



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Molecular Design for Functional Materials Derived from Lipophilic Electrolyte [an abstract of entire text]
Author(s)	山田, 泰平
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
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/2115/65482
Type	doctoral thesis
File Information	Taihei_Yamada_summary.pdf



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)

北海道大学大学院 総合化学院 山田 泰平

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な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に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、媒質の観点から本研究の位置付けを明らかにするとともに、取り組むべき課題や研究の新規性、独自性について述べた。分子間相互作用のうち、非極性溶媒中での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用いることが可能であることを示した。

第二章では、嵩高い親油的なイオン対を高分子電解質ブラシへと導入することで、非極性溶媒中で機能する親油性高分子電解質ブラシを開発した (図 1)。長鎖アルキル基を有し非極性溶媒と高い相溶性を有するオクタデシルアクリレートと親油性イオン対を有するアクリレートモノマーを、シリコン基板上からグラフト共重合することで目的の親油性高分子電解質ブラシを合成した。クロロホルムや 1,2-ジクロロエタンなどの種々の非極性溶媒に浸漬し乾燥した後の親油性高分子電解質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と考察した。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の媒質を大幅に広げることが可能とした。

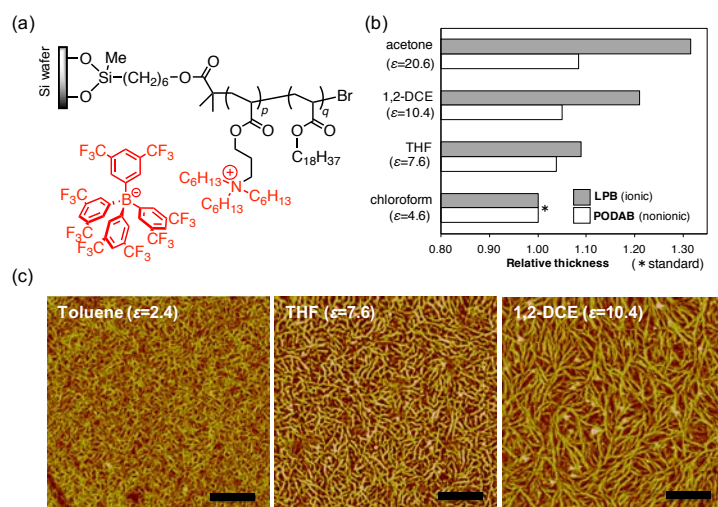


図 1. (a) 親油性高分子電解質ブラシの分子設計と(b) 様々な有機溶媒から乾燥したブラシの膜厚、(c) AFM による表面状態の観察結果

第三章では、親油性イオンに糖鎖を結合することで両親媒性糖誘導体を合成し、この糖誘導体が形成する超分子集合体の形成と解離の制御を、親油性イオン対のイオン解離度を变化させることで実現した (図 2)。非極性溶媒中において、合成した糖誘導体の集合体の形成と解離について静的光散乱を用いて評価し、イオン解離度と比較した。その

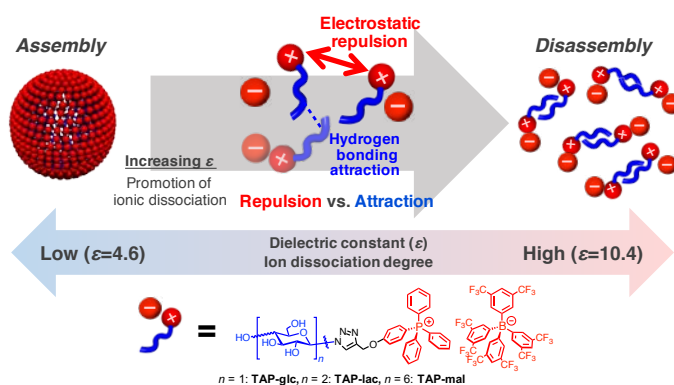


図 2. 親油性イオン対を疎水部とする両親媒性糖誘導体の分子設計と本研究の概念図

結果、合成した両親媒性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ころ超分子集合体の解離が明らかとなった。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、静電斥力により超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されているが、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、親油性イオン対を有するスピロピランを合成し、紫外光照射により生成するメロシアニン誘導体と尿素部位を有する高分子との結合を制御することで、スピロピラン誘導体の光異性化により高分子の相転移の制御を見出した (図 3)。具体的には、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

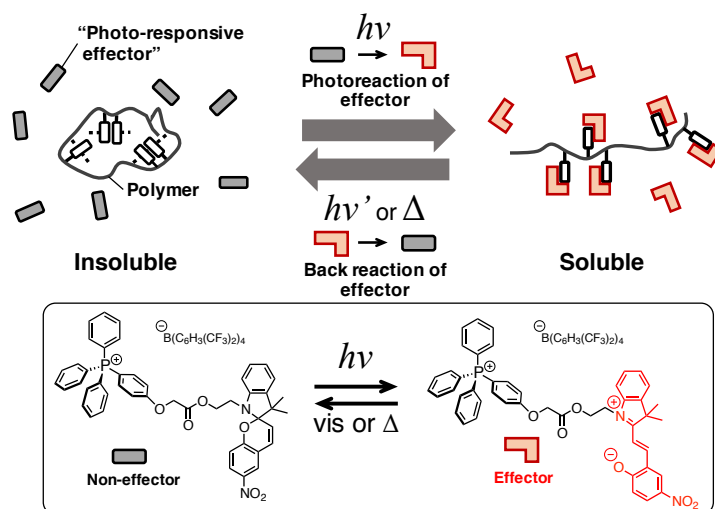


図 3. 光応答性分子の光異性化と熱異性化を利用した高分子の溶解性制御の概念図

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。親油性イオン対の有機溶媒への高い相溶性を利用することにより、メロシアニン誘導体の凝集を抑制し、メロシアニンを介して親油性イオン対を高分子へ会合させるシステムは、これまでの刺激応答性高分子とは異なるものであり、高分子の相分離の時間発展への展開も見込まれる。

第五章では、本論文で焦点を当てた非極性溶媒中での静電相互作用について、機能性材料の開発の観点から再度整理するとともに今後の展望について言及した。本論文では、これまでほとんど考慮されていなかった非極性環境における静電斥力が、超分子化学や材料科学の分野において重要な分子間相互作用の一つとなることを示し、新たな機能性材料の分子設計指針を示した。本研究の結果より、他の分子間相互作用と比較し長距離で作用する静電斥力を用いることで新しい機能性材料の設計が可能となり、非極性溶媒へ難溶な物質の可溶化などへの展開が期待される。