

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13780

研究課題名(和文) 三次元ジャイロイドナノ空孔を有する液晶高分子膜の創製

研究課題名(英文) Development of Liquid-Crystalline Polymer Membranes Forming Three-Dimensional Gyroid Nanopores

研究代表者

吉尾 正史 (Yoshio, Masafumi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授

研究者番号：60345098

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ジオール化合物とイオン液体の2成分系液晶および光解離性イオン性液晶を合成し、ナノ相分離構造を有するカラムナー構造・キュービック構造・スメクチック構造を構築した。これらの液晶性集合体について、液晶状態で光ラジカル重合することにより、高分子フィルムとして構造を固定化し、さらにイオン性構造を除去することにより、規則的なナノ空孔を有する高分子膜を構築することに成功した。さらにポリスルホン多孔質上で液晶ナノ空孔膜を形成し、限外濾過実験を行った結果、ローズベンガルなどの水溶性色素を除去することに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we designed two-component liquid crystals based on self-assembly of diol compounds and ionic liquids and one-component ionic liquid crystals containing photo cleavable nitrobenzyl linkers. They formed nano segregated columnar, cubic, and smectic liquid-crystalline structures. These nanostructures were fixed by photoinitiated radical polymerizations into the polymer films and then the ionic moieties were removed from the polymer films by immersing in solvents, which resulted in the formation of polymer membranes with periodic nanopores. Furthermore, these nanostructure membranes were formed on polysulfone porous supporting membranes and the dead-end filtration experiment were conducted. Rejection of water soluble dyes such as Rosevengal was successfully achieved by using liquid-crystalline nanostructure membranes.

研究分野：有機材料化学

キーワード：液晶 超分子 イオン 光重合 高分子膜 ナノ構造

### 1. 研究開始当初の背景

多孔性高分子分離膜は、ガスや物質の分離精製、脱塩水処理、ウイルスや毒ガスなどの危険物質の遮断防護など多様な分野での実用化が検討されている。ゼオライトなどの無機材料と比べて、高分子膜は成膜性・加工性に優れており、また分子間相互作用およびナノ構造に多様性があり、膜分離機能をファインチューニングできる高いポテンシャルを有している。高分子分離膜は細孔径の違いによって、逆浸透膜 (<1 nm)、ナノろ過膜 (1~2 nm)、限外ろ過膜 (2~10 nm)、精密ろ過膜 (10 nm~数 μm) などに分類される。例えば、逆浸透膜としては、支持膜上での芳香族酸塩化物と芳香族アミンとの界面重縮合反応によって得られるポリアミド膜が実用化されている。より高性能な膜材料の開発には、均一な孔径をもち、膜を貫通する連続的ナノ空孔を構築することが重要と思われる。これを達成するための新しい手法として、液晶分子の自己組織化の活用が世界的に注目を集めている。

D. L. Gin と R. Noble (米国コロラド大学)らは、水系リオトロピック液晶を活用した機能性分離膜の開発で先駆的な研究を行ってきた (*Science*, **2011**, *332*, 674-676)。しかし、揮発性の水を溶媒とする液晶は、分子配向の制御及び均一な孔径を有する細孔の形成が困難である。また、低圧分離の鍵を握る支持膜上での欠陥構造のない超薄膜の形成 (分離層の膜厚が約 50 nm) は、まだ達成されていない。また、石田ら (理研) は、重合性カルボン酸とキラルアミンの錯塩形成を利用してカラム状ナノ空孔を有するフィルム材料を開発している (*J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 13068-13069)。しかし、強固な錯塩形成を利用するため、一成分を除去してナノ空孔を得ることは容易ではない。また、チャンネル構造のマクロスケールでの配向制御はまだ達成されていない。

最近、研究代表者らは、三次元的に連結したイオンチャンネル構造を形成する双連続キュービックイオン性液晶高分子膜を利用して、高速かつ選択的なイオン分離を報告した (*Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 2238-2241)。本研究では、より大きな空孔を形成する双連続キュービック液晶高分子膜を創製し、分子ふるい機能を発現させることを目指した。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、数ナノメートルサイズのポア径を形成する双連続キュービック液晶高分子膜を構築するための材料設計を確立することを目指した。このために、(1) ジオール基をもつ両親媒性分子とイオン液体の二成分系からなる新しい超分子液晶の構築、(2) 光解離性 *o*-ニトロベンジル基とイオン性基が連結した新規イオン性液晶の開発に焦点を当てた。これらの材料設計において、双連続キュービック液晶相を発現させ、

