

審査の結果の要旨

氏名 志村 晴季

イオンを用いる情報・エネルギーの伝達・輸送は重要である。ソフトマテリアルを用いた機能的なイオン伝導性材料の構築は、材料分野において重要なアプローチである。

本論文は、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る、異方的イオン伝導性分子集合体の開発について述べている。相分離した液晶の動的な秩序構造を利用すれば、ある種類の特定の量のイオンを、目的の場所に供給できる高機能な材料を開発できることが述べられている。そのためには、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)および、伝導方向の制御(配向制御)が不可欠であるとしている。本論文は、異方的イオン伝導性分子集合体における伝導の効率化と配向制御、および大環状の分子構造を有する液晶分子の開発について述べている。本論文は以下の五章から構成されている。

第一章は序論であり、本研究に至る背景を概観し、目的を示している。

第二章では、超分子を利用した二次元イオン伝導液晶について述べている。常温で液体の有機塩であるイオン液体に液晶の秩序構造を導入し、巨視的に配向させることによる、異方的イオン伝導材料の開発について示している。過去に開発されてきた、イミダゾリウム塩部位と疎イオン性の液晶性部位が共有結合したブロック構造分子は、イオン伝導度の値が実用レベルよりも低かった問題を提起している。そこで、より動的な構造の導入によって伝導度の向上を目指したとしている。イオン液体と、部分的に塩と複合化可能な分子を混合し、自己組織的にカラムナー液晶構造を形成させる設計を行っている。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の設計、及び汎用のイオン液体であるイミダゾリウム塩の合成について述べている。これらの化合物はナノ相分離と水素結合により、安定なカラムナー液晶性複合体へと自己組織化したことを明らかにしている。複合体の伝導度が室温で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ に達し、共有結合型のイミダゾリウム塩と比較すると、700 倍程度向上したと述べている。非共有結合を用いた超分子的なデザインが、動的な機能性材料の構築に有効であると結論づけている。

第三章では、電場応答性を有する二次元イオン伝導液晶について述べている。イオンを流したい方向へ任意にカラムナー液晶を一軸配向できれば、容易に異方的イオン伝導

が可能になると提案している。今まで、カ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、動的な伝導方向の制御は不可能であり、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を提起している。もしイオン伝導の際に電場を印加するだけで、カラムナー液晶が電場方向へと自発配向するならば、この問題を解決できると述べている。リチウムイオン電池の材料として使われ、比較的大きな双極子モーメントを有するプロピレンカーボネートと扇状の液晶性部位を結合した分子の設計・合成について報告している。リチウム塩と複合化すると、リチウム塩がナノ相分離およびイオン-双極子相互作用によってカラムナー液晶の親イオン性チャンネル内に組織化されることを明らかにしている。この複合体に交流電場を印加すると、カラムが電場と平行に配向することを見いだしている。イオン伝導度の値が印加前より4.3倍に上昇したことを報告している。これはカラムが配向することにより、イオンが効率的に伝導した結果であると述べている。このように、電場という外部刺激を用いて、液晶性一次元イオン伝導体の配向制御を達成したと結論づけている。

第四章では大環状分子を用いたカラムナー液晶について述べている。剛直な構造の大環状分子は、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一次元分子集合体へと組織化できる可能性があるとして述べている。また、扇状分子を用いた一次元イオン伝導体において問題となるイオンの漏れは、環状の分子を非共有結合で積み重ねた構造を用いることで解決できると提案している。内側にオリゴエチレンオキシド鎖を、外側にグルタミン酸誘導体を修飾した大環状分子の設計・合成について述べている。この大環状分子が水素結合とナノ相分離により一次元に自己組織化し、室温を含む広い温度範囲でカラムナー相を示したことを報告している。リチウムイオンを複合化すると一様な複合体が形成され、カラムナー液晶相の温度範囲が拡大したことを示している。このように、剛直な大環状分子の機能化は、イオンや分子の分離や伝導・反応が可能な機能性材料の設計指針として期待できると結論している。

第五章は本論文の結論であり、本研究を通して得られた新しい知見および新しいイオン伝導材料の開発指針について述べている。

以上、本論文では異方的・機能的にイオンを輸送する液晶性材料の構築に重要な、

- (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のアプローチ
- (2) 電場によって動的な配向制御を行える分子集合体の設計
- (3) 大環状分子の機能化による一次元分子集合体の構築

の提案および、材料の作製・評価を報告している。本研究の成果は、高機能を有するイオン伝導性分子材料の開発に有用であるとともに、材料化学・超分子化学の進歩に貢献すると期待される。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。