

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 6 日現在

機関番号：12605  
 研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2011～2012  
 課題番号：23750147  
 研究課題名（和文） キラルイオン液体の光学選択的溶媒和力を用いたキラル体分離膜の開発  
 研究課題名（英文） Development of Optical Separation Systems Based on the Enantioselective Solvation Property of Chiral Ionic Liquids  
 研究代表者  
 一川 尚広 (ICHIKAWA TAKAHIRO)  
 東京農工大学・大学院工学研究院・助教  
 研究者番号：80598798

研究成果の概要（和文）：キラルなイオン液体として、アミノ酸をアニオンとして有するアミノ酸イオン液体を設計・合成した。アミノ酸イオン液体を種々の両親媒性分子と複合化したところ、様々なナノ構造を形成する液晶性材料が得られた。特に、アミノ酸アニオンの選択・両親媒性分子の設計・二成分の割合などを適切に調整することで、三次元的ナノチャンネルを有する双連続キュービック相を発現することを見出した。アミノ酸イオン液体はこの三次元的なチャンネル状に組織化されている。この三次元チャンネルはイオン輸送パスとして機能することを明らかとした。

研究成果の概要（英文）：A series of amino acid ionic liquids were prepared as chiral ionic liquids. Mixing of these amino acid ionic liquids and some amphiphilic molecules provided lyotropic liquid-crystalline materials forming various nanostructures. It was found that these materials exhibited bicontinuous cubic phases having three-dimensionally interconnected nanochannels depending on the selection of amino acid anion, design of amphiphilic molecules, and the composition of the two components. The three-dimensional nanochannels are composed of amino acid ionic liquids. It was found that these channels function as efficient ion transporting pathways.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：イオン液体・液晶・アミノ酸イオン液体・双連続キュービック液晶

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 常温において液体状態で存在する有機塩は「イオン液体」と呼ばれ、近年盛んに研究が進められている。これまで様々な機能性イオン液体が開発されてきた。中でも構成イオンにアミノ酸を有するアミノ酸イオン液体は非常に注目を集めている。このアミノ酸イオン液体の特徴として、高いデザイン性・高い水素結合能力などが挙げられる。また、構成イオン構造内にキラリティを有してい

る点も興味深い。このアミノ酸イオン液体が分割目的化合物に対して光学選択的な溶媒和挙動を示せば、溶媒和クラスターサイズの違いによる光学分割が行えるのではないかと着想した。

(2) ナノ相分離型の液晶材料はボトムアップ型の材料設計手法として注目を集めている。分子の構造や相互作用の違いによって、スメクチック相、コラムナー相、双連続キュー

ービク相、ミセルキュービク相などの様々な次元性の周期構造を有する液晶相を形成し、構造由来の機能を発現する点が非常に魅力的である。中でも、三次元的なナノチャンネル構造を有する双連続キュービク液晶は、伝導材料・分離膜材料などへの展開が期待されている。特に、双連続キュービク液晶が自己組織的に形成するナノチャンネルは直径がナノオーダーで均一であるため、サイズ選択分離膜への応用は非常に魅力的である。しかし、この液晶相は非常に珍しい液晶相の一つであり、この液晶相を発現する分子のデザインは非常に難しく、その研究例は限られている。この液晶相を発現する分子の設計指針を確立できれば非常に面白い。

## 2. 研究の目的

キラルイオン液体のとしてアミノ酸イオン液体を用いる。アミノ酸イオン液体を双連続キュービク液晶の三次元的なチャンネルドメインに組織化することで、ナノチャンネル膜を作製する。さらに、目的キラル化合物をアミノ酸イオン液体を用いて溶媒和し、溶媒和力の違いを利用して、双連続キュービク液晶のナノチャンネル構造を用いることで、サイズ選択的に光学分割を行える新規分離膜システムの開発を目指す。

