

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	徐飛
論文題目	Ionic Liquid Crystals Based on Fluorocomplex Anions (フルオロ錯アニオン系イオン液晶)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、フルオロ錯アニオンを有するイオン液晶を系統的に合成し、カチオンやアニオンの構造が物性に及ぼす影響について論じた結果をまとめたもので、8章からなっている。</p> <p>第1章は序論で、固体と液体の中間相である液晶の一般論から、イオンのみからなるイオン性物質としてのイオン液晶について一般的な特徴を述べている。またイオン液晶に関する過去の研究例についても触れ、イオン液体からの展開という観点でのイオン液晶が、基礎的及び応用研究としてどのように発展してきたかまとめている。さらに本研究で合成したイオン液晶の基本骨格を有するフルオロヒドロジェネート系のイオン液体、またフルオロ錯アニオンを有するイオン液晶についてのこれまでの報告についてまとめ、本研究の目的を述べている。</p> <p>第2章では、本研究で用いた合成法や分析法などの実験方法についてまとめている。一般的な非水系での物質の取扱いに始まり、試薬の合成、得られた化合物の分析について詳細に記述されている。特に液晶のキャラクタリゼーションに必要な特殊な分析方法については、図を交えて説明がなされている。</p> <p>第3章では、低融点、低粘性、高導電率のイオン液体を与えるアニオンであるフルオロヒドロジェネートアニオンにアルキルイミダゾリウムカチオンを組み合わせたイオン液晶の合成を行い、アルキルメチルイミダゾリウムカチオンの一方のN-置換基として長鎖のアルキル基を導入した塩は液晶相を呈し、その構造はアルキル鎖が層構造に対し垂直に伸び、分子間相互作用により重なりあって二層構造をなすスメクティックA₂構造をとっていることを明らかにしている。またアルキル鎖が長くなるにつれて液晶相が安定化し、その温度域が広がることも示している。また液晶層の水平、垂直方向の導電率の測定から、水平方向に高い導電率を示す異方性があり、その傾向はアルキル鎖の長さとともに顕著になることを明らかにしている。</p> <p>第4章では、1-ドデシル-3-メチルイミダゾリウムカチオンを導入したイオン液晶を合成し、フルオロヒドロジェネートアニオン中のHF組成がイオン液晶の相挙動や電解質としてのイオン導電率の異方性などの諸物性に与える影響を検討し、アニオン中のHF組成の増加によりイオン液晶の温度領域は狭まることを明らかにしている。また結晶相は2種類の混晶であり、あるHF組成を境にも一方から他方へ結晶構造が変化することを報告している。またイオン液体の場合と同様にイオン導電率もHF組成の増加とともに増加したが、層の水平、垂直方向に対して同様に増加を示し、導電率の異方性については変化がないことが示された。これらのスメクティックA₂型のイオン液晶では温度上昇とともに層間距離が減少する特異な現象が見出されており、イオン間相互作用の減少に伴い層面内イオン間距離が増大し、層面垂直方向のアルキル側鎖の相互作用の増加が起こった結果であると結論している。</p> <p>第5章では、カチオンの基本骨格を第3, 4章のイミダゾリウムからピロリジニウムへと変化させることで、その影響を系統的に調べている。1-アルキル-1-メチルピロリジニウムカチオンを有するスメクティックA₂型フルオロヒドロジェネートイオン液晶において、カチオン上のアルキル側鎖の長さがその物性に及ぼす</p>			

影響について検討し、アルキル側鎖が長くなるほど液晶温度領域が広がり、また層間距離が増加することを明らかにしている。またピロリジニウム骨格を用いるとイミダゾリウム骨格を用いた場合より液晶相が得られにくいことをこの章の結果から述べており、それはイミダゾリウムカチオン上にある酸性度の高いプロトンがアニオンと強く相互作用して、液晶構造を安定化させるからであると結論づけている。従来の研究において、他のピロリジニウム系イオン液晶で観測された正方晶系T相などはフルオロハイドロジェネート塩では観測されず、スメクティックA₂相のみが見られた。さらにこのピロリジニウムカチオンを用いたイオン液晶でも10倍近いイオン導電率の異方性が観測されている。

