

研究成果報告書

所属機関
滋賀県立大学 工学部

職名
准教授

氏名
加藤 真一郎

研究テーマ

二次電池の電極活物質を指向した有機 π 電子系ジラジカル創製

研究報告

1. 研究の背景と目的

大容量で高耐久性の二次電池の開発は、再生可能エネルギーを有効利用し、持続的社會を実現するキーテクノロジーである。近年、レアメタルへの依存度を低くし、環境負荷が小さく、かつ安全性も高める「ポストリチウム二次電池」への道筋として、有機物質を電極活物質に用いることが期待されている。二つの不対電子をもつジラジカルは、不対電子の存在ゆえに高速充放電が可能な電極活物質として期待できる。本研究ではまず、我々が開発した破格の安定性を有するジラジカルを足がかりに、異性体の構築によりジラジカルを充足することに取り組んだ。さらに、ジラジカルの反応性を検討し、誘導体化することを試みた。

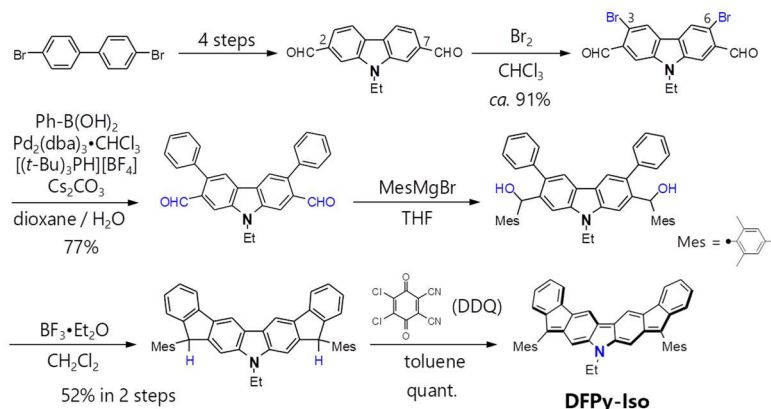
2. 研究成果および考察

2.1 ジフルオレノピロールの異性体構造の構築

我々は最近、機能性材料としての有用性をもつ新奇なジラジカルとして、ジフルオレノヘテロール誘導体の開発に成功している (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**)。電極活物質としての潜在性を拡張するために、ジフルオレノヘテロール類を充足することを着想した。具体的には、縮合多環構造の違いがジラジカル性を始めとする諸物性に影響を及ぼすと考え、ジフルオレノピロール DFPyの異性体DFPy-Isoを設計し、合成することにした (Scheme 1)。

DFPy-Isoの合成をScheme 1に示す。既報に従いブロモ基とホルミル基を有するカルバゾールを合成し、フェニルボロン酸とのSuzuki-Miyauraカップリングによりジホルミル体を得た。ジホルミル体に臭化メシチルマグネシウムを求核付加して水で処理することにより第2級アルコールに導いた。アルコール体の分子内Friedel-Crafts反応によりジヒドロ体を作成し、最後にDDQで脱水素酸化することでDFPy-Isoを合成することに成功した。DFPyと異なってDFPy-Isoはシリカゲル等に対して不安定であったが、種々の精製方法を検討した結果、トリエチルアミンで不活性化したシリカゲルを用いたオープンカラムクロマトグラフィーによりDFPy-Isoを単離することができた。

DFPy-Isoの ^1H NMRスペクトルを測定すると、室温付近ではほとんどシグナルが観測されなかった (Figure 1)。このことは、D



Scheme 1. DFPy-Isoの合成.

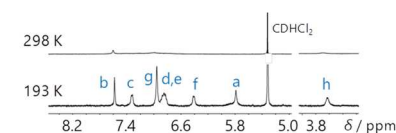


Figure 1. DFPy-Isoの温度可変 ^1H NMRスペクトル.

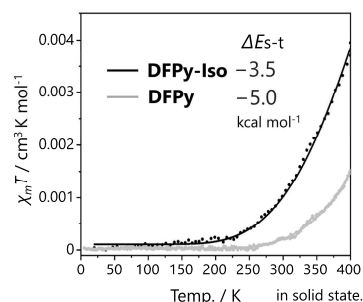


Figure 2. SQUID 実験により求めた磁化率の温度依存性.

