

氏名	吉田 知弘
授与学位	博士(工学)
学位記番号	理工博甲第692号
学位授与年月日	平成28年3月17日
学位授与の要件	学位規則第4条1項
研究科, 専攻の名称	理工学研究科(博士後期課程) 物質工学系専攻
学位論文題目	ジェミニ型非プロトン性低分子ゲル化剤を用いたソフトマテリアルの開発とキャラクター化
論文審査委員	主査 山口大学 准教授 岡本 浩明 山口大学 教授 笠谷 和男 山口大学 教授 鬼村 謙二郎 山口大学 教授 堤 宏守 山口大学 教授 村藤 俊宏

【学位論文内容の要旨】

第1章 序論 —研究目的と背景—

イオン液体は、高い化学的安定性、極めて低い蒸気圧、高いイオン伝導度などの特異な性質をもつため、電気化学をはじめとする幅広い分野での応用が期待されている。ところが、イオン液体の特異な性質を損なうことなくゲル化する技術はほとんど知られていない。一方、低分子ゲル化剤を用いると溶媒の基本的な物性を保持した状態でゲル化できることが知られている。それらは、ゲル化駆動力が水素結合であるか否かによってプロトン性と非プロトン性に分類できる。後者はゲル形成を水素結合に依存しないため、前者の適用が難しかった分野での応用が期待できる。ところが後者を用いたイオン液体のゲル化に関する報告はない。

本論文では、以前、H. Okamoto らが発見した非プロトン性低分子ゲル化剤 4-[(2-ペルフルオロアルキル)エチルスルファニル]-1-アルコキシベンゼンを基本骨格とし、イオン液体のゲル化に適した新規なジェミニ型非プロトン性低分子ゲル化剤の開発および高性能化、作製したゲルの物性解析、応用用途の提案を含む基礎研究を進展させることを目的とした。

第2章 オルガノゲルの形成

第1章で述べた基本骨格をもとに新規なジェミニ型非プロトン性低分子ゲル化剤の開発を試みた。新規に合成したジェミニ型化合物の有機溶媒中におけるゲル化能 (適用できる有機溶媒の種類、最低ゲル化濃度、ゾルーゲル転移温度) のスクリーニング試験を系統的に行い、分子構造の違いがゲル化能に及ぼす影響を検討した。その結果、(1) アルキレン基の炭素数を増加させる、(2) 分子構造を非対称にするとゲル化能が著しく向上することを明らかにした。続いて、キセロゲルを作製し、顕微鏡観察を行った結果、数百 nm の繊維状集合体を確認できた。また、アルキ

レン基の炭素数を減少させると繊維状集合体だけではなく結晶が確認されたため、アルキレン基の炭素数の増加は結晶化を抑制でき、ゲルの安定性を著しく向上させることを明らかにした。

第3章 イオノゲルの形成

第2章で合成したジェミニ型化合物を用い、イオン液体中におけるゲル化能のスクリーニング試験を行い、分子構造の違いがゲル化能に及ぼす影響を検討した。その結果、有機溶媒同様に多様なイオン液体中でもゲル化能を発現できることが分かった。また、(1) アルキレン基の炭素数を増加させる、(2) 分子構造を非対称にする、(3) スルホニル基を導入するとゲル化能が著しく向上することを明らかにした。続いて、顕微鏡観察を行った結果、有機溶媒を用いた場合と同様に数百 nm の繊維状集合体を確認できた。

第4章 イオノゲルの微視的な物性解析

新規に開発した非プロトン性低分子ゲル化剤を用いて作製したイオノゲル中での各イオン種の微視的な物性を分光学および電気化学的手法により解析した。その結果、磁場勾配核磁気共鳴法から得られた各イオン種の自己拡散係数はゲル化の有無で有意の差はなかった。これらの結果を Stokes-Einstein 式 (拡散係数は粘度に反比例する関係) に適用することで、イオン液体の流動性は失われている (巨視的な粘度は非常に高い) にも関わらず、微視的な粘度はイオン液体のみの場合と同程度であることを明らかにした。さらにインピーダンス法から算出したモル伝導度を磁場勾配核磁気共鳴法から算出したモル伝導度で割ることで得られる自己解離度も同様にゲル化の有無で有意の差がないことを明らかにした。

第5章 二酸化炭素分離材料への応用

新規に開発した非プロトン性低分子ゲル化剤を用いて作製したイオノゲルの CO₂ 分離材料への応用を試みた。イオン液体は、圧力変化によって二酸化炭素 (CO₂) などの酸性ガスを選択的に物理吸着する特長が報告されており、次世代の CO₂ 分離材料としての応用が期待されている。現在、イオン液体を多孔質の支持膜に充填して利用する方法が提案されているが、圧力変化によって支持膜からイオン液体が漏れ出すことが問題となっている。ところが、イオン液体の気体輸送挙動を維持した状態でゲル化する技術はほとんど知られていない。

