

**京都大学教育研究振興財団助成事業  
成 果 報 告 書**

2020年 4月 1日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会 長 藤 洋 作 様

所属部局 工学研究科

職 名 助教

氏 名 北 田 敦

助 成 の 種 類	<b>平成29年度 ・ 研究活動推進助成</b>		
申請時の科研費 研究課題名	スーパーオキシハライドの創製と新機能		
上記以外で助成金を 充当した 研究内容	ヒドロニウム溶媒和イオン液体の創製と新機能		
助成金充当に関 わる共同研究者	(所属・職名・氏名) 工学研究科・教授・邑瀬邦明 工学研究科・准教授・深見一弘 工学研究科・修士課程・石川大祐、竹岡駿、近都康平		
発表学会文献等	A. Kitada et al., GDCh Electrochemistry2018, J004, Ulm, Germany; A. Kitada <i>et al.</i> , <i>J. Electrochem. Soc.</i> , <b>165</b> , H121 (2018).; <i>ibid.</i> <b>165</b> , H496 (2018).		
成 果 の 概 要	<b>研究内容・研究成果・今後の見通しなどについて、簡略に、A4版・和文で作成し、添付して下さい。(タイトルは「成果の概要／報告者名」)</b>		
会 計 報 告	交付を受けた助成金額	1,000,000 円	
	使用した助成金額	1,000,000 円	
	返納すべき助成金額	0 円	
	助成金の使途内訳	費 目	金 額
		備品 (少額資産)	399,600
		消耗品 (実験器具など)	376,667
		その他 (学会参加費)	167,093
	旅費	56,640	
当財団の助成に ついて	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。)  おかげさまで、課題の研究を継続し、成果発表と科研費採択へ結びつけることができました。貴財団のような、使途をとくに限定しない助成は、予定していた科学研究費補助金が採択されなかった事態において、たいへん意義がありました。このような助成事業の今後のさらなる拡充を希望します。		

## 成果の概要／北田 敦

### 【研究内容】

超酸化物イオン（スーパーオキシドイオン、 $[O_2]^-$ ）は酸素分子が1個の電子を受け取ることでできる陰イオン（アニオン）であり、いわゆる活性酸素の一種としても知られる。超酸化物イオンは不対電子を1個もつため、電子スピン1/2を担う磁性アニオンである。同じく電子スピン1/2を担う磁性イオンには銅イオンなどの金属陽イオンがあり、こちらがメジャーである。活性酸素としても知られる超酸化物イオンは反応性が高いが、言い換えれば分解しやすいということである。このため安定な化合物として取り出すことは難しく、生命科学と異なり物質科学の分野において研究例は限られている。本研究では、超酸化物イオンを含みかつ安定な反応溶液の探索を行った。その結果として、「超酸化物イオン液体」の発見に至った。今後の展望として、この超酸化物イオン液体を反応溶液とすることで、超酸化物イオンをハロゲン化物イオンなどの異種アニオンと複合化したような物質、すなわちスーパーオキシハライドの創製および機能探索が可能になると考えられる。

### 【研究成果】

超酸化物イオン液体は、超酸化カリウム( $KO_2$ )およびクラウンエーテルの一種である18-crown-6-ether (18C6)の等モル混合物として得られた。ラマン分光測定(図1a)の結果、純18C6の融点以上で溶媒和が起こり、イオン液体状態となることがわかった。50℃における粘度および伝導度は30.6 mPa sおよび $7.0 \mu S cm^{-1}$ であった。ラジカルを含むイオン液体の従来報告と比較すると、伝導度は同等であり、かつそれらよりも高い流動度を示すことがわかった。

融点以下でのラマン分光測定(図1b)の結果、融点以下では立体構造の異なるクラウンエーテル固体相と、超酸化カリウム相とに相分離することがわかった。すなわち、熔融状態でのクラウンエーテルの立体構造の変化により、「超酸化物イオン液体状態」が現れる。このように、超酸化物イオン-カリウムイオン間のクーロン相互作用と、クラウンエーテル-カリウムイオン間の相互作用とが拮抗していることを明らかにした【業績1,2】。

