

論文の内容の要旨

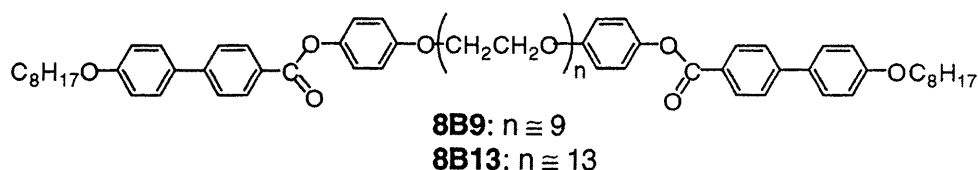
論文題目 Preparation of Liquid-Crystalline Complexes and Their Application to Ion
Conductive Materials
(液晶性複合体の構築とイオン伝導材料への応用)

氏名 大竹 俊裕

動的高機能性材料構築の観点から、分子間相互作用を積極的に導入した超分子液晶材料がさかんに研究されている。一方、ポリエチレンオキシドとアルカリ金属塩の複合体は、固体の状態で高いイオン伝導度を示すことから、液体の電解質にかわる材料として、電池あるいはデバイス用材料への応用が期待されている。本研究では、分子間相互作用としてイオン-双極子相互作用に注目し、液晶にオキシエチレン鎖を導入した分子について、アルカリ金属塩とのイオン-双極子相互作用により安定化された異方的組織体の構築とその組織体中での異方的イオン伝導を試みた。

イオン-双極子相互作用による液晶相安定化とイオン伝導性

オキシエチレン鎖の両末端に液晶性部位を導入した二量体型分子 **8B9**、**8B13** を合成し、金属塩として $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ と複合化を行ったところ、動的な層構造を形成するスメクチック A 相の温度範囲が、液晶単独の場合に比べて広くなり、等方相への転位温度が上昇した。すなわち、液晶相の熱的安定化がみられた。オキシエチレンの酸素原子とリチウムイオンの間のイオン-双極子相互作用による液晶相の安定化と考えられる。メソゲンの末端のアルコキシ鎖の炭素数あるいはエステル連結基の方向を変えた分子で検討を行った結果、そのリチウム塩の液晶性および液晶相の安定化効果が大きく変わることがわかった。末端のアルコキシ鎖の炭素数とエステル連結基の方向が、リチウム塩複合体の液晶相安定化の大きな要素になっていた。また、末端置換基が、アルキル鎖以外の置換基においてもその液晶性を検討した。エトキシカルボニル基あるいはシアノ基の導入により、リチウム塩複合体におけるスメクチック A 相の温度範囲を拡大することができた。



リチウム塩の複合体のイオン伝導性を、分子が均一に垂直配向したモノドメイン状態において分子の長軸に対して垂直方向に測定することができた。**8B9** と **8B13** のリチウム塩複合体のイオン伝導度の測定の結果を Fig. 1 に示す。**8B13** において、モノドメイン状態で測定したイオン伝導度が、分子が配向していないポリドメイン状態の伝導度よりも高いことが、明確に示された。さらに、液晶相と等方相の転位温度 (T_i) 付近で、冷却時、イオン伝導度の急激な増加がみられた。イオン-双極子相互作用によるナノレベルの相分離構造の安定化により、長距離のイオン伝導の層が形成され、その層の中での二次元的なイオン伝導を発現させることができたと考えられる (Fig. 2)。

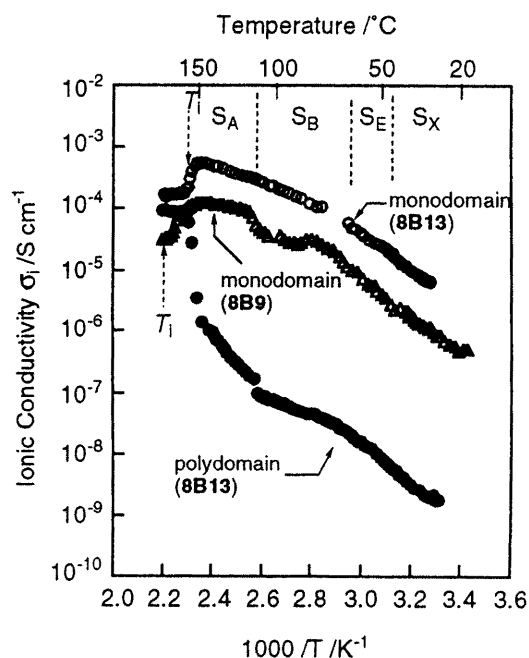


Figure 1. Ionic conductivities of the lithium salt complexes of **8B9** and **8B13** ($[\text{Li}^+]/[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}] = 0.05$): (O, Δ) homeotropically aligned monodomain for the samples of **8B9** and **8B13**; (\bullet) unaligned polydomain for the sample of **8B13**.

