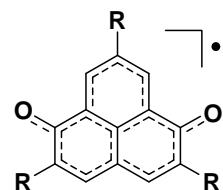
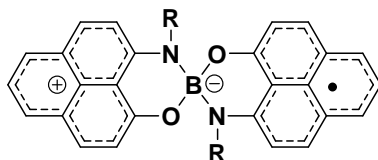
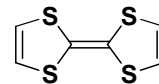
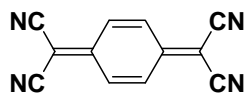


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	13. 有機化合物の構造と物性
中項目	13-4. 物性有機化学
小項目	13-4-1. 多段階酸化還元系

概要（200字以内）

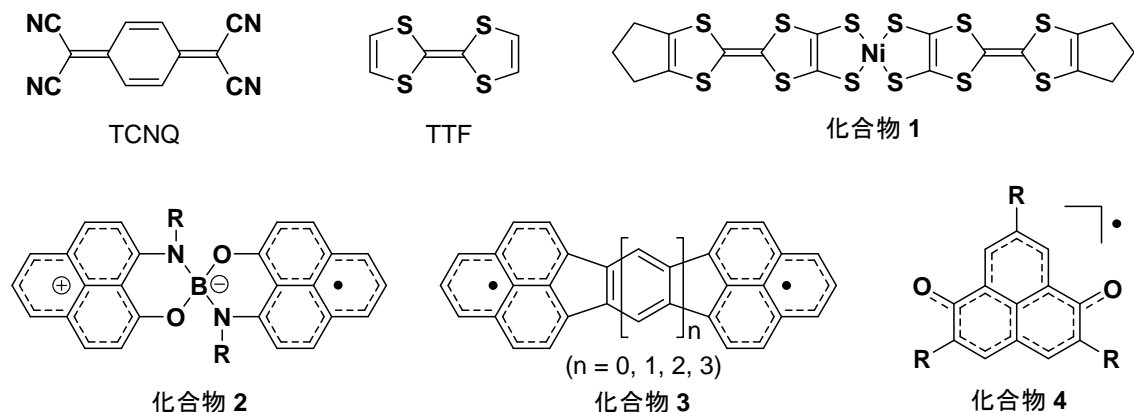
多段階酸化還元系は、主に導電性の分野で研究対象となっている。電子供与体と電子受容体から成る電荷移動錯体を用いて、多くの有機分子性金属あるいは有機超伝導体が創出されている。また、単一成分で導電性を発現するような物質の研究も進められている。また、新たな方向性として電子移動にプロトン移動が伴う系の開発も進められている。将来的には、有機材料から成るマイクロデバイスや二次電池などへの応用が期待される。



現状と最前線

複数の段階にわたり容易に電子授受を行う電子構造特性を持つ多段階酸化還元物質は、導電性を中心に化学及び物理の分野で重要な研究対象となっている。縮合多環芳香族化合物を基盤とする有機半導体研究に端を発する分子性導体の開発は、テトラシアノキノジメタン (TCNQ) などの電子受容能を高めたポリシアノ化合物 (多段階還元系)、テトラチアフルバレン (TTF) などの電子供与能を高めた含カルコゲン化合物 (多段階酸化系) の合成により飛躍的に発展し、これらを組み合わせた電荷移動錯体や電荷移動塩により有機分子性金属あるいは有機超伝導体の創出に至っている。高導電性の発現には、単一電子の授受だけでなく、複数の電子の授受が容易であることが求められ、多段階酸化還元物質はオンサイトクーロン反発 (U) が小さくなるという特性を有している。また、分子間での電子の移動を容易にするため、d軌道のような空間的に広がった軌道を有する原子を配置することにより、移動積分 (t) を大きくする工夫もなされている。一方、電荷移動錯体のような複数の構成成分ではなく、単一成分で導電性を発現するような物質の研究も進められている。例えば、多くの硫黄原子を配するジチオレート錯体 **1**、およびフェナレニルを基盤とする中性ラジカル **2** や中性ビラジカル **3** などが開発されている。単一成分導電体は優れた電子の受容能と供与能を共に必要とすることから、多段階両性酸化還元系とも呼ばれ、最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) の小さなエネルギー差や半占軌道 (SOMO) をうまく利用することが重要な分子設計指針となる。また、ラジカル **4** の様な電子授受に伴う大きな電子スピン構造変化を活かした新規物質の開発も行われている。

これらの物質の効率的な開発には、有機電子構造論や分子軌道法を駆使した高度な分子設計と、新規分子を創出できる精密有機合成をうまく融合させることが重要である。



引用文献 1) 「有機物性化学の基礎」 斎藤軍治著、化学同人、2) 「大学院講義 有機化学 I」 野依良治ほか編、東京化学同人

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

単一成分の有機分子性金属さらには超伝導体は、その分子設計指針が十分に確立されているとは言えず、今後も新たな物質の創出が強く望まれる。また、多段階酸化還元系に新たな方向性を持たせる上で、電子移動にプロトン移動も伴う系の開発も望まれる。水素結合型電荷移動錯体を用いて固体状態で電子とプロトンを連動させ、その連動性の解明や、単一物質での複数の機能性（導電性、磁性、強誘電性）を発現させることが目標となる。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

近年、有機材料を主体とするマイクロデバイスが注目されており、多段階酸化還元系の電子・ホール輸送材料や発光素子への実用的な応用が一つの課題となる。また、有機分子が示す酸化還元能は、電子の貯蔵・放出という観点からも興味深く、有機ラジカルを用いた二次電池の開発などが期待される。多段階の酸化還元能を有する新しい有機材料の特徴を活かしたシステム開発が大きな課題となる。

キーワード

電子授受、 π 電子、電子スピン、二次電池、プロトン-電子連動

(執筆者：中筋一弘)