

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13664

研究課題名(和文)強誘電性ゲートイオンチャネル

研究課題名(英文)Gated Ferroelectric Ionic Channel

研究代表者

芥川 智行(Akutagawa, Tomoyuki)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：60271631

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：強誘電性のディスコチックコラムナー液晶性化合物にイオンチャネル型の液晶性化合物を混合させ、ゲートイオンチャネル構造を作製した。両液晶相は、互いにドメイン分離状態で共存し、強誘電体ヒステリシスに対応して発生する内部電場の勾配をイオンチャネルが感じることで、ゲート輸送機構が実現する。混晶形成とイオンドープが可能である事が示され、ゲート開閉機構を有する人工イオンチャネルの実現のための設計指針を提出した。

研究成果の概要(英文)：Artificial gated ionic channel structure was designed by a mixing of ferroelectric discotic columnar liquid crystal and ionic channel one. Both liquid crystalline states can coexist in domain separation, and the inner electric field according to the ferroelectric hysteresis affected the transport environment of ionic channel. Formation of mixed crystal and ion doping are confirmed in this study, which propose one of the designing strategy for artificial gated ionic channel.

研究分野：物性化学

キーワード：ディスコチック液晶 水素結合 強誘電体 イオンチャネル ゲート機構 一方向輸送 混晶

1. 研究開始当初の背景

脂質二分子膜を介して  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  や  $\text{Ca}^{2+}$  などのイオンを選択的に輸送するイオンチャネルは、神経細胞における活動電位の発生や感覚細胞における受容電位発生など、生命維持に必要な不可欠なユニットである。イオンチャネルの基本的な機能は、イオン束流を発生させるチャネル構造、イオンの流れを制御するゲート機構およびイオン選択性である。高度な機能発現を目指した人工イオンチャネルの開発が、分子内にポア構造を有するクラウンエーテルや環状ペプチドなどを用いた検討から行われているが、脂質二分子膜を介したイオン束流の発生を確認しているものの、ゲート機構の付加には至っていない。人工イオンチャネル研究のブレークスルーは、新たな動作原理に基づくゲート機構の導入と能動的な一方向イオン束流の発生と考える。

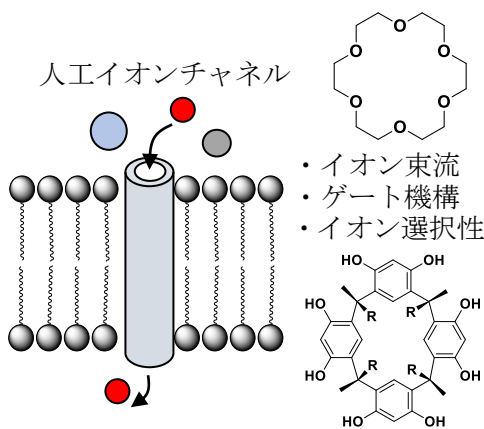


図1 環状分子を用いた人工イオンチャネルの作製。イオン束流・ゲート機構・イオン選択性の発現。

2. 研究の目的

人工イオンチャネルへのゲート機構の付加を、アルキルアミド置換クラウンエーテル誘導体を用いたチャネル構造の形成と強誘電体物性の付加から実現する。イオンチャネル構造は、分子間アミド水素結合によるカラムナー液晶相の形成から実現し、アルキルアミド基の反転による分極反転を起源とする強誘電物性を付加する。候補分子 **1** を合成し(図2)、次の分子設計につなげるための構造—物性評価を、以下の観点から明らかとする。

- 溶液、液晶、ゲルおよび固体における分子間水素結合による分子会合特性の解明
- 誘電物性の評価と強誘電状態の発現を可能とする分子の設計
- 液晶混晶の作製による相転移挙動の制御と強誘電物性の評価
- チャネル内へのイオンドーピング

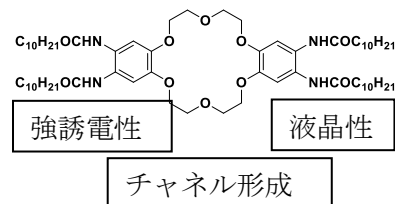


図2 チャネル、液晶性、強誘電性の発現が可能な分子 **1**。

3. 研究の方法

東北大学多元物質科学研究所の芥川を中心として、分子設計・合成および物性評価を実施する。分子合成は、分子 **1** を用いて(図2)、強誘電性の発現と液晶性の制御を目的とした分子設計を試みる。また、強誘電性の発現が既に示されている同様な水素結合性のディスコチックヘキサゴナルカラムナー相を示す分子をとの混晶作製を試みる。物性評価は、既存の誘電率評価システムに加え、偏光顕微鏡に装着可能な加熱冷却ステージを用いて、 $200\text{ }^\circ\text{C}$  以上の温度域における誘電物性の測定を実施する。

