

# 高効率なリチウムイオン伝導を実現する 無溶媒型液晶性大環状化合物の機能評価

## Characterization of solvent-free, liquid-crystalline macrocycle toward highly efficient lithium ion conducting materials

研究代表者 名古屋大学大学院理学研究科 講師 河野慎一郎

Lithium ions have gained much attention due to their wide range of applications, e. g., in lightweight energy devices and functional crystals. In order to approach the functional materials, construction of the nanoporous materials through self-assembly have been recognized as powerful methodologies. For understanding the scientific role of the lithium ion in materials science as well as fundamental chemistry, it is important to elucidate the coordination structures and dynamic properties of lithium complexes. We have succeeded in elucidation of a molecular structure of a cubanoid complex composed of lithium ions and salphen ligands, and the detailed investigation of the equilibrium between the enantiomeric complexes. X-ray crystallographic analysis revealed that the complex has a cubane structure surrounded by two salphen ligands in a chiral orientation. The rigid salphen ligand favors a square-pyramidal structure of the five-coordinate lithium center. The experimental investigation by various temperature NMR measurement indicated that the exchange rate for the structural conversion between the enantiomeric cubane structures is solvent-dependent and low at low temperature. This novel chemical structure and features of the lithium ion and Schiff base ligand will offer new insights for developing lithium-based functional materials such as supramolecular assemblies composed of a liquid-crystalline macrocycle conjugated with lithium ions.

### 要旨

エネルギーの生成・変換・備蓄のために、固体電解質や電池、センサーの開発は極めて重要な研究課題である。これらの機能性材料を開発するために、秩序性をもつ分子組織構造を利用して高効率なイオン伝導性を実現する研究が注目を集めている。我々のグループでは、液晶そのものにナノレベルの孔をあけた液晶分子の開発に成功しており、そのナノレベルの空間を利用した物質輸送の研究を進めている。このナノレベルの空間は孔の空いたコインを並べるかのように、分子レベルで孔の空いた大環状化合物を一次元に重ねることで、内側にチャンネル構造を持つチューブ状分子組織を形成させて液晶組織を形成する。本研究では、液晶性大環状化合物内のリチウムイオンの伝導性を実現するために、リチウムイオンと複合体を形成する大環状分子の部分構造を詳細に評価した。

### 1. まえがき

エネルギー密度が高く、軽量化が期待されてい

るリチウム二次電池の開発において、高温で発火する危険性を伴う電解液や有機溶媒を必要としない安全で環境負荷の低い電池材料の開発が求められている<sup>(1)-(3)</sup>。電解液等がなくとも、イオンが流れる経路が分子レベルで勝手に組み上がる「自己組織化」を巧みに利用すれば、無溶媒条件下での高効率なイオン伝導性物質を構築することができる。このようなイオン伝導性物質を実現するには、イオンを伝達する「分子レベルの空間」の化学的な置換基とその空間的な配置が鍵となることが知られている<sup>(4)-(6)</sup>。例えば、金属イオンと配位子を巧みに組み合わせることで構築される Metal Organic Frameworks (MOFs) では、その精密に制御された分子レベルの固体空間で、リチウムイオンが効率的に移動することが報告されている<sup>(7)</sup>。

しかし、このような多孔性固体材料は、精密なナノ空間が設計できる一方で、薄膜化や均一な表面積をもつ分散性に課題が残されている。我々のグループは、そのようなナノ空間を刺激応答性と成膜性に優れる「液晶」という媒体の中に創り出すことに取

り組んできた<sup>(8)-(10)</sup>. これまでの研究で得られたナノレベルでイオン経路を構築することができる液晶性大環状化合物を用いて、高温でも難燃性の性質をもつイオン伝導性薄膜の構築を目指す. この液晶性大環状化合物は、sp<sup>2</sup> 性共役構造からなるカルバゾールと、金属イオンの配位子としても知られるサルフェンの交互配列からなる環状構造をもち、その環構造の周辺に導入している脂肪性炭化水素鎖によって環状構造を筒状に積み重ねたカラムナー構造をもつ液晶相を構築する (図1)<sup>(8)</sup>. この液晶相は、室温を挟んだ 119°C 以下の広範囲な温度領域で液晶相を形成し、ガラス基盤やシリコン基板等の多様な基板上で高度に配向した薄膜を形成することができる.