## 3. 研究の方法

(1) キラルイオン液体としてアミノ酸をアニオンに有するイオン液体（アミノ酸イオン液体）を設計した。これらのイオン液体は、種々のイミダゾリウム塩やホスホニウム塩などの水酸化物と天然アミノ酸を中和することで作製した。作製したアミノ酸イオン液体の物理化学的性質を評価し、目的に適したアミノ酸イオン液体の探索を行う。

(2) 親イオン性の骨格として、アルコール構造や zwitterion 構造を有する両親媒性分子を設計する。これらの分子を合成・精製し、アミノ酸イオン液体と様々な割合で複合化する。複合化したサンプルの分子集合挙動を調べ、目的の液晶相を発現する組み合わせの探索を行う。目的の構造は、キラルなアミノ酸イオン液体が双連続キュービク液晶の三次元的なチャンネル状に組織化した構造である。

(3) 得られたナノ構造を固定化し、サイズ選択的分離膜を新たに開発し、ゲスト分子の光学分割を目指す。

## 4. 研究成果

(1) ①アミノ酸イオン液体の自己組織化を目指す上で、多様な両親媒性分子を設計・合成した。中でも、zwitterion 骨格を有する両親媒性分子は非常に興味深い自己組織化挙動を示すことを明らかとした。例えば、ピリジニウム塩型両親媒性 zwitterion に等モルの強酸 (HTf<sub>2</sub>N) を複合化すると、双連続キュービク相を含む多様な液晶相を発現することがわかった。また、この液晶材料は、双連続キュービク液晶状態で高いイオン伝導度を示し、昇温に伴い分子集合構造が崩れる過程で伝導度が劇的に低下した (図 1)。これらの結果は、双連続キュービク液晶が形成する三元的な gyroid 極小界面がプロトン伝導パスとして機能することを示唆している。今後、ボトムアップ型のプロトン伝導材料の開発手法として興味深い。また、gyroid 極小界面を機能性界面へと展開した研究はこれまでも例をみず、世界を先駆ける研究の一つとなったと考えられる。

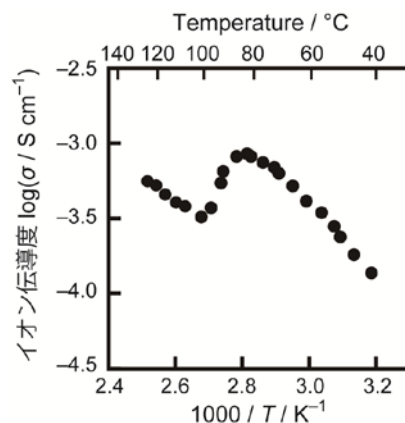


図 1. 両親媒性 ZwitterionHTf<sub>2</sub>N のイオン伝導度

②ホスホニウム塩型 zwitterion は等モルの HTf<sub>2</sub>N と均一な複合体を形成し、得られた複合体は水の存在下でリオトロピック液晶性を示した (図 2 上)。例えば、zwitterion/HTf<sub>2</sub>N 複合体に 20wt%の水を添加すると、ヘキサゴナルカラムナー液晶相を発現した。ヘキサゴナルカラムナー相の同定は、偏光顕微鏡観察 (図 2 下) および X 線散乱測定によって行われた。分子構造から推察して、カラムの内側に親水性のチャンネルを有するカラムナー相であることが推察された。得られた液晶サンプルについてイオン伝導度を測定したところ、カラム軸方向に高いイオン伝導性を示した。プロトンが親水性のチャンネル内を高速に伝導したためだと考えられる。このような材料は異方的なイオン伝導体として非常に興味深い。

