

酸素原子架橋型プラナートリフェニルボランのボラート錯体形成と固体電解質への応用

(東北大院工) ○辻 大輝・神保 大地・池下 大智・北本 雄一・山本 俊介・服部 徹太郎

Complexation of oxygen-bridged planar triphenylborane with various anions and application as solid electrolytes (*Graduate School of Engineering, Tohoku University*) ○Daiki Tsuji, Daichi Jimbo, Daichi Ikeshita, Yuichi Kitamoto, Shunsuke Yamamoto, Tetsutaro Hattori

Planar triphenylboranes, in which the phenyl groups are bridged at the every adjacent *ortho* position, have high stability due to coordination structure of the cyclic tridentate ligand to the boron center. Of particular interest are the Lewis acidic properties and the development of functional materials based on Lewis acid–base complex because it is not necessary to protect the boron center by introducing bulky substituents unlike conventional triarylboranes. In this study, we investigated the complexation of oxygen-bridged planar triphenylborane **1** with various anions (Scheme 1) and evaluated conductivity of solid electrolytes prepared from **1** and lithium salts. Titration experiments using TBAX salts (X^- : anions; TBA^+ : Bu_4N^+) revealed that **1** forms borate complexes ($[1 \cdot X][TBA]^+$) with molecular ions such as TfO^- as well as halide ions (e.g., F^- , Cl^-) (Table 1). We prepared solid electrolytes by grinding **1** and lithium salts having anions that could complex with **1**, and found that the solid electrolyte using LiOTf shows a high conductivity of $4.32 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Keywords : Planar Triphenylborane; Boron-containing polycyclic π -conjugated compound; Solid electrolyte ; Lewis acid; Lithium-ion battery

ホウ素に結合した三つのフェニル基のオルト位どうしを架橋したプラナートリフェニルボランは、ホウ素に対する環状三座配位構造に基づく高い安定性を有する。プラナートリフェニルボランは、従来のような嵩高いアリアル基の導入によるホウ素の立体保護が不要なことから、Lewis 酸としての性質や錯体形成を利用した機能開発に大きな興味をもたれる。本研究では、酸素原子架橋型プラナートリフェニルボラン **1** と種々のアニオンとのボラート錯体形成 (Scheme 1) について調査し、リチウムイオン固体電解質の調製と伝導率を評価した。**1** の溶液に種々のアニオン (X^-) の TBA 塩 (TBA^+ : Bu_4N^+) を加えることで UV–

Vis 滴定実験を行ったところ、 F^- や Cl^- のハロゲン化物イオンのみならず、 TfO^- などの分子イオンともボラート錯体 $[1 \cdot X][TBA]^+$ を形成することが分かった (Table 1)。錯体形成が確認されたアニオンを有する Li 塩と **1** を混合することで固体電解質を調製し、伝導率を測定したところ、LiOTf を用いた際に $4.32 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ という高い伝導率を示すことがわかった。

Scheme 1 Formation of borate complexes with **1** and various anions

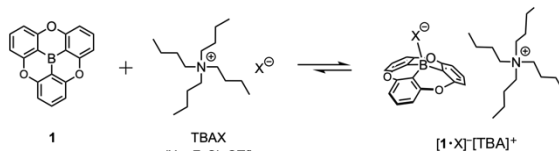


Table 1 The binding constant of **1** with various anions

	$K [M^{-1}]^a$
1 · F^-	$4.7(\pm 0.94) \times 10^6$
1 · Cl^-	$3.2(\pm 0.05) \times 10^3$
1 · OTf^-	$4.4(\pm 0.29) \times 10^1$

^aDetermined from changes of absorption intensity ($\lambda = 338 \text{ nm}$) by adding TBAX, ^bConditions: $[1] = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}$, CH_3CN –THF = 19:1, 293 K