DFPyが室温でシャープなNMRシグナルを与えることとは対照的であり、DFPy-Isoの開殻性がDFPyよりも高いことを支持している。降温とともに徐々にシグナルが現れ、最終的に193 Kで全てのシグナルをDFPy-Isoに帰属することができた。SQUID実験を行うことにより求めたDFPy-Isoの開殻一重項と熱励起三重項種の間のエネルギー差、いわゆる $\Delta E_{S,T}$ は-3.5 kcal/molであり、DFPyの-5.0 kcal/molに比べて絶対値が顕著に小さくなった (Figure 2)。このことは、DFPy-Isoの開殻性がDFPyよりも高いことを裏付けており、NMRシグナルの現れ方の違いと対応している。

サイクリックボルタンメトリー実験によってDFPy-Isoの第一酸化電位は+0.05 V (vs. Fc/Fc⁺)と求めた。この値はDFPyの電位である+0.17 Vよりも明確に小さく、DFPy-Isoにおける電子供与性窒素原子が縮合多環骨格に与える摂動はDFPyの場合よりも強いと考えられる。この結果から、DFPy-Isoにおいては*para*-ジラジカル型の極限構造とともに*meta*-ジラジカル型極限構造の寄与が大きく働き、その開殻性がDFPyよりも高くなっていると解釈している (Figure 3) ¹。

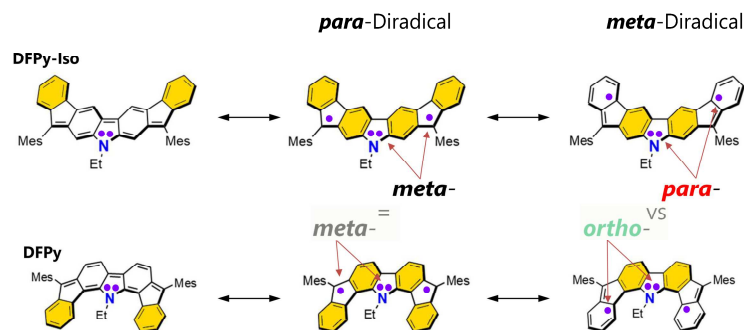


Figure 3. DFPy-Iso と DFPy の主要な極限構造式：DFPy-Iso では *meta*-Diradical の寄与が大きいと考えられる。

2.2 ジフルオレノヘテロール共役二量体の合成

我々は、ジフルオレノヘテロールの高い安定性を活かした化学変換を、ごく最近報告している (*Chem. Sci.* **2023**)。この結果から、ジフルオレノヘテロールにハロゲン基を導入し、遷移金属触媒反応の基質として利用することを着想した。実際に、プロモ化剤を適切な条件下で作用させると、位置選択的なプロモ化が進行することを見出した。更に、得られたプロモ体を、Pd触媒を用いた触媒反応に付すことにより共役二量体が得られることがわかった (Figure 4)。これはジラジカロイドの直接的な化学変換によって共役分子を構築した初めての例である (論文未発表のため、詳細は未記載)。

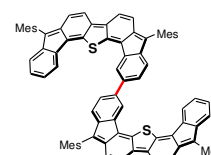


Figure 4. 官能基化と遷移金属触媒反応により合成した共役二量体。

3. 将来展望

DFPy-Isoの合成と物性に関する研究は、共役骨格様式の変化に基づくヘテロ元素の摂動の違いが開殻性に影響を与えることを見出した数少ない例である。ヘテロ元素を含む異性体骨格の構築は、今後のジラジカロイドの開発において有力な設計指針になると考えられる。また、ジラジカロイドを基質とする遷移金属触媒反応は前例のないものであり、ジフルオレノヘテロールの化学を探索することにより、ジラジカロイドの化学・材料空間を拡張させることに寄与したい。

本研究は、八洲環境技術振興財団の助成によって行われた成果であり^{2,3}、研究支援に大いに感謝いたします。

4. 研究発表

論文発表

1. Isomerism Tunes the Diradical Character of DifluorenoPyrroles at Constant Hückel-Level Antiaromaticity. R. Moriyasu, S. Moles Quintero, C. J. Gomez Garcia, K. Suzuki, C. Kitamura, M. Murata, M. Alonso, J. Casado, S.-i. Kato, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 13468-13474.

学会発表

2. ジフルオレノ[2,3-*b*:3',2'-*d*]ピロールの合成, ジラジカル性, および反芳香族性. 森安遼太郎・北村千寿・加藤真一郎, 第33回基礎有機化学討論会 (2023年9月12日~14日, 岡山)
3. ジフルオレノ[2,3-*b*:3',2'-*d*]ピロールの合成, ジラジカル性, および反芳香族性. 森安遼太郎・北村千寿・加藤真一郎, 第16回基礎有機化学討論会 (2023年12月15, 16日, 兵庫)