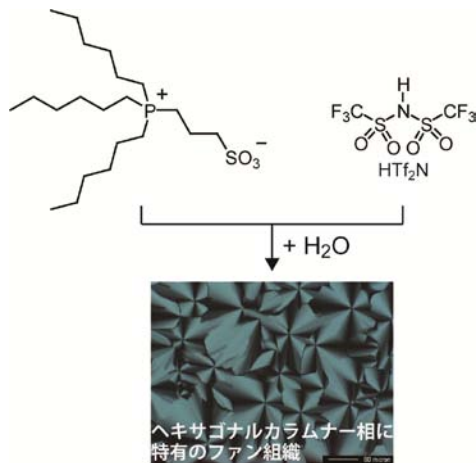


図 2. 両親媒性ホスホニウム zwitterion と HTf<sub>2</sub>N の複合体が形成するヘキサゴナルカラムナー相の光学組織

③ 上記の両親媒性ホスホニウム塩は親水性イオン液体の存在下においてもリोटロピック液晶性を示した。このようなリोटロピック液晶材料は zwitterion 特有の機能を発現し得ると考えた。例えば、zwitterion はカチオンとアニオンが共有結合で結ばれた構造を有している。つまり、イオン液体などのイオン性化合物との共存状態においても、zwitterion はトポロジカルにイオンペアを保っている。これらの性質を考慮すると、両親媒性 zwitterion はイオン液体を自己組織化するための有望な両親媒性分子であることを明らかとした。

(2) 多種のアミノ酸イオン液体を作成し、両親媒性分子と複合化したところ、リोटロピック液晶性を示すことを見出した。例えば、両親媒性ジエタノールアミン誘導体とイミダゾリウム塩型アミノ酸イオン液体 [bmim][X] (図 3) を複合化したところ、様々な液晶性を示した。

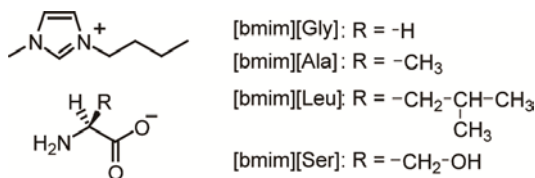


図 3 アミノ酸イオン液体の構造式

得られた複合体の液晶性を詳細に調べたところ、アミノ酸アニオン種を選択によって液晶性は大きく変化することを見出した。例えば、ジエタノールアミン誘導体と

[bmim][Ala]の複合体は、双連続キュービック相を含む様々な液晶相を発現した。液晶相の同定は小角 X 線散乱測定によって行った (図 4 上)。得られた双連続キュービック液晶相の模式図を図 4 下に示す。三次元チャンネル状 (図 4 下の赤いチャンネル部位) にアミノ酸イオン液体が組織化された構造を形成していると示唆される。この構造を形成できたことは、目的の選択的分離膜を構築するための大きな一歩である。

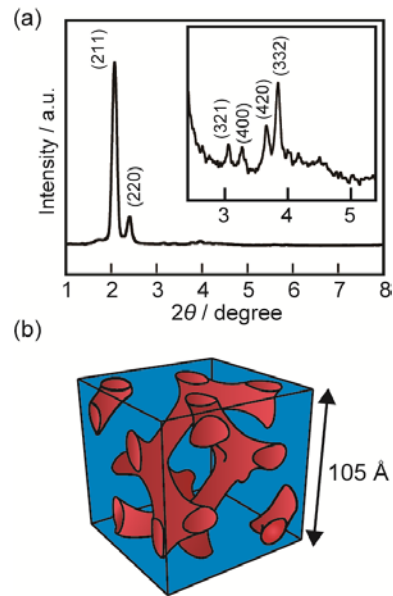


図 4. 双連続キュービック液晶サンプルについての小角 X 線散乱測定と、得られた散乱パターンから推察されるナノ相分離構造

また、アミノ酸イオン液体がなぜ両親媒性分子の自己組織化場として優れているのかをイオン液体の極性の観点から考察したところ、アミノ酸イオン液体の高い水素結合能力が非常に重要であることを明らかとした。アミノ酸イオン液体の物理化学的性質 (水素結合能を含む) はアミノ酸アニオンの選択によって大きく調整できる。このことを踏まえると、アミノ酸イオン液体を溶媒として用いた本系のリोटロピック液晶はデザイン性の高い液晶材料として非常に興味深い。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- (1) 大野弘幸、一川尚広、河野雄樹、イオン液体界面研究の進歩と展開、表面科学、査読無、34 巻、2013 年、166-172 頁、<http://www.sssj.org/jsssj/Vol134/34-0>