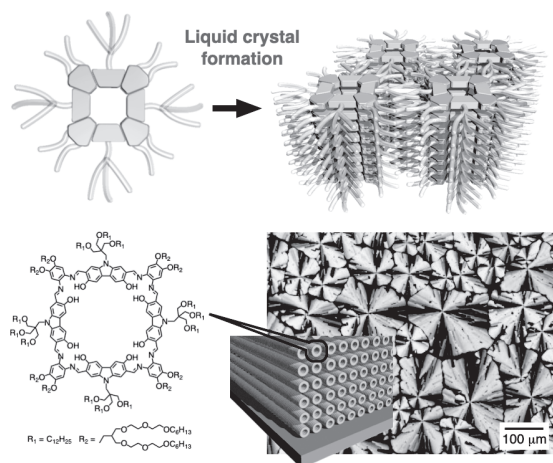


図1 カラムナー液晶性を発現する大環状化合物とその偏光顕微鏡像

液晶性大環状化合物の内側にはフェノール性水酸基が配置されており、リチウムイオンは、その水酸基と相互作用することが考えられる. しかし、リチウムイオンがどのように環状構造に結合するかとい

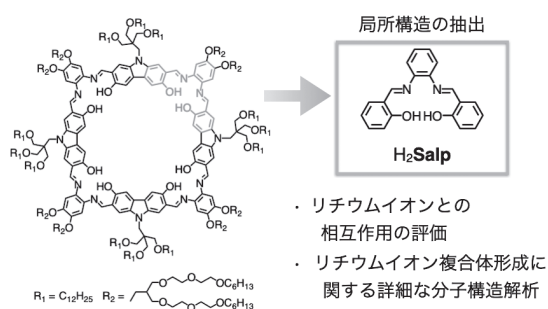


図2 液晶性大環状化合物の環状構造の部分構造であるサルフェンのリチウムイオンとの結合能の評価

う分子レベルでの詳細な議論やその動的な挙動の評価は極めて重要であるが、1 nm 以上の大きなナノ空間をもつ大環状化合物とリチウムイオンの複合体の分子構造の解明を行うことは容易ではない. そこで、本研究ではカルバゾールとサルフェンからなる大環状化合物の部分構造であるサルフェンに注目して、サルフェンとリチウムイオンとの結合特性および結合した分子構造の動的な挙動について詳細な評価を行った.

## 2. サルフェントリチウムイオンとの複合体

### 2.1 サルフェン-リチウムイオンの錯体合成

サルフェンは、1,2-フェニレンジアミンとサリチルアルデヒドとのイミン形成反応により合成した. 得られたサルフェンに対して二当量の水酸化リチウム・一水和物を脱水エタノール中で混合することで、うす黄色の固体を 97% という高収率で得た (図3). 得られたリチウム-サルフェンの錯体は、<sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance (NMR), electrospray ionization time-of-flight mass spectroscopy (ESI-TOF MS), 元素分析, 単結晶構造解析によって構造評価した.

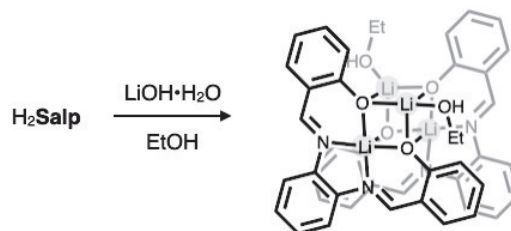


図3 リチウムイオンとサルフェンからなるキューバン型錯体の合成

### 2.2 単結晶構造解析を用いた構造評価

リチウム-サルフェン錯体をクロロホルムとエタノールの混合溶媒中に溶解させ、n-ヘキサンを用いた蒸気拡散法により、プリズム状の単結晶を作製した. 興味深いことに、単結晶構造解析からリチウム-サレンの複合体は、リチウムイオンが、窒素と酸素に囲まれたサルフェンの四座配位子の中に配位されているだけでなく、さらにもう一原子のリチウムがサルフェンの二つの酸素と、溶媒として用いたエタノールによって配位された二核型の構造を有してい

た.そして,そのリチウム二核錯体が互いに  $90^\circ$  配向した状態で二量化していた.結果として,リチウムは,サレンの配位子の酸素原子とエタノールの酸素原子から,キューバン型の錯体構造を形成していた<sup>(11)</sup>.このキューバン型リチウム錯体は,リチウムイオンとサルフェンから構成されるキューバン型錯体としては初めての例である.

