

令和 4 年 5 月 20 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21235

研究課題名(和文)パーフルオロナフタレンラジカルカチオン塩の合成と新展開

研究課題名(英文)Synthesis of perfluoronaphthalene cation salts and their new applications

研究代表者

松本 一彦(Matsumoto, Kazuhiko)

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号：30574016

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：パーフルオロナフタレンカチオンのようなすべての水素がフッ素に置換された芳香族系カチオンは比較的安定な塩を与えることが知られているが、その研究はあまり進められてこない。本研究の目的はパーフルオロナフタレンカチオン塩の合成方法の確立と電気化学的挙動の把握である。合成については、酸化に安定な溶媒を用いることでAsF₆塩が合成できることが確認された。また、アニオン交換されたラジカルカチオン塩が溶媒中で生成していることは確認されたが、長期的に安定した塩を単離するにはより安定なアニオンが必要であることがわかった。酸化還元挙動については、新しい電気化学的パラメータが得られ、EC反応の存在が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では取り扱いが難しい試薬を用いて、パーフルオロラジカルカチオン塩を合成するが、ここで得られた成果は、合成化学の分野で同様なラジカルカチオン塩の合成に寄与すると考えられる。また、分光データや回折データは構造化学に広い分野に波及するものである。エネルギー化学といった観点からは、あらたな電気化学デバイス構築など応用分野への展開が考えられる。前例のあまりない研究分野ではあるが、こ子で得られた成果は今後世界的に大きな潮流を引き起こす可能性があるものである。

研究成果の概要(英文)：Although perfluoroaromatic cations, such as the perfluoronaphthalene cation, in which all hydrogen atoms are substituted by fluorine atoms, are known to provide relatively stable salts, their research has not been widely carried out. The purpose of this study is to establish a method to synthesize perfluoronaphthalene cation salts and to understand their electrochemical behavior.

In terms of synthetic progress, the AsF₆ salt was synthesized by using a oxidatively stable solvent. Anion-exchange methods for radical cation salts generated the corresponding radical salts, but they are all decomposed prior to isolation and a more stable anion was required for long-term stability. For redox behavior, new electrochemical parameters were obtained by cyclic voltammetry, and an EC reaction was suggested in this system.

研究分野：フッ素化学

キーワード：ラジカルカチオン パーフルオロ芳香族化合物 強酸化剤

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

芳香族系パーフルオロラジカルカチオン塩は1980年代頃まで盛んに研究されていたにもかかわらず、取り扱い難いフッ化物を用いた合成が研究の大きな障壁となり、その後あまり研究が進展していない。一方で、2009年には、ヤーンテラー歪みに基づく二種類のパーフルオロベンゼンラジカルカチオンの構造が決定され、この分野において構造化学的に未解決なテーマがまだ残されていることが示された。さらに従来より検討されている光物性分野だけでなく、2015年にはパーフルオロナフタレンのレドックス反応を利用したフローバッテリーも提案され、エネルギー貯蔵分野でも芳香族系パーフルオロラジカルカチオン塩に関する関心は高まっている。

この中で、パーフルオロラジカルカチオンと応募者の強みである様々なフッ素系アニオンを組み合わせることで、イオン液体を含めてより安定な塩を合成することができるのではないかとこの着想に至った。このような化合物は、合成化学的あるいは構造化学的成果として興味深いだけでなく、フローバッテリーや電解フッ素化用電解液など応用化学的見地からも、既知の電解液にはないユニークな特性を示す可能性がある。

本研究の合成に関する部分は、 F_2 や AsF_5 ガスを耐フッ素反応容器中で用いたり、 AsF_6 塩のようなフルオロ錯塩を厳密な乾燥雰囲気に取り扱ったりする合成フッ素化学技術を必要とする。このような技術を用いた研究は世界的に限られた拠点のみに遂行可能であり、フッ化物合成、フッ化物のキャラクタリゼーション、電気化学的応用という三つのポイントを組み合わせた視点から発案された本研究は独自性の高いものといえる。未知の領域が多いこの分野を、本プロジェクトを足掛かりとして、今後体系化していくことができ、合成化学、構造化学、エネルギー化学といった観点から、世界的に大きな潮流を引き起こすことになると考えられる。

2. 研究の目的

上記のような背景から、パーフルオロナフタレンカチオン($C_{10}F_8^+$)のようなすべての水素がフッ素に置換された芳香族系カチオンは比較的安定な塩を与えることが知られているが、合成や取り扱いが難しいため、その研究はあまり進められてこなかった。本研究の目的は室温で安定な塩を形成しやすい $C_{10}F_8^+$ 塩の合成方法の確立と電気化学的挙動の把握である。

3. 研究の方法

本研究では、パーフルオロナフタレンカチオン塩について、以下の検討課題を設定し、これらを検討した。

(1) AsF_6 塩の合成法

過去に報告のある $[C_{10}F_8][AsF_6]$ 塩について、従来法の有効性の確認と新規合成方法の開発を行った。

(2) アニオン交換による新規 $C_{10}F_8^+$ 塩の合成

$[C_{10}F_8][AsF_6]$ を出発物質として、アニオン交換により、アニオンを AsF_6^- から他のアニオンに変えることで、新規な塩を合成する。

(3) パーフルオロナフタレンの非水溶媒中における酸化還元挙動

$C_{10}F_8^+$ 塩の新規な合成方法の開発に向けて、パーフルオロナフタレンの酸化還元挙動を明らかにする。特に酸化に安定な溶媒や電解質が必要とされるため、電気化学測定系の構築から取り組む。

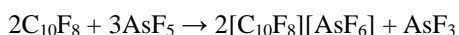
これらの実験はアルゴン雰囲気グローブボックス内で行い、反応は主にパーフルオロプラスチック製の反応容器で行った。合成に使用するフッ化物は反応性、腐食性が高く、その取り扱いには十分に注意が必要である。得られた試料は赤外分光法、紫外可視分光法、X線回折法などで分析した。

4. 研究成果

(1) AsF_6 塩の合成法

ここでは既知の方法である塩化フッ化スルフリル(SO_2ClF)を溶媒とした合成と、新たな方法であるヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)とフッ化水素(HF)を溶媒とした合成を行い、生成物を分光法や回折法で分析した。

既知の方法である SO_2ClF を溶媒とした合成を行った。この反応は以下の反応式で表される。



この反応では強酸化剤である五フッ化ヒ素(AsF_5)がパーフルオロナフタレン($C_{10}F_8$)を酸化して、ラジカルカチオンの AsF_6 塩となる。反応後深緑色の固体が得られ、図1に示す赤外スペク

トルから[C₁₀F₈][AsF₆]が得られたことが分かった。この時収率は 68.1%であった。また、図 2 に示す X 線回折パターンを指数付けした結果、 $a = 8.308(2) \text{ \AA}$ 、 $c = 18.715(9) \text{ \AA}$ 、 $V = 1291.69(7) \text{ \AA}^3$ の正方晶系で指数付けできることが分かった。C₁₀F₈ の結晶構造($V = 1310.0 \text{ \AA}^3$, $Z = 6$)から求めた一分子の体積 218 \AA^3 と様々な塩から求めた AsF₆⁻ 分子の体積 110 \AA^3 を考慮すると、[C₁₀F₈][AsF₆] の式量単位体積(FUV)は 328 \AA^3 と推定できるため、 V を FUV で除することで、 $Z = 4$ の格子であることが分かった。なお、この結晶格子の詳細な構造はわかっていない。合成された[C₁₀F₈][AsF₆] をヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)に溶解させた溶液の紫外可視スペクトルを測定したところ、可視光域では 389、454、613、671 nm に強い吸収があり、緑色に対応する 500 nm に吸収はないことから、[C₁₀F₈][AsF₆] の HFIP 溶液が深緑色であることを説明することが出来る。

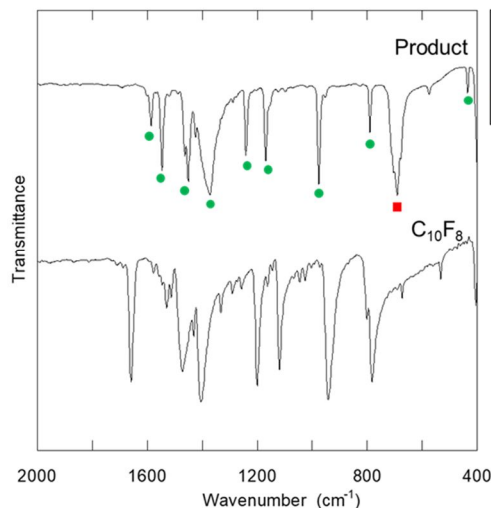


図 1 [C₁₀F₈][AsF₆]と C₁₀F₈ の赤外スペクトル

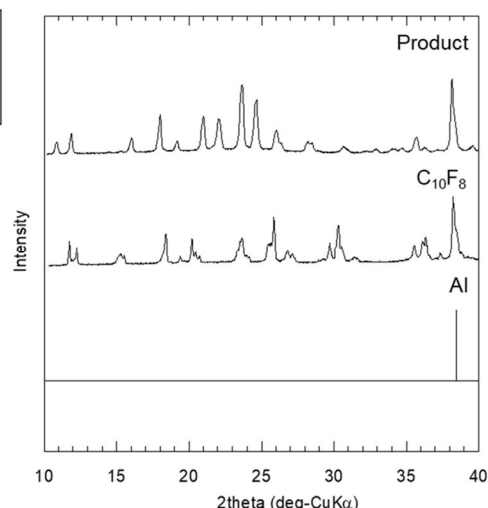


図 2 [C₁₀F₈][AsF₆]と C₁₀F₈ の X 線回折パターン . Al 金属も併せて示す。

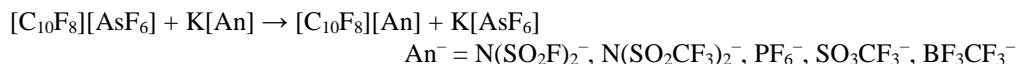
酸化に強い溶媒である HFIP を溶媒とした合成について、予備実験として上記で合成された[C₁₀F₈][AsF₆]を HFIP に溶解させたところ、長時間にわたり深緑色を呈色し続け、ラジカルカチオンが HFIP 中で安定であることが推測されたため、HFIP を溶媒とした合成を行った。C₁₀F₈ を溶解させた HFIP に AsF₅ を気相から加えると、液相の色が無色から深緑色に変化する様子が観察され、ラジカルカチオンの生成が示唆された。反応後、HFIP を除去したところ、生成物は白色と新緑色の固体混合物であり、反応の収率は高くないことが分かった。実際に赤外スペクトルからも主に出発物質が観測されており、反応は部分的であることが分かった。

同様の反応を無水フッ化水素溶媒中で行ったところ、AsF₅ の導入によってフッ化水素が深緑色に着色した。これは生成したラジカルカチオン塩が HF に溶解するためであると考えられ、ラジカルカチオンの生成が示唆された。単離された固体は黒色で、物質質量比により収率を計算したところ、33.7%であった。SO₂ClF を溶媒とした場合と比較して、収率が低く、また、生成物の色から C₁₀F₈ 自体が一部分解した可能性が考えられる。

以上のことから、溶媒としての適性は SO₂ClF が高いが、HFIP を溶媒とする場合でも反応圧力や反応時間の制御により、さらに収率を上げることは可能であると考えられる。フッ化水素は有機骨格の分解が進むため、溶媒としての適性は低い。

(2) アニオン交換による新規 C₁₀F₈⁺塩の合成

5 種類の耐酸化性の高いアニオン種を選定し、そのカリウム塩とのイオン交換を行った。この反応は以下の反応式で表される。



イオン交換反応は溶媒にジクロロメタンを用いて行った。K[PF₆]とのイオン交換反応においては、液相の溶媒を真空排気した際に何も残らなかったため赤外分光測定は行っていない。その他の 4 種類のアニオン種とのイオン交換反応により得られた液相生成物の赤外スペクトルから、共通して C₁₀F₈⁺ のピークが見られていない。ピークの帰属が難しく、出発物質のピークとも一致しないピークが数々見られている。仮にイオン交換反応が進行していた場合は K[AsF₆]が固相として沈殿するため、液相の赤外スペクトルに AsF₆⁻ のピークは確認できないはずである。今回は液相生成物に AsF₆⁻ のピークも確認できないため、イオン交換反応が進んでいる可能性が示唆されるが、C₁₀F₈⁺ のピークも確認されていない。したがって、K[An]がほとんどジクロロメタンに溶解しないことを考慮すると、イオン交換反応が進んだ後に C₁₀F₈⁺ が分解したということが考えられる。

次に、X 線回折測定の結果について述べる。K[PF₆]とのイオン交換の結果得られた固体の X 線

回折パターンは $[C_{10}F_8][AsF_6]$ が主なピークとして確認できることと、 $K[AsF_6]$ のピークは確認できないことから、イオン交換反応自体が進んでいなかったことが示唆された。それ以外のアニオン種に関しては、 $K[AsF_6]$ のピークが確認できていて、 $[C_{10}F_8][AsF_6]$ のピークが見られないことから、イオン交換反応が進んだことが確認できた。さらに、出発物質のアニオン種のカリウム塩のピークも確認できておらず、アニオン種は液相生成物として回収できたことがわかった。

以上をまとめると、 $K[PF_6]$ 以外のアニオン種に関して、XRD パターンに $K[AsF_6]$ が確認されたことから、イオン交換反応は進んだことが確認された。 $K[PF_6]$ とはイオン交換反応自体が進んでいなかったことが示唆された。一方で、IR スペクトルからは $C_{10}F_8^+$ のピークが確認できておらず、極めて酸化力の高い $C_{10}F_8^+$ ラジカルカチオンがこれらのアニオンと反応してしまった可能性が示唆された。分解しないようにするためには、より酸化耐性の強いアニオン種の選定が必要であると考えられる。

