

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：17701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13711

研究課題名(和文) 低流動温度および低粘性を示すPOSSイオン液体の創製と高耐熱性イオン伝導体の開発

研究課題名(英文) Preparation of POSS ionic liquids with low flow temperature and low viscosity and development of ionic conductor with high thermostability

研究代表者

金子 芳郎 (KANEKO, Yoshiro)

鹿児島大学・理工学域工学系・准教授

研究者番号：80404474

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)：かご型オリゴシルセスキオキサン(POSS)の結晶性を低下させ融点を消失させることで、POSS構造含有室温イオン液体の合成を検討した。2種類のイオン性側鎖置換基がランダムに配置されたPOSSや長いアルキル鎖を有するイミダゾリウム塩含有POSSが、室温イオン液体であることが分かった。さらに、イミダゾリウム塩やアンモニウム塩を側鎖に有する環状オリゴシロキサンも室温イオン液体の性質を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Room temperature ionic liquids (RT-ILs) containing cage-like oligosilsesquioxane (POSS) structures were successfully prepared by lowering the crystallinity of POSSs and eliminating their melting points. A POSS with a random distribution of the two types of ionic side-chain groups and POSSs with imidazolium salts having long alkyl side-chains were RT-ILs. Furthermore, cyclic oligosiloxanes containing an imidazolium salt and an ammonium salt in the side chains also showed the property of RT-IL.

研究分野：高分子合成、無機高分子、有機-無機ハイブリッド

キーワード：シルセスキオキサン イオン液体 POSS 超強酸 環状シロキサン

1. 研究開始当初の背景

イオン液体は、カチオンとアニオンのみから構成される“100°C以下(150°C以下という定義もある)で液体の塩”であり、近年、不揮発性、難燃性、イオン伝導性、高い熱安定性等の特徴を有することから、リチウムイオン電池等の電解質やグリーン溶媒としての利用が期待されている。通常のイオン液体はカチオン・アニオンの両方あるいはカチオン種が有機イオンであり、有機化合物とみなすことができる。一方で、耐熱性や耐久性に優れたシロキサン(Si-O-Si)結合等の無機成分を含むイオン液体は耐熱性や難燃性の向上が予想され、より安全な上記用途への利用が期待される。このような背景より、無機骨格材料であるシルセスキオキサン(SQ)からなるイオン液体の合成が中條らによって初めて報告された^[引用文献①]。すなわち側鎖にカルボキシレートアニオン、対イオンにイミダゾリウムカチオンを有するかご型オリゴSQ(POSS: polyhedral oligomeric silsesquioxane)が、室温付近に融点(T_m)を持つイオン液体の性質を示すことが見出されている。

一方でこれまでに本申請者は、トリメチル[3-(トリエトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロリド(TTACI)や1-メチル-3-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]イミダゾリウムクロリド(MTICI)を原料として用い、触媒に超強酸のビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド(HNTf₂)を用いた加水分解/縮合反応を水中で行うことにより、約40°Cおよび0°Cで流動性を示す非晶質なランダム型オリゴSQ構造を有するイオン液体(qAm-Random-SQ-ILおよびIm-Random-SQ-IL)が見出されてきた(図1a,b)^[引用文献②,③]。いずれも400°Cを超える熱分解温度(T_{ds})を示し、耐熱性に優れたイオン液体として様々な応用が期待されるが、ランダム型のSQはシラノール基が存在するため、分子間での水素結合の影響等により粘性が高く、

イオン液体としての本質的な課題があった。そこで、反応溶媒を水のみから水/メタノール混合溶媒に代えて同様の反応を行ったところ、結晶性のPOSS(qAm-POSSおよびMeIm-POSS-IL)がそれぞれ簡便に得られることを見出したが(図1c,d)^[引用文献②,③]、 T_m (172°Cおよび105°C)程度まで加熱しないと流動性を示さず、これらの結晶性POSSの非晶質化がPOSSイオン液体の低流動温度化のためには重要であると考えた。

2. 研究の目的

そこで本研究課題では、POSSの結晶性を低下させ T_m を消失させることで、室温付近で流動性を示すPOSS構造含有イオン液体が得られないか検討を行った。このPOSSの非晶質化の戦略として以下の4つを検討した:

- (1) POSSの側鎖に2種の側鎖置換基をランダムに配置する、
- (2) POSSの側鎖に適切な嵩高さの置換基を導入する、
- (3) 大きなサイズ(10量体等)のかご型構造のPOSSにする、
- (4) POSSよりも柔軟な主鎖構造である環状オリゴシロキサン構造にする。

3. 研究の方法

(1) 2種類の側鎖置換基がランダムに配置されたPOSS骨格を含む室温イオン液体の合成

2種の側鎖置換基含有POSSイオン液体(Amim-POSS-IL)の合成は、等モルのTTACIとMTICIをメタノール中で混合し、これらの原料に対して1.5当量のHNTf₂の水/メタノール混合溶液を加え室温で攪拌した後、溶液を加熱し溶媒を完全に蒸発させ、水で洗浄後、減圧乾燥することで行った。その後、生成物中にわずかに含まれる水を取り除くためにメタノールに溶解させ、溶液を加熱し溶媒を完全に蒸発させることで生成物(Amim-POSS-IL)を得た(図1e)^[雑誌論文④]。

