



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Molecular Design for Functional Materials Derived from Lipophilic Electrolyte [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	山田, 泰平
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12788号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65478
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Taihei_Yamada_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 山 田 泰 平

学 位 論 文 題 名

Molecular Design for Functional Materials Derived from Lipophilic Electrolyte

(親油性電解質から誘導される機能性材料の分子設計)

分子間相互作用の中でも静電斥力は同符号の電荷間に働く斥力であり、その作用距離は他の分子間相互作用と異なり、媒質の誘電率によって大きく変化することから、分子設計に用いることで様々な機能性材料の開発が行なわれている。しかしながら、これまでイオン間に働く静電斥力の利用は水中に限定されていた。なぜなら、一般的に分子設計に用いられてきたイオン対は、アルカリ金属イオンやハロゲン化物イオンのようなイオン半径が小さいイオンから構成され、有機溶媒中では電荷間に強い静電引力が働きイオン解離できないためである。その一方、イオン半径が 0.5 nm を超えるテトラアルキルアンモニウムやテトラアリアルボレートのような電荷中心が嵩高く疎水的な置換基で覆われたイオンからなるイオン対が、非極性溶媒に溶解しイオン解離できることが見出されている。これにより極性の低い溶媒中での静電斥力を材料の設計に用いることが可能となったが、当研究室で報告した 1,2-ジクロロエタンや THF などの非極性溶媒を吸収し膨潤する高分子電解質ゲルなどに限られていた。本研究では、非極性溶媒中における静電斥力を分子設計に積極的に用いて機能性材料の開発を行い、非極性溶媒中における静電斥力の有用性を明らかとすることを目的とした。

第一章では、イオン間に働く静電斥力を用いた機能性材料の開発において、用いることが可能な媒質の観点から本研究の位置付けを明らかとした。分子間相互作用のうち、非極性溶媒中で機能する斥力は交換斥力に限定されていたが、適切な分子設計を行うことでイオン対は非極性溶媒中でも解離することが可能となり、非極性溶媒中においても静電斥力を誘起することが可能であることを示した。

第二章では、非極性溶媒中で機能する高分子電解質ブラシの作製を目的としている。非極性溶媒と相溶性の高いポリ(オクタデシルアクリレート)に親油性イオン対を $5\text{ mol\%}$ 導入する分子設計により親油性高分子電解質ブラシを作製した (図 1)。クロロホルムや 1,2-ジクロロエタ

ンなどの非極性溶媒に浸漬し乾燥した後の高分子ブラシ界面の原子間力顕微鏡(AFM)観察の結果、溶媒の誘電率の増加に従い長いファイバー状構造の形成が明らかとなった。非イオン性のポリ(オクタデシルアクリレート)ブラ

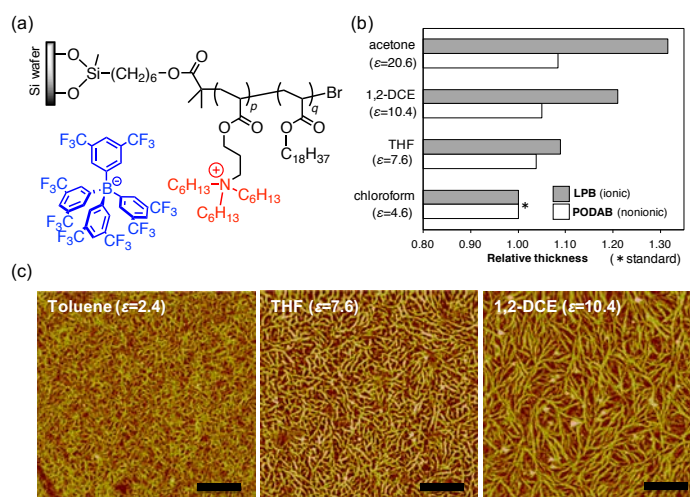


図 1. (a) 親油性高分子電解質ブラシの分子設計と (b) 様々な有機溶媒から乾燥したブラシの膜厚、(c) AFM による表面状態の観察結果

シでは同様の挙動が生じなかったことから、この挙動は静電反発により高分子鎖が伸長し、伸長した状態から乾燥過程において主鎖の長鎖アルキル基が会合した結果である。さらに、このブラシの高分子層の厚みは溶媒の誘電率の増加に従い増加していた。これらの結果から、非極性溶媒中で伸長する高分子電解質ブラシの作製に成功した。本研究により、従来、水のような高極性溶媒中でのみ機能すると考えられていた高分子電解質ブラシが、様々な誘電率の媒質中で機能することを明らかとした。

