

## 論文の内容の要旨

### 論文題目 Supramolecular Aggregates for Anisotropic Ion Conduction (異方的イオン伝導性分子集合体)

氏名 志村 晴季

自然界では精緻にプログラムされた分子がナノからセンチメートルスケールに至る階層的な秩序構造を形成し(自己組織化)、組織体が分子単独では持ち得ない機能を発揮している。生体では、イオンを用いる情報・エネルギー伝達は重要であり、ソフトマテリアルによりこれらを構築していくことは、材料分野において重要なアプローチである。液晶は秩序と流動性を兼ね備えていることから、常温で容易に環境や刺激に応答し、相構造や分子配向を変えるため、ディスプレイのみならず各種の機能性マテリアルに応用が可能である。本研究の目的は、動的で異方的な構造を有する超分子液晶に、「イオン伝導体」を組み込み、階層的に自己組織化することによって、特定方向にイオンを伝導する液晶性材料を開発することである。

あるイオンを、目的の場所に特定の量を供給できる高機能な材料を開発すれば、神経のような情報伝達や、計算・記憶・思考につながるイオン伝導ナノ回路へと応用できる。このための材料は、

- (1) イオンを特定の方向へ、漏らさず高効率に伝導すること(異方的イオン伝導)
- (2) 伝導方向を制御できること(配向制御)
- (3) 分離や反応などが可能な機能性伝導経路の構築

が可能であることが望ましい。このうち(1)の異方的イオン伝導が達成されているが、実用レベルと比較すれば伝導度は低いものにとどまっている。また(2)については、これまでせん断応力の印加および基板修飾という 2 種類の方法で液晶をマクロに配向させて制御してきた。しかしこの手段は、任意の方向へ動的に伝導パスの方向を変えることができず、また配向が熱により不可逆的に崩れるため、不完全である。本研究では、(1)異方的イオン伝導の効率化と、(2)伝導方向の制御 (3)伝導経路の機能化を目指した。第 1 章は序論であり、以上の本研究に至る背景を概観し、問題提起を行った。

本論第 2 章では、超分子を利用した 1 次元イオン伝導液晶について述べている。イオン液体は常温で液体の有機塩であり、高いイオン伝導性と不揮発性を有するため、電解質など

への応用が期待されている。イオン液体に液晶の秩序構造を導入し、これをマクロスケールで配向させることにより、異方的にイオンを輸送する材料を作り出すことができる。これまでに、イミダゾリウム塩部位と疎イオン性の液晶性部位(メソゲン)が共有結合したブロック構造を有する分子が開発された。扇状のアルキル鎖を有するイミダゾリウム塩誘導体は、イオン相互作用と親・疎イオン性部位のナノ相分離により、ヘキサゴナルカラムナール液晶相( $\text{Col}_h$ 相)を示す。カラムナール液晶の中央にイオン部位がチャンネルを形成し、イオンはカラムの軸方向に伝導した。しかしイオン伝導度の値は、実用レベル( $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ )よりも低く、室温において  $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  程度であった。そこで、より動的な構造を導入することで、伝導度の向上を目指した。非共有結合を用いた超分子的なデザインは、動的な機能性材料の構築に有効である。すなわち低分子量のイオン液体と、部分的に塩と複合化可能な扇状の分子を混合することにより、自己組織的にカラムナール液晶構造を形成させる設計とした。扇状のアルキル鎖と親イオン性のヒドロキシ基を有するブロック構造分子(以下プロパンジオール誘導体)を設計・合成した。これと複合化するイオン液体として、汎用のイオン液体であるイミダゾリウム誘導体を合成した。また、参照化合物として扇状分子にイミダゾリウム部位が共有結合した液晶性イミダゾリウム塩を合成した。

プロパンジオール誘導体は  $7 \sim 27 \text{ }^\circ\text{C}$  において  $\text{Col}_h$  相を示すことが分かった。臭化物イオンをアニオンにもつイミダゾリウム塩は、複合体中における割合(モル比)が 0.5 までプロパンジオール誘導体と複合化可能であった。液晶相の温度範囲は、イミダゾリウム塩との複合化によって拡大し、等モル複合体は  $-4 \sim 63 \text{ }^\circ\text{C}$  において  $\text{Col}_h$  相を示した。この結果は、複合体の集合構造がイミダゾリウム塩とヒドロキシ基間の水素結合によって安定化されたことを示唆している。カラム間距離は、イミダゾリウム塩の割合が増加するにつれて、 $3.42 \text{ nm}$  から  $4.60 \text{ nm}$  (等モル複合体)へと増加した。イミダゾリウム塩はカラムナール構造の中心に自己組織化されていると考えられる。共有結合型のイミダゾリウム塩は、 $-26 \sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$  において  $\text{Col}_h$  相を示した。

次に、イオン伝導度の測定を行った。プロパンジオール誘導体とイミダゾリウム塩の等モル複合体と共有結合型のイミダゾリウム塩に対し、くし型金電極基板上でせん断を印加することにより、カラムが一軸配向した試料を作製した。カラムの軸に対して平行( $\sigma_{\parallel}$ )および垂直方向( $\sigma_{\perp}$ )のイオン伝導度を測定した。非共有結合を用いた複合体の伝導度は室温で  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  に達した。複合体のイオン伝導度は、イオン液体単独の値には及ばないものの、イミダゾリウム塩を用いたカラムナール液晶では最も高い値を示した。共有結合型のイミダゾリウム塩と比較すると、イオン伝導度  $\sigma_{\parallel}$  の値は 730 倍に向上した。