また添加する塩のカチオン種を変えることによるイオン伝導性の影響をリチウム・ナトリウム・カリウム・マグネシウム・スカンジウム・トリフラートをを用いて検討したところ、等方相では、カリウム塩が、液晶相では、リチウム塩が最も高い伝導性を示した。

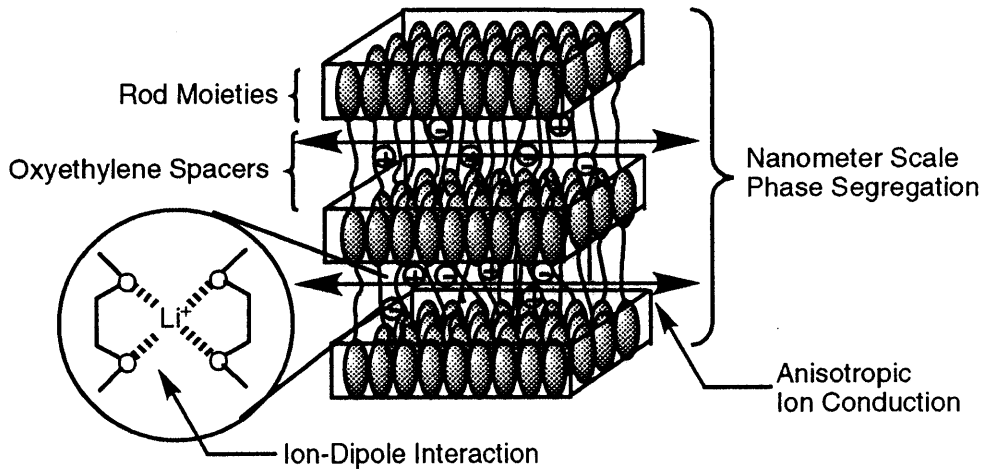
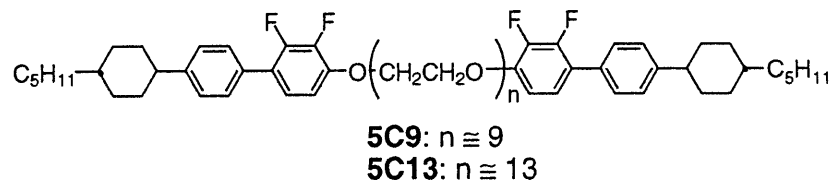


Figure 2. Schematic illustration of anisotropic ion conduction for self-organized ion-conductive materials.

フッ素置換基を導入した二量体型液晶の液晶相安定化

フェニル基の側方位にフッ素置換基を有する液晶は、比較的低温でスメクチック相を発現するため、本研究におけるイオン伝導性液晶の開発に向けて、より有用な役割を果たすと考えられる。側方フッ素置換基を有す二量体型液晶 **5C9**, **5C13** を合成し、側方フッ素置換基の効果を評価した。



リチウム塩と複合させたところ、液晶相と等方相の転位温度が液晶単独の場合に比べて 104°C 上昇するという顕著な液晶相の安定化がみられた (Fig. 3)。その安定化の効果は、無置換体の場合に比べて大きく、オキシエチレンの酸素-リチウム、フッ素-リチウム相互作用が協同的に関与したことによると考えられる。 ^{19}F NMR を測定したところ、リチウム塩複合体のシグナルが、液晶単独の場合に比べて高磁場にシフトし、カップリングパタ

ーンに変化がみられ、フッ素とリチウムのカップリング定数が 8.4 Hz と求めることができた。メソゲンの側方位のフッ素置換基がリチウムイオンと相互作用していることがわかった。

フッ素置換基の液晶相に及ぼす効果を単量体型のモデル化合物を用いてさらに詳しく検討したところ、単量体の場合においても、フッ素置換体のリチウム塩複合体における液晶相安定化効果が、無置換体に比べて高く、フッ素置換基が、リチウム塩複合体の液晶相安定化に大きく寄与していることがわかった。

またイオン伝導性を測定したところ、単量体型、二量体型ともにフッ素置換体の方が高い伝導性を示した。側方フッ素置換基の導入によって、熱的に安定な液晶相を示すリチウム塩複合体が得られ、イオン伝導性の向上がみられた。

結言

本研究では、異方的イオン伝導材料の構築を目的として、オキシエチレン鎖の両末端に液晶性部位を導入した二量体型液晶を合成し、金属塩との複合体において、イオン-双極子の効果によってナノレベルで相分離したスメクチック相の組織体を安定に形成させることができ、その組織体中での二次元的なイオン伝導性の測定を行うことができた。これらの結果は、液晶の異方的イオン伝導材料としての高い可能性を示している。

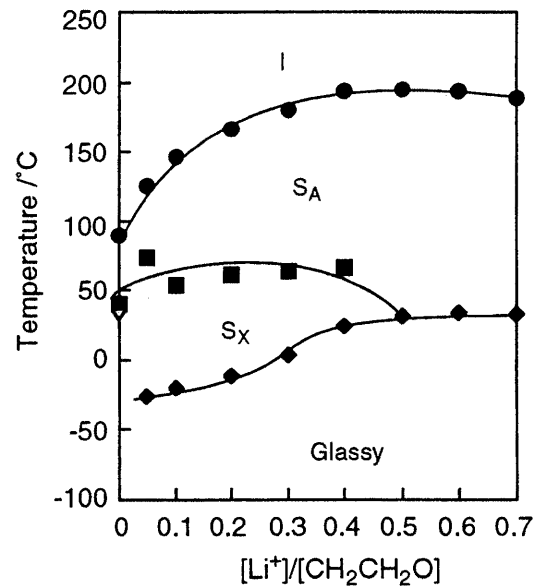


Figure 3. Dependence of the phase transition temperatures of the complexes based on 5C9 as a function of the molar ratio of lithium triflate to the oxyethylene unit ($[Li^+]/[CH_2CH_2O]$).