光重合によりナノ構造を固定化したのち、イオン性部位を溶媒洗浄や光解離反応を利用して除去するアプローチにより、革新的なナノポアの構築を期待した。

### 3. 研究の方法

(1) 研究代表者らは、水酸基を有する両親媒性分子とイミダゾリウム型イオン液体が、分子間水素結合を形成することにより、超分子的なカラムナー液晶相や双連続キュービック液晶相を発現することを以前に見出している (*J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 1759-1765; *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, 2001-2008)。本研究では、この研究成果を基盤として、ジオール部位を有する新しい光重合性化合物を設計・合成し、様々なイオン液体との複合化を検討した。これらの複合体について、偏光顕微鏡観察、示差走査熱量測定、エックス線回折測定により液晶相の同定を行った。また、二成分性間の相互作用について、赤外吸収スペクトル測定、核磁気共鳴スペクトル測定により評価した。次に、液晶相を発現する二成分系複合体に光ラジカル開始剤 (2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン, 1.5 wt%) を混合し、液晶状態で紫外線を照射することにより、液晶構造を固定化した高分子フィルムを作製した。このようにして得た高分子膜について、限外ろ過方式で水溶性色素 (ローズベンガル) の分離性能を評価した。

(2) イミダゾリウム基と末端重合性基を有する長鎖アルキルベンジルエーテルデンドロンの間に光解離性の *o*-ニトロベンジルスパーサーを導入した扇型イオン性分子を設計・合成した。これと可視光に吸収を示す光ラジカル開始剤を混合し、液晶状態で可視光重合することにより高分子膜を得た。さらに紫外線を照射することで *o*-ニトロベンジル基を解離させてナノ空孔を形成させることを試みた。光解離反応は、紫外可視吸収スペクトル測定及び赤外吸収スペクトル測定により追跡した。

### 4. 研究成果

(1) 光重合性基としてアクリレート基を有するジオール化合物(1)を設計・合成し、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム プロミド (2)との複合化を行った (図1)。ジオール化合物 1 は、51~79 °C でキュービック液晶性を示し、10~50 mol%のイオン液体 2 を含む複合体は、室温でヘキサゴナルカラムナー液晶相 (図2) を形成することを見出した。赤外吸収スペクトル測定により分子間相互作用を評価した。ジオール部位とイオン液体が水素結合を形成していることが明らかとなった。ポリビニルアルコールを塗布したガラス基板の上に 1 と 2 の複合体のクロロホルム溶液をスピコートして乾燥し、さらにポリスルホン多孔質膜と張り合わせた後、紫外線を照射することにより液晶膜を重合した。

この複合膜を水に浸漬してガラス基板を取り除いた。得られた高分子膜を限外ろ過装置にセットし、ローズベンガル水溶液のろ過試験を行った。30 mol%のイオン液体 2 を含む複合体を重合して得た複合膜において、色素を完全にろ過することができた。本手法は、イオン液体を複合化する比率を変えることにより、ナノポアのサイズを制御できるポテンシャルを有している。分離膜材料としての今後のさらなる応用展開が期待できる。

