

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	大環状キノン化合物ピラー[6]キノンの合成と酸化還元特性
Title(English)	Synthesis and Redox Properties of the Macrocyclic Quinone Compound Pillar[6]quinone
著者(和文)	廣畑智紀
Author(English)	Tomoki Hirohata
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12421号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:稲木 信介,富田 育義,吉沢 道人,平山 雅章,中園 和子
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12421号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

【博士論文概要】

論文題目

“Synthesis and Redox Properties of the Macrocyclic Quinone Compound Pillar[6]quinone”

(大環状キノン化合物ピラー[6]キノンの合成と酸化還元特性)

著者名：廣畑 智紀

パラ位でメチレン架橋されたヒドロキノンまたはジアルコキシベンゼンで構成される大環状化合物 Pillar[n]arene (n: ユニット数) (Figure 1a)は、対称性の高い柱状の分子であり、側鎖を含む柔軟な分子設計が可能であることや、分子を集積させることで超分子構造体を形成できるといった特徴を有している。また、芳香環の π 電子の影響により環内の電子密度が高いという特徴から、特定の有機分子を内包するホスト分子として機能することができる。

Pillar[n]arene の芳香族部位を酸化し、ベンゾキノンに変換した分子は Pillar[n]quinone (P[Q]_n) (Figure 1b)と呼ばれ、ホストゲスト化学やレドックス材料への応用が期待されている。これまでに、5つのキノンユニットからなる P[Q]₅ が合成され、興味深いレドックス挙動が報告されている。本博士論文では、より分子対称性が高く、ハニカム構造の形成が予想される六角形分子 P[Q]₆ に着目し、P[Q]₆ の合成およびレドックス特性について明らかにすることを目的とした。本博士論文は全6章で構成されており、以下に各章の内容を記す。

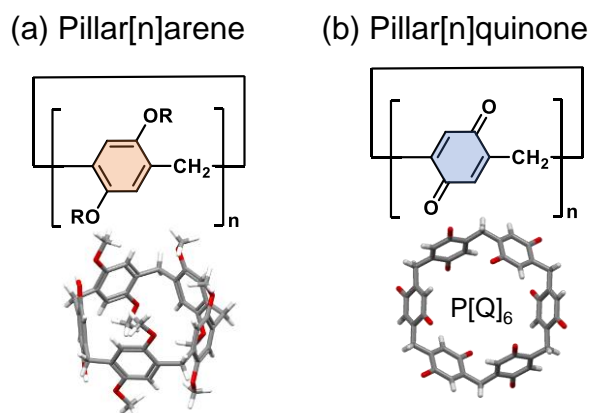


Figure 1. Structures of (a) Pillar[n]arene and (b) Pillar[n]quinone.

第1章「序論」では、電解合成法による電極上への有機薄膜形成法、大環状化合物 Pillar[n]arene、有機キノン化合物の有機二次電池への応用例を体系的に紹介し、本研究の意義と目的について論述した。

第2章「ピラー[6]キノンの合成と結晶構造の解明」では、電解酸化法・化学酸化法それぞれの手法にて、P[Q]₆ の合成に成功した。先行研究において、反応中間体である電荷移動錯体の安定性が高く、P[Q]₆ の合成は難しいとされてきた。そこで、電解酸化法では反応電位を、化学的酸化法では電荷移動錯体が可溶性溶媒を選定することで、P[Q]₆ の合成に初めて成功した。特に、電解酸化法では、電極表面に P[Q]₆ の六角柱状の結晶が得られ、単結晶 X