本章では、イオノゲルの CO₂ 溶解度、CO₂ 吸着量が平衡に達するまでの時間 (拡散係数)、CO₂/N₂ 選択性を測定した結果、ゲル化の有無で CO₂ 吸着機構に有意の差がないことを明らかにした。また、作製したイオノゲルは、CO₂ 吸着に伴う pH 変化や圧力変化によってゲル状態が崩壊しないことを明らかにした。これらの結果は、イオノゲルを CO₂ 分離材料に応用可能であることを示唆するものであった。

本論文は、上記に加えて総括および実験項を含む7章から構成されている。

【論文審査結果の要旨】

低分子量の有機化合物を有機溶媒中で加熱溶解すると、均一な溶液となる。これを放冷すると、まれに結晶化すること無くゲルになることが有る。このような有機化合物は低分子ゲル化剤と言われている。このような低分子ゲル化剤の多くは、分子間の水素結合をゲル化の駆動力としている。一方、水素結合をゲル化の駆動力としない非プロトン性低分子ゲル化剤の報告例は極めて少ない。

本論文では、新規な非プロトン性低分子ゲル化剤の合成と有機溶媒に対するゲル化能について解析するとともに、イオン液体をゲル化したイオノゲルの応用に関する研究成果をまとめた。

学位論文の第一章では、序論として研究背景と目的について説明している。

第二章では、新規なジェミニ型非プロトン性低分子ゲル化剤の合成を行い、多様な有機溶媒に対するゲル化能（溶媒の種類、最低ゲル化濃度、ゲルの安定性、ゾル-ゲル転移温度）のスクリーニング試験から分子構造の違いがゲル化能に及ぼす影響を検討した。その結果、一般的な有機溶媒に対しては、①スルファニル基の導入、②分子中央のメチレン鎖の伸長、③分子構造の非対称性を高めることで、高いゲル化能を示すことが明らかとなった。

第三章では、全勝にて合成した低分子ゲル化剤を用いて、イオン液体に対するゲル化能のスクリーニング試験を行った、その結果、一般的な有機溶媒と同様に、①分子中央のメチレン鎖の伸長、②分子構造の非対称性を高めることで、ゲル化能が向上するものの、スルファニル基より、スルホニル基がイオン液体のゲル化には有効であることを明らかにした。さらに、非プロトン性低分子ゲル化はイオン液体中で、数百 nm 程度の繊維状集合体を形成していることを明らかにした。

第四章では、第三章で形成したイオノゲルの微視的物性、電気化学的手法及び分光学的手法を用いて解析した。その結果、イオン液体をゲル化してもイオン液体自体の持つ輸送現象（ 10^{-2} S cm⁻¹ レベルイオン伝導度、イオン液体の自己拡散係数や自己解離度）が阻害されないこと、すなわち、イオン液体の流動性は失われているにも関わらず、微視的な粘度はイオン液体自体と同程度であることを解明した。

第五章では、二酸化炭素分離材料への応用をめざし、第三章で構築したイオノゲルの二酸化炭素および窒素ガスの収着挙動を解明した。その結果、二酸化炭素及び窒素の収着量、ガス収着が平衡に達するまでの時間、二酸化炭素/窒素選択性は、それらの熱力学的パラメーターからイオン液体の性質を維持していることを明らかにした。さらに、高圧下においてもゲル状態を維持し、イオノゲルの崩壊などは見られず、新規な二酸化炭素分離材料としての可能性を示すことができた。

第六章においては、本論文全体の総括について述べた。

公聴会では、約20名の出席が有り、多数の質問があった。主要な質問内容は、低分子ゲル化剤の分子内の硫黄官能基の役割などの低分子ゲル化剤の分子構造に関するもの、ゲル化可能な溶媒系（混合溶媒系や高度にフッ素化された溶媒など）に関するもの、などである。これらの質問に対して概ね的確な解答がなされた。

以上により、本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士（工学）の論文に十分値するものと判断した。

論文内容および審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

尚、主要な関連論文の発表状況は下記の通りである。

※査読付き論文（3編）

1. Tomohiro Yoshida, Tomomi Hirakawa, Toru Nakamura, Yasuhiro Yamada, Hiroko Tatsuno, Yuki Morita, and Hiroaki Okamoto, Synthesis and Physical Properties of Ionic Liquid Gels Based on Novel Low Molecular Weight Gelators, *ECS Transactions*, **50** (48), 95-102 (2013)
2. Tomohiro Yoshida, Toru Nakamura, Yuki Morita, and Hiroaki Okamoto*, Gelation by novel aprotic low molecular-mass organic gelators based on a gemini 4-[2-(perfluorobutyl)ethylthio]phenoxy unit, *Chemistry Letters*, **44** (4), 512-514 (2015).
3. Tomohiro Yoshida, Tomomi Hirakawa, Toru Nakamura, Yasuhiro Yamada, Hiroko Tatsuno, Masayuki Hirai, Yuki Morita, and Hiroaki Okamoto, Gelation Properties of Aprotic Low Molecular-Mass Organic Gelators Based on A Gemini 4-[2-(Perfluoroalkyl)ethylsulfanyl]phenoxy Derivative Unit, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **88** (10), 1447-1452 (2015).