しかし,リチウムイオンが他の配位子とキューバン型構造を形成する例は知られている(図4(b),(c))<sup>(12)-(14)</sup>.他の例と比べても,リチウム周りの配位構造は若干の差異はあったが,他のリチウム型キューバン構造と比べてLi-Oの結合長には大きな差はなく,平均値として  $1.973 \text{ \AA}$  であった.

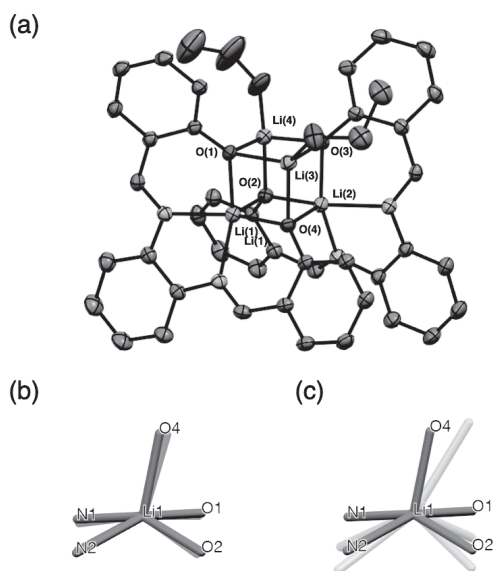


図4 リチウムイオンとサルフェンからなるキューバン型錯体

通常キューバン構造を覆う配位子は,キューバン構造の中心から放射状に配向するため配位子同士の平面性が低下するが,  $sp^2$  性の原子からなる平面性の高い骨格をもつサルフェンを用いているため,キューバン構造の1つの面に対する芳香族部位の2面角は比較的小さな値 ( $19.9-36.2^\circ$ ) を持つことが明らかとなった(図5)<sup>(12),(13)</sup>.これらの結果は,大環状化合物にリチウムイオンを複合させた化合物においても,環を互いに平行に配向させた状態を保つ可能性を示唆している.

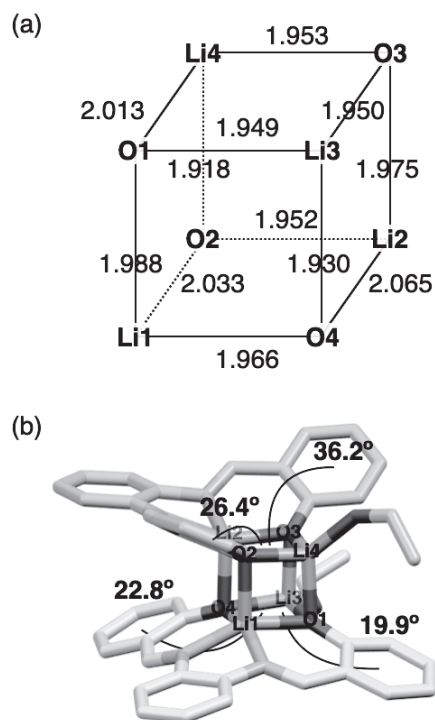


図5 キューバン型錯体の単結晶構造中の (a) 結合距離と (b) 芳香族部位とキューバン構造の面との二面角

### 2.3 $^1\text{H NMR}$ を用いた構造評価

リチウム-サルフェンからなるキューバン型構造は,トルエンやクロロホルム中でも安定に存在することも明らかとなった.図6にクロロホルムに溶解させたリチウム-サルフェン錯体の  $^1\text{H NMR}$  スペクトルを示す.  $6 \text{ ppm} - 9 \text{ ppm}$  領域の芳香族部位に由来するプロトンシグナルが大きく変化した.また,合成中で用いたエタノールのシグナルも観測されており,結晶構造と矛盾しないスペクトルを示した.