線構造解析が可能であった。P[Q]₆結晶は、分子間のCH-O相互作用に由来する六角形分子が密に配列したハニカム構造を形成していることが明らかとなった。

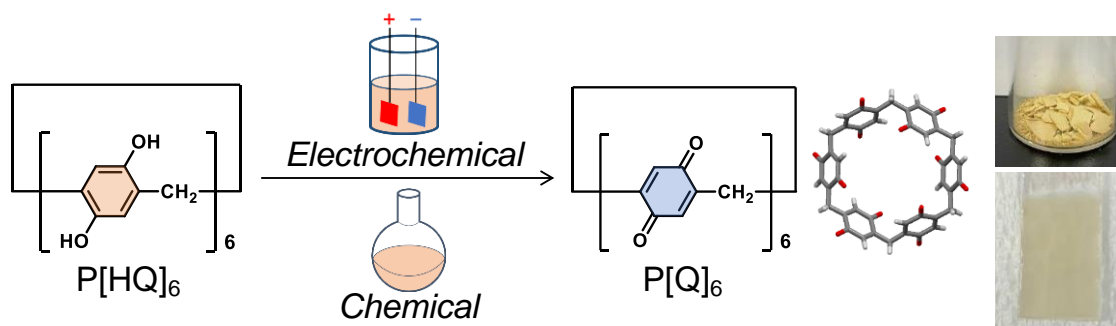


Figure 2. Preparation of P[Q]₆ by electrochemical and chemical oxidation methods.

第3章「ピラー[6]キノンの電解集積化と結晶形状制御」では、電解質のカチオン種との相互作用によるP[Q]₆結晶の形状制御を実現した (Figure 3)。前駆体分子 1,4-dihydroxypillar[6]arene とカチオン種のホストゲスト相互作用により、得られる結晶の形状はアルキル鎖に依存して変化することを見出した。また、アルカリ金属カチオン種によっても結晶形状が変化した。DFT 計算の結果、P[Q]₆結晶は六角形平面に対し、垂直方向に強い分子間相互作用を有しており、特定のカチオン種が垂直方向の成長を抑制し、それによってP[Q]₆結晶の形状を変化させたことが示唆された。

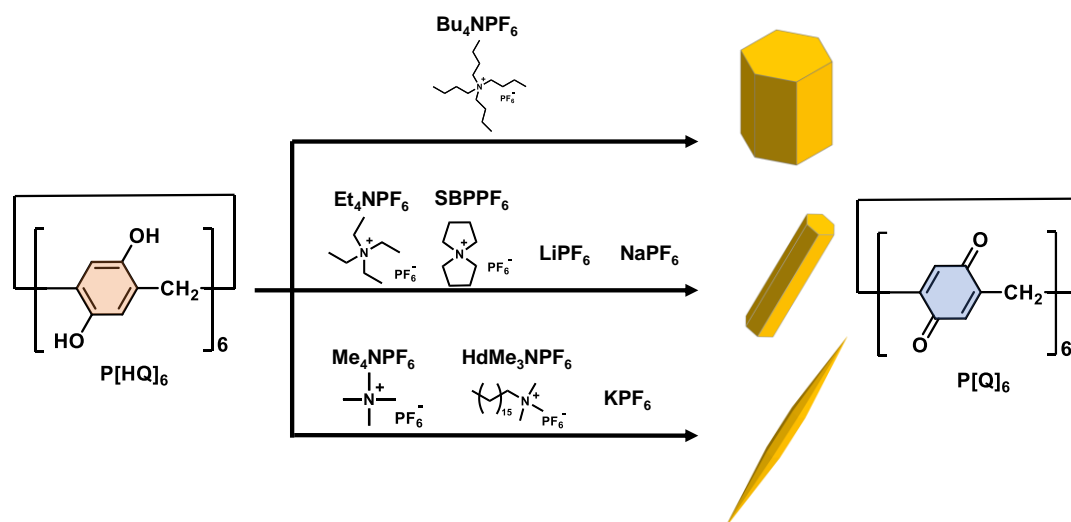


Figure 3. The morphology of the P[Q]₆ crystals obtained with different cations of electrolytes.