4. 研究成果

(1) 合成と相転移挙動

分子 **1** は、Dibenzo[18]crown-6 を出発物質とした3段階の反応により合成し、NMR、FT-IR 測定および元素分析を用いて同定した。溶解性試験において分子 **1** は、図3に示すように、chloroform および toluene 中で透明なオルガノゲルを形成し、DMF および DMSO 中で白色の結晶を形成した。オルガノゲルの形成は、低分子化合物の凝集によるナノファイバーの形成と一致する事から、AFM 測定により基板上における分子 **1** の分子集合様式を観察したところ、ファイバーが互いに絡まりあった三次元的な集積構造の形成が確認された。熱物性評価では、分子 **1** は  $530\text{ K}$  付近で熱分解を開始することが明らかになり、室温から  $500\text{ K}$  の温度域で DSC 測定を行ったところ、3種類の相を取ることが示された(図4)。



図3 分子 **1** がクロロフォルム中で形成するオルガノゲル(左)と基板上で形成したナノファイバーネットワーク構造(右)。

さらに、POM 観察から高温での液晶相の発現が証明され、図5に示す PXRD 測定から、液晶相がディスコチックカラムナー相であることが示された。従って、分子間アミド水

素結合により形成したイオンチャンネル構造がカラムを形成し、それがヘキサゴナルに配列する事で、ヘキサゴナル格子に対応する(100)および(110)反射を出現させた。

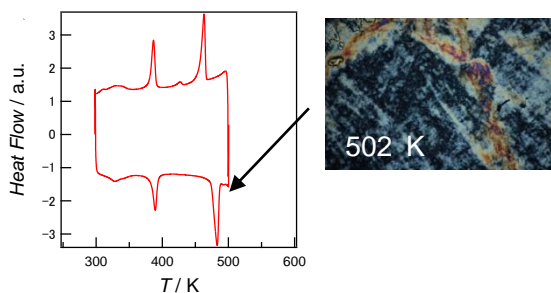


図4 分子1のDSCチャートと液晶相を発現する502 KにおけるPOM画像。室温からの昇温により、固相-固相転移を経て、固相-液晶相転移が480 K付近で出現する。

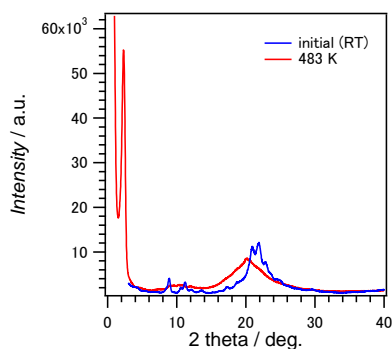


図5 分子1の室温と液晶相におけるPXRDパターン。

## (2) 強誘電性液晶との混晶作製

分子1は、液晶相転移温度が200℃以上と非常に高く、その構造-物性相関の評価が困難であった。そこで、液晶転移温度が低いディスコチック液晶性化合物であり、強誘電体カラムの形成が可能なベンゼントリアルキルアミド誘導体(3BC)との混晶(1)<sub>0.1</sub>(3BC)<sub>0.9</sub>を作製し、その諸物性を評価した。分子1と3BCの混和性は、図4に示すDSCチャートとPOM画像から確認し、その液晶相転移温度の低下が見られた。

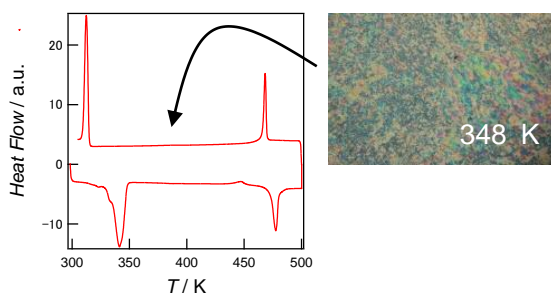


図6 混晶(1)<sub>0.1</sub>(3BC)<sub>0.9</sub>のDSCチャートと液晶相のPOM画像(T=348 K)。

また、様々な混合比におけるDSCチャートの測定から、分子1と3BCの示す水素結合性の

ディスコチックカラムナ-液晶相は、互いに混和性を示さない事が明らかとなった。これは、混晶の液晶相におけるPXRDパターンにおいて、分子1と3BCのヘキサゴナル格子に相当する(100)格子の反射が独立に出現する事からも確認された。3BCが液晶相において、分子間アミド水素結合により形成するマクロな双極子モーメントは、電場印加により反転することが可能であり、強誘電性を発現する。従って、強誘電性の3BCのドメインとイオンチャンネル構造を有する分子1のドメインが互いに相分離した状態でディスコチックカラムナ-液晶相を形成していると考えられる。