- 4/index.htm
- (2) 一川尚広、加藤隆史、大野弘幸、3D Continuous Water Nanosheet as a Gyroid Minimal Surface Formed by Bicontinuous Cubic Liquid-Crystalline Zwitterions、Journal of the American Chemical Society 誌、査読有、134 巻、2012 年、11354 - 11357 頁、DOI: 10.1021/ja304124w
  - (3) 田口怜美、一川尚広、加藤隆史、大野弘幸、Nano-Biphasic Ionic Liquid Systems Composed of Hydrophobic Phosphonium Salts and a Hydrophilic Ammonium Salt、Chemical Communications 誌、査読有、48 巻、2012 年、5271-5273 頁、DOI: 10.1039/C2CC31074K
  - (4) 一川尚広、吉尾正史、田口怜美、鍵本純子、大野弘幸、加藤隆史、Co-Organisation of Ionic Liquids with Amphiphilic Diethanolamines: Construction of 3D Continuous Ionic Nanochannels through the Induction of Liquid-Crystalline Bicontinuous Cubic Phases、Chemical Science 誌、査読有、3 巻、2012 年、2001 - 2008 頁、DOI: 10.1039/c2sc00981a
  - (5) 上田紗織、鍵本純子、一川尚広、加藤隆史、大野弘幸、Anisotropic Proton-Conductive Materials Formed by the Self-Organization of Phosphonium-Type Zwitterions、Advanced Materials 誌、査読有、23 巻、2011 年、3071 - 3074 頁、DOI: 10.1021/ja304124w
  - (5) 一川尚広、上田紗織、鍵本純子、加藤隆史、大野弘幸、2011 年液晶討論会、ホスホニウム塩型 Zwitterion を用いた異方的プロトン伝導材料の構築、2011 年 9 月 11 日-13 日、東京都、東京都市大学 世田谷キャンパス
  - (6) 一川尚広、上田紗織、鍵本純子、加藤隆史、大野弘幸、液晶化学シンポジウム、Zwitterion の自己組織化による異方的プロトン伝導材料の構築、2011 年 6 月 7 日、東京大学 山上会館
  - (7) 一川尚広、吉尾正史、濱崎淳志、鍵本純子、大野弘幸、加藤隆史、FAPS、Development of Nanostructured Ion-Conductive Polymer Films Having 3D Interconnected Ion Nano-Channels、2011 年 5 月 8 日-11 日、中国、China National Convention Center

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

一川尚広 (ICHIKAWA TAKAHIRO)  
東京農工大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号：80598798

[学会発表] (計 7 件)

- (1) 一川尚広・加藤隆史・大野弘幸、JAIST International Symposium on Ionics Materials、Bicontinuous Cubic Liquid-Crystalline Assemblies Formed through Self-Organization of Ionic Liquids、2013 年 3 月 13 日-14 日、石川県、北陸先端科学技術大学院大学
- (2) 一川尚広・加藤隆史・大野弘幸、2012 年イオン液体討論会、Zwitterion の自己組織化を利用した三次元プロトン伝導性界面の構築、2012 年 12 月 7 日-9 日、沖縄県、沖縄県男女共同参画センター「ているる」
- (3) 一川尚広・加藤隆史・大野弘幸、2012 年液晶討論会、双連続キュービック液晶を用いた三次元プロトン伝導性界面の構築、2012 年 9 月 5 日-7 日、千葉県、千葉大学
- (4) 一川尚広、吉尾正史、田口怜美、鍵本純子、大野弘幸、加藤隆史、ILCC2012、Construction of 3D Continuous Ionic