第三章では、非極性溶媒中における静電斥力を用い超分子集合体の解離を検討した。具体的には、親油性イオン対に親水性の糖鎖を結合することで、イオン対が疎水部である両親媒性糖誘導体を合成し、非極性溶媒中における静電斥力による超分子集合体の解離の制御を試みた(図2)。合成した糖誘導体はクロロホルム中で球状の超分子集合体を形成し、媒質の誘電率を4から10の間で変化させたと超分子集合体が解離の様子が静的光散乱測定により明らかとなった。溶媒として

非プロトン性溶媒を用いており、糖鎖間の水素結合には変化がないと考えられることから、誘電率の上昇によってイオン対の解離が促進されることで、静電斥力により分子集合体が解離したものと考えられる。一般的に超分子集合体の解離は、集合体を形成する引力成分を打ち消すことで実現しているが、本研究により、引力成分を打ち消すことなく非極性溶媒中での斥力を用いることで超分子集合体の解離が実現可能なことを明らかとした。

第四章では、スピロピランに親油性イオンを結合した光応答性分子をエフェクター分子として用い、光照射により高分子の溶解性の制御を試みた(図3)。ウレア部位を有する高分子はウレア間の水素結合により有機溶媒中において不溶化する。ここにスピロピラン誘導体を添加し光照射することで光異性化を行い、これによって形成されるメロシアニンのフェノキシドアニオンがウレア部位に水素結合し高分子を溶解する。さらにメロシアニンの熱異性化により再び高分子が不溶化する系を構築した。メロシアニンは一一般的に有機溶媒中で高濃度に存在する場合、光異性化により生成するイオン対の静電引力による凝集が生じるが、親油性イオン対を結合することで静電斥力が生じ凝集を防ぎ、高分子の溶解性の向上に影響していることを見出した。

第五章では、機能性材料の開発における非極性溶媒中での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。非極性溶媒中での静電斥力は、Bjerrum 長が高極性溶媒の数倍から十倍近くにもなり、他の分子間相互作用と比べ長距離で作用可能であることから、これまででない材料設計が実現できると考えられる。今後、本研究で示した静電斥力を用いた機能性材料の開発を通じて、難溶性物質の可溶化やより複雑な超分子の構築といった、非極性溶媒での静電斥力の特徴を活かした応用開発が期待される。

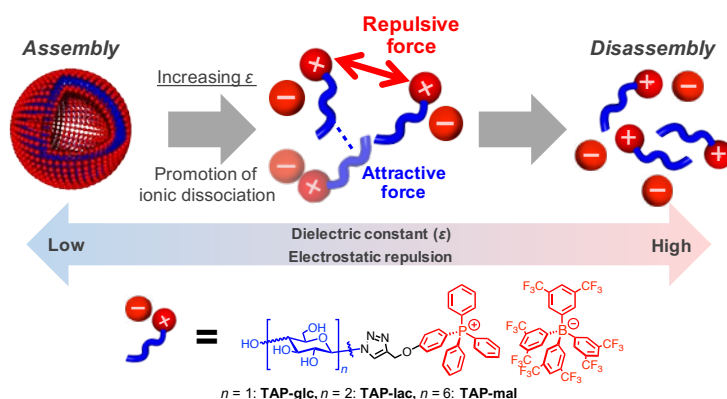


図2. 親油性イオン対を疎水部とする両親媒性糖誘導体の分子設計と本研究の概念図

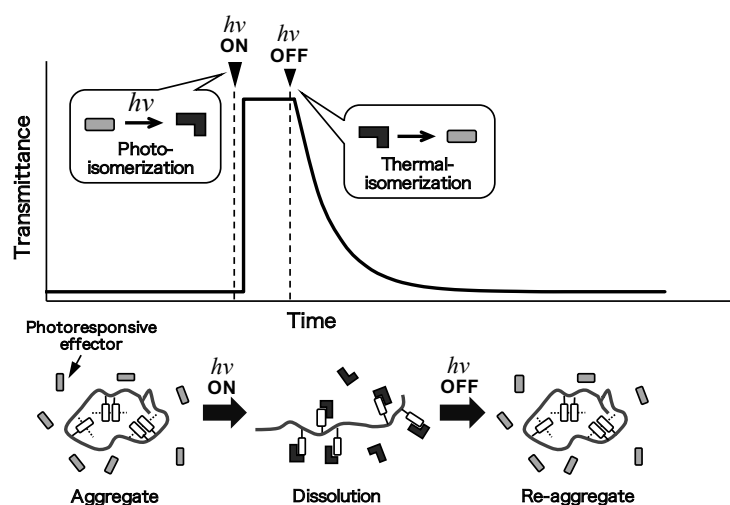


図3. 光応答性分子の光異性化と熱異性化を利用した高分子の溶解性制御の概念図