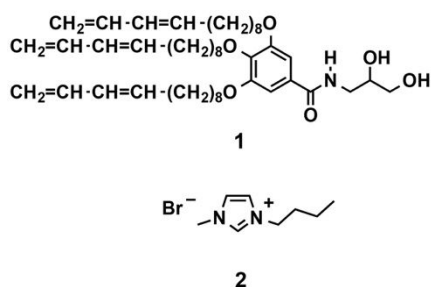


図 1. 二成分系超分子液晶を形成する分子の構造

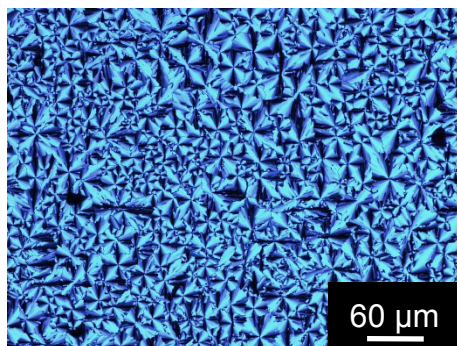


図 2. 分子 1 と 2 の等モル複合体が形成するカラムナー液晶相の偏光顕微鏡写真

(2) 光重合性アクリレート基を末端に有するイオン性液晶 (3) を設計・合成した (図 3)。分子 3 に少量の光ラジカル開始剤 (フェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキソド) を複合化した試料は、室温でヘキサゴナルカラムナー液晶相を示した。二枚の臭化カリウム単結晶板に液晶を挟み、400 nm 以上の可視光を照射することにより、高分子フィルムが得られた。これに紫外線を照射すると、*o*-ニトロベンジル基が解離し、さらにメタノール洗浄することでイオン性基を除去できることを見出した。分子 3 の重合フィルムではまだ分子ふるい機能を十分に評価するには至っていないが、本研究では、光解離性結合基を有するイオン性液晶を組織化して光によりナノ空孔を構築する新たな手法を開拓することに成功した。

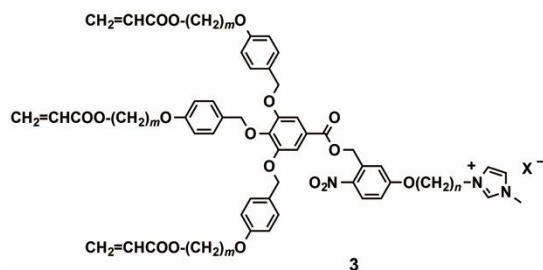


図 3. 光解離性 *o*-ニトロベンジル基を有するイオン性液晶の分子構造

以上、本研究では、イオン液体とジオール化合物の二成分系超分子液晶及び光解離性イオン液晶のカラムナー自己組織化により、一次元ナノ空孔を有する新しい高分子フィルムの構築及び分子ふるい機能の発現に成功した。本研究で目指した三次元ナノ空孔を有する高分子膜は、重合性ジオール化合物とアミノ酸系イオン液体との複合化によって得られる双連続キュービック液晶フィルム (*Chemical Communications*, **2016**, 52, 13861-13864) からイオン液体を抜くことで構築できる。一次元ナノポアと三次元ナノポア の分離機能比較を行うことで新たな学理の構築につながると期待している。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

Takashi Kato, Masafumi Yoshio, Takahiro Ichikawa, Bartolome Soberats, Hiroyuki Ohno, Masahiro Funahashi, Transport of Ions and Electrons in Nanostructured Liquid Crystals, 査読有, *Nature Reviews Materials*, Vol. 2, **2017**, 17001-17011, DOI: 10.1038/natrevmats.2017.1.

Hiroaki Takeuchi, Takahiro Ichikawa, Masafumi Yoshio, Takashi Kato, Hiroyuki Ohno, Induction of Bicontinuous Cubic Liquid-Crystalline Assemblies for Polymerizable Amphiphiles via Tailor-Made Design of Ionic Liquids, 査読有, *Chemical Communications*, Vol. 52, No. 96, **2016**, 13861-13864, DOI: 10.1039/C6CC07571A.

Daniel Högberg, Bartolome Soberats, Ryo Yatagai, Satoshi Uchida, Masafumi Yoshio, Lars Kloo, Hiroshi Segawa, Takashi Kato, Liquid-Crystalline Dye-Sensitized Solar Cells: Design of Two-Dimensional Molecular Assemblies for Efficient Ion Transport and Thermal Stability, *Chemistry of Materials*, 査読有, Vol. 28, No. 18, **2016**, 6493-6500, DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b01590.

〔学会発表〕(計4件)

鈴木祐人、吉尾正史、加藤隆史、光解離性部位を有するイオン性液晶を用いたナノ空孔膜の開発、日本化学会第97春季年会2017、2017年3月16日、慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県、横浜市)

吉尾正史、液晶ナノ構造を活用する機能性材料の開発、公益財団法人野口研究所講演会、2017年3月8日、如水会館(東京都、千代田区)

吉尾正史、大場信毅、石川七彩、加藤隆史、プレnstेटド酸塩基対に基づく液晶性無水プロトン伝導体、第26回日本MRS年次大会、2016年12月20日、横浜開港記念会館(神奈川県、横浜市)

吉尾正史、イオンを運ぶ液晶材料の開発と電池への応用、高分子学会東海支部第158回東海高分子研究会講演会、2016年12月3日、岐阜大学(岐阜県、岐阜市)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)  
該当なし

取得状況(計 0件)  
該当なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://kato.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

吉尾 正史(YOSHIO, Masafumi)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：60345098

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし