91.4 mg, 0.09 mmol) を67% (オレンジ色固体)の収率で得た。IR (KBr) 2954, 2923, 2853, 1569, 1458, 1428, 766 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 6.08 (s, 2H), 3.33 (s, 2H), 2.90 (s, 2H), 2.83-2.79 (t, 8H), 2.02 (s, 4H), 1.66-1.60 (m, 8H), 1.49-1.28 (m, 26H), 0.90-0.87 (t, 13H).

2b: 化合物**5b** (100 mg, 0.12 mmol)を減圧下(2torr)、150°Cで8分加熱し、室温まで放冷後、過剰量のメタノールを加え**2b**の沈殿を得た。吸引ろ過することによって溶媒を除去し、さらにアセトン、塩化メチレンで洗浄した後吸引ろ過し溶媒を除去することで、**2b** (82.6 mg, 0.11 mol)を90% (赤煉瓦色固体)の収率で得た。M.p. 232-235 °C; IR (KBr) 2912, 1562, 1547, 1514, 1426, 757 cm^{-1} ; HR-MS (LDI-TOF) m/z measured 817.6921 (M^+), $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{S}_{16}$ calcd 817.6940.

2c: 化合物**5c** (141 mg, 0.12 mmol)を減圧下(2torr)、150°Cで40分加熱し、二硫化炭素で洗浄し、**2c** (65.2 mg, 0.06 mol)を77% (銅色固体)の収率で得た。M.p. 188-190 °C; IR (KBr) 2951, 2923, 2853, 1563, 1547, 1463, 1451, 765 cm^{-1} ; ^1H NMR ($\text{CS}_2\text{-C}_6\text{D}_6$ 400 MHz) δ 5.79 (s, 2H), 2.72 (t, $J = 8.0$ Hz, 4H), 2.70 (t, $J = 8.0$ Hz, 4H), 1.59 (m, 8H), 1.359-1.32 (m, 8H), 1.32-1.21 (m, 16H), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 12H); HR-MS (LDI-TOF) m/z measured 1098.0066 (M^+), $\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{S}_{14}$ calcd 1098.0070.

9Bd: 化合物**6B** (100.0 mg, 0.28 mmol)と1.2当量の**7d** (297.0 mg, 0.34 mmol)をAr雰囲気下、dry-THFに溶解させた。メタノールバス(-78°C)中、この混合溶液に1.4当量のLDA(1.0 ml, 0.40 mmol)を加え、室温まで昇温しながら1時間攪拌した。その後、反応混合物にメタノールを加えることで沈殿を得た。これを吸引ろ過し得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィ(展開溶媒: CS_2)で精製し、エバポレーターにより溶媒を留去し、**9Bd**を得た。さらに**9Bd**を塩化メチレン/メタノール混合溶媒により再沈殿を行い減圧下、ろ過することで**9Bd** (240 mg, 0.23 mmol)を81% (赤褐色固体)の収率で得た。IR (KBr) 2955, 2921, 2855, 1570, 1457, 1428, 1451, 964, 877, 761 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 6.08 (s, 2H), 3.32 (s, 2H), 2.90 (s, 2H), 2.83-2.79 (t, 4H), 2.02 (s, 4H), 1.66-1.60 (m, 8H), 1.49-1.28 (m, 18H), 0.90-0.87 (t, 12H).

9Bb: 化合物**6B** (120.0 mg, 0.34 mmol)と1.3当量の**8b** (376.0 mg, 0.44 mmol)をAr雰囲気下、dry-THFに溶解させた。メタノールバス(-78°C)中、この混合溶液に1.6当量の*n*-BuLi (1.1 ml, 0.53 mmol)を加え、-30 °Cまで昇温しながら3時間攪拌した。その後、反応混合物にメタノールを加えることで沈殿を得た。これを吸引ろ過し得られ

た固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィ(展開溶媒 : CS₂) で精製した。**9Bb** のフラクションをエバポレーターにより溶媒を留去し、**9Bb** を得た。さらに **9Bb** を二硫化炭素/ヘキサン混合溶媒により再沈殿を行い減圧下、ろ過することで **9Bb** (200 mg, 0.23 mmol) を 67%(オレンジ色固体)の収率で得た。IR (KBr) 2962, 2915, 2860, 1570, 1421, 965, 880, 761 cm⁻¹; ¹H NMR (CS₂- C₆D₆ 400 MHz) δ 5.95 (s, 2H), 3.25 (s, 2H), 2.81(s, 2H), 2.27-2.24 (t, 12H), 1.92(s, 4H), 1.43-1.41 (d, 1H), 1.33-1.31 (d, 1H).

9Aa: 化合物 **6A** (99.7 mg, 0.38 mmol) と 1.2 当量の **8a** (346.0 mg, 0.45 mmol) を Ar 雰囲気下、dry-THF に溶解させた。メタノールバス(-78°C)中、この混合溶液に 1.6 当量の LDA (1.1 ml, 0.55 mmol) を加え、-10°C まで昇温しながら 1 時間攪拌した。その後、反応混合物にメタノールを加えることで沈殿を得た。これを濾別し得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィ(展開溶媒 : CS₂) で精製し、エバポレーションを用いて溶媒を留去し、**9Aa** を得た。さらに **9Aa** をヘキサンにより再沈殿を行い減圧下、ろ過することで **9Aa** (98.2 mg, 0.14 mmol) を 37%(茶色固体)の収率で得た。IR (KBr): 3065, 2964, 2922, 2862, 1569, 1547, 1338, 798, 761 cm⁻¹.

2Bd: 化合物 **9Bd** (80 mg, 0.76 mmol) を減圧下 (2torr)、150°C で 7 分加熱し、室温まで放冷した。得られた混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィ(展開溶媒 : CS₂) で精製した後、エバポレーターを用いて溶媒を留去し、**2Bd** を得た。さらに **2Bd** について、CS₂/hexane 混合溶媒により再沈殿を行い、吸引ろ過し溶媒を留去することで **2Bd** を (10 mg, 0.10 mol) 13% の収率で得た。M.p. 150-152 °C(dec); IR (KBr) 2951, 2923, 2853, 1563, 1547, 1463, 1451, 765 cm⁻¹; ¹H NMR (CS₂- C₆D₆ 400 MHz) δ 5.79 (s, 2H), 2.83-2.79 (d, 4H), 2.27-2.24 (d, 6H), 1.92(s, 4H).

2Bb: 化合物 **9Bb** (100 mg, 0.11 mmol) を減圧下 (2torr)、150°C で 8 分加熱し、室温まで放冷後、過剰量のメタノールを加え **2Bb** 含有の沈殿物を得た。それを吸引ろ過し、溶媒を除去した。さらにアセトン、塩化メチレンで洗浄した後吸引ろ過し溶媒を除去することで、**2Bb** を (70 mg, 0.09 mol) の 82% 収率で得た。M.p. >300°C; IR (KBr) 2985, 2969, 2913, 2867, 1557, 1492, 1426, 950 cm⁻¹; HR-MS (LDI-TOF) *m/z* measured 817.6941 (M⁺), C₂₄H₁₈S₁₆ calcd 817.6940; Elemental analysis calcd (%) for C₂₄H₁₈S₁₆: C, 35.18; H, 2.21. Found: C, 35.22; H, 2.49.

2Aa: 化合物 **9Aa** (53.0 mg, 0.07 mmol) を減圧下 (2torr)、150°C で 7 分加熱し、室温まで放冷後、過剰量のメタノールを加え **2Aa** 含有の沈殿物を得た。それを吸引ろ過して溶媒を除去した。さらにアセトン、塩化メチレン、二硫化炭素の順で洗浄した後、吸引ろ過し溶媒を

除去することで、**2Aa** を (38.3 mg, 0.06 mol) の 89%収率で得た。 M.p. >300°C; IR (KBr) 2919, 1553, 1422, 1376, 1169, 1087, 950 cm^{-1} ; HR-MS (LDI-TOF) m/z measured 633.7420 (M^+), $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{S}_{12}$ calcd 633.7431; Elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{S}_{12}$: C, 37.83; H, 1.59. Found: C, 37.41; H, 1.71.

5.6 参考文献

- [1] M. Kato, K. Senoo, M. Yao and Y. Misaki, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 6747.
- [2] H. Nishikawa, S. Kawauchi, Y. Misaki, T. Yamabe, *Chem. Lett.* **1996**, *26*, 43
- [3] Y. Misaki, T. Matsui, K. Kawakami, N. Higuchi, H. Nishikawa, T. Yamabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, *284*, 337.
- [4] Y. Misaki, *Science and Technology of Advanced Materials* **2009**, *10*, 024301; Y. Misaki, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Chem. Lett.* **1994**, 1653; S. Perruchas, K. Boubekour, E. Canadell, Y. Misaki, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, P. Batail, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3335; M. Ashizawa, S. Kimura, T. Mori, Y. Misaki, K. Tanaka, *Synth. Met.* **2004**, *141*, 307.
- [5] Y. Inatomi, N. Hojo, T. Yamamoto, S. Watanabe, Y. Misaki, *ChemPlusChem* **2012**, *77*, 973.
- [6] Y. Yamashita, M. Tomura, M. Uruichi, K. Yakushi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, *376*, 19.
- [7] Y. Misaki, T. Kaibuki, K. Takahashi, H. Tanioka, K. Tanaka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2002**, *380*, 151.
- [8] 川本, ビニル拡張した融合型 TTF オリゴマーの合成と有機二次電池への展開, 愛媛大学大学院理工学研究科修士論文, 2015 (未公刊).
- [9] K. Takahashi, H. Tanioka, H. Fueno, Y. Misaki, K. Tanaka, *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 100

第6章：新規なアクセプター部位を有する 融合型分子の合成と性質

6.1 序論

ドナー分子は出力電圧の高電位化が期待できるといった、次世代の活物質として有望である^[1]。しかしながらまだいくつかの問題を抱えている。その一つが、これまで合成してきた活物質では、活物質の配合率を上げることができないということである。この原因は、活物質の含有率を上げた際に容量が低下してしまうためである。これまで4章、5章において測定に用いたコイン電池の正極材料中の活物質の割合は1割である。通常、無機系活物質では、配分率は8割以上が一般的であり、我々がこれまで合成してきた化合物では配分率が低い。これは、活物質の低電気伝導性 (以降、伝導性と記述する)が問題なのではないかと考えられた。有機化合物は通常中性状態では閉殻構造であり絶縁体である。そのため、電池の活物質として利用する際に、伝導パス形成のために導電助剤を無機材料に比べ多く必要とするのではないかと考えられた。そこで、中性状態であっても伝導性の良い有機材料の開発を行うことにした。Figure 6-1 に示す化合物については、高い室温伝導度を示し、特に $\text{H}_3(\text{Cat-EDT-ST})_2$ は 19 S/cm を示す、純有機単成分伝導体であることが知られている^[2]。この分子は、2つの分子から1つのプロトンが外れて水素結合することで、水素結合部分に負電荷、2つの TTF 内に正電荷が非局在化した状態で、2つの分子から成る分子ユニット全体としては電氣的に中性となっている(Figure 6-1)。また、この分子ユニットは自己凝集によって二次元伝導層を形成し、水素結合により三次元構造を形成している。この分子ユニット内における電荷の非局在化とユニット間相互作用による二次元伝導層の形成により、単成分で高い伝導性を示すことができたと考えられている。

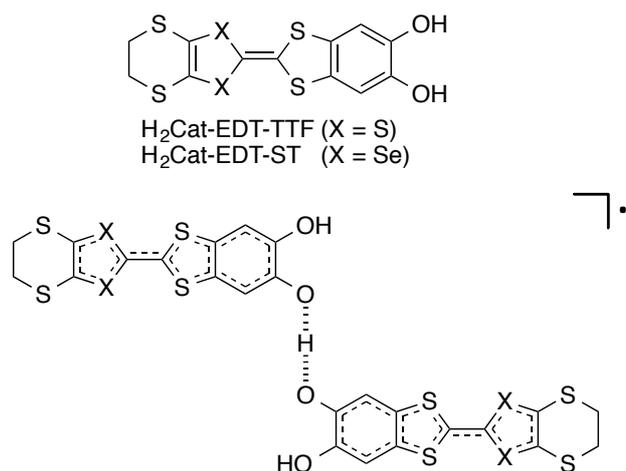


Figure 6-1 水素結合した分子ユニット

これまで、ドナー分子とアクセプター分子による二成分以上からなる電荷移動錯体が多く知られている。Chart 6-1 に示すような、ドナー分子として TTF、アクセプター分子として TCNQ を用いた電荷移動錯体は 1973 年に開発され、金属的挙動を示す最初の有機電荷移動錯体である^[3]。

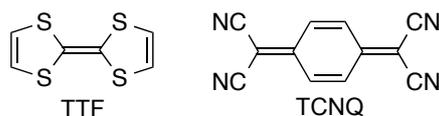


Chart 6-1

我々が着目したのは、ドナーとアクセプター成分を別にするのではなく、ドナー分子にアクセプター成分を併せ持つ分子系(単一成分伝導体)である。通常、有機分子は閉殻構造であり、HOMO と LUMO のバンドギャップが大きいため絶縁体である (Figure 6-2 の MO①)。そこで、ドナー分子にアクセプター成分を挿入することにより、Figure 6-3 のように分極状態にし、分子の LUMO を低下させ (Figure 6-2 の MO②)、バンドギャップを小さくすることで、伝導性を期待した。これまでに、単一成分伝導体を目指し様々な化合物が合成されてきた。二分子以上の成分から成る従来の分子性導体ほどではないものの、通常の中性分子よりも高い伝導性を発現させることが可能である。

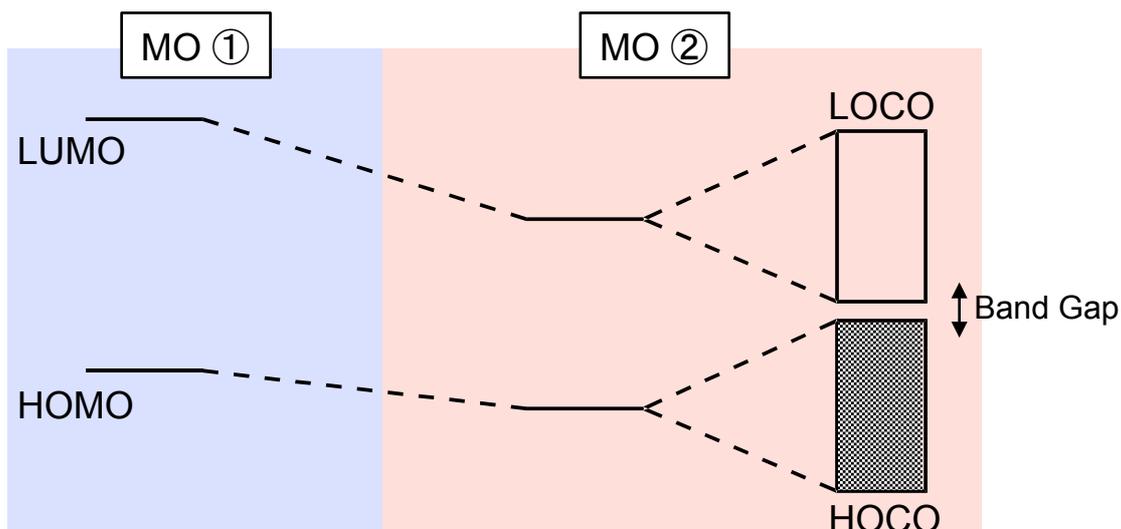


Figure 6-2. 単一成分伝導体におけるバンド構造の概念図

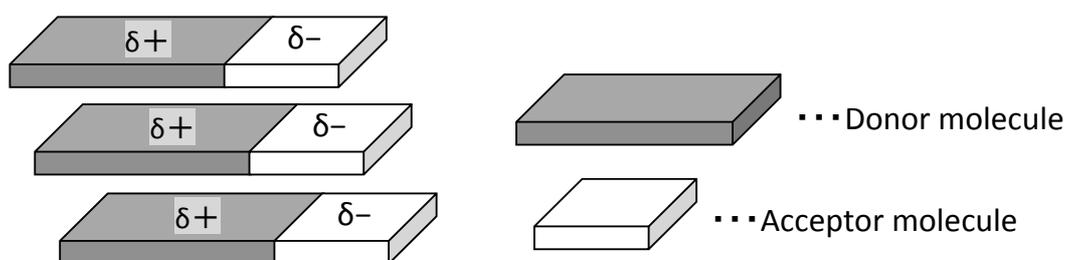
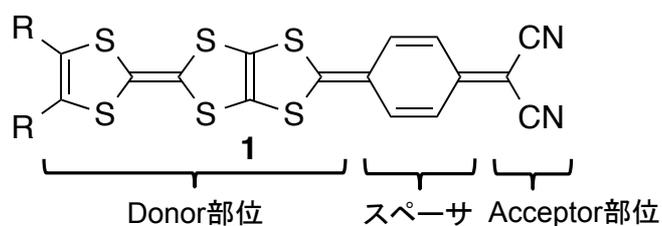


Figure 6-3. 単一成分伝導体における分子の理想的な積層状態

そこで、単一成分伝導体となるよう、ドナーとアクセプターを縮合させた分子をリチウムイオン二次電池の正極活物質として利用することを考えた。着目した化合物が、**1**である。これは、Figure 6-4 に示すように結晶中で **head-to-head** 型のカラムを形成し、積層方向に電導パスを形成することにより、非金属錯体の単一成分結晶の中では比較的良い伝導性 (10^{-5} S/cm)を示すことが知られている^[4]。



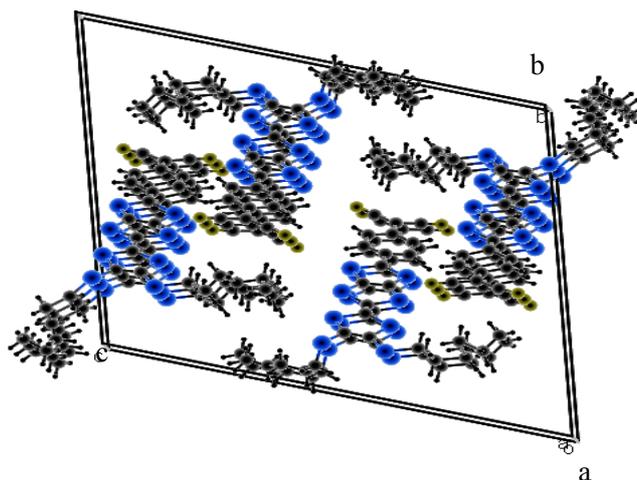
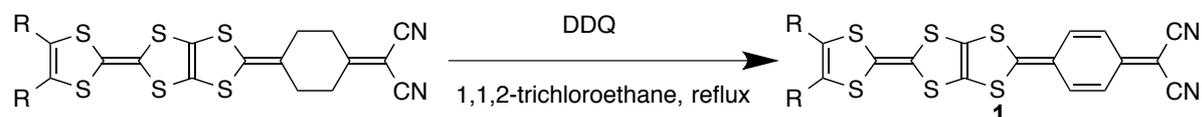


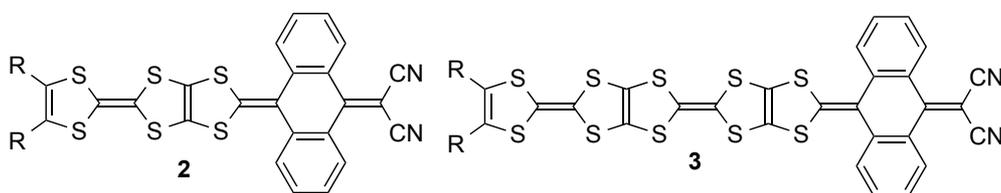
Figure 6-4. 1 の結晶構造

しかしながら、**1** は DDQ を使用しシクロヘキサジエンとするため、**1** の誘導体はカラムクロマトグラフィーにより 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) や DDQ の還元体などを取り除く必要があるため、有機溶媒に不溶な化合物を単離することが困難である。**1** の合成方法を Scheme 6-1 に示す。

Scheme 6-1



そこで結晶構造上、伝導性は期待できないが、キノイド構造をもち、合成が比較的容易であると考えられる **2** の合成及び、さらに一つ TTF が縮合した **3** の合成も行い、電気化学的特性について検討した。また、コイン電池を作製し、充放電特性を調べ実際に電池性能の評価を行った。



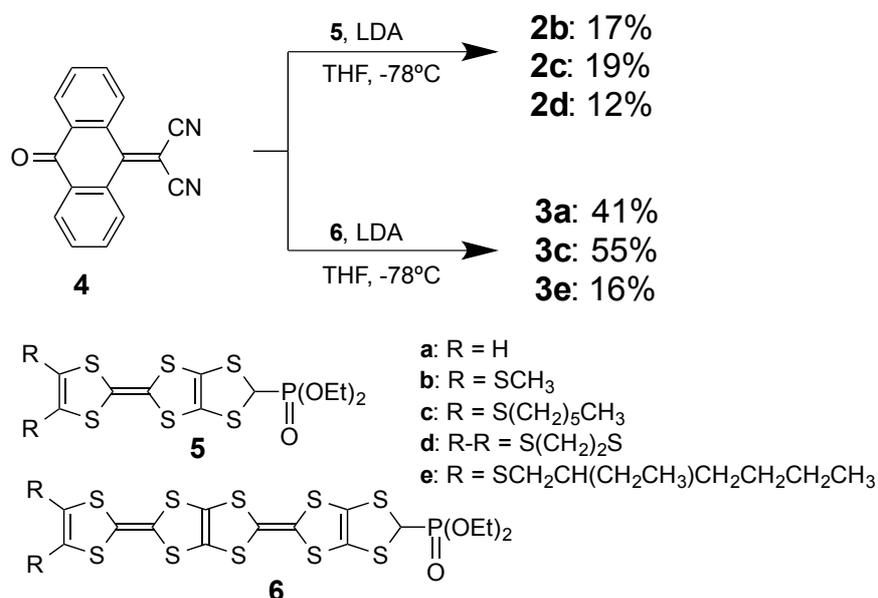
- a: R = H
- b: R = S(CH₃)
- c: R = S(CH₂)₅CH₃
- d: R-R = S(CH₂)₂S
- e: R = S(CH₂)CH(CH₂CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃

6.2 結果と考察

6.2.1 合成

Scheme 6-2 に **2**, **3** の合成方法を示す。化合物 **2** について、**4**^[5] と **5**^[6] を -78 °C、dry-THF 中、LDA で処理することにより 12-19% の収率で得られた。**3** について、**4**^[5] と **6**^[7] を -78 °C、dry-THF 中、LDA で処理することによりそれぞれ 16-55% の収率で得られた。

Scheme 6-2



6.2.2 DFT 計算

化合物 **2a**、**3a** の理論計算を Gaussian09 B3LYP/6-31(d) を用いて^[8] 計算した。**2a** の LUMO、HOMO における分子軌道の形状を Figure 6-5、分子軌道のエネルギー準位を Table 6-1 に示す。LUMO はアクセプター部位であるジシアノメチレン部位とスペーサーであるアントラキノイド部位に主に分布している。HOMO はドナー部位である DT-TTP 部位に分布している。**3a** の LUMO、HOMO における分子軌道の形状を Figure 6-6、分子軌道のエネルギー準位を Table 6-2 に示す。LUMO は **2a** と同様にジシアノメチレン部位とアントラキノイド部位に分布している。一方、HOMO は **3a** とは異なり、アントラキノイドと縮合した DT 環には分布しておらず、アントラキノイド部位と縮合した TTP 部位に主に分布している。

Table 6-1. **2a** の DFT 計算によるエネルギー準位

| Compound | LUMO (eV) | HOMO (eV) |
|-----------|-----------|-----------|
| 2a | -2.829 | -5.059 |

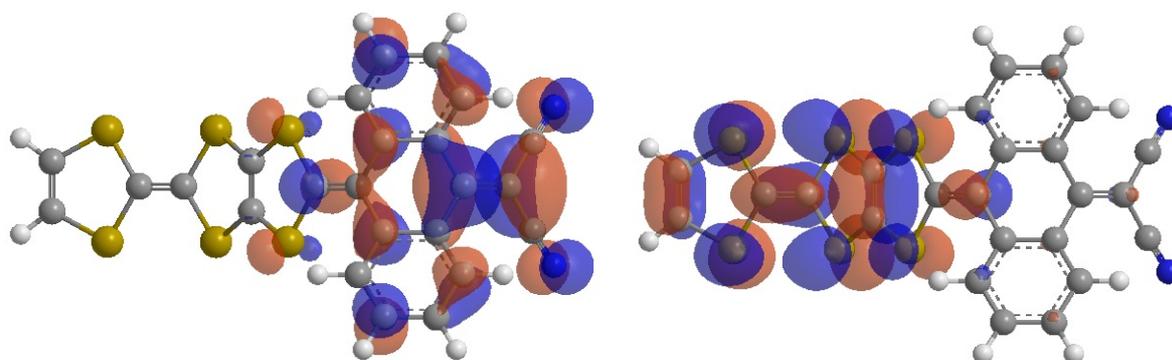


Figure 6-5. **2a** の LUMO (左)及び HOMO (右)

Table 6-2. **3a** の DFT 計算によるエネルギー準位

| Compound | LUMO (eV) | HOMO (eV) |
|-----------|-----------|-----------|
| 3a | -2.856 | -4.9776 |

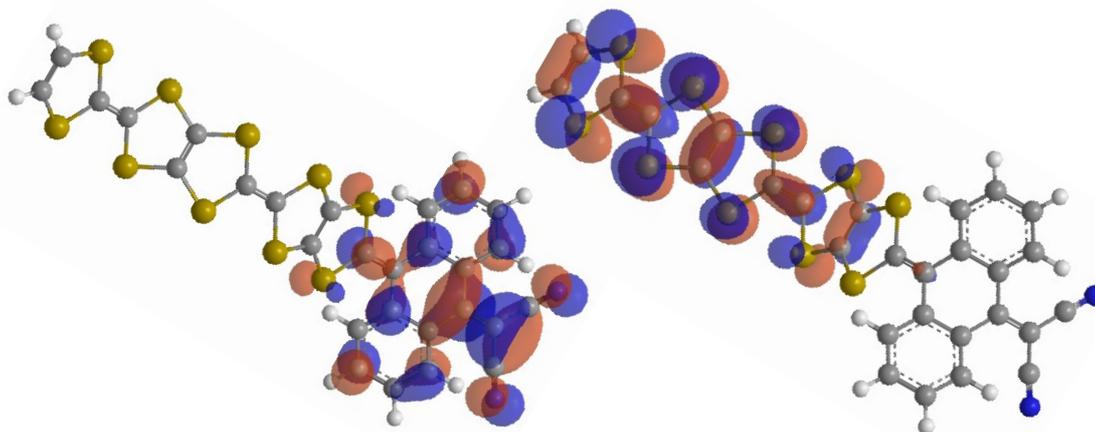


Figure 6-6. **2a** の LUMO (左)及び HOMO (右)

Figure 6-7 に **2a**、**3a**、および TTP^[9]の軌道エネルギーの変化を表したグラフを示す。**2a** について、TTF 部位の二電子酸化に関与する軌道 (HOMO)のエネルギーは-5.06 eV であり、TTP (-4.68 eV)に比べ低かった。また、ジシアノメチレン部位が関与する還元に寄与する LUMO のエネルギーも-2.83 eV であり、TTP (-1.22 eV)よりも低い。**3a**

について、HOMO は -4.98 eV、LUMO が -2.86 eV であり、**2a** に比べ HOMO は上昇し、LUMO は若干ではあるが低下した。

HOMO-LUMO エネルギーギャップについて、**2a** と **3a** ではそれぞれ 2.23 eV、 2.12 eV と TTP (3.45 eV)より小さく、有機太陽電池に用いられる p 型半導体であるルブレン (2.2 eV)と同等のバンドギャップと近い値を示す^[10]。この結果、アクセプター部位であるジシアノメチレン部位は LUMO のエネルギー低下に影響を与えているが、単一分子で、 10^{-5} S/cm を上回るような伝導性を示すことは期待できないと考えられる。

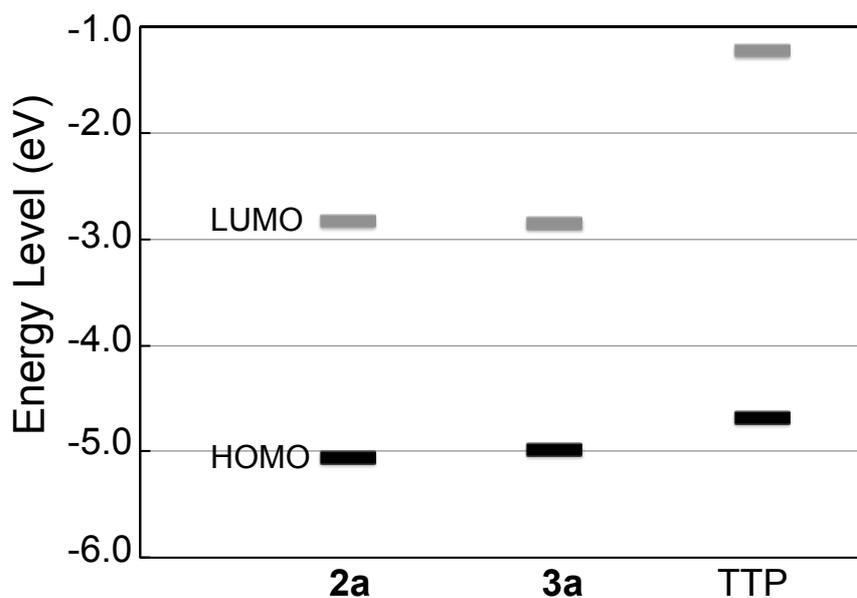


Figure 6-7. 軌道エネルギーの変化

6.2.3 電気化学的性質

2c および **3e** の電気化学的性質を CV 法により検討した。電解液は、二硫化炭素とベンゾニトリルを体積比一対一の割合で混合したもの (以降 $\text{CS}_2\text{-PhCN}$ と表記する) と、低電位側の測定を行う為、*o*-ジクロロベンゼンとベンゾニトリルを体積比一対一の割合で混合したもの (以降 *o*- $\text{PhCl}_2\text{-PhCN}$ と表記する)を使用した。**2c** と **3e** のサイクリックボルタモグラムをそれぞれ Figure 6-8 と Figure 6-9 に示す。**2c** について、電解液に $\text{CS}_2\text{-PhCN}$ を用いた場合、 $+0.16$, $+0.38$, $+0.99$ V (V vs. Fc/Fc^+)に可逆な三対の酸化還元波が観測された。ピーク電流値が三対とも同程度の大きさであったことから、それぞれが 1 電子移動過程であることが示唆された。**2c** は 4 電子酸化還元系であることから、1 電子分の酸化還元波が観測できていないことがわかった。そこで、電解液に *o*- $\text{PhCl}_2\text{-PhCN}$ を用いて測定したところ、 -1.38 V に新たな酸化還元波が観測された。

ピーク電流値は -1.38 V で観測された還元波と $+0.13\text{ V}$ 以上で観測された三対の酸化波と同程度の大きさであったことから、それぞれが1電子移動過程であると示唆された。不可逆な還元波について、電解液に $\text{CS}_2\text{-PhCN}$ を用いた時に観測されなかった1電子分であると考えられる。また、 -1.38 V と低電位であることからアクセプター部位であるジシアノメチレン由来の還元過程であると考えられた。

3eについても同様に、二種類の電解液を用いて測定した。 $\text{CS}_2\text{-PhCN}$ では、 $+0.13, +0.33, +0.52, +0.69\text{ V}$ に四対の可逆な酸化還元波が、 $+1.14\text{ V}$ (V vs. Fc/Fc^+)に不可逆な酸化波が観測された。ピーク電流値は五波とも同程度の大きさであったことから、それぞれが1電子移動過程であると示唆された。**3e**は6電子酸化還元系であることから1電子分少ない。そこで**2c**同様、電解液に $\text{o-PhCl}_2\text{-PhCN}$ を用いて測定したところ、 -1.43 V に一波の還元波が、 $+0.06, +0.36, +0.56, +0.73\text{ V}$ (V vs. Fc/Fc^+)に四対の酸化還元波が観測された。ピーク電流値は五波とも同じ大きさであることから、それぞれ1電子移動過程であることが示唆され、電解液に $\text{CS}_2\text{-PhCN}$ を用いた時と同様、1電子分酸化還元波が少なかった。

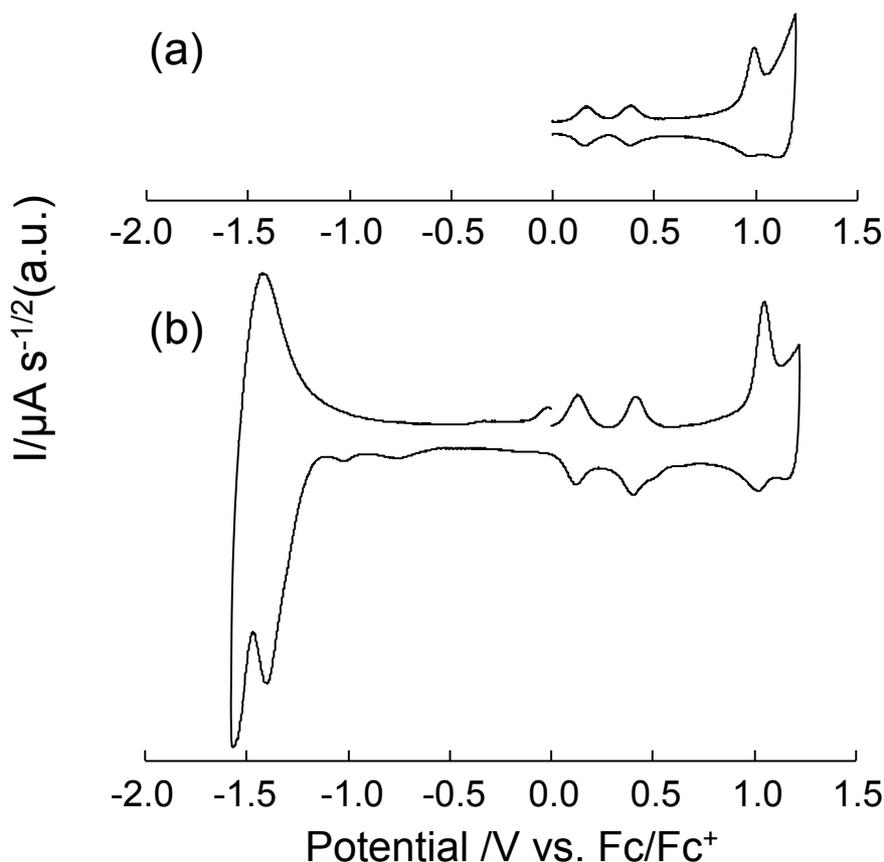


Figure 6-8. (a) $\text{CS}_2\text{-PhCN}$ 中、(b) $\text{o-PhCl}_2\text{-PhCN}$ における **2c** のサイクリックボルタモグラム

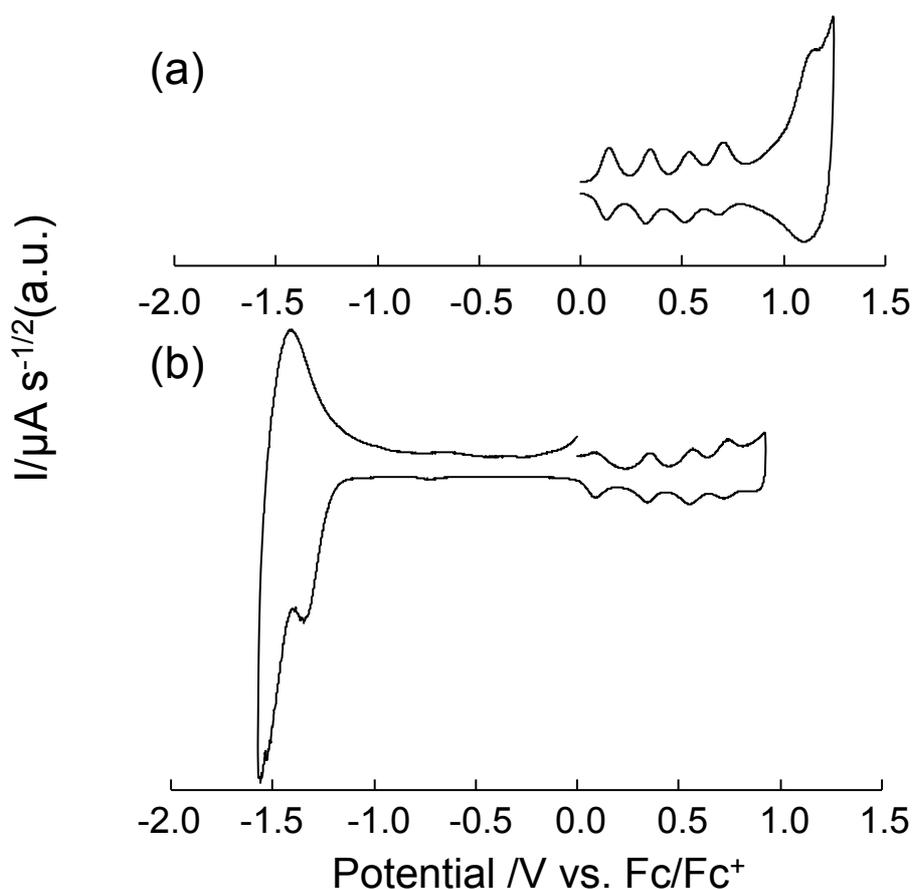


Figure 6-9. (a) CS₂-PhCN 中、(b) o-PhCl₂-PhCN における
3e のサイクリックボルタモグラム

Table 6-3 に **2c** と **3e** と比較化合物の酸化還元電位を示す。それぞれの酸化還元電位を比較すると、**2c** に関しては、電解液に CS₂-PhCN を用いた場合、+0.16, +0.38, +0.99 V (V vs. Fc/Fc⁺) がドナー部位由来であり、アクセプター由来の酸化還元波が観測されなかった (Figure 6-8a)。一方、o-PhCl₂-PhCN の場合、電解液である o-PhCl₂ が低電位領域で安定であり、CS₂-PhCN では測定不能な領域まで測定できたことで、-1.38 V のアクセプター由来の酸化還元波も観測できたと考えられる (Figure 6-8b)。酸化還元過程を Scheme 6-3 に示す。DFT 計算の結果から、HOMO はドナー部位である DT-TTP 部位に分布していたことから、一段階目の 1 電子酸化によって末端 DT 環に正電荷がおもに分布していると考えられる。

3e についても **2c** 同様それぞれの酸化還元電位を比較すると、電解液に CS₂-PhCN を用いた場合、+0.13, +0.33, +0.52, +0.69, +1.14 V (V vs. Fc/Fc⁺) は全てドナー部位である TTP 由来であると考えられた (Figure 6-9a)。アクセプター部位由来の酸化還元波に

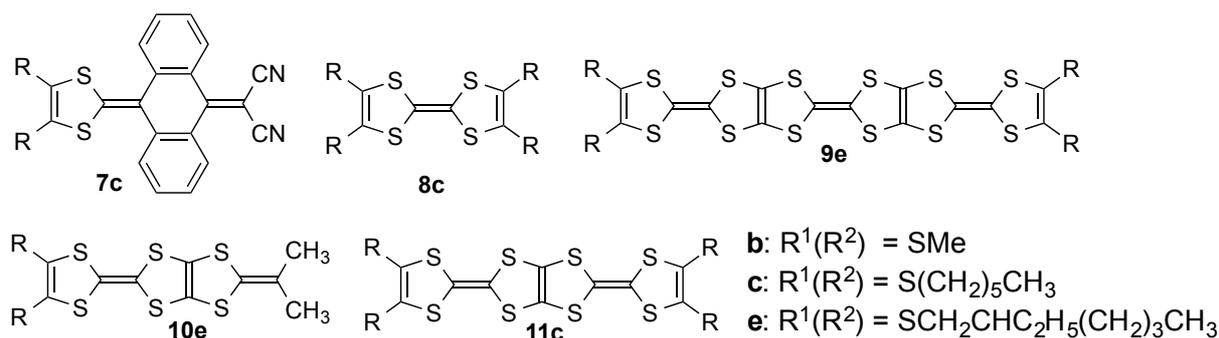
については、**2c** 同様 *o*-PhCl₂-PhCN 電解液を使用することで -1.43 V に観測できた (Figure 6-9b)。しかしながら、*o*-PhCl₂-PhCN は CS₂-PhCN よりも高電位領域で不安定であり、**3e** の 6 電子酸化に対応する酸化還元波、すなわち CS₂-PhCN 電解液利用時に観測された +1.14 V に対応する酸化還元波は観測されなかった。また、**2c**, **3e** とともにドナー部位由来の最高酸化波について、可逆性が悪く、酸化波と還元波のピーク電流値の高さが異なる。この結果は、溶液中ではあるが **2c**, **3e** それぞれをリチウム二次電池の正極活物質として用いた場合、充放電の可逆性が悪く (不可逆容量が大きい) なることを示唆している。

Table 6-3. **2c**, **3e** と比較化合物の酸化還元電位

| Compound | E_1^{red} | E_1^{ox} | E_2^{ox} | E_3^{ox} | E_4^{ox} | E_5^{ox} | E_6^{ox} |
|------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|
| 2c^a | -1.38 | +0.13 | +0.42 | +1.03 | | | |
| 2c^b | | +0.16 | +0.38 | +0.99 | | | |
| 3e^a | -1.43 | +0.06 | +0.36 | +0.56 | +0.73 | | |
| 3e^b | | +0.13 | +0.33 | +0.52 | +0.69 | +1.14 | |
| 7c^a | -1.45 | +0.44 | | | | | |
| 8c^a | | +0.03 | +0.37 | | | | |
| 11c^a | | +0.07 | +0.29 | +0.58 | +0.71 | | |
| 9e^a | | +0.07 | +0.17 | +0.42 (2e ⁻) | | +0.89 (2e ⁻) | |
| 10e^a | | +0.06 | +0.37 | +0.94 | | | |

^a In *o*-C₆H₄Cl₂ - C₆H₅CN (1:1, v/v) containing 0.1 M n Bu₄NPF₆ (V vs. Fc/Fc⁺).

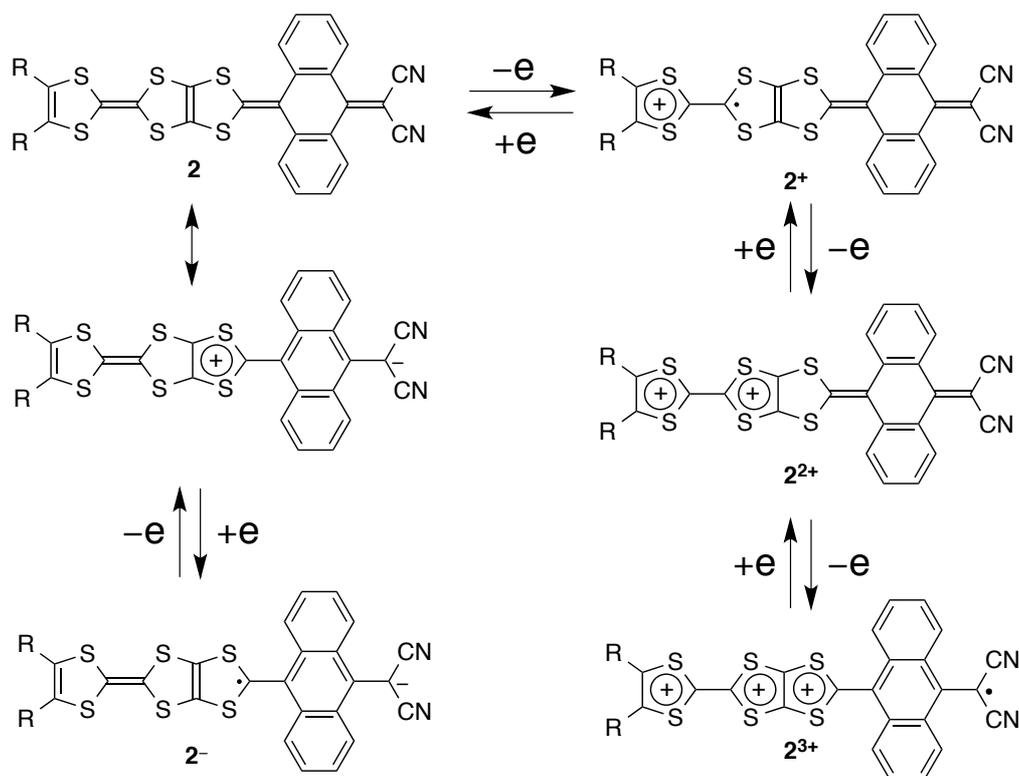
^b In CS₂ - C₆H₅CN (1:1, v/v) containing 0.1 M n Bu₄NPF₆ (V vs. Fc/Fc⁺).



2 の酸化還元過程を Scheme 6-4 に示す。DFT 計算の結果から HOMO はアントラキノイド部位と縮合した DT 環を隔てた TTP 部位の特に末端 TTF 部位に分布していたことから、一段階目の 1 電子酸化では末端 DT 環に正電荷は主に分布していると考えられる。さらに TTP と第一酸化電位を比較するとほぼ同じ電位であることから、こ

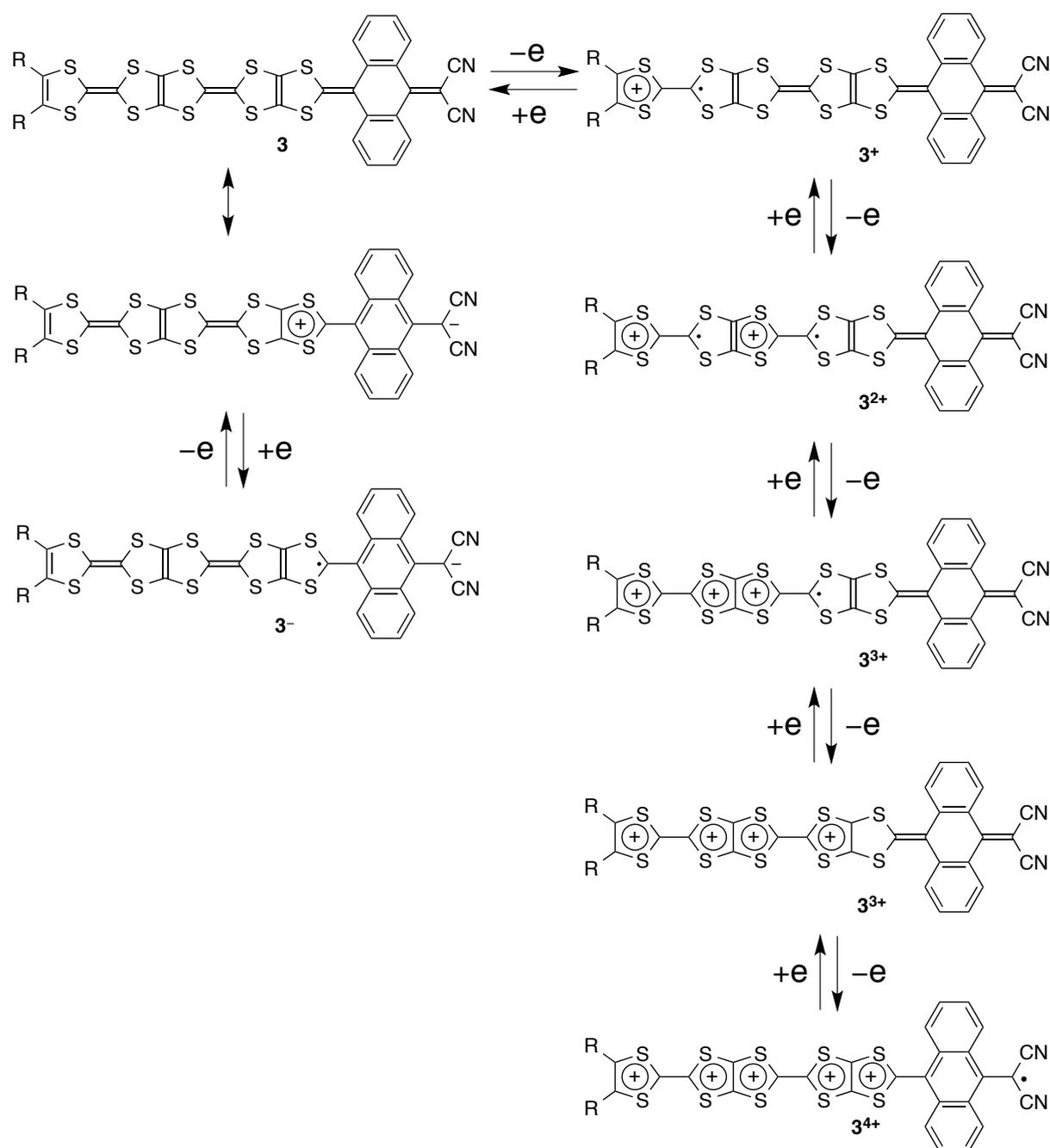
の結論を支持している。また、二段階目から四段階目までの酸化還元電位も TTP と一致することから一～四段階目の酸化還元はアントラキノイドと縮合した DT 環を隔てた TTP 部位由来であると考えられる。

Scheme 6-4



3 の酸化還元過程を Scheme 6-5 に示す。DFT 計算の結果から HOMO はアントラキノイド部位と縮合した DT 環を隔てた TTP 部位に主に分布していたことから、第一酸化は TTP 由来であると考えられる。また、ドナー部位由来の第一～第四酸化還元電位の値が **9c**^[11]ではなく **11c**^[9]とほぼ一致することからも支持される。アクセプター部位由来の第一還元電位について、**2**と比較すると電位は低い。しかしながら、**7c**^[12]と比較すると若干ではあるが、高電位側へシフトしていることがわかった。

Scheme 6-5



6.2.4 電池特性

2d を正極活物質、負極に Li 金属を使用した 2032 コイン型電池の電池性能を測定した。室温、2.0–4.0 V 間での **2d** /Li 電池の 1–5 回までの充放電曲線を Figure 6-10 に示した。測定は充電 (**2** の酸化)から開始した。初回充電容量は 92 mAh/g であり、1 電子あたりの理論容量が 44 mAh/g であること、また同程度の大きさのプラトーが 2 つ観測されることから、2 電子利用に相当すると考えられる。初回放電容量は 119 mAh/g であり、3 電子利用時の理論容量 (132 mAh/g)の 90%を示した。従って、初回放電過

程については、ドナー部位の DT 環由来の還元過程が 2 電子分、アクセプター部位のジシアノメチレン由来の還元過程が 1 電子分観測されたと考えられ、ドナー部位の DT 環ひとつが充放電に関与していないと考えられた。Figure 6-11 に 20 サイクルまでのサイクル特性を示す。サイクルを重ねるに従い、充電容量、放電容量ともに低下し、10 サイクル後の放電容量は 57 mAh/g であり初回放電容量の 50%まで低下した。このサイクル特性の劣化の原因は有機活物質の電解液への溶出が考えられる。今後、充放電後の電池内部の分析についても積極的に行う必要がある。

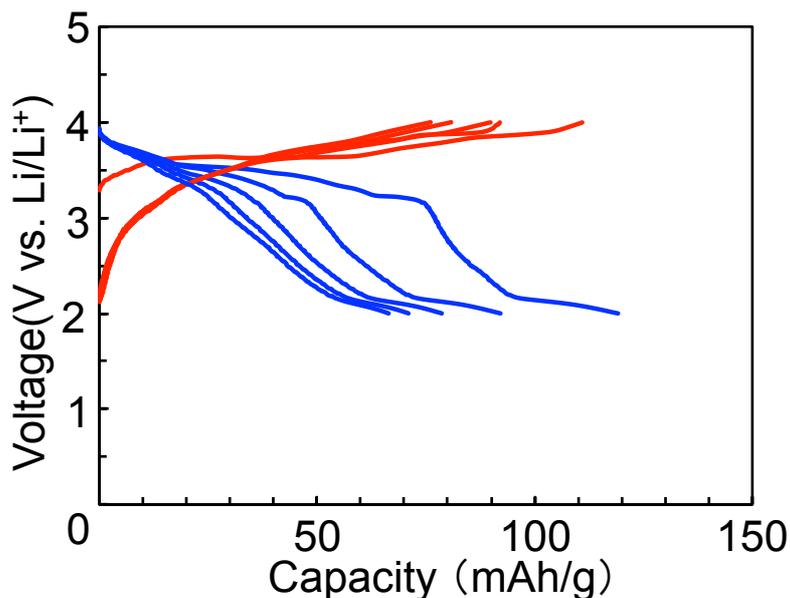


Figure 6-10. 2d /Li 電池の充放電曲線. 測定は充電過程から開始した. 充電過程(赤)、放電過程(青)を示す.

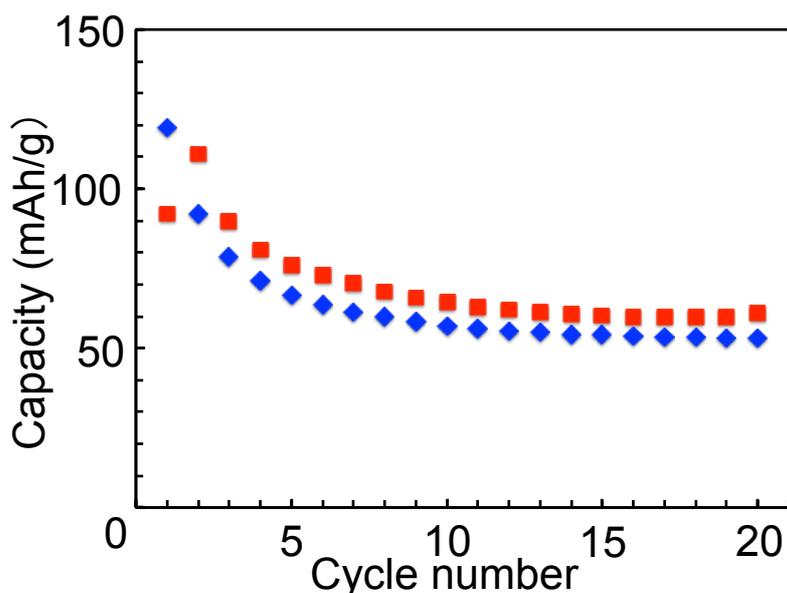


Figure 6-11. 2d /Li 電池のサイクル特性. 測定は充電過程から開始した. 20 サイクル目までの充電過程(赤)、放電過程(青)を示す.

6.3 結論

化合物 **2**, **3** の合成に成功した。CV 測定の結果、**2**, **3** ともに最高酸化電位が高く、アクセプター由来の還元電位が低い。また、可逆性も他の第二酸化還元波などと比較すると良くない。このことから、リチウム二次電池の正極活物質として使用したときに影響することが示唆された。**2d** を正極活物質としてコイン電池を作製し、電池特性を調べた。すると、不可逆容量が大きいことがわかった。これは、CV 測定の結果が示唆した通りである。以上から、活物質として用いる化合物は平面性が高く、加えて酸化還元において可逆性の良いことが望ましいことが確かめられた。今後、合成方法の改良を行い、スペーサー部分をアントラキノイド骨格ではなくシクロヘキサジエン、シクロヘキセンなどの立体障害の小さな骨格を持つ分子の合成が望まれる。また、HOMO-LUMO ギャップも幅広く、単一成分伝導体を目指すには、電子求引性の高いアクセプターと縮合することが必要であると考えられる。

6.4 使用試薬及び機器

《使用試薬など》

- CH₂Cl₂, CS₂, Hexane : 市販のものをそのまま用いた。
- THF(tetrahydrofuran) : 和光純薬の脱水 (安定剤含有または含まない)してあるものを用いた。
- LDA(lithium diisopropylamide) : THF 中 DIA(diisopropylamine)と *n*-BuLi を -78 °C で 30 分反応させ合成したものを用いた。
- *n*-BuLi : 関東化学の 1.6 M Hexane 溶液のものを用いた。
- DIA : 市販品を CaH で一日乾燥させた後、蒸留したものを用いた。
- カラムクロマトグラフィー : 関東化学 Silica Gel 60N 100-210 μm を使用した。

《測定機器》

- melting point (m.p.) : YANACO micro melting point apparatus MP-S3 を用いた。
- IR : JASCO FZ/ IR- 460 Plus Spectrometer を用いた。試料は KBr を用いて加圧成型したものを用いた。
- ¹H-NMR: JEOL NM- SCM270 または JEOL NM- EX 400 を用いて測定した。
- Mass: Applied Biosystems MALDI TOF- MS Voyager DE™ PRO を用いて測

定した。

- UV-Vis : Perkin Elmer Japan 紫外可視近赤外分光光度計 LAMDA 750 を用いて測定した。
- 量子化学計算 : Gaussian 09 Revision D.01 を用いて計算を行った。
- サイクリックボルタンメトリー (CV) : ALC/Chi Electrochemical Analyzer Model 617B を使用した。作用電極と対電極には白金電極を、参照電極には Ag/Ag⁺電極を用いた。支持電解質として nBu₄N⁺PF₆⁻を用い、0.1 M の二硫化炭素とベンゾニトリルを体積比一対一の割合で混合したもの、またはo-ジクロロベンゼンとベンゾニトリルを体積比一対一の割合で混合したものをを用いた。この溶媒にドナーを加え、25 °C において掃引速度 50 mV/s で測定した。酸化還元電位は同条件で測定したフェロセンを基準にして算出した。
- 充放電測定 : BLS 5500 series, Keisokuki Center Co. Ltd.を用いた。化合物と導電助剤 (AB)およびバインダー (PTFE)を 10 : 80 : 10 wt%の割合で混合して正極を作製し、Li 金属を負極としたセルを構成し、1.0 M-LiPF₆ in EC/DEC (1/5, v/v)を電解液として、電流密度 0.2 C (充電)および 0.5 C (放電)、カットオフ電圧 2.0~4.0 V (V vs. Li/Li⁺)、恒温槽内で充放電試験を行った。

6.5 実験項

〈スペクトルデータ〉

2b: 化合物 **4** (30 mg, 0.12 mmol)に対し 1.2 当量の **5b** (72 mg, 0.14 mmol)を Ar 雰囲気下、dry-THF に溶解させ、メタノールバスを用いて-78 °C まで冷却した。その混合溶液に 1.4 当量の LDA (0.3 ml, 0.17 mmol)を加え、0 °C まで昇温しながら 2 時間攪拌した。その後、反応溶液中にメタノールを 30ml 程度加えることで沈殿を得た。これを吸引濾過し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ (展開溶媒: CS₂→CH₂Cl₂) で精製した。**2b** を含むフラクションの溶媒をエバポレーターにより留去することで、**2b** (30.1 mg, 0.05 mmol)を緑色固体として 42%の収率で得た。M.p. 244–246 °C; IR (KBr) 2919, 2217, 1571, 1492, 1297 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ 8.15 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 7.80 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 7.60 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.46 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 2.43 (s, 6H); HR-MS (LDI-TOF) calcd for C₂₆H₁₄N₂S₈ (M⁺) 609.8923, found 609.8947.

2c: 化合物 **4** (30 mg, 0.12 mmol)に対し 1.2 当量の **5c** (91 mg, 0.14 mmol)を Ar 雰囲気下、dry-THF に溶解させ、メタノールバスを用いて-78 °C まで冷却した。その混合溶液に 1.4 当量の LDA (0.3 ml, 0.17 mmol)を加え、0 °C まで昇温しながら 2 時間攪拌した。その後、得られた反応溶液についてショートカラム (展開溶媒: CH₂Cl₂)を行い、溶媒をエバポレーターによって留去した。次に、シリカゲルカラムクロマトグラフィ

(展開溶媒: $\text{CS}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2$) で精製し、溶媒をエバポレーターによって留去した。得られた固体を少量の CH_2Cl_2 に溶解させ、メタノールにより再沈殿、濾過することによって **2c** (50.7 mg, 0.07 mmol) を黒色固体として 58% の収率で得た。M.p. 161–163 °C; IR (KBr) 2924, 2853, 2216, 1504, 1457, 1287 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 25 °C, TMS): δ 8.15 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H), 7.79 (d, $J = 3.8$ Hz, 2H), 7.59 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.46 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.81 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 1.2–1.6 (m, 16H), 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H); HR-MS (LDI-TOF) calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{S}_8$ (M^+) 750.0488, found 750.0483.

2d: 化合物 **4** (30mg, 0.12 mmol) に対し 1.2 当量の **5d** (72 mg, 0.14 mmol) を Ar 雰囲気下、dry-THF に溶解させ、メタノールバスを用いて -78 °C まで冷却した。その混合溶液に 1.4 当量の LDA (0.3 ml, 0.17 mmol) を加え、0 °C まで昇温しながら 2 時間撹拌した。その後、反応溶液中に過剰量のメタノールを加えることで沈殿を得た。これをろ過し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ (展開溶媒: $\text{CS}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2$) で精製した。**2d** を含むフラクションの溶媒をエバポレーターによって留去した。得られた固体を少量の CH_2Cl_2 に溶解させ、メタノールにより再沈殿、濾過し、**2d** (35.9 mg, 0.06 mmol) を紫色固体として 50% の収率で得た。M.p. 250 °C; IR (KBr) 2216, 1485, 1441, 1287, 1196 cm^{-1} ; Elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_{12}$ C, 51.29%; H, 1.99%; N, 4.60% found: C, 51.01%; H, 2.52%; N, 4.68%.

3a: **4** (21 mg, 0.08 mmol) に対し 1.2 当量の化合物 **5a** (50 mg, 0.14 mmol) を Ar 雰囲気下、dry-THF に溶解させ、メタノールバスを用いて -78 °C まで冷却した。その混合溶液に 1.4 当量の LDA (0.3 ml, 0.17 mmol) を加え、0 °C まで昇温しながら 2 時間撹拌した。その後、反応溶液中にメタノールを 30ml 程度加えることで沈殿を得た。これをろ過し、乾燥させた。得られた固体を CS_2 、 CH_2Cl_2 、methanol の順で洗浄し濾過し、**3a** (17.4 mg, 0.03 mmol) を黒色固体として 38% の収率で得た。M.p. 250 °C; IR (KBr) 3066, 2923, 2217, 1490, 1443, 1286 cm^{-1} ; HR-MS (LDI-TOF) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_{10}$ (M^+) 693.8051, found 693.8047.

3c: 化合物 **4** (50.1 mg, 0.19 mmol) に対し 1.2 当量の **5c** (193.3mg, 0.23 mmol) を Ar 雰囲気下、dry-THF に溶解させ、メタノールバスを用いて -78 °C まで冷却した。その混合溶液に 1.4 当量の LDA (0.6 ml, 0.28 mmol) を加え、0 °C まで昇温しながら 2 時間撹拌した。その後、反応溶液中にメタノールを 30ml 程度加えることで沈殿を得た。これをろ過し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ (展開溶媒: $\text{CS}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2$) で精製した。**3c** を含むフラクションの溶媒をエバポレーターによって留去した。得られた固体を少量の CS_2 に溶解させ、hexane により再沈殿、濾過し、**3c** (101.2 mg, 0.11 mmol)

を黒色固体として 55% の収率で得た。 M.p. 178–180 °C; IR (KBr) 2921, 2218, 1519, 1486, 1444, 1286 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS) δ 8.15 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H), 7.78 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H), 7.59 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.46 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.80 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 1.2–1.6 (m, 16H), 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H); HR-MS (LDI-TOF) calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{S}_{12}$ (M^+) 925.9370, found 925.9360.

3e: 化合物 **4** (30.1 mg, 0.17 mmol) と 1.2 当量の **5e** (124.3 mg, 0.14 mmol) を Ar 雰囲気下、dry-THF に溶解させ、メタノールバスを用いて -78 °C まで冷却した。その混合溶液に 1.4 当量の LDA (0.3 ml, 0.17 mmol) を加え、0 °C まで昇温しながら 2 時間攪拌した。その後、反応溶液中にメタノールを 30ml 程度加えることで沈殿を得た。これをろ過し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ (展開溶媒: $\text{CS}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2$) で精製した。**3e** を含むフラクションの溶媒をエバポレーターによって留去した。得られた固体を再沈殿させ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{methanol}$)、濾過し、**3e** (43.8 mg, 0.04 mmol) を黒色固体として 39% の収率で得た。 M.p. 139–141 °C; IR (KBr) 2924, 2219, 1572, 1497, 1261 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ 8.15 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H), 7.78 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H), 7.59 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.46 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.80 (m), 1.2–1.6 (m, 18H), 0.89 (m, 12H); HR-MS (LDI-TOF) calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{S}_{12}$ (M^+) 981.9996, found 981.9972.

6.6 参考文献

- [1] M. Kato, K. Senoo, M. Yao, Y. Misaki, *J. Mater. Chem. A.*, **2014**, 2, 6747.
- [2] T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, K. Kobayashi, Y. Murakami, H. Mori, *Nat. Commun.*, **2013**, 4, 1344.
- [3] J. P. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka Jr., J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 948.
- [4] 松本, TTF 骨格を有する新規ドナー - アクセプター型分子系の合成と性質, 京都大学大学院理工学研究科修士論文 2006 (未公刊).
- [5] M. R. Bryce, S. R. Davies, A. M. Grainger, M. B. Hursthouse, M. Mazid, R. Bachmann, F. Gerson, J. Hellberg, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 1690.
- [6] K. Takahashi, H. Tanioka, H. Fueno, Y. Misaki, K. Tanaka, *Chem. Lett.*, **2002**, 1002.
- [7] 川本, ビニル拡張した融合型 TTF オリゴマーの合成と有機二次電池への展開, 愛媛大学大学院理工学研究科修士論文 2015 (未公刊).
- [8] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.

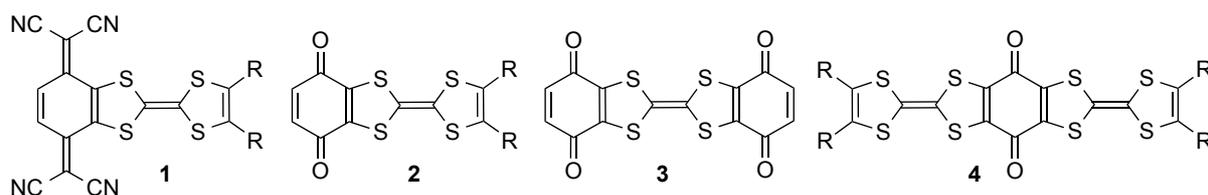
- A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [9] Y. Misaki, T. Matsui, K. Kawakami, H. Nishikawa, T. Yamabe, M. Shiro, *Chem. Lett.*, **1993**, 1337.
- [10] 當摩哲也ほか「有機太陽電池の高効率化と耐久性向上」 p. 125-133
- [11] H. Nishikawa, S. Kawauchi, Y. Misaki, T. Yamabe, *Chem. Lett.*, **1996**, 43;
Y. Misaki, K. Kawakami, N. Higuchi, H. Nishikawa, T. Miura, T. Yamabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **1996**, 284, 337.
- [12] A. S. Batsanov, M. R. Bryce, M. A. Coffin, A. Green, R. E. Hester, J. A. K. Howard, I. K. Lednev, N. Martín, A. J. Moore, J. N. Moore, E. Ortí, L. Sánchez, M. Savirón, P. M. Viruela, R. Viruela, and Tian-Qing Ye, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 2580.
- [13] D. H. Evans, R. W. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 5057.
- [14] 株式会社豊田自動織機, リチウムイオン二次電池, 特開 2011-228052, 2011-11-10.

第7章：ドナー・アクセプター縮合型分子系の合成と有機二次電池への展開

7.1 序論

第6章では、スペーサーを挿入したドナー・アクセプター縮合型分子系の合成を行い、それらの電気化学的性質や実際にリチウム二次電池の正極活物質としての挙動を明らかにした。この結果、アクセプターの電子求引性が低いため LUMO の低下が不十分であり、HOMO-LUMO ギャップを十分に小さくすることができず、低伝導性となったと考えられる。しかしながら、TTP のようなドナー分子に比べれば HOMO-LUMO ギャップは小さく、ドナー・アクセプター縮合型の単一成分伝導体としては比較的高い電気伝導性 (以降、伝導性と記述する) を示したと言える。そこで、本章ではさらなる伝導性向上を目的として、電子受容性の高い TCNQ をアクセプターとし、ドナーと縮合させることを考えた。

しかしながら、TCNQ と TTF を縮合させた **1** の合成は困難とされている^[1]。そこで、TCNQ よりも電子受容能が劣るが、p-ベンゾキノン をアクセプターとして縮合させることを考えた。ドナー部位に TTF、アクセプター部位に p-ベンゾキノン を併せ持つ TTFQ (**2**) は、すでに Gautier らによって合成されている^[2]。DFT 計算により分子の HOMO-LUMO ギャップは 1.2 eV と小さな値が算出されたが、残念ながら実際の室温伝導度は 10^{-9} S/cm と低伝導性であった。また、Q-TTF-Q (**3**)^[2,3] もすでに合成されているが、やはり低伝導性 ($<10^{-9}$ S/cm) である^[2]。さらには、カルボニル架橋 TTF (**4**) も Müllen らによってすでに合成されており^[4]、前者の **2**、**3** より伝導性は改善されたが 10^{-8} S/cm とやはり低伝導性であった。これらの中で、**3** については単結晶が得られており、結晶構造解析が行われている。結晶構造をみると、アクセプター部位のベンゾキノン部位で水素結合している。また、分子間の重なりは、ドナー部位とアクセプター部位が交互に積層した状態であった^[2]。この結果から、伝導性が悪かった理由として、分子配列の問題なのではないかと考えられた。他の2つの分子についても同様であるとされる。



以上の考察を踏まえ、本章ではドナー部位に TTF が2つ縮合した TTP を用いることにした。分子間長軸方向に推測される**2**の分子配列と同様、ずれが生じたとしても、同程度のずれであれば TTP の方が重なる部分が増加するため伝導性が向上すると期待した。また、TTP は3章でも述べたように低温まで安定に金属的挙動を示すドナー分子である。そこでドナー部位として TTP、アクセプター部位として p-ベンゾキノンまたはナフトキノンを用い、ドナー・アクセプター縮合型分子 **5** の合成を行った (Figure 7-1)。また、それらの電気化学的性質をサイクリックボルタンメトリー (CV) 法を用いて比較・検討し、酸化還元挙動についても考察した。分子軌道計算を行い、HOMO-LUMO ギャップについて考察すると共に、実際に正極活物質として **5Ab,5Ac** および **5Eb** を用いたコイン型リチウムイオン二次電池の充放電特性を調べた。

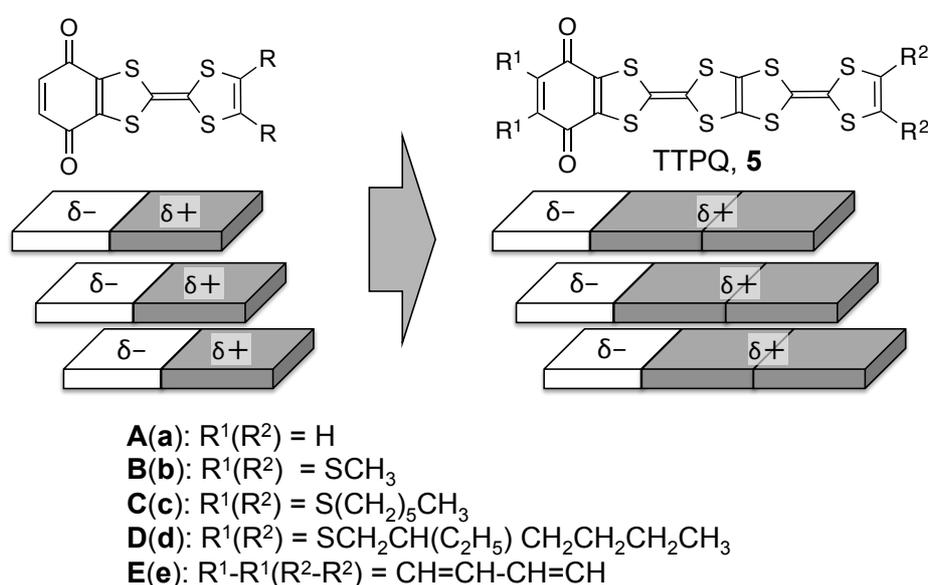


Figure 7-1. TTFQ の予想される結晶中での分子間の重なり(左)と TTPQ の理想的な結晶中での分子間の重なり(右)

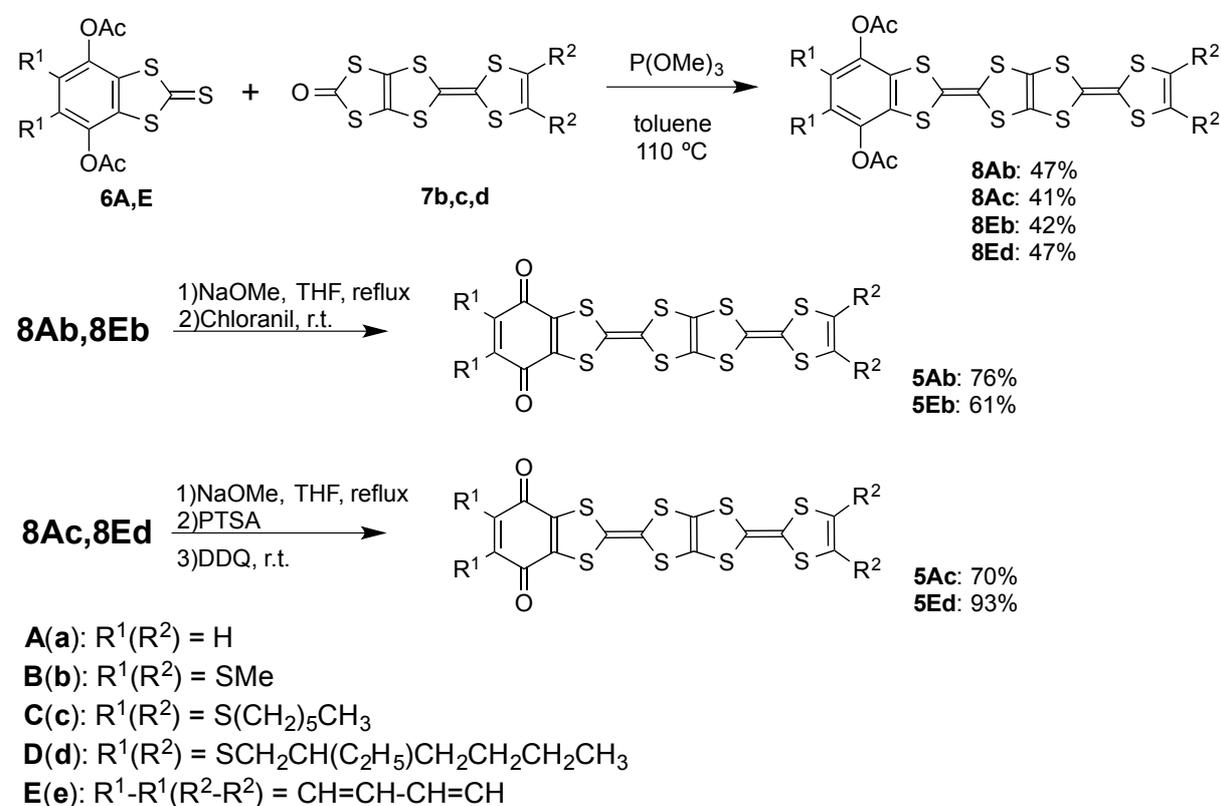
7.2 結果と考察

7.2.1. 合成

化合物 **4** の合成は Scheme 1 に従って行った。Ar 雰囲気下、**7**^[2,3]に3当量の**6**^[5]をトルエン中、110 °C で P(OEt)₃ で処理するクロスカップリングによって **8** を 41-47% の収率で得た。次に、**8** を Ar 雰囲気下、THF 中、reflux でナトリウムメトキシドを加え、室温まで放冷後、クロラニルを用いて酸化することで **5Ab,5Eb** をそれぞれ 76% と 61% の収率で得た。**5Ac** および **5Ed** については、Ar 雰囲気下、**8** に THF 中、70 °C で NaOMe

を加え攪拌後、p-トルエンスルホン酸 (PTSA)を加え、室温まで放冷し、DDQ により酸化することでそれぞれ **5Ac** および **5Ed** を 70%と 93%の収率で得た。**5Ab-5Ed** はすべて固体であったが、**5Ac** および **5Ed** は二硫化炭素に可溶であり、**5Ab,5Ed** の溶解性は低く二硫化炭素にさえ全く溶けなかった。**5Ab,5Eb** および **5Ac** の加圧成型試料を作製し、室温伝導度を二端子法により測定した。**5Ab** は 10^{-3} S/cm、**5Eb** は 10^{-7} S/cm、**5Ac** は 10^{-5} S/cm であった。**5Ab** については、LiCoO₂ よりも低導電性であるが (10^{-2} S/cm)、LiCrO₂ よりも伝導性が高く (10^{-4} S/cm)、中性状態での有機化合物としては高い導電性を示した。このことから、**5Ab** であれば、活物質の配分率を上げて容量低下を抑制できるのではないかと考えられた。

Scheme 1



7.2.2. DFT 計算

化合物 **5Aa** と **5Ea** の理論計算を Gaussian09 B3LYP / 6-31G (d, p)を用いて計算した^[6]。**5Aa** の LUMO、HOMO、HOMO-1 における分子軌道の形状を Figure 7-2、分子軌道のエネルギー準位を Table 7-1 に示す。LUMO は主にベンゾキノイド部位とそれに縮合している 1,3-ジチオール環(DT 環)に分布している。一方、HOMO は主にベンゾキノ

イドと縮合しているジチオール環を隔てた3つのDT環部位に分布しており、HOMO-1はTTP部位に分布している。**5Ea**のLUMO、HOMO、HOMO-1における分子軌道の形状をFigure 7-3、分子軌道のエネルギー準位をTable 7-2に示す。LUMOは主にナフトキノン部位とそれに縮合しているジチオール環の硫黄部分に分布している。HOMOについては、**5Aa**と同様である。しかしながら、HOMO-1では**5Aa**とは少し異なっており、2つのTTFが縮合している二重結合部分の分子軌道係数が小さい。

Table 7-1. **5Aa** のDFT 計算によるエネルギー準位

| Compound | LUMO (eV) | HOMO (eV) | HOMO-1 (eV) |
|------------|-----------|-----------|-------------|
| 5Aa | -3.781 | -4.896 | -5.440 |

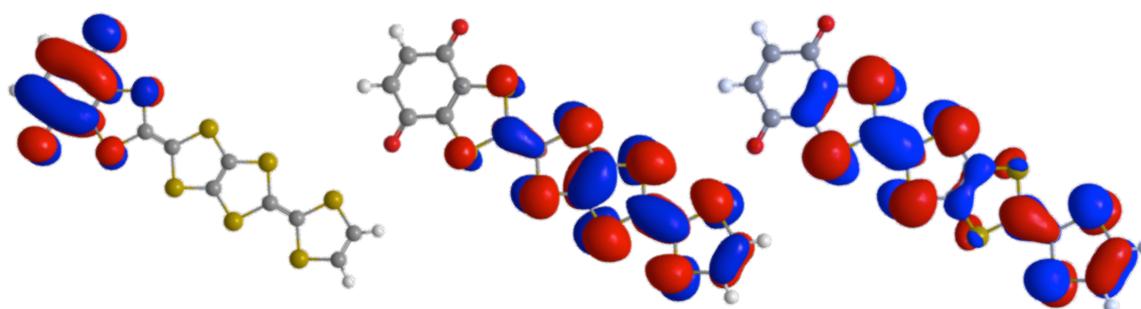


Figure 7-2. **5Aa** の LUMO (左), HOMO (中央)及び HOMO-1 (右)

Table 1. **5Ea** のDFT 計算によるエネルギー準位

| Compound | LUMO (eV) | HOMO (eV) | HOMO-1 (eV) |
|------------|-----------|-----------|-------------|
| 5Ea | -3.416 | -4.850 | -5.391 |

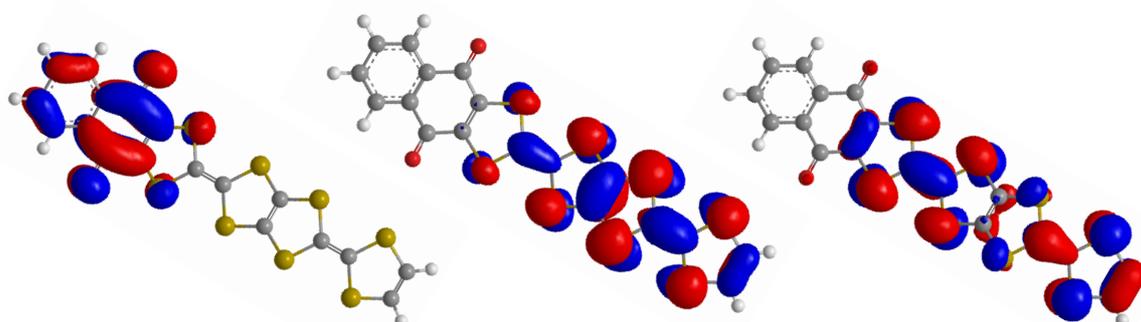


Figure 7-3. **5Ea** の LUMO (左), HOMO (中央)及び HOMO-1 (右)

Figure 7-4 に **5Aa** と **5Ea**、**2a** および TTP の軌道エネルギーの変化を表した。**5Aa** について、TTP 部位の 4 電子酸化に寄与する軌道 (HOMO-1)のエネルギーは-5.440 eV であり、TTP の 6 電子酸化に寄与する軌道 (HOMO-2, -5.14 eV)に比べ 0.3 eV 低いことがわかった。また、キノン部位が関与する 2 電子還元に寄与する LUMO のエネルギーは-3.781 eV である。一方、**2a** の HOMO-LUMO エネルギーギャップは 1.2 eV であり、**5Aa** では HOMO (-4.896 eV)との差が 1.1 eV と **2a** と **5Aa** との HOMO-LUMO ギャップの差は 0.1 eV 程度であった。この結果から、ドナー部位の TTF 系、アクセプター部位にベンゾキノイド部位を有する分子群に関しては、結晶中の分子配列が電導性向上に影響していることが示唆される。また、第 6 章のアントラキノイドをスペーサーとしたドナー・アクセプター型分子と比較すると、HOMO-LUMO ギャップの差が 1 eV 以上小さくなることがわかった。

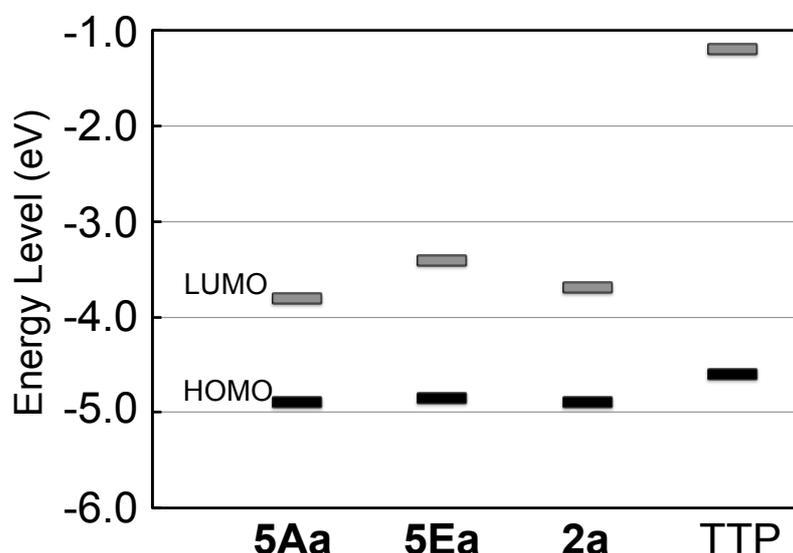


Figure 7-4. 軌道エネルギーの変化

7.2.3. 電気化学的性質

5Ac および **5Ed** の電気化学的性質を CV 法により検討した。溶媒として、二硫化炭素とベンズニトリルを体積比一対一の割合で混合したものを使用した。**5Ac** のサイクリックボルタモグラムの Figure 7-6 に示す。-1.18, -0.72, +0.15, +0.37, +0.73, +0.87 V (V vs. Fc/Fc⁺)に六対の酸化還元波が観測された。ピーク電流値が六対とも同程度の大きさだったことから、それぞれ1電子移動過程であることが示唆される。一方、**5Ed** のサイクリックボルタモグラムの Figure 7-6 に示す。-0.93, +0.15, +0.35, +0.72, +0.84 V (V vs. Fc/Fc⁺)に五対の酸化還元波が観測された。ピーク電流値が六対と

も同程度の大きさだったことから、それぞれ1電子移動過程であることが示唆される。この結果から、**5Ac**も**5Ed**も同じ6電子酸化還元系であることから、**5Ed**は二硫化炭素とベンゾニトリルを体積比一対一の電解液の電位窓内では、1電子分観測できないことがわかった。

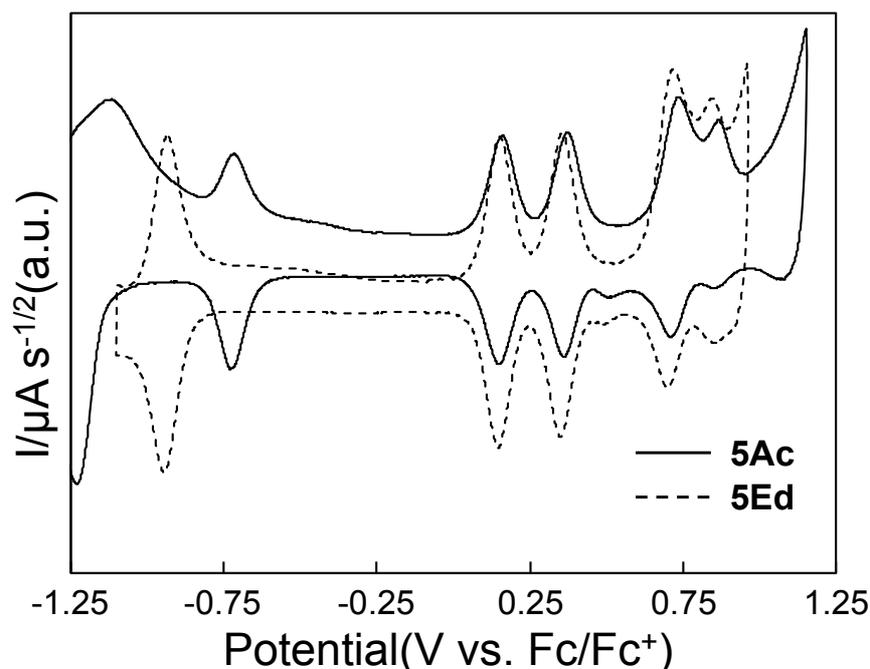


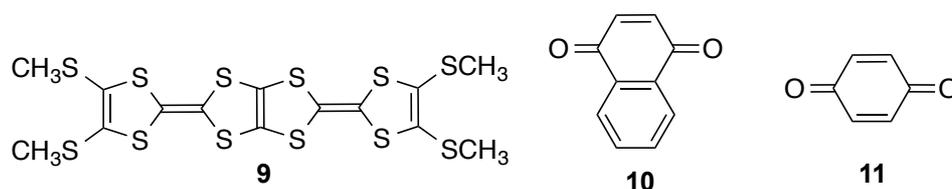
Figure 7-6. **5Ac** (実線)と**5Ed** (破線)のサイクリックボルタモグラム

Table 7-3 に**5Ac**と**5Ed**と比較化合物の酸化還元電位を示す。それぞれの酸化還元電位を比較すると、**5Ac**に関して、 -1.18 , -0.72 Vはアクセプター部位であるベンゾキノン (**11**)由来であり、 $+0.15$, $+0.37$, $+0.73$, $+0.87$ Vがドナー部位である4つのDT環由来である事が推定できる。酸化還元過程をScheme 7-2に示す。DFT計算の結果から、HOMOがベンゾキノイド部位と縮合したDT環を隔てたTTP部位に分布していたことから、一段階目の $+0.15$ Vでの一電子酸化によって末端TTF中に非局在化していると考えられる。また、**5Ed**について、 -0.93 Vはナフトキノイド部位 (**10**)由来であり、 $+0.15$, $+0.35$, $+0.72$, $+0.84$ Vの波はTTP部位の酸化還元由来していると推定できる。**5Ac**との比較により、アクセプター部位であるベンゾキノンについては1電子分の酸化還元波のみ観測され、2電子目の還元に対応する波が観測されなかったと考えられた。その原因として、**5Ac**のカルボニル基由来の一波目の酸化還元波の電位よりも**5Ed**の観測されたカルボニル基由来の酸化還元波が低電位で観測されていることから、**5Ed**において中性状態ではベンゾ基が電子供与基として作用し、カルボニル基由来の二波目の酸化還元波が低電位シフトし、観測できなかったと考えられる。

Table 7-3. **5Ac**, **5Ed** と比較化合物の酸化還元電位^a

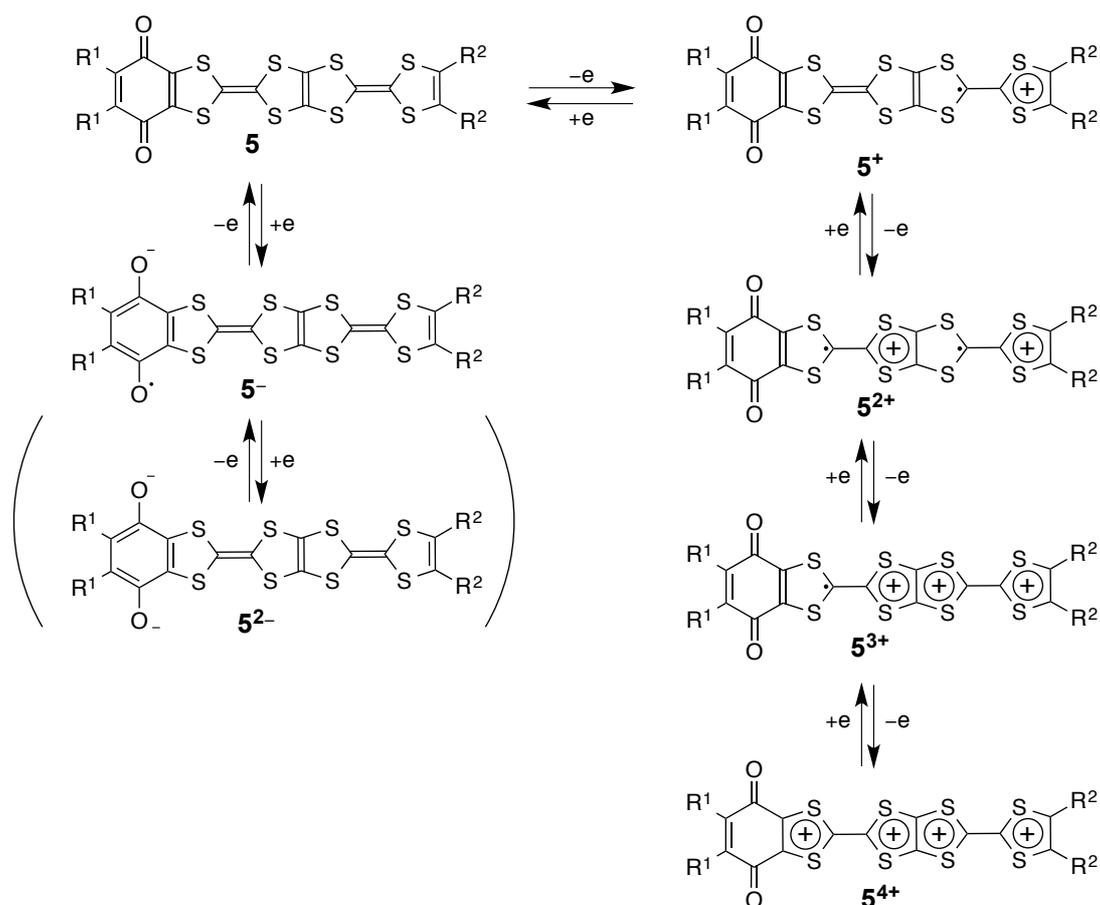
| solvent | | E_2^{red} | E_1^{red} | E_1^{ox} | E_2^{ox} | E_3^{ox} | E_4^{ox} |
|-------------------------------------|------------|-------------|-------------|------------|------------|--------------------|--------------------|
| CS ₂ -PhCN (1:1, v/v) | 5Ac | -1.18 | -0.72 | +0.15 | +0.37 | +0.73 | +0.87 |
| | 5Ed | - | -0.93 | +0.15 | +0.35 | +0.72 | +0.84 |
| | 9 | / | | +0.11 | +0.29 | +0.56 ^b | +0.68 ^b |
| | 10 | - | -1.17 | | | | |
| CH ₂ Cl ₂ | 11 | - | -0.98 | | | | |
| | 10 | - | -1.18 | | | | |

^aConditions: ⁿBu₄N·PF₆ (0.1 M), 25 °C, Pt working and counter electrodes, scan rate 0.05 V s⁻¹ (Only **5Ac**, scan rate 0.01 V s⁻¹). Potentials were measured against Ag/Ag⁺ electrode and converted to the value vs. Fc/Fc⁺.



予想される **5Ac** 及び **5Ed** の酸化還元過程を Scheme 7-2 に示す。**5Ac** について、DFT 計算の結果から、HOMO がベンゾキノイド部位と縮合した DT 環を隔てた TTP 部位に分布していたことから、一段階目の+0.15 V での 1 電子酸化によって末端 TTF に正電荷が主に非局在化していると考えられる。また、全て 1 電子移動過程であることから、ドナー部位である TTP での酸化還元過程は TTP と同様に、分子内での正電荷同士のクーロン反発を考えると、二段階目がベンゾキノイドと縮合している TTF 部分が関与していると考えられる。これは **5Ed** も同様であると考えられる。

Scheme 7-2



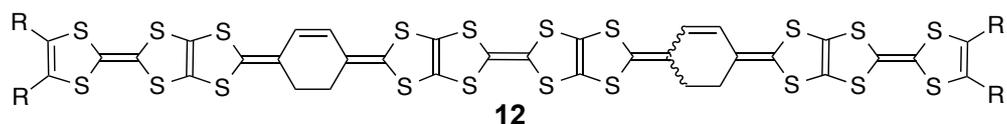
7.2.5. 電池特性

5Ab,5Eb を正極活物質、負極に Li 金属を使用した 2032 コイン型電池の電池性能をそれぞれ測定した。室温、1.5–4.2 V 間での **5Ab** /Li、**5Eb** /Li 電池の 1–5 回までの充放電曲線を Figure 7-9 に示した。**5Ab** /Li 電池について、放電から測定を開始した。初回放電はキノイド骨格由来である。初回充電過程では明確なプラトーは 3.0, 3.5, 3.7, 3.9, 4.0 V あたりに 5 つ観測でき、2 サイクル目の放電過程では 3.7, 3.2, 2.6 V あたりに 3 つのプラトーが観測できた。しかしながら、充電過程においては、3 サイクル目以降から明確なプラトーが消失していき、5 サイクル目以降ではプラトーが完全に消失した。放電過程においても、6 サイクル目以降、明確なプラトーを観測することはできなかった。2 回目の放電容量は 270 mAh/g であり、6 電子利用時の理論容量 (291 mAh/g) の 93% であった。5 電子利用時の理論容量が 242 mAh/g であるから、この結果は、DTMTTPQ/Li 電池が 1.5–4.2 V 間において 6 電子利用されていることを支持している。2 サイクル目の平均放電電圧は 3.05 V であることから、2 サイクル目のエネルギー密度は 823 mWh/g と 4 章の TTF 五量体を 700 mWh/g 程度上回る値を示す。Figure

7-10(a)に示すように、放電容量はサイクルを重ねるごとに低下していき、20 サイクル後に2 サイクル目の放電容量の 79 % (214 mAh/g)を示した。

5Eb /Li 電池は TTPQ/Li 電池同様、可逆な充放電特性を示している。初回の充電過程ではプラトーが 2.3, 2.6, 3.5, 3.8, 4.0 V 前後に 5 つ観測でき、2 サイクル目の放電過程では明確なプラトーは 3.7 V 前後に 2 つあり、3 つのなだらかに下降する段が観測できる。これらのプラトーは次第に不明瞭となるが、TTPQ/Li 電池と比較するとプラトーの消失が抑制されている。2 サイクル目の放電容量は 266 mAh/g であり、6 電子利用時の理論容量(267 mAh/g)の 100%であった。この結果から、**5Eb** /Li 電池は 1.5–4.2 V 間では 6 電子利用できていると示唆された。2 サイクル目の平均放電電圧は 2.94 V であることから、2 サイクル目のエネルギー密度は 782 mWh/g と **12** よりも 80 mWh/g 高い値を示す^[8]。Figure 7-10(b)に示すように、放電容量はサイクルを重ねるごとに低下していく。20 サイクル後では、2 サイクル目の放電容量の 72 %を示し、**5Ab** に比べ、サイクル特性の劣化が顕著に見られた。

Figure 7-11 に、**5Ab** /Li、**5Eb** /Li 電池の活物質の配分率変化に伴う 3 サイクル目の放電容量の変化を表すグラフを示す。横軸は、「活物質(mg)+導電助剤(mg)」あたりの活物質(mg)量の変化を示し、縦軸には容量密度(mAh/g)を示す。【6.1】で述べたように、これまで当研究室で合成してきた活物質では活物質の割合を増やすと、容量が急激に低下していた。しかしながら、**5Ab** /Li、**5Eb** /Li 電池ともに配分率が 55%程度 のとき、**5Ab** /Li 電池では 191 mAh/g、**5Eb** /Li 電池では 169 mAh/g を示し、エネルギー密度はそれぞれ 592 mWh/g、507 mWh/g の値を示した。また、配分率が高くなるにつれ伝導性が高い **5Ab** /Li 電池の方が高い放電容量を示すことがわかった。



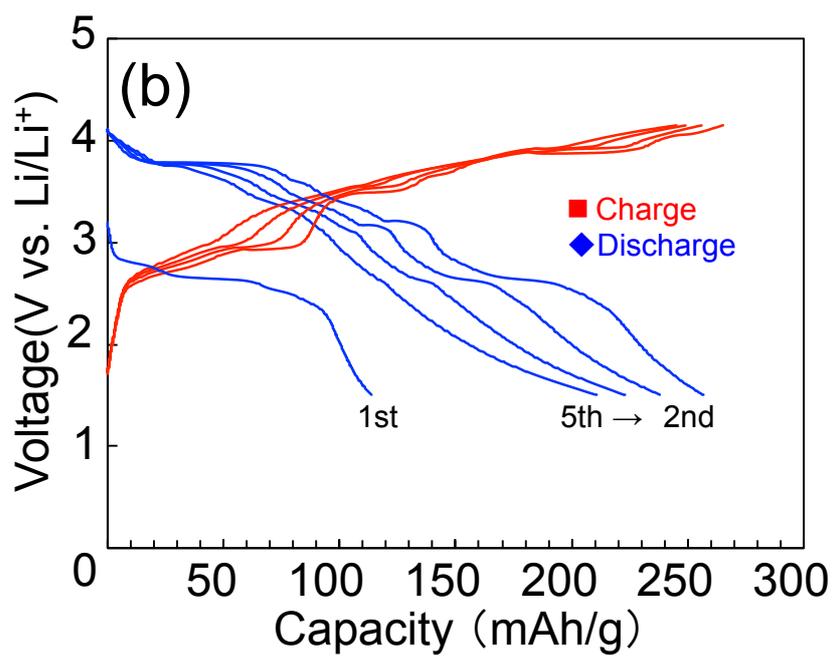
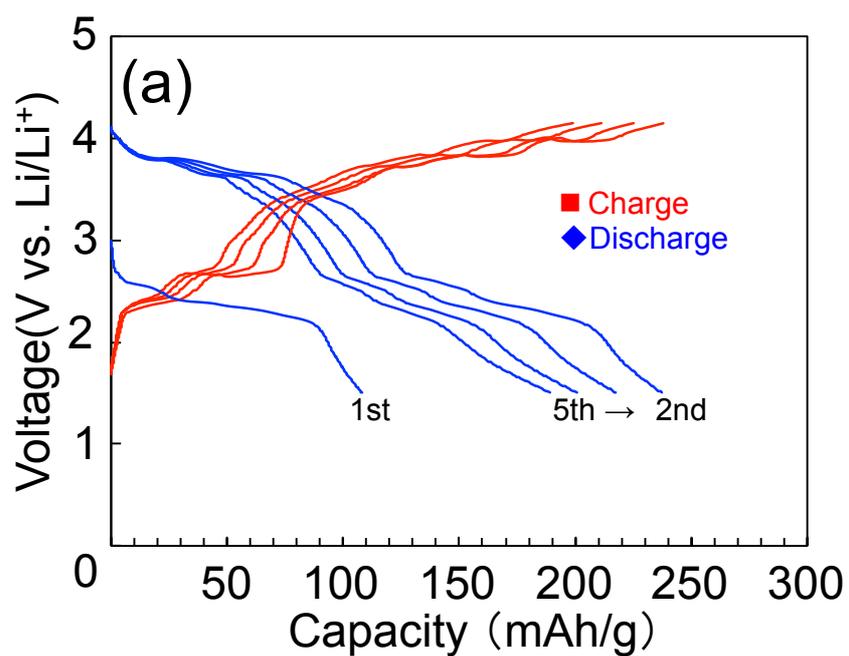


Figure 7-9. 5Ab/Li 電池(a)、5Eb/Li 電池(b)の充放電特性

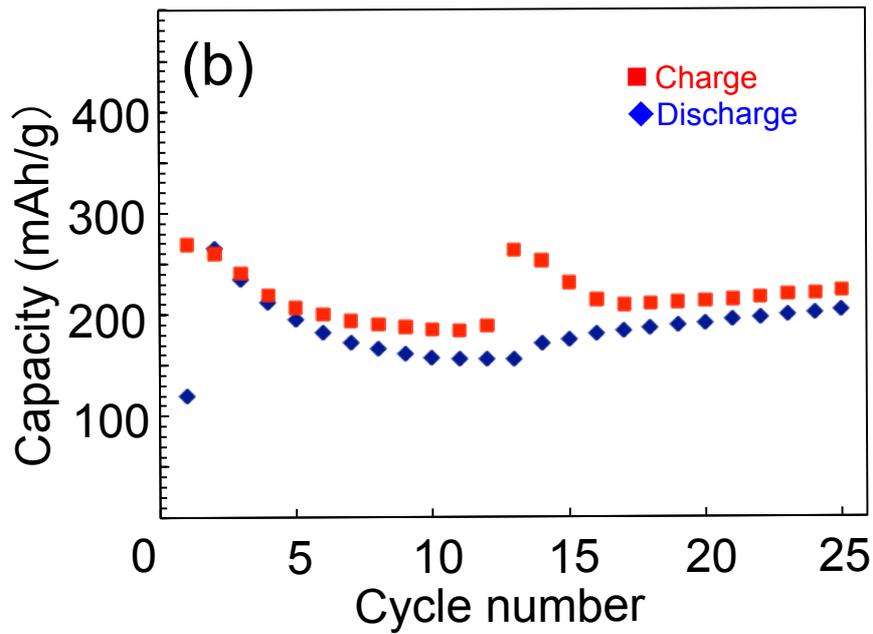
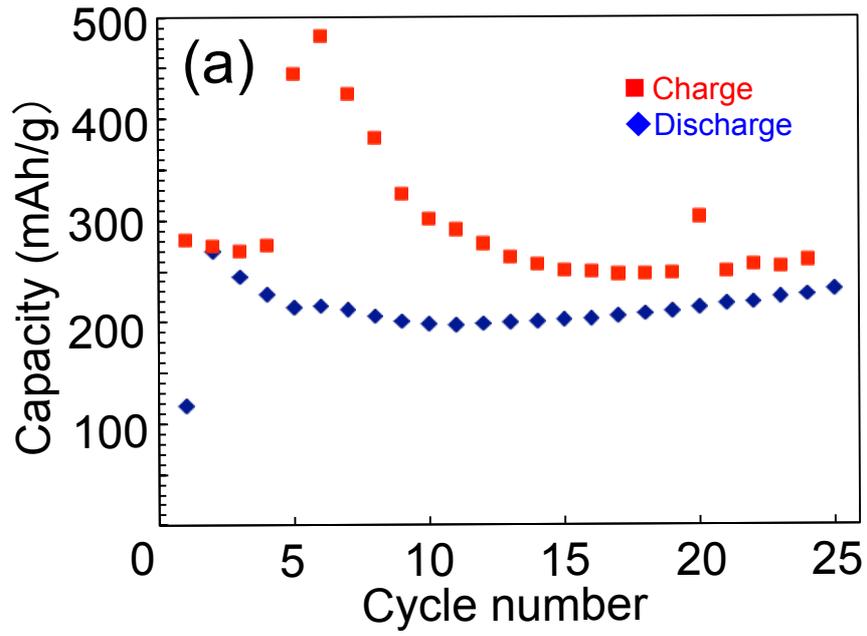


Figure 7-10. (a) **5Ab**/Li 電池のサイクル特性、(b) **5Eb**/Li 電池のサイクル特性

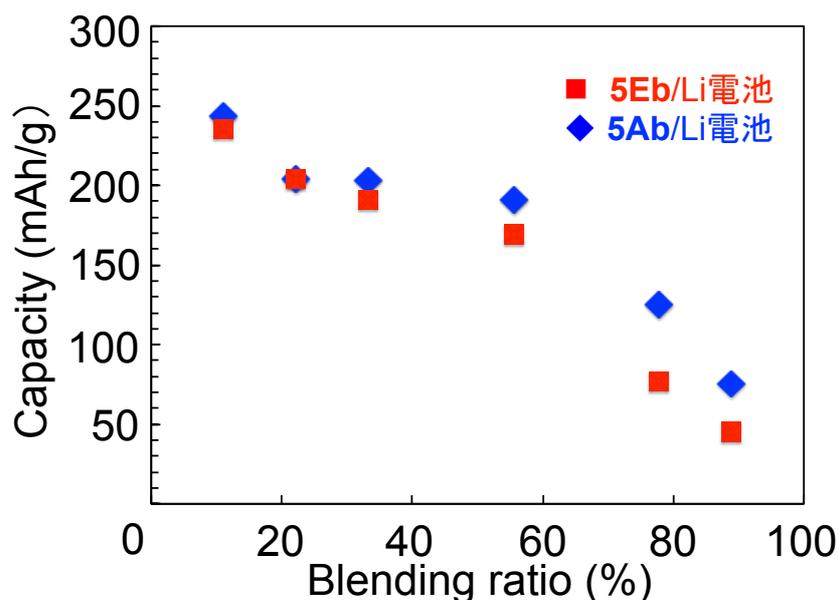


Figure 7-11. **5Ab/Li** 電池と **5Eb/Li** 電池の放電容量の活物質配分率依存性

7.3 結論

5Ab, **5Ac**, **5Eb**, **5Ed** の合成に成功した。室温伝導度を測定したところ、**5Ab** は 10^{-3} S/cm、**5Eb** は 10^{-7} S/cm、**5Ac** は 10^{-5} S/cm であった。**5Ab** の導電性は金属酸化物に匹敵する。CV 測定によって、**5Ac**, **5Ed** が 6 段階の一電子移動過程を示すことがわかった。**5Ab**, **5Eb** を二次電池の正極活物質として利用した。1.5-4.2 V 間での活物質の配分率が 10% のときの 2 サイクル目の活物質あたりの放電容量は、**5Ab/Li** 電池が 270 mAh/g、**5Eb/Li** 電池が 260 mAh/g でありサイクル特性も良好であった。また、初回放電容量のみ見れば、配分率を向上させても 55% 程度までであれば良好な放電容量を示すことが期待できる。しかしながら、配分率を上げた電池のサイクル特性を観察したところ、2 サイクル目の放電容量からサイクルを繰り返すと劣化し、放電容量は 50 mAh/g 程度まで低下していく。活物質の配分率について、導電助剤の働きについては伝導パス形成のほか、Li イオンの出入りによる活物質の体積変化を緩衝する役目があり、繰り返し充放電を行った際、体積変化しても伝導パスが保たれるようにするということがある^[9]。従って、今回の結果から、本章で取り扱った有機活物質は充放電に際し、導電助剤のストラクチャ構造（ここで言う“ストラクチャ”は、集合体の意味）に大きく依存しているのではないかと考えられる。今後、活物質の配分率を向上させるためには、用いる導電助剤の種類を検討も必要であると思われる。

7.4 使用試薬および機器

《使用試薬など》

- P(OMe)₃ : 市販品を Na で一日乾燥させた後、蒸留したものをを用いた。
- Toluene : 市販品を CaH で一日乾燥させた後、蒸留したものをを用いた。
- ナトリウムメトキシド, クロラニル, DDQ, PTSA, CH₂Cl₂, CS₂ : 市販のものをそのまま用いた。
- THF(tetrahydrofuran) : 和光純薬の脱水 (安定剤含有または含まない)してあるものをを用いた。
- カラムクロマトグラフィー : 関東化学 Silica Gel 60N 100-210 μ m を使用した。

《測定機器》

- melting point (m.p.) : YANACO micro melting point apparatus MP-S3 を用いた。
- IR : JASCO FZ/ IR- 460 Plus Spectrometer を用いた。試料は KBr を用いて加圧成型したものをを用いた。
- ¹H-NMR: JEOL NM- SCM270 または JEOL NM- EX 400 を用いて測定した。
- Mass: Applied Biosystems MALDI TOF- MS Voyager DE™ PRO を用いて測定した。
- UV-Vis : Perkin Elmer Japan 紫外可視近赤外分光光度計 LAMDA 750 を用いて測定した。
- サイクリックボルタンメトリー(CV) : ALC/Chi Electrochemical Analyzer Model 617B を使用した。作用電極と対電極には白金電極を、参照電極には Ag/Ag⁺電極を用いた。支持電解質として ⁿBu₄N⁺PF₆⁻を用い、0.1 M の二硫化炭素とベンズニトリルを体積比一対一の割合で混合したものをを用いた。この溶媒にドナーを加え、25 °C において掃引速度 50 mV/s で測定した。酸化還元電位は同条件で測定したフェロセンを基準にして算出した。
- 充放電測定 : BLS 5500 series, Keisokuki Center Co.Ltd.を用いた。化合物と導電助剤 (AB)およびバインダー (PTFE)を 10 : 80 : 10 wt%の割合で混合して正極を作製し、Li 金属を負極としたセルを構成し、1.0 M-LiPF₆ in EC/DEC (1/5, v/v)を電解液として、電流密度 0.2 C (充電)および 0.5 C (放電), カットオフ電圧 1.5~4.2 V (V vs. Li/Li⁺)、恒温槽内で充放電試験を行った。

7.5 実験項

8Ab: **7b** (250mg, 0.65mmol)に対し3当量の化合物**6A** (582mg, 1.94mmol)を dry-toluene (20 ml) に溶解させ、亜リン酸トリメチル (20 ml)を加え還流しながら 110 °C で2時間攪拌した。得られた反応溶液を減圧下 (2Torr)、30-40 °C で加熱し、溶媒を留去後、得られた反応混合物にヘキサンを加え、濾過し固体を得た。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィ {展開溶媒: 塩化メチレン:二硫化炭素(1:1, v/v)} で精製した。**8Ab** を含むフラクションについて、エバポレーターを用いて溶媒を留去し、**8Ab** を得た。二硫化炭素/ヘキサン混合溶液により再沈殿し、濾過することで、**8Ab** (196 mg, 0.31 mmol)を黄色固体として47%の収率で得た。M.p. 195–197 °C; IR (KBr): 2915, 1772, 1752, 1466, 1424, 1366, 1185, 1121, 1011, 964, 884, 763 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz) δ 6.86 (s, 2H), 2.29 (s, 6H), 2.12 (s, 6H)

8Ac: **7c** (100 mg, 0.19mmol)に対し3当量の化合物**6A** (170mg, 0.57mmol) を dry-toluene (10 ml) に溶解させ、亜リン酸トリメチル (10 ml)を加え還流しながら110 °Cで2時間攪拌した。得られた反応溶液を減圧下 (2Torr)、30-40 °Cで加熱し、溶媒を留去後、得られた反応混合物にヘキサンを加え、濾過し固体を得た。得られた反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィ {展開溶媒: 塩化メチレン:ヘキサン(1:1, v/v)} で精製した。**8Ac**を含むフラクションについて、エバポレーターを用いて溶媒を留去し、**8Ac** を得た。塩化メチレン/メタノール混合溶媒により再沈殿させ、濾過することで、**8Ac** (50 mg, 0.06 mmol)を橙色固体として34%の収率で得た。M.p. 130–132 °C; IR (KBr) 2953, 2922, 2846, 1744, 1464, 1367, 1183, 1117, 1012, 966, 766 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ ($\text{CS}_2\text{-C}_6\text{D}_6$, 400 MHz) δ 6.85 (s, 2H), 2.70 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H), 2.10 (s, 6H), 1.55-1.53 (m, 4H) 1.34-1.23 (m, 12H), 0.88 (t, $J = 6.8$, 6H).

8Eb: **7b** (150 mg, 0.39 mmol)に対し3当量の**6E** (351mg, 1.16 mmol)を dry-toluene (20 ml) に懸濁させ、亜リン酸トリメチル (10 ml)を加え還流しながら110 °Cで2時間攪拌した。得られた反応溶液を減圧下 (2Torr)、30-40 °Cで加熱し、溶媒を留去後、得られた反応混合物にヘキサンを加え、濾過し固体を得た。得られた反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィ {展開溶媒: 塩化メチレン:二硫化炭素(1:10, v/v)} で精製した。**8Eb**を含むフラクションについて、エバポレーターを用いて溶媒を留去し、**8Eb** を得た。二硫化炭素/ヘキサン混合溶媒により再沈殿させ、濾過することで、**8Eb** (112 mg, 0.16 mmol)を橙色固体として42%の収率で得た。M.p. 224–226 °C; IR (KBr) 2926, 2922, 1766, 1422, 1359, 1153, 1069, 1015, 885, 761 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ ($\text{CS}_2\text{-C}_6\text{D}_6$, 400 MHz) δ 7.50

(dd, $J_1 = 6.4$ Hz, $J_2 = 3.2$ Hz, 2H), 7.33 (dd, $J_1 = 6.0$ Hz, $J_2 = 2.8$ Hz, 2H), 2.28 (s, 6H), 2.25 (s, 6H).

8Ed: **7d** (100 mg, 0.17 mmol) に対し3当量の**6E** (180 mg, 0.51 mmol) を dry-toluene (10 ml) に溶解させ、亜リン酸トリメチル (10 ml) を加え還流しながら 110 °C で 2.5 時間攪拌した。得られた反応溶液を減圧下 (2 Torr)、30-40 °C で加熱し、溶媒を留去後、得られた反応混合物にヘキサンを加え、濾過し固体を得た。得られた反応混合物はシリカゲルカラムクロマトグラフィ {展開溶媒: 塩化メチレン:ヘキサン (2:1, v/v)} で精製した。**8Ed** を含むフラクションについて、エバポレーターを用いて溶媒を留去し、**8Ed** を得た。塩化メチレン/ヘキサン混合溶媒により再沈殿させ、濾過することで、**8Ed** (72 mg, 0.08 mmol) を黄色固体として 47% の収率で得た。M.p. 116–118 °C; IR (KBr) 2957, 2923, 2868, 2854, 1773, 1360, 1187, 1155, 1069, 766, 755 cm^{-1} ; ^1H NMR ($\text{CS}_2\text{-C}_6\text{D}_6$, 400 MHz) δ 7.50 (m, 2H), 7.34 (m, 2H), 2.74-2.72 (m, 4H), 2.26 (s, 6H), 1.48-1.22 (m, 18H), 0.91-0.79 (m, 12H).

5Ab: 化合物 **8Ab** (50 mg, 0.08 mmol) を Ar 雰囲気下、10 ml の THF に懸濁させ、75 °C で還流し、5 当量の NaOMe (150 mg, 0.39 mmol) を加え 1 時間攪拌した。その後、室温まで放冷し、クロラニル (192 mg, 0.16 mmol) を THF (5 ml) に溶解させた溶液を加え、4 時間攪拌した。続いて、メタノールを加え濾過を行い、得られた固体を洗浄 (二硫化炭素、塩化メチレン、水、メタノール) し、濾過することで **5Ab** (23.7 mg, 0.04 mmol) を黒緑色固体として 55% の収率で得た。M.p. 249–253 °C; IR (KBr) 1645, 1626, 1533, 1300, 1259, 1048, 934, 820, 766 cm^{-1} ; MS (LDI-TOF) m/z 552 (M⁺), Elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_{10}$: C, 34.76; H, 1.46. Found: C, 34.69; H, 1.55.

5Eb: 化合物 **8Eb** (156 mg, 0.23 mmol) を Ar 雰囲気下、25 ml の THF に懸濁させ、75 °C で還流し、5 当量の NaOMe (224 mg, 1.13 mmol) を加え 1 時間攪拌した。その後、室温まで放冷し、クロラニル (113 mg, 0. mmol) を THF (10 ml) に溶解させた溶液を加え、4 時間攪拌した。続いて、メタノールを加え超音波によって洗浄し濾過を行った。さらに得られた固体を洗浄 (メタノール、塩化メチレン、二硫化炭素) し、濾過することで **5Eb** (83 mg, 0.13 mmol) を黒色固体として 61% の収率で得た。M.p. 209–210 °C; IR (KBr) 2956, 2923, 2857, 1644, 1587, 1534, 1284, 1243, 1149, 767, 692 cm^{-1} ; ^1H NMR ($\text{CS}_2\text{-C}_6\text{D}_6$, 400 MHz) δ 7.93 (m, 2H), 7.53 (t, $J = 4.6$ Hz, 2H), 2.74-2.73 (m, 4H), 1.33-1.24 (m, 18H), 0.91-0.78 (m, 12H). Elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_{10}$: C, 39.84; H, 1.67. Found: C, 39.04; H, 1.73.

5Ac: 化合物 **8Ac** (50 mg, 0.06 mmol)を Ar 雰囲気下、5ml の THF に懸濁させ、75 °C で還流し、5 当量の NaOMe (62 mg, 0.32 mmol)を加え 1.5 時間攪拌した。その後、PTSA (61 mg, 0.32 mmol) を THF (25 ml)に溶解させた溶液を加え 30 分間攪拌した。室温まで放冷後、DDQ (15 mg, 0.06 mmol)を THF (25ml)に溶解させた溶液を加え、3 時間攪拌した。その後分液 (塩化メチル/水)し、得られた有機層は硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧濃縮を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(展開溶媒: 塩化メチレン:二硫化炭素 = 2:1(v/v)) で精製し、**5Ac** (31 mg, 0.04 mmol)を黒緑色固体として 70%の収率で得た。M.p. 175–176 °C; IR (KBr) 2951, 2924, 2852, 1645, 1533, 1522, 1298, 1260, 1048, 932, 819, 766 cm^{-1} ; ^1H NMR ($\text{CS}_2\text{-C}_6\text{D}_6$, 400 MHz) δ 6.44 (s, 2H), 2.70 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 1.55 (m, 4H), 1.27-1.23 (m, 12H), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H).

5Ed: 化合物 **8Ed** (50 mg, 0.06 mmol)を Ar 雰囲気下、5ml の THF に懸濁させ、75 °C で還流し、5 当量の NaOMe (55 mg, 0.28 mmol)を加え 1 時間攪拌した。その後、PTSA (54 mg, 0.28 mmol) /THF (2.5 ml)溶液を加え 1 時間間攪拌した。室温まで放冷後、DDQ (13.1 mg, 0.06 mmol)を THF (7.5 ml)に溶解させた溶液を加え、3 時間攪拌した。その後、反応混合物を塩化メチレンで抽出し、得られた有機層は硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧濃縮を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(展開溶媒: 塩化メチル:二硫化炭素 = 2:1(v/v)) で精製後、減圧濃縮を行った。得られた固体を少量の塩化メチルに溶解させメタノールを用いて再沈殿、濾過し、**5Ed** (42.1 mg, 0.05 mmol)を濃黒緑色固体として 93%の収率で得た。M.p. 239–240 °C; IR (KBr): 3053, 1591, 1445, 1265, 1166, 1087, 950 cm^{-1} ; ^1H NMR ($\text{CS}_2\text{-C}_6\text{D}_6$, 400 MHz) δ 7.93 (m, 2H), 7.53 (t, $J = 4.6$ Hz, 2H), 2.74-2.73(m, 4H), 1.33-1.24 (m, 18H), 0.91-0.78 (m, 12H).

7.6 参考文献

- [1] F. Dumur, X. Guégano, N. Gautier, S.-Xia Liu, A. Neels, S. Decurtins, P. Hudhomme, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 6341.
- [2] F. Dumur, N. Gautier, N. Gallego-Planas, Y. Sahin, E. Levillain, N. Mercier, P. Hudhomme, M. Masino, A. Girlando, V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2164 .
- [3] D. Sun, M. Krawiec, W. H. Watson, *J. Chem. Crystallography* **1997**, *27*, 515.
- [4] S. Frenzel, K. Müllen, *Synthetic Met.* **1996**, *80*, 175.
- [5] Y. Misaki, H. Nishikawa, K. Kawakami, S. Koyanagi, T. Yamabe, M. Shiro, *Chem. Lett.* **1992**, 2321.
- [6] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,

M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

- [7] Y. Misaki, T. Matsui, K. Kawakami, H. Nishikawa, T. Yamabe, M. Shiro, *Chem. Lett.* **1993**, 1337.
- [8] M. Kato, K. Senoo, M. Yao, Y. Misaki, *J. Mater. Chem. A.*, **2014**, *2*, 6747.
- [9] T. Wada, 粉 碎 No. 55(2012), ホソカワミクロン株式会社 HP(http://www.hosokawamicron.co.jp/jp/lab/micromeritics/no_55/index.htm)

第 8 章：総括

本研究では、機能性有機材料を目指し様々な TTF オリゴマーの合成を行い、電気化学的性質や物性評価を行った。

第 2 章では、アントラキノイド骨格を挿入した TTP 誘導体 (TTPAQ)の合成、酸化還元特性を調べ、結晶構造解析を行った。TTPAQ のチオメチル体のラジカルカチオン塩について、バンド計算および伝導度測定を行ったが、立体障害が大きく、さらに二量化しており低導電性、バンド絶縁体であることがわかった。しかし酸化還元特性について、CV 法によると、TTPAQ は第一酸化還元波が掃引速度によって変化することがわかり、コンフォメーション変化をしていることが示唆された。

第 3 章では、TTP の端の 1,3-ジチオール環をキサントレン部位に置換することによって、TTPAQ よりも立体障害を小さくし超伝導を狙った、TTP 誘導体 (TTP-XT)の合成を行った。合成に成功した、TTP-XT のチオメチル体のラジカルカチオン塩および TCNQ 錯体についてバンド計算および伝導度測定をおこなったところ、超伝導は発現しなかったが、半導体であることがわかった。これまでの研究から、チオメチル体では立体障害により低導電性となることが予測される。従って今後、立体障害を緩和した無置換体が合成できれば導電性が向上し、超伝導も期待できるかもしれない。

第 4 章では、シクロヘキセン環を挿入した融合型 TTF 五量体を合成し、それらの電気化学的性質を調べるとともに、チオメチル体を正極活物質として用いた二次電池の電池特性評価を行った。合成した五量体は 10 電子酸化還元系である。チオメチル体を正極活物質として用いたコイン型リチウム二次電池を作成し、性能評価を行った。初回放電容量密度はおよそ 200 mAh/g であり、現行のリチウムイオン二次電池の正極活物質である LiCoO_2 (150 mAh/g)を上回った。さらに初回エネルギー密度も 700 mWh/g であり、良好な結果が得られた。

第 5 章では、4 章の結果をふまえ、電池特性に対するシクロヘキセン環挿入が及ぼす影響を調べるために TTPY 中に 1 つのシクロヘキセン環を挿入した TTF 三量体の合成、それらの電気化学的性質、チオメチル体を正極活物質として用いた二次電池の充放電特性について記述している。シクロヘキセン環を中心に持つ TTF 三量体のチオヘキシル体について、同様の置換基を有する TTPY と二硫化炭素に対する溶解性を調べたところ、それぞれ 0.11 mg/ml と 3.9 mg/ml であり、シクロヘキセン環を有する TTF 三量体の方が溶解性が低いことがわかった。電池性能について、シクロヘキセン

環を中心に持つ TTF 三量体は TTPY よりも大きなエネルギー密度 (600 mAh/g)を示したが、非対称三量体は初回放電容量も低く、サイクル特性も良好な結果が得られなかった。

第 6 章では、正極活物質の配分率向上を目的として、ドナー分子にアクセプター部位を挿入した分子系を合成、その電気化学的性質、電導性と電池特性の関係について記述している。合成に成功した化合物はスペーサーとしてアントラキノイド骨格を有しており、電子吸引性のジシアノメチレン基をもつ。酸化還元特性は CV 法によると、ジシアノメチレン由来の酸化還元波が低電位で観測され、ドナー部位の最高酸化状態での電位が高電位側で観測されることがわかった。このことから、この化合物を活物質として用いた場合、電池の作動電圧範囲が大きくなることがわかった。

第 7 章では、正極活物質として、従来当研究室において注目してきたドナー系分子に代わるドナー・アクセプター縮合型分子を合成し、その電気化学的性質、電導性と電池特性の関係について記述している。ドナー部位に TTP、アクセプター部位に *p*-ベンゾキノンをもつ TTPQ およびドナー部位に TTP、アクセプター部位にナフトキノンをもつ TTPNQ の合成に成功した。TTPQ のチオメチル体 (DTM-TTPQ)の室温伝導度は 10^{-2} S/cm であり、LiCoO₂には劣るが中性状態における有機化合物としては高い伝導性を示した。DTM-TTPQ を正極活物質として用いたコイン型リチウム二次電池の性能評価を行ったところ、初回放電容量は 256 mAh/g を示した。また、初回エネルギー密度は 780 mWh/g であり、第 4 章の五量体を上回る性能を示した。

以上の研究結果より TTF オリゴマーは、化学修飾によって様々な性質を示し、エレクトロクロミック、伝導体、二次電池という幅広い分野での応用が期待できると言える。本論文で紹介した分子群は、TTF オリゴマー誘導体の一例にすぎない。また、第 4 章から第 7 章の有機二次電池に関する研究は初期段階であり、正極材料として作動するかを見たに過ぎず、測定後の解析が進んでいない。今後、性能向上を目指すには電池測定後の解析が不可欠であり、その結果を踏まえ、置換基の立体障害の大きさの調整、アクセプターの電子吸引性を変えることでより性能の優れた材料となる可能性を秘めている。

投稿論文リスト

- 1 “A New Bis-fused π -Electron Donor Composed of Tetrathiafulvalene and 2-(Xanthen-9-ylidene)-1,3-dithiole”, Minami Kato, Takashi Shirahata and Yohji Misaki, *Chemistry Letters*, **2013**, *42*, 1548.
- 2 “A Tris-fused Tetrathiafulvalene Extended with Cyclohexene-1,4-diylidene: A New Positive Electrode Material for Organic Rechargeable Batteries”, Minami Kato, Daisuke Ogi, Masaru Yao and Yohji Misaki, *Chemistry Letters*, **2013**, *42*, 1556.
- 3 “A Pentakis-fused Tetrathiafulvalene System Extended by Cyclohexene-1,4-diylidenes: A New Positive Electrode Material for Rechargeable Batteries Utilizing Ten-electrons Redox”, Minami Kato, Ken-ichiro Senoo, Masaru Yao and Yohji Misaki, *Journal of Materials Chemistry A*, **2014**, *2*, 6747.
- 4 “Fused D-D-A Triads Composed of Tetrathiafulvalene and *p*-Benzoquinone as Positive Electrode Materials for Rechargeable Batteries”, Minami Kato, Shigenobu Noda, Masaru Yao and Yohji Misaki, To be submitted, *Chemistry Letters*.
- 5 “Anthraquinoid-extended Analogues of Bis-fused TTF Donors Exhibiting Redox Property Accompanied Conformational Change”, Minami Kato, Yusuke Fujita, Takashi Shirahata and Yohji Misaki, To be submitted, *Angewandte Chemie, International Edition in English*.