第4章「ボルタンメトリー測定と理論計算によるピラー[6]キノンの還元・リチオ化挙動の解明」では、P[Q]₆の還元挙動およびリチオ化挙動を、各種ボルタンメトリー測定とDFT計算により調査した (Figure 4)。P[Q]₆の還元挙動は、隣接するキノンユニット間での静電反発を避けるようなユニークな多段階還元反応を示した。リチオ化挙動においては、P[Q]₆Li_n (n=1-6)では、Li⁺が隣接するキノンユニットのカルボニル基を架橋し、P[Q]₆Li_n (n=7-12)で

は、環状構造の外側に配位結合を形成することが明らかになった。また、2つの P[Q]₆ を含むリチオ化挙動の計算を試みたところ、分子間で O-Li-O 配位が観測された。すなわち、固体状態の P[Q]₆ のリチオ化では、分子内だけでなく分子間での Li⁺配位が予想される。

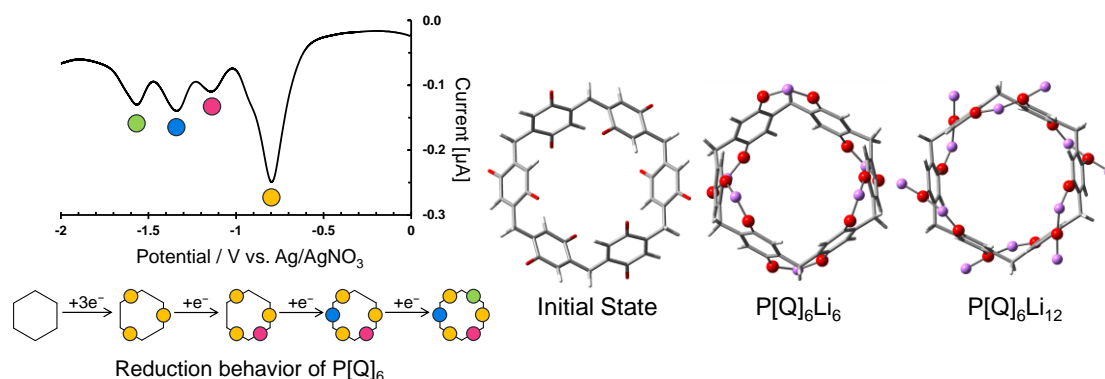


Figure 4. The proposed redox and lithiation mechanism of P[Q]₆.

第5章「ピラー[6]キノンを用いたリチウムイオン電池正極活物質の開発」では、P[Q]₆ を有機二次電池の正極活物質として、液体電解質を用いたコインセル型リチウムイオン電池と、無機固体電解質を用いた全固体リチウム電池を作製した (Figure 5)。スラリー塗布電極を用いたコインセル型電池では、P[Q]₆ が電解液に溶出し、容量が低下した。固体電解質を用いた全固体リチウム電池では、0.1 C で 322 mAh/g という高い初期容量を示した。さらに、多孔性モノリスカーボン上に P[Q]₆ 結晶を電気化学的に集積させた正極を作製し、コインセル型電池としたところ、P[Q]₆ に由来する安定な充放電曲線が観測された。これらの結果は、P[Q]₆ の正極活物質としての有用性、および有機二次電池の設計に新たな知見を与えるものである。

第6章「結論」では、本博士論文を総括した。

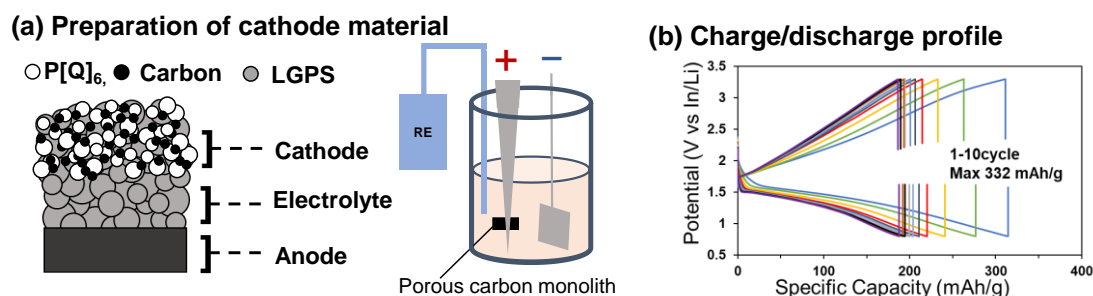


Figure 5. (a) Preparation of cathode materials (b) Charge/discharge profile of all-solid-state battery using P[Q]₆ as the cathode active material.