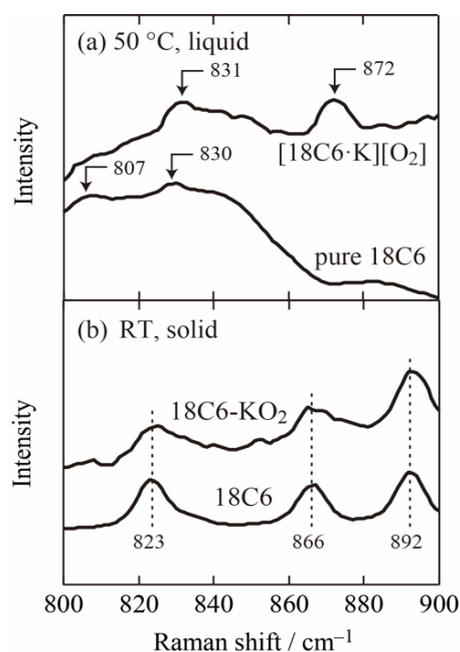


Fig. 1 18C6- $KO_2$  等モル混合物の(a) 50℃(液体)および(b) 室温(固体)でのラマンスペクトル。

このほか、期間内に別の研究シーズが見つかった。すなわち、クラウンエーテルを用いるイオン液体を探索する中で、「超強酸性とホッピング伝導を示す新しいイオン液体」である「ヒドロニウム溶媒和イオン液体」の創製に至った【業績 3-6】。このヒドロニウム溶媒和イオン液体は、イオン液体における酸性度として測定されたものの中で最も強い値を示すことがわかった【業績 3,4】。さらに、従来のホッピング伝導がフリーな中性分子をホッピングサイトとして必要とするのに対し、全ての中性分子が溶媒和に用いられフリーでなくなっている溶媒和イオン液体において観測されたことは非常に興味深く、異なる機構の存在を示唆するものである【業績 5,6】。

[1] 北田 敦、石川大祐、深見一弘、邑瀬邦明

“クラウンエーテル-超酸化カリウム等比混合物における超氧化物イオン液体状態”  
イオン液体討論会第 8 回イオン液体討論会東京農工大学 2007, 2017 年 11 月 24 日

[2] Atsushi Kitada, Daisuke Ishikawa, Kazuhiro Fukami, Kuniaki Murase

“An Ionic Liquid State Composed of Superoxide Radical Anions and Crownether-Coordinated Potassium Cations”

GDCh Electrochemistry2018, J004, Ulm University, Germany, Sep 24, 2018

[3] Atsushi Kitada, Shun Takeoka, Kohei Kintsu, Kazuhiro Fukami, Kuniaki Murase

“An Equimolar Ternary Molten Mixture of Crownether–Water–Imide Superacid: A Hydronium Solvate Ionic Liquid with Strong Acidity”

68th ISE Meeting, isel171708, Providence, RI, USA, Aug 30, 2017

[4] Atsushi Kitada, Shun Takeoka, Kohei Kintsu, Kazuhiro Fukami, Masayuki Saimura, Takashi Nagata, Masato Katahira, and Kuniaki Murase

“A Hydronium Solvate Ionic Liquid: Facile Synthesis of Air-Stable Ionic Liquid with Strong Brønsted Acidity”

Journal of The Electrochemical Society, **165**(3), H121-H127 (2018).

[5] 北田 敦、近都康平、竹岡 駿、深見一弘、才村正幸、永田 崇、片平正人、邑瀬邦明

“ヒドロニウム溶媒和イオン液体におけるホッピング伝導”

イオン液体討論会第 8 回イオン液体討論会 P011, 東京農工大学, 2017 年 11 月 24 日

[6] Atsushi Kitada, Kohei Kintsu, Shun Takeoka, Kazuhiro Fukami, Masayuki Saimura, Takashi Nagata, Masato Katahira, and Kuniaki Murase

“A Hydronium Solvate Ionic Liquid: Ligand Exchange Conduction Driven by Labile Solvation”

Journal of The Electrochemical Society, **165**(9), H496-H499 (2018).

### 【今後の見通し】

ラジカルを含むイオン液体はこれまでも報告されているが、それらと比較して、超酸化物イオン液体は高い流動度と同等の伝導度をもつ。例えば高い流動度は磁性流体としての用途を考える上では有利である。今回得られた知見は、超酸化物ラジカルイオンを高濃度液体状態で安定化できることである。超酸化物ラジカルイオンは空気電池やラジカル合成、酵素反応と関連しており、今後こうした分野への応用を模索したい。

なお、本助成を契機としてスタートした超酸化物の研究は、2019 年度に研究代表者として採択された挑戦的研究（萌芽）No. 19K22056 に引き継がれている。

以上