非共有結合型の複合体のイオン伝導度が大幅に向上したのは、カラム中央のイオン液体部位のモビリティが向上したためと考えられる。液晶相において  $\sigma_{\parallel}$  の値は、 $\sigma_{\perp}$  よりも高い。これは扇状部位のアルキル鎖が、イオン絶縁層として機能しているためである。複合体のイオン伝導度の異方性  $\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp}$  の値は、 $50 \text{ }^\circ\text{C}$  において 7 であった。加熱によって等方相に転移すると、伝導度の異方性は失われた。

本論第 3 章では、電場応答性を有する 1 次元イオン伝導液晶について述べている。コラムナー液晶を 1 次元イオン伝導体として使用する場合、マクロスケールの一軸配向が不可欠である。イオンを流したい方向へ任意にコラムを一軸配向させることができれば、容易に異方的イオン伝導が可能となる。今まで、コラムナー液晶のせん断による水平配向・基板の化学的処理による垂直配向が達成されているが、いずれの方法も動的に伝導方向を制御することはできない。また、せん断による配向は熱により不可逆的に崩れるという問題がある。もしイオン伝導の際に電場を印加するだけで、コラムナー液晶が電場方向へと自発配向するならば、これらの問題を解決することができる。

本研究では、電池材料として使われるカーボネート誘導体に注目した。カーボネート誘導体は比較的大きな双極子モーメントを有し、リチウムに配位する。プロピレンカーボネートと扇状のメソゲンを結合した分子(以下カーボネート誘導体)を設計・合成した。カーボネート誘導体は、 $-13\sim 22\text{ }^{\circ}\text{C}$  で  $\text{Col}_h$  相を示した。極性の高いプロピレンカーボネート部位は、コラムナー構造の中央に自己組織化すると考えられる。リチウム塩を混合したところ、複合体中で塩の割合が 0.41 まで一様な複合体を形成した。リチウム塩の割合が増加するにつれて等方相転移温度は上昇した。これは、カーボネート基がリチウムイオンに対して配位することで複合体が安定化されていることを示している。X 線回折測定によれば、カーボネート誘導体とリチウム塩の 10 : 4 複合体は  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  においてコラム間距離  $3.7\text{ nm}$  の  $\text{Col}_h$  相を示した。カーボネート誘導体単独のコラム間距離が  $3.2\text{ nm}$  であることから、リチウム塩がコラム構造の内側に組織化されることにより、コラムが拡大したと考えられる。

次に、酸化インジウムスズ透明電極間における配向実験を行った。カーボネート誘導体とリチウム塩の 10 : 1 複合体に対し、 $2.5\text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ ,  $1\text{ kHz}$  の交流電場を  $30\text{ }\mu\text{m}$  の ITO セルに対して印加すると、偏光顕微鏡の像が徐々に暗視野となり、90 分後にはほぼ光学的に等方となった。これは、電場によってコラムが電極に対して垂直に配向した(ホメオトロピック配向した)ことを示している。対照実験として電場を印加せずに観察を行うと、顕微鏡の像は変化しなかった。

複合体のイオン伝導度を測定した。  $30\text{ }\mu\text{m}$  のセル中において、 $2.5\text{ V}\mu\text{m}^{-1}$  の電場を 90 分間印加すると、イオン伝導度は 4.3 倍に上昇した。対照実験として、電場を印加せずにイオン伝導度を測定すると、90 分経過後も伝導度の値に変化はなかった。この結果は、電場と平行にコラムが配向することによって、一次元に組織化された伝導パスをイオンが効率的に伝導していることを示している。

本論第 4 章では、大環状分子を用いたキラルなコラムナー液晶について述べている。共役した大環状分子は、内部と外部を適切に修飾することにより、機能性チャンネルを有する安定な 1 次元分子集合体へと組織化できると考えられる。内側にオリゴエチレンオキシ

ド鎖を、外側にキラルなグルタミン酸誘導体を修飾した大環状分子を設計・合成した。この大環状分子は水素結合により 1 次元に自己組織化し、5 ~ 90 °C で Col<sub>h</sub> 相を示した。カラム内部には親イオン性のチャンネルが形成され、リチウムイオンと複合化が可能であった。また、この大環状分子は液晶状態で CD 活性であり、キラルなカラムナール液晶となることが示された。この集合体は、イオンや分子の分離や伝導・反応の場として応用が期待される。

以上、本論文では自己組織化によって、異方的・機能的にイオンを輸送する材料を構築するにあたって重要な、

- (1) 効率的な異方的イオン伝導性を実現するための超分子的アプローチ
- (2) 電場によって配向制御を行える分子集合体の設計
- (3) 伝導経路の機能化

を提案し、材料を実際に作製・評価した。本研究の成果は今後、高度な機能を有するイオン伝導性超分子材料の開発に応用できると考えられる。