一方で,対称性の高い構造を維持しており,キューバン構造が必ずしも結晶構造と同じ対称性の構造の

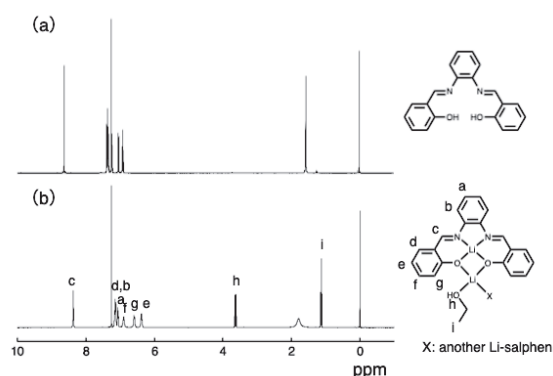


図6 (a) サルフェンと (b) サルフェン-リチウム錯体の  $^1\text{H NMR}$  スペクトル

ままではないことも示唆された。これについては、NMR を用いた温度依存性の項で後述する。

さらに、我々は、Diffusion ordered spectroscopy (DOSY) によっても溶液中の錯体の挙動を解析した (図7)。その結果、リチウム-サルフェンからなる錯体は、重クロロホルム中で  $4.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  の拡散係数を示し、球体モデルとして考えた分子半径は  $8.9 \text{ \AA}$  であった。一方で、同じ条件で測定したサルフェンの拡散係数は  $7.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  であり、これにより分子半径は  $5.1 \text{ \AA}$  と小さい値であることが示された。以上のことから、溶液中で、確かにリチウム-サルフェンからなる錯体は、その分子のサイズが大きくなっており、キュバン型構造を維持していることが示唆された。