図7に、電場一分極(P-E)ヒステリシス曲線の測定結果を示す。3BC単体と同様に、300 Kと323 Kでは周波数と電圧を変化させてもヒステリシス曲線は出現しなかったが、343 Kで1 Hzの周波数印加条件下で電圧を増加させるとヒステリシス曲線が観測され、強誘電性の発現が確認された。また、室温から453 Kの温度範囲における誘電率の温度一周波数依存性は、ピークの出現などの顕著な変化は見られなかったものの、340 Kの手前でε<sub>1</sub>が僅かに減少し、その後大きく上昇する結果が確認された(図7右)。この変化は、固相-液晶相転移温度と一致することから、液晶相への転移に伴い、熱的に活性化された分子運動が誘電率を増加させたと考えられる。

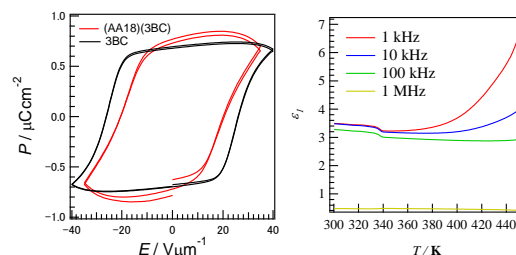


図7 分子1と3BCの混晶が示す強誘電性。電場一分極ヒステリシス曲線(左)と誘電率の温度一周波数依存性(右)。

分子1のヘキサゴナルカラムナ-構造の形成は、[18]crown-6部位の一次元配列によるイオンチャンネルの形成をと対応する。そこで、系内にLi<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>およびK<sup>+</sup>といった各種アルカリ金属イオンを導入した混晶(1)<sub>0.1</sub>(3BC)<sub>0.9</sub>(MPF<sub>6</sub>)<sub>x</sub>を作製し、イオン輸送特性の評価を検討した。イオン伝導度σは、各混晶に対するNyquistプロットの回帰分析から、log σ vs. 1/Tプロットを作成し、評価した。測定温度における伝導度の最大値log σ<sub>max</sub>は、アルカリ金属塩の濃度が低いx < 0.1では、Li<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup>の順で減少し、金属イオンと分子1の比が1:1となるx = 0.1では、その差がほとんど見られなかった。このことから、アルカリ金属イオン濃度が分子1の濃度より小さいとき、イオンがチャンネル内を伝導し、クラウンエーテルによるサイズ・選択性の影響を受けるが、イオン濃度

が分子 **1** の濃度以上になると、チャンネル外を伝導する過剰の金属イオンが存在すると考えられる。

自己組織化能や強誘電特性の付与を可能とするアルキルアミド基とイオン認識能を有するクラウンエーテル骨格が融合した新規な多重機能性分子の合成を行い、その基礎物性の評価と分子イオニクス材料としての展開を目指した研究を行った。誘電体物性とイオンチャンネルが融合した分子性材料はこれまでに報告例がなく、人工イオンチャンネル研究に対する新たな知見を与えると期待できる

#### 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 22 件)

- ① Zhong-Sheng Cai, Shota Uchikawa, Norihisa Hoshino, Takashi Takeda, Li-Min Zheng, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura, Tomoyuki Akutagawa, Successive Phase Transition, Dielectric Ordering, and Liquid Crystalline Behavior of Simple (Laurylammonium)(Phenyl Phosphates) Salts, *J. Phys. Chem. B*, 査読有, 120, 6761–6770 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b02213
- ② Hayato Anetai, Yoshifumi Wada, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, Shunsuke Yamamoto, Masaya Mitsuishi, Taishi Takenobu, and Tomoyuki Akutagawa\*, Fluorescent Ferroelectrics of Hydrogen-Bonded Pyrene Derivatives, *J. Phys. Chem. Lett.* 査読有, **6**, 1813–1818 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b00703
- ③ Takayuki Kobayashi, Yuta Nakane, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, Hidetoshi Kawai, Tomoyuki Akutagawa\*, Crystal Structures and Redox Responses Coupled with Ion Recognition of *p*-Benzoquinone- and Hydroquinone-Fused [18]crown-6, *Chem. Asian. J.* 査読有, **10**, 390-396 (2015). DOI: 10.1002/asia.201403262.

[学会発表] (計 42 件)

- ① Tomoyuki Akutagawa, Hydrogen-bonding Supramolecular Assemblies and its Functionalities, Symposium on Chemistry and Materials 2017, IMRAM, Tohoku University, Sendai (2017.3.7)
- ② Tomoyuki Akutagawa and Kiyonori Takahashi, Designs of Gas Sorption, Dielectric Response, and SHG Activity for Cu(II) Complexes bearing Benzoate Ligands, International Conference on Coordination Chemistry (ICCCC) 2016, Brest, France (2016 7.3-8).
- ③ 芥川智行、分子間水素結合のダイナミック

スを利用した動的分子集合体の創製、日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第4回研究講演会、「次元制御と $\pi$ 造形科学がもたらす物性科学の新展開」、化学会館 東京 (2015.5.29)

[その他]

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/akutagawa/Homepage2010/index-j.html>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

芥川 智行 (AKUTAGAWA, Tomoyuki)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：60271631

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：

##### (4) 研究協力者

( )