第6章では、アニオンとして正八面体型のヘキサフルオロメタレートアニオンMF₆⁻ (M= P, As, Sb, Nb, Ta)を導入したイオン液晶を合成し、アルキルイミダゾリウムカチオンのアルキル側鎖やアニオンのサイズが液晶構造に及ぼす影響を検討している。炭素鎖が14以上でこれらの塩もスメクティックA₂型のイオン液晶相を示し、液晶温度領域はアルキル側鎖が長くなるほど、またアニオンサイズが小さくなるほど広くなり、アルキル側鎖のファンデルワールス力による相互作用とカチオン-アニオン間の静電相互作用の両方がイオン液晶相の安定性に影響していることが示唆された。さらに単結晶X線構造解析を用いて、オクタデシル基を有するカチオンとMF₆⁻ (M= P, As, Sb, Nb, Ta)からなる塩の結晶構造を決定している。この結果から-100°Cで側鎖の屈曲がある構造が、室温では屈曲した構造とトランス型構造が共存し、さらに高温ではトランス型構造のみに変化する構造転移が起きることを明らかにしている。またこの結晶構造中におけるアルキル鎖の重なりについてもアニオンが大きくなるとアルキル鎖が重なる距離が長くなることを示している。

第7章では、テトラフルオロアルミネートアニオン(AIF₄⁻)とアルキルイミダゾリウムカチオンからなるイオン液晶を合成し、その物性を明らかにしている。この系はフルオロアルミネートアニオンの構造的特異性に起因すると思われる、多くの興味深い物性を示すことを明らかにしている。例えばこれらの塩は高いガラス転移温度を有することが示され、それはカチオン-アニオン間の特異的な相互作用が存在することで起きているということが認められた。アルキル側鎖の比較的長い液晶は熱的に不安定で、室温で徐々に結晶相に転移することを示している。このイオン液晶から中心原子が主族元素である錯アニオンとしてはこれまで報告例のない面共有の二核フルオロアルミネートアニオンAl₂F₉⁻を含む塩を単離し、その結晶構造を明らかにしている。

第8章では、総括として、本論文で得られた成果について要約している。

以上本論文は第3の液体として注目されているイオン液体から誘導された、フルオロ錯アニオンを有する固液中間相であるイオン液晶を系統的に合成して、その構造を明らかにし、さらに物性に及ぼす影響を明らかにしたもので、異方性をもつイオン伝導材料の電解質として応用に重要な得られた知見が得られており、エネルギー科学の分野に大きく貢献するものである。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、フルオロ錯アニオンを有するイオン液晶を系統的に合成し、カチオンやアニオンの構造が物性に及ぼす影響について論じた結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 低融点、低粘性、高導電率のイオン液体を与えるアニオンであるフルオロハイドロジェネートアニオンにアルキルイミダゾリウムカチオンを組み合わせたイオン液晶の合成を試みた。アルキルメチルイミダゾリウムカチオンの一方のN-置換基として長鎖のアルキル基を導入した塩は液晶相を呈し、その構造はアルキル鎖が層構造に対し垂直に伸び、分子間相互作用により重なりあって二層構造をなすスメクティックA₂構造をとっていることを明らかにした。また液晶層の水平、垂直方向の導電率の測定から、水平方向に高い導電率を示す異方性があることを明らかにした。またアルキルメチルピロリジニウムカチオンの導入によりカチオン構造の違いについて検討するとともに、フルオロハイドロジェネートアニオン中のHF組成が液晶の物性に与える影響を考察した。
2. アニオンとしてヘキサフルオロメタレートアニオンMF₆⁻ (M= P, As, Sb, Nb, Ta)を導入したイオン液晶を合成し、カチオンのアルキル側鎖やアニオンのサイズが液晶構造に及ぼす影響を明らかにした。さらにオクタデシル基を有するカチオンの塩について、-100℃で側鎖の屈曲がある構造が、室温ではトランス型構造に変化する構造転移が起きることを明らかにした。
3. 高いガラス転移温度を有するテトラフルオロアルミナートAlF₄⁻アニオンのイオン液晶を合成し、その物性を明らかにした。また、この液晶から新規な面共有の二核アルミナートアニオンAl₂F₉⁻を含む塩を単離し、その構造を明らかにした。

以上本論文は、第3の液体として注目されているイオン液体から誘導されたフルオロ錯アニオンを有する固液中間相であるイオン液晶を系統的に合成して、その構造を明らかにし、さらに物性に及ぼす影響を明らかにしたもので、イオン導電率の異方性を有する新しい電解質として得られた知見は、エネルギー科学の分野に大きく貢献するものである。

よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成24年8月7日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

論文内容の要旨及び審査の結果の要旨は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。特許申請、雑誌掲載等の関係により、学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降