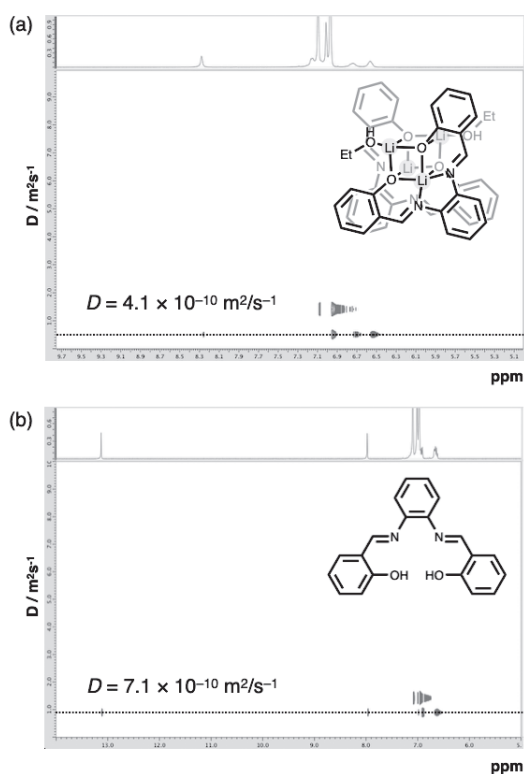


図7 (a) リチウム-サルフェン型錯体と (b) サルフェンの DOSYスペクトル

## 2.4 ESI-TOF MS を用いた構造評価

これまで、リチウムイオンを含んだキュバン型構造は質量分析で評価されることは少なかった。しかし、本研究では、エレクトロスプレーイオン化法

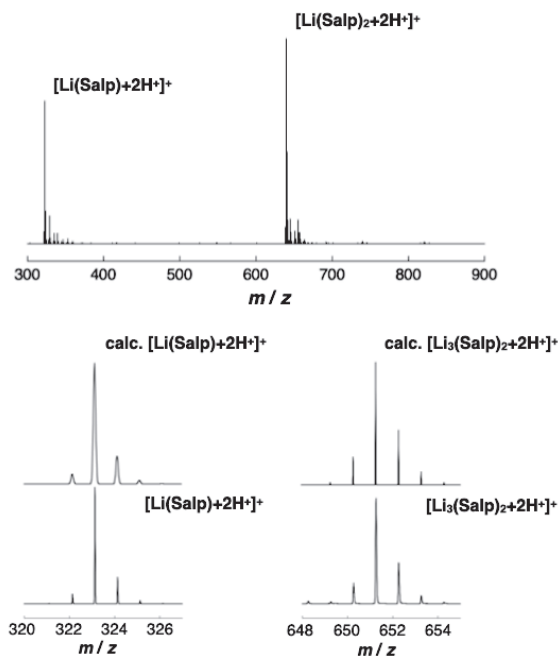


図8 リチウムイオンとサルフェンからなるキュバン型錯体のESI-TOF MS

を用いた質量分析 (ESI-TOF MS) により、その構造をとらえることに成功した (図8)。完全なキュバン構造由来のシグナルはとらえることができなかったが、測定では  $m/z = 651.27$  および  $645.27$  にマスペークを観測することができた。これらのピークは、同位体パターンからも、それぞれ、二分子のサルフェンと、三つのリチウムイオンが複合化した化学種と、二分子のサルフェンに二つのリチウムイオンが複合化した化学種に帰属することができた。この結果からもキュバン構造は溶液中で存在していることが強く示唆する結果となった。

## 2.5 IRを用いた構造評価

リチウム-サルフェン錯体の IR スペクトルからは、サルフェン由来の分子内水素結合した OH 伸縮振動に由来する  $2600 \text{ cm}^{-1}$  のシグナルが消失していた (図9)。一方で、 $3560 \text{ cm}^{-1}$  にリチウムイオンに配位したエタノールに由来するブロードな OH 伸縮振動が確認された<sup>(15)</sup>。また、飽和型炭化水素の CH 伸縮振動に由来する  $2888 \text{ cm}^{-1}$  および  $2858 \text{ cm}^{-1}$  の吸収ピークも観測された。



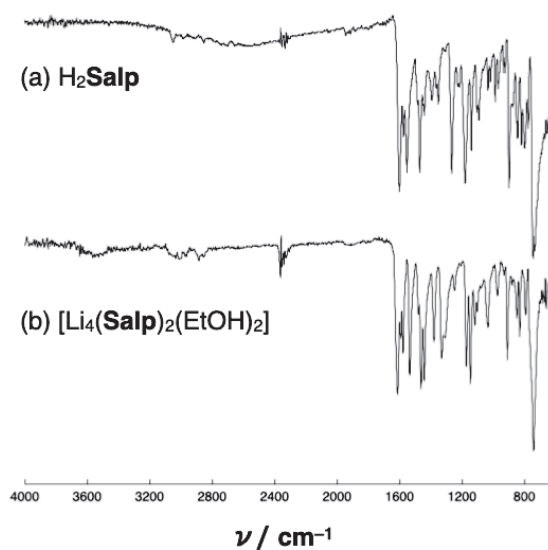


図9 (a)サルフェンと (b) リチウムイオンとサルフェンからなるキュバン型錯体のIRスペクトル

### 3. NMR を用いた動的挙動の評価

#### 3.1 温度可変 NMR 測定

リチウムイオンとキュバン型構造を形成したサルフェン錯体の動的な特性を調べるために、温度可変の<sup>1</sup>H NMR 測定を行ったところ興味深い現象を観測した。リチウム-サルフェン錯体をトルエンに溶解させ、20 °C から-80 °C まで温度を変化させながら測定したところ、20°C で8.28 ppmにあるサルフェン錯体のイミン部位CH=Nのプロトンが、-20°Cで融合し、さらに低温で8.05ppmと8.31 ppmの二種類のシグナルに分裂した(図10)。また、イミン部位のシグナルだけではなく、サルフェンを形成する他の芳香族のシグナルも同様に分裂する様子が確認された。

キュバン構造を形成する二つのサルフェン部位は、右巻きと左巻きの配向を持つ二種類の構造異性体の混合物であり、化学結合の交換により互いに相互変換していると考えられる。-20 °C 以上では、それらがNMRのタイムスケールと比較して平均化したスペクトルを与えているが、融合温度以下では、その過程がNMRのタイムスケールよりも遅くなったためであると考えている。融合温度における活性化エネルギーは約55 kJ mol<sup>-1</sup>と見積もられ、これらは、他のキュバン構造をもつ錯体と同様の値であることが明らかとなった。

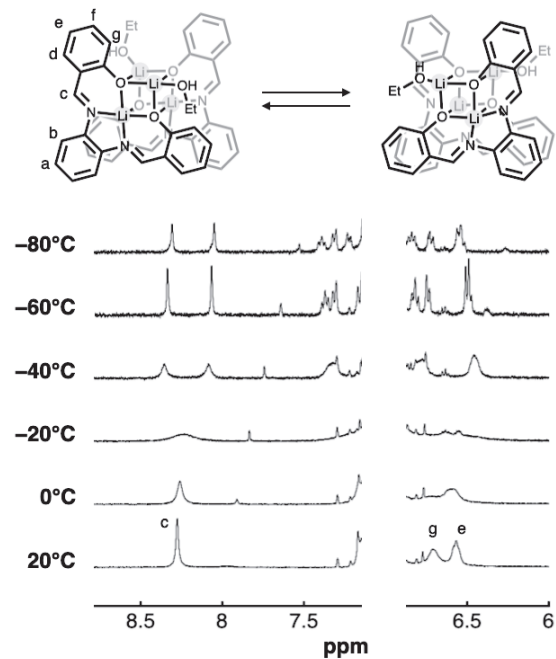


図10 リチウムイオンとサルフェンからなるキュバン型錯体の温度可変<sup>1</sup>H NMR スペクトル (400MHz, toluene-*d*<sub>6</sub>)

また、この相互変換速度は、溶媒にも依存することが明らかとなった。クロロホルム中で同様の温度依存性を測定したところ、-50°まで冷却しても<sup>1</sup>H NMR スペクトルはブロード化したままで、シグナルが分裂することはなかった(図11)。これは、-20 °Cで融合温度をもつトルエン中の挙動よりもさらに低い温度でもその交換速度がNMRのタイムスケールよりも大きいことを示唆しており、クロロホルム中ではトルエン中よりもキラルな配向を持つ分子同士の相互変換が速いことを示している。このように、キュバン構造の構造異性体どうしの相互変換速度が、溶媒の極性などの外部因子で変化することが示唆された。

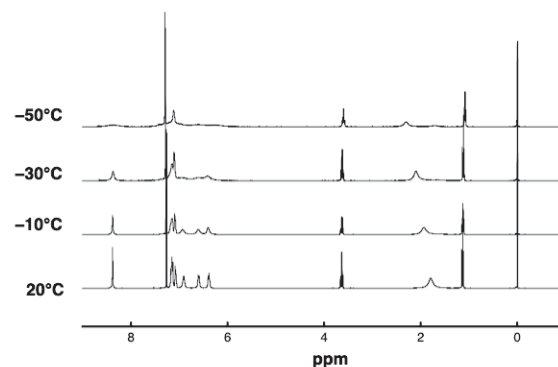


図11 リチウムイオンとサルフェンからなるキュバン型錯体の温度可変<sup>1</sup>H NMR スペクトル (400MHz, CDCl<sub>3</sub>)

### 3.2 $^7\text{Li}$ NMR を用いた構造評価

このような溶媒依存性は、 $^7\text{Li}$  核を用いた NMR 測定からもリチウム-サルフェン型錯体の分子構造を評価することができた。LiCl 溶液を外部標準とした  $^7\text{Li}$  NMR 測定からは、室温中で 0.86 ppm および 2.37 ppm に二種類のリチウムイオンに由来する幅広いシグナルを観測した (図 1 2)。このシグナルは、クロロホルム中ではさらにブロード化し、それぞれの化学シフト値の差用い割くなっていることから、先述の通り、クロロホルム中では、トルエンよりも速い速度で交換が起きていることが示唆された。

