



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Fabrication of Soft Materials Utilizing the Control of Ionic Dissociation in Organic Media [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	伊勢田, 一也
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第11471号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55726
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Kazuya_Iseda_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士 (理 学) 氏 名 伊 勢 田 一 也

学 位 論 文 題 名

Fabrication of Soft Materials Utilizing the Control of Ionic Dissociation in Organic Media
(有機溶媒中におけるイオン解離状態の制御を利用したソフトマテリアルの開発)

ソフトマテリアルとは高分子、ゲル、ミセル、液晶などの総称であり、構成要素となる分子は共有結合により合成され、水素結合や静電相互作用などのような非共有結合により高次の構造が制御され、様々な機能発現が可能となる。なかでも高分子電解質ゲルは静電斥力に起因する特異な膨潤特性から近年盛んに研究されているソフトマテリアルの一つであり、静電斥力、浸透圧を制御することによって、pH、温度、光、電場など、様々な外部刺激に応答する材料が多数報告され、センサーやアクチュエータ、ドラッグデリバリーシステムなど、多方面での応用がなされている。このように、静電斥力は機能性ソフトマテリアルの開発において有用な分子間相互作用の一つであるが、利用可能な媒質は水、あるいは一部の高極性溶媒のみに限られていた。一方、イオン半径が0.5 nmを超え、親油的な官能基で覆われたテトラアルキルアンモニウム-テトラアリアルボレートのようなイオン対は非極性溶媒中でも解離することが知られ、これを利用することで機能性ソフトマテリアルが開発されている。本研究では、有機溶媒中における静電斥力を利用し、既存の材料では実現困難な低温で機能するソフトマテリアルの開発や、イオン対の解離を超分子のアプローチにより制御することによる刺激応答性材料の開発を目的とした。

第一章では、機能性ソフトマテリアルの開発における分子間引力、分子間斥力の重要性という観点から、本研究の位置付けを明らかにした。非共有結合のうち、極性が低い有機溶媒中で分子間斥力として機能するものは従来交換斥力に限られていたが、適切な分子設計を施したイオン対は有機溶媒中においても強力な分子間斥力として機能すること、および種々の機能性ソフトマテリアルの開発において有用であることを示した。

第二章では、親油性電解質を有機溶媒中での強力な分子間斥力として利用することによって、既存の材料では困難であった低温下において優れた溶媒吸収能を有する材料の開発を目的とした。従来の高分子電解質ゲルは媒質として水を用いているために、0℃以下における利用は不可能であった。また、通常低温条件下においては分子間引力が強固に働くため、非イオン性ゲルにおいても低温下で大きな膨潤能を有する材料は皆無であった。ポリスチレンを主鎖骨格として用い、親油性電解質を3 mol%程度導入した高分子電解質ゲル(図1左, $x=3$)を作製し、種々の有機溶媒中に48時間浸漬後、それぞれ膨潤能を評価したところ、様々な溶媒中で高分子電解質ゲル特有の大きな膨潤能を示した。さらに、-80℃の低温環境下においても室温下と同程度の膨潤度を示し(図1右)、親油性電解質の解離による静電斥力が低温環境下においても利用可能であることを示した。

第三章では、有機溶媒中でのイオン対の解離を超分子のアプローチにより制御することを目的とし、有機溶媒中における塩化物イオンと疎水的なアニオンレセプターとの錯形成によるイオン解離状態の変化について評価した。種々の溶媒中でカリックスピロール誘導体(CP, スキーム1)の添加に伴うテトラブチルアンモニウムクロリド(TBACl)溶液の電気伝導度変化を測定したところ、CPの添加に伴い電

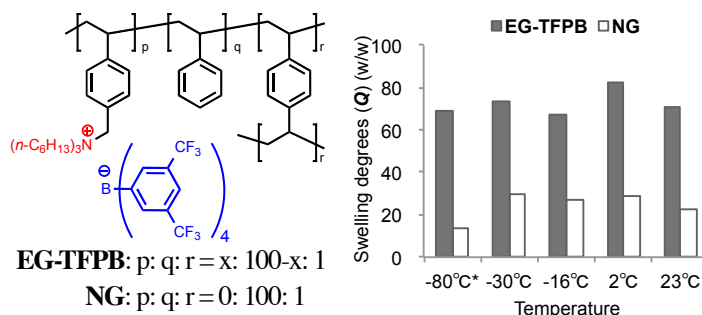


図1.(左) 親油性高分子電解質ゲル(EG-TFPB)の分子構造、(右) EG-TFPB、NG の THF 中、種々の温度における膨潤度*96時間浸漬後に測定

気伝導度が増大する挙動が観測された(図 2b)。THF ($\epsilon = 7.6$)中におけるイオン会合定数(K_p)の変化を算出したところ、**CP** 存在下では非存在下に比べ3桁程度 K_p が低いことが示唆され($K_{p2} < K_{p1}$)、**CP** との錯形成によって **TBACl** の解離度が向上していることが明らかとなった。また、 K_{p2} の値はヘキサフルオロリン酸(**PF₆**)やビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(**TFSI**)などの疎水性アニオンを対アニオンに有するイオン対と比較しても低い値であり、疎水性アニオンレセプターと塩化物イオンとの錯形成が有機溶媒中で高い解離能を有するイオン種的设计に有用であることが明らかとなった。

第四章では、第三章で得られた知見をもとに、様々なアニオンレセプター(図 3a)との錯形成によって膨潤変化が誘起可能な刺激応答性ゲルの開発を試みた。対アニオンとして塩化物イオンを 10 mol%程度有するイオン性高分子ゲル(**EG-Cl**、図 3a)を作製し、アニオンレセプター(**CP**, **R2**, **R3**)添加による膨潤度(Q)の変化を評価した。アセトンを溶媒として用いた場合、いずれのアニオンレセプターを添加した場合も膨潤度の増大が観測された。**CP** について膨潤度変化の溶媒依存性を評価したところ、トルエンやクロロホルムなど非常に誘電率が低い溶媒、およびDMFやDMSOなど非常に誘電率が高い溶媒中においては膨潤度に違いは見られなかった(図 3b)。その一方、誘電率がおよそ7から20付近の溶媒中においては、**CP** 存在下において膨潤度が増大する挙動が観測された。これらの膨潤度変化はイオン性ゲルの塩化物イオンと **CP** とが錯形成することによって、イオン部位の解離度が促進されたことに起因しているものと考えられる。また、膨潤したゲルに対し外部から低分子塩として **TBACl** を添加すると、ゲル内部から **CP** が脱離するとともに膨潤度は減少し、再度 **CP** を添加すると再び膨潤する様子が観測され、このゲルが錯形成を刺激とした刺激応答性ゲルとして機能することが明らかとなった。

第五章では、機能性ソフトマテリアルの開発における静電斥力の有用性についてまとめるとともに、今後の展望について言及した。特に、アニオンレセプターとの錯形成によるイオン解離状態の制御を利用した刺激応答性材料は、機能性のアニオンレセプターを用いることで容易に高分子電解質ゲルの機能化が可能であると考えられる。また、超分子的アプローチによりイオンの解離を制御する本手法は、合成的困難さから未だ実現されていない、炭化水素系溶媒中において高い解離能を有するイオン対の新たな設計指針としても有用であり、材料化学における応用だけでなく、電気化学的な基礎面においても重要な知見が得られるものと期待される。

スキーム 1. イオン対形成を含む平衡

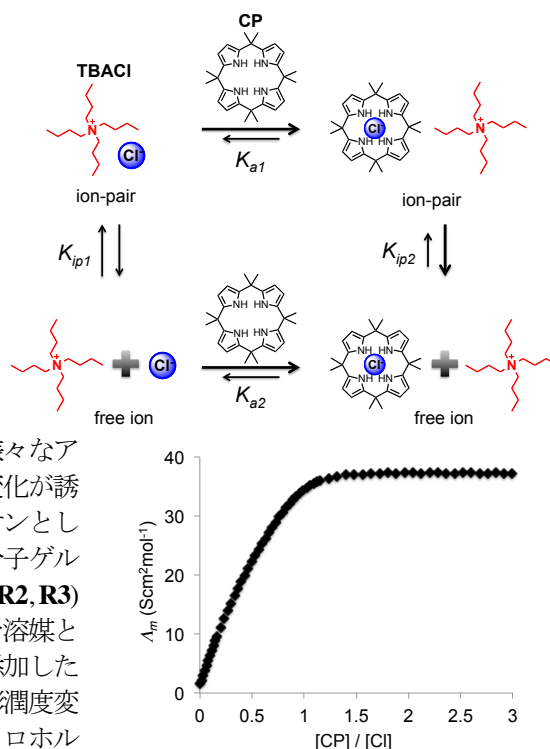


図 2. **CP** 添加に伴う **TBACl**/THF 溶液のモル伝導度(Λ_m)変化

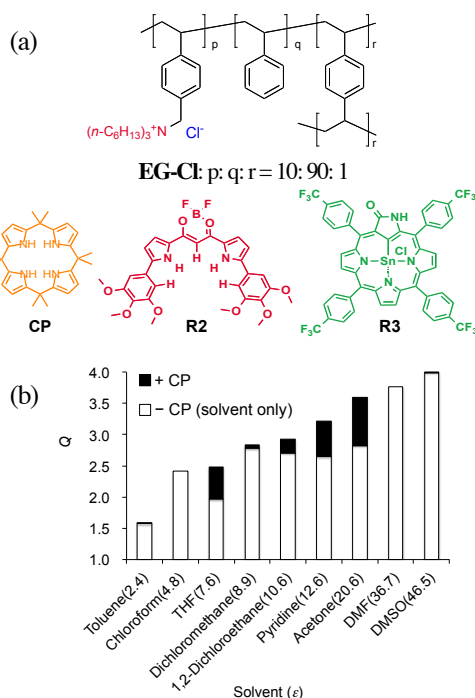


図 3. (a) **EG-Cl**、アニオンレセプターの分子構造、(b) **EG-Cl** の膨潤度; **CP** 存在下(黒), **CP** 非存在下(白)