

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | Design of Novel Fluoroanions Aiming at Systematical Functionalization for Ionic Liquids |
| Author(s)    | 岩崎, 和紀  |
| Citation     | 大阪大学, 2018, 博士論文  |
| Version Type | VoR   |
| URL          | <a href="https://doi.org/10.18910/69545">https://doi.org/10.18910/69545</a>             |
| rights       |   |
| Note         |   |

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## 論文内容の要旨

氏名 (岩崎 和紀)

論文題名

Design of Novel Fluoroanions Aiming at Systematical Functionalization for Ionic Liquids  
(イオン液体の系統的機能化を目指した新規フッ化物アニオンの設計)

## 論文内容の要旨

本論文は、さまざまに機能化できるアリートリフルオロボラート ( $[\text{ArBF}_3]^-$ ) を、アルカリ金属塩およびイオン液体の新規アニオン種として用い、アニオン構造が塩の物性に与える影響の調査結果について述べている。本論文は序論、1章、2章、3章、および総括から構成される。

序論では、本研究の背景、目的、および意義について述べている。イオン液体とは、アニオンとカチオンで構成された常温で液体の塩である。イオン液体に適用可能なカチオン種およびアニオン種は現在まで数多く研究されており、イオン種の組み合わせを自由に設計できるデザイン性は、イオン液体の非常に大きな利点である。イオン液体のカチオン種の研究は極めて数多く行われており、既存のアニオン種と組み合わせることで、熱分解点、粘度、およびイオン伝導率など物理化学的性質の向上を図ってきた。ところが、アニオンについては実用性に富むイオン種の多くがフッ化物であるため合成は難しく、一つのアニオン骨格に種々の官能基を導入し、その影響を系統的に検討した研究は皆無である。アニオン種に自由に置換基が導入できれば、イオン液体デザインの選択肢が飛躍的に広がり、使用目的に合致した物性を持つ塩の自在な調製も実現可能となる。本研究では新規なアニオン種として  $[\text{ArBF}_3]^-$  に注目した。テトラフルオロボラート ( $\text{BF}_4^-$ ) の一つのフッ素原子を芳香環に置換した構造を持つ  $[\text{ArBF}_3]^-$  は、様々な置換基をその芳香環に導入することが可能であるため、アニオン上の置換基がイオン液体の物性に与える効果を系統的に検証できる。アニオン構造が  $[\text{ArBF}_3]^-$  ベースの塩の物性に与える影響を系統的に調査し、分子設計を駆使した物性の自在な制御を目指した。

第1章では、 $[\text{ArBF}_3]^-$  アニオンを持つアルカリ金属塩の合成法、物性評価、および電気化学的評価について詳細に述べている。新規なアルカリ金属塩の系統的な調査のため、種々の  $[\text{ArBF}_3]^-$  アニオンをデザインし、約40種類の新規なアルカリ金属塩の合成に成功した。大きなエントロピーを示すアニオンを用いるとアルカリ金属カチオンと  $[\text{ArBF}_3]^-$  アニオンの相互作用が減少するため、合成した塩は単純な無機アルカリ金属ハライドよりも低い融点を示した。特に融点が390Kである  $\text{K}[m\text{-OEtC}_6\text{H}_4\text{BF}_3]$  は  $\text{K(I)}$  の  $\text{K(0)}$  への還元が可能な低温溶融塩電解液として用いることができることが分かった。

第2章では最も単純な  $[\text{ArBF}_3]^-$  であるフェニルトリフルオロボラート ( $[\text{PhBF}_3]^-$ ) をアニオンに用いた有機塩について記述している。7種類の有機カチオンを持つ  $[\text{PhBF}_3]^-$  ベースのイオン液体の物理化学的性質を詳細に調査した。 $[\text{PhBF}_3]^-$  は剛直でかさ高い芳香環を有しているにもかかわらず、それをアニオン種とするイオン液体は比較的良好な流動性およびイオン伝導率を示すことが分かった。量子化学計算により求めたイオン液体の体積と実験で得た輸送特性に直線的な相関が現れることが分かった。 $[\text{PhBF}_3]^-$  ベースのイオン液体の電気化学的安定性についても詳細に調査し、カチオン構造がイオン液体の輸送特性および電気化学的性質を決定づける因子の一つであることを明らかとした。

