

クラウンエーテル化学の イオン伝導材料への展開

木村 恵 一*



研究ノート

Extention of Crown Ether Chemistry to Ion-conducting Material

Key Words : クラウンエーテル, イオン伝導, 有機材料, 外部刺激応答性, イオンチャンネル

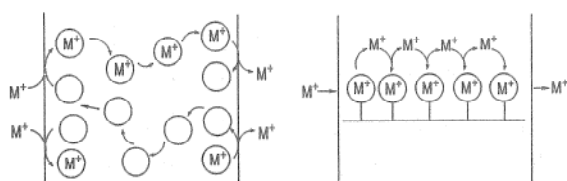
1. はじめに

一般にクラウン(王冠)エーテルと呼ばれる酸化エチレンの環状オリゴマーは、アルカリ金属イオンなどの陽イオンを環内酸素原子とのイオン-双極子相互作用により空孔に取り込む。その際、クラウンエーテルの炭化水素鎖の脂溶性に基づいて陽イオン錯体は有機溶媒に溶けやすくなる。つまり、クラウンエーテルは、水溶液中の陽イオンと選択的に錯体を形成し、有機溶媒中または疎水性環境中を移動することができる。溶液中ではクラウンエーテルの移動度が大きいので、イオン輸送は、陽イオンがクラウンエーテル錯体として移動するキャリア機構(図1のa)で進行する。我々は、クラウンエー

テルの固体もしくは準固体状態におけるイオン移動(イオン伝導)に興味をもち、クラウンエーテルのイオン伝導材料への応用に関する研究を始めた。

2. クラウンエーテルはイオン伝導の邪魔をする?

クラウンエーテルと金属塩を含む系でクラウンエーテルが固体状態もしくは非常に移動度の小さな状態に置かれた場合、どのようにしてイオンが移動(イオン伝導)するのであろうか。溶液中で見られるようなキャリア機構で陽イオンが移動することは極めて困難になり、クラウンエーテル自体は動かずに陽イオンがクラウンエーテル分子間を次々と移動する、いわゆる、ホッピング機構(図1のb)による陽イオン移動の可能性が大きくなる。しかし、クラウンエーテルが陽イオンを強く取り込み、かつ、ホッピングサイトであるクラウンエーテルおよび媒体の分子運動が強く規制されている場合には、陽イオンのホッピングには大きな障害が伴う。その結果、固体状態、特に結晶状態では、通常、クラウンエーテル-金属塩系の陽イオン伝導性は低下する。しかしながら、なんらかの方法でクラウンエーテルおよび媒体の分子運動を促進してやればイオン伝導性が向上することになる。



(a) キャリア機構

(b) ホッピング機構

図1 クラウンエーテルを介する陽イオンの移動(○はクラウンエーテル分子, M^+ は陽イオンを示す.)

*Keiichi KIMURA
1948年6月29日生
昭和51年大阪大学大学院
工学研究科石油化学専攻
博士課程修了
現在、大阪大学工学部
プロセス工学専攻、講師、
工学博士、機能性有機材
料化学
TEL 06-877-5111
(内線5212)



3. 外部刺激応答性イオン伝導材料

3.1 相転移によるイオン伝導制御

我々は、1などのアゾベンゼン液晶とともに過塩素酸リチウムの12-クラウン-4(2)錯体をポリ塩化ビニルに分散し、光および熱応答性

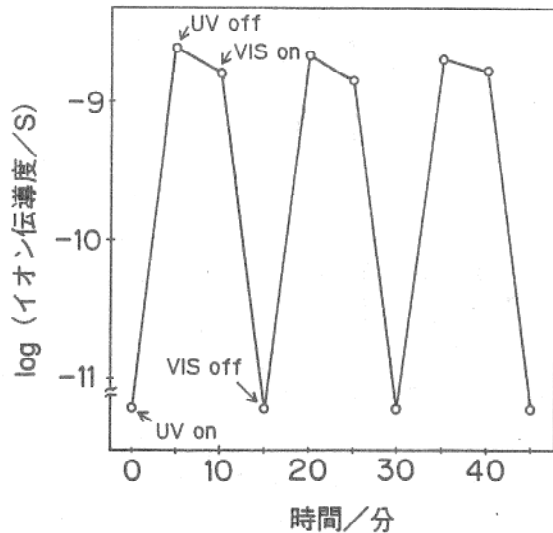
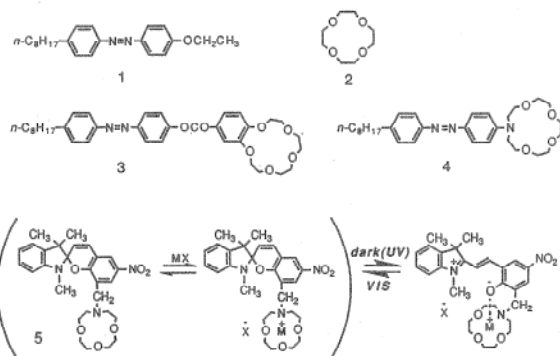


図2 ポリ塩化ビニル-1-2-過塩素酸リチウム系複合膜の光誘起イオン伝導度スイッチング (UV, VIS はそれぞれ紫外, 可視光を示す)