(3) パーフフルオロナフタレンの非水溶媒中における酸化還元挙動

図3に $1 \text{ mol dm}^{-3} [TBA][PF_6]-CH_3CN$ 溶液に 10 mmol dm^{-3} の濃度でパーフルオロナフタレンを溶解させたものに対して行った白金電極のサイクリックボルタモグラムを示す。1.0 V vs. Ag^+/Ag から 2.4 V までの電位範囲で測定を行った。走査速度が低いと酸化波のみ観測され、走査速度が高くなるにつれて可逆性が向上し、還元波が観測されるようになる。この結果から、この系におけるパーフルオロナフタレンの反応は、電極表面の電荷移動反応で得られる酸化生成物である $C_{10}F_8^+$ が、化学反応を起こす EC (electrochemical-chemical) 反応であることがわかった。電気化学反応後の $C_{10}F_8^+$ の化学反応は、 TBA^+ とアセトニトリルのいずれかあるいは両方との反応である可能性がある。電気化学測定とは別に、 $[C_{10}F_8][AsF_6]$ をアセトニトリルに加えたところ、溶液の緑色が褐色に変化したことから、少なくともアセトニトリルは化学的に $C_{10}F_8^+$ ラジカルカチオンと反応することが分かっている。走査速度を上げるにつれてピーク電位差が広がるが、中間電位はほとんど変化せずおよそ 1.82 V vs. Ag^+/Ag であった。さらに、3.2 V まで走査範囲を広げて測定を行ったところ、2.5 V 以上で新たな酸化波が観測された。1 mol $dm^{-3} [TBA][PF_6]-CH_3CN$ 溶液のみのブランク測定の結果から、これは電解液の分解に起因すると考えられ、 $C_{10}F_8^+$ の 2 電子目の酸化を確認することはできなかった。

$1 \text{ mol dm}^{-3} [TBA][PF_6]-CH_3CN$ 溶液に 10 mmol dm^{-3} の濃度でフェロセンを溶解させた電解液に対して CV 測定を行ったところ、この系での Ag^+/Ag 基準でのフェロセンのアノードピーク電位は 50.3 mV、カソードピーク電位は -20.3 mV であり、そのピーク中間電位は 15.0 mV であることが示された。以上をまとめると、 $C_{10}F_8^+/C_{10}F_8$ 酸化還元対の電位は $[TBA][PF_6]-CH_3CN$ 中で、フェロセンの酸化還元電位を基準として、1.80 V vs. Fc^+/Fc であることがわかった。 $C_{10}F_8^+$ ラジカルカチオンは酸化力が強く、電解液と反応してしまうことから、詳細な電気化学解析には溶媒、溶質ともに酸化に強い電解液が必要である。

これらの研究成果から、パーフルオロナフタレンカチオン塩の合成については、HFIP を溶媒とする新しい合成法が可能であることが示唆された。またアニオン交換については、アニオン交換された塩が溶媒中で生成していることは確認されたが、酸化力の高いこのカチオンを安定化できる適切なアニオンが見つかっておらず、イオン液体となる場合も含めて、長期的に安定して単離することはできなかった。パーフルオロナフタレンの酸化還元挙動については、新しい電気化学的パラメータが得られ、EC 反応の存在が示唆された。今後は本研究成果を発展させることで、関連分野の開拓が期待される。

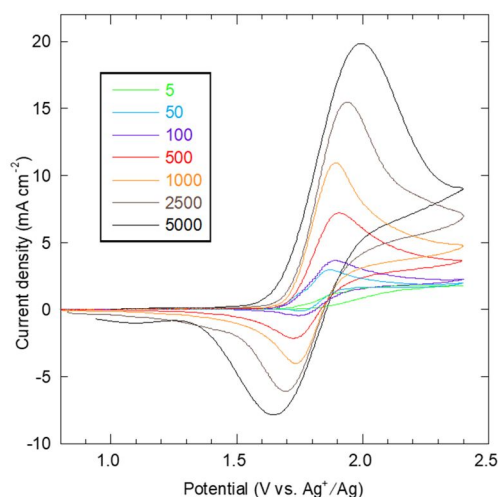


図3 $1 \text{ mol dm}^{-3} [TBA][PF_6]-CH_3CN$ 溶液に 10 mmol dm^{-3} の濃度でパーフルオロナフタレンを溶解させたものに対して行った白金電極のサイクリックボルタモグラム

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 富隆起, 松本一彦, 萩原理加
2. 発表標題 パーフルオロナフタレンラジカルカチオン塩の合成と電気化学挙動
3. 学会等名 令和三年度第三回関西電気化学研究会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------