

(様式 5)

指導教員 承認印	
-------------	--

平成 28 年 2 月 12 日

学位（博士）論文の和文要旨

論文提出者	工学府博士後期課程 生命工学 専攻 平成 25 年度入学 学籍番号 13831205 氏名 松本 拓郎 印
主指導教員 氏 名	大野 弘幸
論文題目	Design and Synthesis of Self-Organizing Zwitterions and Their Functional Evaluation
論文要旨 (2000 字程度)	
<p>Zwitterion はカチオンとアニオンを共有結合で連結した有機塩である。多くの zwitterion は室温で結晶状態で存在するが、特定の酸や塩の添加に伴い、ガラス転移温度の低下を経由して液体となる。これらの複合体は酸や塩のカチオンを選択的に輸送するイオン伝導性マトリクスとして機能することが報告されている。このような材料は、高イオン密度の液体材料として大変興味深いものだが、著者は zwitterion に自己組織化能を付与し、系中に異なるドメインを独立して共存させることができれば、液体材料では実現困難な新たな機能を創出できるのではないかと考えた。そこで本学位論文では、zwitterion を液晶性分子、及びブロック共重合体に組み込み、ナノあるいはマイクロレベルの相分離構造の発現を試みた。このようにして得られた自己組織性 zwitterion の相分離構造の解析とイオン伝導度測定による物性評価を通じて、zwitterion に新たな機能を付与するための分子設計指針に関する基礎知見を集積した。</p> <p>本学位論文は 5 章から構成されている。</p> <p>第 1 章では、本研究に関連した知見として、まずイオン液体の特徴について述べ、これらに自己組織化能を付与することで可能となる機能について記述した。加えて、イオン液体の誘導体として開発されてきた zwitterion の特徴をまとめ、本研究の目的を述べた。</p> <p>第 2 章では、長鎖アルキル基を有する両親媒性ピリジニウム型 zwitterion を設計・合</p>	

成し、ナノ相分離構造の発現を試みた。偏光顕微鏡観察や X 線回折測定による構造解析の結果、一連の両親媒性 zwitterion は単独でスメクチック相を形成することが分かった。この zwitterion に LiCl のような式量の小さなアニオンを有する塩を等モル量添加しても、液晶構造のパターンに変化はなかったが、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ のような式量の大きなアニオンを有する塩を等モル量添加すると、双連続キュービック相などの異相界面が湾曲した液晶構造が誘起されることを見出した。示差走査熱量測定やラマン分光測定の結果を踏まえ、この界面曲率の増大は、zwitterion のカチオンと添加塩のアニオンがイオン液体様のイオンペアを形成し、両親媒性 zwitterion の非相溶の 2 成分の体積分率が変化したことに起因すると考察した。また、交流インピーダンス測定によって得られた液晶材料のイオン伝導挙動を評価し、双連続キュービック相のジャイロイド極小界面が、3 次元的に連続するイオン伝導場として機能することを明らかにした。

第 3 章では、zwitterion のサーモトロピック液晶性に関する基礎知見の集積を目的に、ジェミニ骨格を有する両親媒性イミダゾリウム型 zwitterion を設計・合成した。得られた zwitterion の相転移挙動を比較する中で、適切な炭素数のアルキル鎖をジェミニ型 zwitterion に修飾することで、双連続キュービック相を誘起できることを見出した。また、この zwitterion に酸を添加すると系中に形成されるイオンペアが変わり、カラムナー相が誘起された。双連続キュービック相やカラムナー相を形成する液晶サンプルのイオン伝導度を評価したところ、液晶-液体相転移に伴うイオン伝導挙動の変化が観測され、zwitterion に液晶性を導入することで、等方的、あるいは異方的な分子集合構造由来の機能を付与することに成功した。

第 4 章では、高分子化 zwitterion に相分離構造を発現させるために、スチレンと zwitterion を成分とするブロック共重合体を設計・合成した。得られたブロック共重合体は水中でスチレンドメインをコアに、zwitterion ドメインをシェルに有するミセルを形成した。このミセル分散溶液を基板にキャスト・乾燥させることでポリマー薄膜を作製したところ、コアシェル型ミセルが凝集したマイクロ相分離構造を発現させることができた。また、薄膜形成時にリチウム塩を添加することで、マイクロ相分離構造中にイオン液体様のイオンペアを形成させることに成功した。交流インピーダンス測定によって得られたマイクロ相分離構造の酸やリチウム塩存在下でのイオン伝導性を評価したところ、3 次元的に連続するシェルドメインがプロトンやリチウムイオンの伝導場として機能することを見出した。さらに、リチウム塩存在下でのブロック共重合体のイオン伝導度が zwitterion ホモポリマーのイオン伝導度とほぼ一致したことから、ポリスチレンが形成するコアドメインが、zwitterion のイオン伝導性を阻害することなく独立して共存していることを明らかにした。

第 5 章では、得られた成果を要約し、本研究の総括を行った。