を有するイオン伝導性複合薄膜を作製した^{1,2)}。室温では、1は結晶状態であり、その中に含まれるイオンの移動度は小さく、それゆえ、イオン伝導度は極めて低い。しかし、昇温に伴う1の結晶→液晶転移によって、イオンの移動度が大きくなりイオン伝導度が増大する。室温に戻すと、再び、低い伝導度に戻る。一方、室温で紫外光照射すると、アゾベンゼン誘導体のトランス体からシス体への光異性化に伴い結晶→液体転移が生じ、イオン伝導度が飛躍的に(2桁以上)上昇する。紫外光を遮断し可視光を照射すると、1がトランス体に戻るとともに結晶化し、イオン伝導度が激減する(図1)。このイオン伝導度の熱および光応答性は可逆的であり、この外部刺激応答性イオン伝導薄膜は記録・記憶材料として有望である。たとえば、光書き込

みによる静電記録が可能であることを認めている³⁾。

また、クラウン環を含むアゾベンゼン誘導体3はモノトロピックな液晶性、すなわち、昇温過程では液晶性を示さないのに対して、降温過程では液体→液晶→結晶の相転移が生じ、その結果、ポリ塩化ビニル-3-過塩素酸リチウム系イオン伝導性複合膜はイオン伝導度の熱双安定性を示した。この系も新しいイオン伝導材料として興味を持たれる⁴⁾。

3.2 錯形成能変化によるイオン伝導制御

クラウンエーテルの陽イオンの取り込み・放出の制御によってイオン伝導を制御することも可能である。8位にクラウン環を持つスピロピラン5は紫外光照射により、双性イオンであるメロシアン体に変性し、その際、クラウン環に取り込まれた金属イオンとフェノラートイオンが分子内で相互作用し、金属イオンを強く捕捉する⁵⁾。この錯体の可視光照射または加熱により、再び、スピロピラン体に異性化し、金属イオンの取り込みが緩和される。5-過塩素酸リチウム溶液の⁷Li-NMRスペクトルにより、分子内相互作用を確認し、可視光照射および暗時における錯体の安定度定数を求めたところ、暗時には、可視光照射時よりも1000倍以上も錯体が安定であることがわかった。これは、可視光照射-遮断によってクラウン化スピロピランのLi⁺取り込み・放出を制御可能であることを意味している。実際に、このクラウン化スピロピランを含むイオン伝導性複合膜を調製し、イオン伝導度の光応答性を検討した⁶⁾。予想どおり、クラウン化スピロピランを含むイオン伝導性複合膜のイオン伝導度は可視光照射により上昇し、光遮断により再び低下し、可視光に可逆的に応答することが判明した。

4. イオンチャンネル型イオン伝導体設計への挑戦

先にも述べたように、クラウンエーテルが可動状態でない場合、一般に、陽イオンのクラウンエーテル分子間のホッピングはあまり容易ではない。しかし、もしクラウンエーテルを規則正しく配列し、かつ、クラウン環の距離をかな

り短くすることができれば、陽イオンがクラウン環を介して移動する時のエネルギー障壁は小さくなるであろう。一方、生体内において、イオンチャンネルがイオンの輸送を司る場合がある。内側に親水性雰囲気、外側に疎水性雰囲気をもつチャンネル（通路）をイオンが容易に通るのである。すなわち、クラウンエーテルが陽イオンと錯体を形成するときには、空孔は親水性であり、外側は疎水性となるので、クラウン環の積層によってイオンチャンネル型のイオン伝導体を構築できるかもしれない。我々は、種々のクラウン化アゾベンゼン誘導体のイオン伝導材料への応用に関する研究の過程で、長鎖アルキル基を有するクラウン化アゾベンゼン 4 を含みポリエステルエラストマー-過塩素酸金属塩から成る複合膜が極めて特異的なイオン伝導挙動を示すことを見いだした⁷⁾。すなわち、4-ポリエステル-過塩素酸リチウム系では陽イオンが、類似の過塩素酸ナトリウム系では陰イオンがかなり選択的に移動しイオン伝導度に寄与した。熱分析や電子顕微鏡観察により、これらのイオン伝導性複合膜中に、特異なイオン伝導に関わると思われるドメインが認められた。また、このドメインの X 線回折結果は、クラウンエーテル分子のかなり規則正しい配列を示唆した。金属塩やポリエステルが存在しない場合には、このドメインが全く観測されないことから、金属イオンとクラウン環の錯形成がクラウン化アゾベンゼン 4 の規則的な会合を誘起し、その会合体を介する選択的な陽イオンまたは陰イオン伝導が発現したと推察される。このクラウンエーテルの会合体が生体内で見られるような完全なイオンチャンネルを形成しているとは

考えにくい。特殊なイオン伝導の場を提供した事実は注目すべきであろう。現在、より明確なイオンチャンネルを形成すると思われるクラウンエーテルの設計を検討中である。

5. おわりに

はじめにも少し触れたように、これまでのクラウンエーテルはほとんど溶液の化学で研究され、固体ではあまり役に立たないと言われてきたが、我々は、その固体の化学に敢えて挑んでいる。いつの日か、クラウンエーテルから成る高性能イオン伝導材料を用いたデバイスが出現することを夢見ている。

参考文献

- 1) K. Kimura, T. Suzuki, M. Yokoyama, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6090 (1990).
- 2) K. Kimura, H. Morooka, M. Yokoyama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1233 (1991).
- 3) K. Kimura, T. Suzuki, M. Yokoyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1570.
- 4) K. Kimura, M. Hirao, M. Yokoyama, *J. Mater. Chem.*, **1**, 293 (1991).
- 5) K. Kimura, T. Yamashita, M. Yokoyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 147.
- 6) K. Kimura, T. Yamashita, M. Yokoyama, *Chem. Lett.*, **1991**, 965.
- 7) K. Kimura, M. Hirao, M. Yokoyama, *Chem. Lett.*, **1991**, 603.