以上のリチウムイオンとサルフェン錯体の動的な挙動は、大環状化合物に導入したリチウムイオンの動的な挙動を示唆するものであり、リチウムイオン伝導性を考察する際の詳細な知見を与える結果となった。

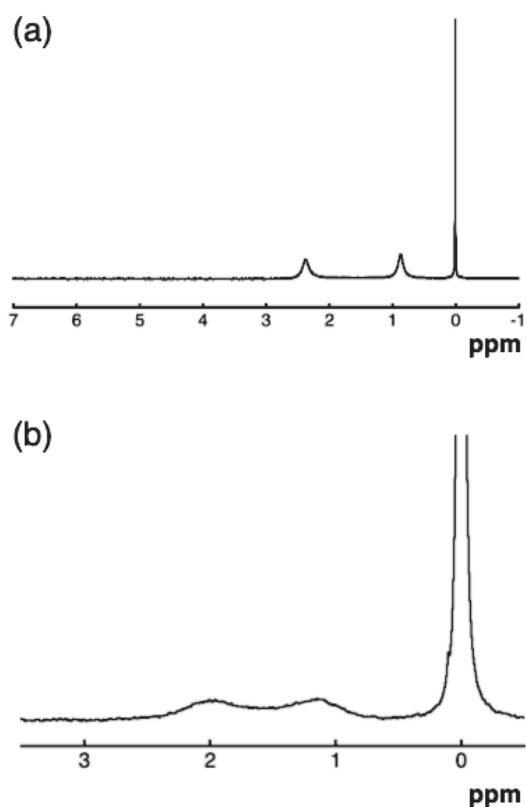


図 1 2 (a) 重トルエンおよび(b)重クロロホルム中で測定したリチウムイオンとサルフェンからなるキュバン型錯体の  $^7\text{Li}$  NMR スペクトル

### 4. リチウムを用いた液晶性大環状化合物の複合化とそのリチウム伝導度測定

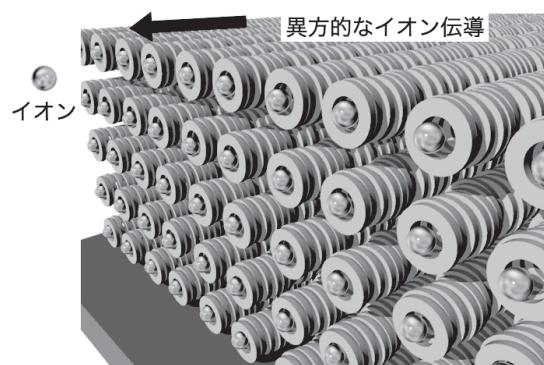


図 1 3 リチウムイオンを複合化させたカラムナー液晶性大環状化合物

現在、液晶性大環状金属錯体にリチウムイオンを導入し、それらの異方的な配向制御やリチウムイオン伝導性の評価を行っている。まだ最適化した条件検討が必要であるが、予備的な知見から溶媒を含まなくてもナノ空間を持つカラムナー液晶の内部をリチウムイオンが伝導する挙動をとらえることに成功している。

以上、貴財団の研究助成により、無溶媒型のイオン伝導性カラムナー液晶化合物の開発に向けた基礎的な知見のための研究遂行を行うことができた。

## 発表論文

- [1] Shin-ichiro Kawano, Kyohei Tomita, Kentaro Tanaka, Structure and dynamics of a chiral cubanoid complex composed of lithium and salphen. *Inorganica Chimica Acta* Vol. 512, (2020) p. 1119894-1/5
- [2] 河野慎一郎, 田中健太郎, 液晶野中にナノ空間を創る. 高分子, 高分子, Vol. 69, (2020) p. 390-391. 特集 空間を操る
- [3] 河野慎一郎, 田中健太郎, 巨大環状化合物をメソゲンとしたカラムナー液晶による流動性ナノ空間の構築. 液晶, Vol. 25, (2021) p. 40-45, 日本液晶学会論文賞A 解説.