第3章では種々の置換基を持つ  $[\text{ArBF}_3]^-$  ベースのイオン液体の物理化学および電気化学的性質について記載している。10種類の  $[\text{ArBF}_3]^-$  ベースのイオン液体の合成に成功し、物性評価を行った。アニオン構造の変化によって、様々な物性が発現した。量子化学計算を行い、イオン間相互作用およびアニオンのHOMOエネルギーレベルを評価した結果、アニオンに対する置換基の電子的影響および構造的影響を観察した。電子求引基を持つ  $[\text{ArBF}_3]^-$  アニオンの電気化学的な酸化反応によって、アニオン種のみを選択的に遮断する膜が白金電極表面に形成されることが分かった。

総括では、各章で得られた結果を包括的に述べ、本研究の今後の展望について記している。本研究で得られた知見は既存のアルカリ金属塩およびイオン液体の合成戦略に新たな設計指針を与えるものである。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

| 氏 名 ( 岩 崎 和 紀 )  |     |          |
|--|-----|----------|
|  | (職) | 氏 名      |
| 論文審査担当者  | 主 査 | 教授 桑畑 進  |
|  | 副 査 | 教授 今中 信人 |
|  | 副 査 | 教授 町田 憲一 |
|  | 副 査 | 教授 井上 豪  |
|  | 副 査 | 教授 櫻井 英博 |
|  | 副 査 | 教授 林 高史  |
|  | 副 査 | 教授 南方 聖司 |
|  | 副 査 | 教授 宇山 浩  |
|  | 副 査 | 教授 能木 雅也 |
|  | 副 査 | 教授 古澤 孝弘 |
| <b>論文審査の結果の要旨</b>  |     |          |
| <p>本論文は、種々の機能性を付与可能なアリールトリフルオロボラート (<math>[\text{ArBF}_3]</math>) をイオン液体の新規アニオン種として用い、アニオン構造の変化が塩の物理化学的性質に与える影響について調査した結果をまとめたものである。イオン種のみで構成される常温で液体のイオン液体は、アニオンとカチオンの組み合わせによってその物性を変化させることができる。これまでイオン液体のカチオン種の研究は盛んに行われてきたが、アニオン種の構造を系統的に変化させその影響を詳細に観察した例は今まで報告されておらず、使用目的に合致したイオン液体の自在な物性制御のためには新たなアニオン種の開発は欠かせない。このような背景のもと、申請者は新規なイオン液体のアニオン種であるアリールトリフルオロボラートに注目している。様々な置換基を芳香環に導入でき、得られる塩に機能性を付与できるアニオン種の報告は初めてであるため、イオン液体デザインの実現を飛躍的に広め、使用目的に合致した物性を持つ塩の自在な調製も実現可能となる。本研究で得られた主な結果を次に示す。</p> <p>(1) 種々に機能化した<math>[\text{ArBF}_3]</math>アニオンの系統的なデザインを行い、約 40 種類の新規なアルカリ金属塩の合成に成功した。<math>[\text{ArBF}_3]</math>アニオンが示す大きなエントロピーによりアルカリ金属カチオンとの相互作用が減少するため、それをアニオン種に用いた塩は単純な無機アルカリ金属ハライドよりも低い融点を示した。特に融点を 118 °C 付近に持つ <math>\text{K}[m\text{-OEtC}_6\text{H}_4\text{BF}_3]</math> はカリウムイオンの還元が可能な低温溶融塩電解液として活用できることを明らかとした。</p> <p>(2) 7 種類の有機カチオンを持つフェニルトリフルオロボラート (<math>[\text{PhBF}_3]</math>) ベースのイオン液体の合成を行い、物理化学的性質を調査した。<math>[\text{PhBF}_3]</math> は剛直でかさ高い芳香環を持つアニオン構造であるにもかかわらず、得られたイオン液体は比較的良好な輸送特性を示すことが分かった。量子化学計算を用いた検討により、カチオン体積がイオン液体の輸送特性に大きく影響を与えることが分かった。</p> <p>(3) 系統的にアニオン骨格を変化させた 10 種類の<math>[\text{ArBF}_3]</math> ベースのイオン液体の合成に成功した。アニオン構造の変化はイオン液体の物性に著しく影響を与えた。アニオンに対する置換基の電子のおよび構造的影響は量子化学計算によるシミュレーション含む種々の検討により明らかとした。電子求引基を持つ<math>[\text{ArBF}_3]</math>アニオンは電気化学的に酸化することで、アニオン種のみを選択的に遮断する薄膜を形成することが分かった。</p> <p>以上のように、本論文では容易に機能化できる<math>[\text{ArBF}_3]</math> をイオン液体の新規アニオン種として用いた検討について述べ、これまで注目されてこなかったアニオン構造がイオン液体の物性に与える電子のおよび構造的影響を明らかとした。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。</p> |     |          |