## 参考文献

- (1) B. Kang, G. Ceder, Battery materials for ultrafast charging and discharging, *Nature* Vol. 458, (2009) p. 190-193.
- (2) N.-S. Choi, Z. Chen, S.A. Freunberger, X. Ji, Y.-K. Sun, K. Amine, G. Yushin, L.F. Nazar, J. Cho, P.G. Bruce, Challenges Facing Lithium Batteries and Electrical Double-Layer Capacitors, *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 51, (2012) p. 9994-10024.
- (3) P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, *Nat. Mater.* Vol. 7, (2008) p. 845-854.
- (4) T. Ichikawa, M. Yoshio, A. Hamasaki, J. Kagimoto, H. Ohno, T. Kato, 3D Interconnected Ionic Nano-Channels Formed in Polymer Films: Self-Organization and Polymerization of Thermotropic Bicontinuous Cubic Liquid Crystals, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 133, (2011) p. 2163-2169.
- (5) T. Onuma, E. Hosono, M. Takenouchi, J. Sakuda, S. Kajiyama, M. Yoshio, T. Kato, Noncovalent Approach to Liquid-Crystalline Ion Conductors: High-Rate Performances and Room-Temperature Operation for Li-Ion Batteries, *ACS Omega* Vol. 3, (2018) p. 159-166.
- (6) Y. Luo, N. Marets, T. Kato, Selective lithium ion recognition in self-assembled columnar liquid crystals based on a lithium receptor, *Chem. Sci.* Vol. 9, (2018) p. 608-616.
- (7) B.M. Wires, M.-L. Foo, N.P. Balsara, J.R. Long, A Solid Lithium Electrolyte via Addition of Lithium Isopropoxide to a Metal-Organic Framework with Open Metal Sites, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 133, (2011) p. 14522-14525.
- (8) S. Kawano, Y. Ishida, K. Tanaka, Columnar Liquid-Crystalline Metallomacrocycles, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 137, (2015) p. 2295-2302.
- (9) S. Kawano, T. Hamazaki, A. Suzuki, K. Kurahashi, K. Tanaka, Metal-Ion-Induced Switch of Liquid-Crystalline Orientation of Metallomacrocycles, *Chem. Eur. J.* Vol. 22, (2016) p. 15674-15683.
- (10) S. Kawano, M. Kato, S. Soumiya, M. Nakaya, J. Onoe, K. Tanaka, Columnar Liquid Crystals from a Giant Macrocyclic Mesogen, *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 57, (2018) p. 167-171.
- (11) S. Kawano, K. Tomita, K. Tanaka, Structure and dynamics

of a chiral cubanoid complex composed of lithium and salphen, *Inorg. Chim. Acta* Vol. 512, (2020) p. 119894-1/5.

- (12) S.C. Ball, I.C.-Hine, M.G. Davidson, R.P. Davies, M. I. L. Solera, P.R. Raithby, D. Reed, R. Snaith, E.M. Vogl, Dilithiated salen Complexes: Chiral [(salen)Li<sub>2</sub>hmpal<sub>2</sub> and Deliberate Partial Hydrolysis to give [(salen)Li<sub>2</sub>l<sub>3</sub>=Li<sub>2</sub>O-2tmen·H<sub>2</sub>O [H<sub>2</sub>salen = N,N'-ethylenebis(salicylideneimine); hmpa = hexamethylphosphoramide; tmen = tetramethylethylenediamine] *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) p. 2147-2149.
- (13) G.B. Deacon, T. Feng, D.C.R. Hockless, P.C. Junk, B.W. Skelton, M.K. Smith, A.H. White, Cubism, *Inorg. Chim. Acta* Vol. 360, (2007) p. 1364-1369.
- (14) E. Solari, S. D. Angelis, C. Floriani, A. C.-Villa, C. Rizzoli, Cubane Structure of Sodium Derivatives of Tetradentate Schiff Bases, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1991) p. 2471-2476.
- (15) T.A. de Toledo, P.S. Pizani, L.E. da Silva, A.M.R. Teixeira, P.T.C. Freore, Spectroscopy studies on Schiff base N,N'-bis(salicylidene)-1,2-phenylenediamine by NMR, infrared, Raman and DFT calculations, *J. Mol. Struct.* Vol. 1097, (2015) p. 106-111.