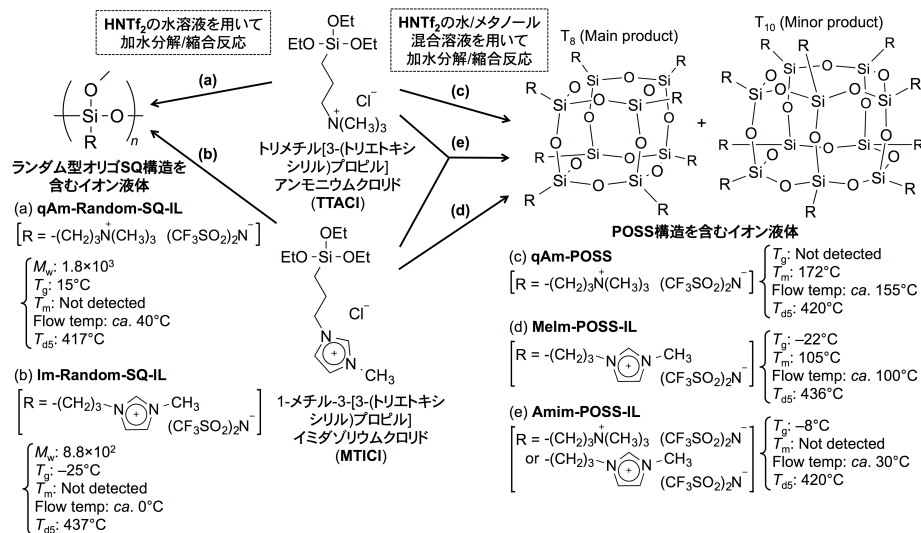


図 1. オリゴシルセスキオキサン構造を含むイオン液体の合成: (a) qAm-Random-SQ-IL, (b) Im-Random-SQ-IL, (c) qAm-POSS, (d) MeIm-POSS-IL, (e) Amim-POSS-IL

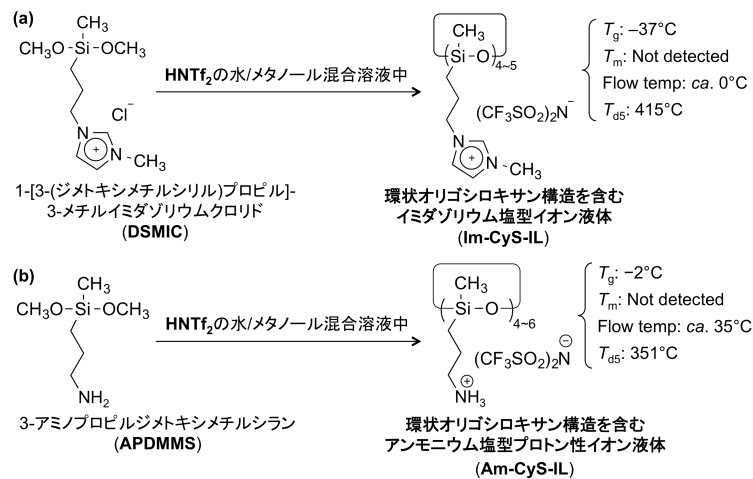


図 4. 環状オリゴシロキサン構造を含むイオン液体の合成：(a) Im-CyS-IL, (b) Am-CyS-IL

ピルジメトキシメチルシリラン (APDMMS) の HNTf₂ による加水分解/縮合反応により行った (図 4b) [雑誌論文④]。

4. 研究成果

(1) 2 種類の側鎖置換基がランダムに配置された POSS 骨格を含む室温イオン液体の合成

これまでに本申請者は、2 種類のアミノ基含有有機トリアルコキシシリラン (APTMS と AEAPTMS) の混合物を原料に用いて、HOTf 水溶液中での加水分解/縮合反応により、透明な膜が形成可能な低結晶性 POSS (Low-C POSS) が得られることを報告している [引用文献④]。Low-C POSS が低結晶性である理由として、2 種の置換基が POSS の側鎖にランダムに配置することで分子の対称性が低下したためと考えている。

そこで、この 2 種の側鎖置換基を有する低結晶性 POSS の合成手法を参考にして、TTACl と MTICl からなる混合物の HNTf₂ を触媒に用いた加水分解/縮合反応を水/メタノール混合溶媒中で行った (図 1e) [雑誌論文⑥]。生成物 (Amim-POSS-IL) の EDX 分析よりカチオンとアニオンのモル比が約 1:1 であることを、¹H NMR スペクトルからは TTACl 成分と MTICl 成分がほぼ等モルで存在していることを確認した。²⁹Si NMR スペクトルからは 8 量体 POSS (T₈-POSS) と 10 量体 POSS (T₁₀-POSS) の T³ 構造由来のピークのみが観測され、これらのピークの積分比より T₈-POSS と T₁₀-POSS のモル比は 0.81 : 0.19 であり、T₈-POSS が主生成物であることが確認された。さらに MALDI-TOF MS からは 2 種類の側鎖置換基の組成比が異なる 7 種類の T₈-POSS の質量と一致するピークが観測された (T₁₀-POSS 由来のピークは存在量が少ないために観測されなかった)。これらの結果より 2 種類の側鎖置換基を有する POSS が形成されたことを確認した。

Amim-POSS-IL の DSC 測定を行ったところ、-8°C に T_g 由来のベースラインシフトが観測され、T_m 由来の吸熱ピークは観測されな

った。また、生成物の流動温度を目視で確認したところ、約 30°C 以上で流動性を示したことより、室温イオン液体であることが分かった。すなわち、Amim-POSS-IL は 2 種類の置換基が POSS の側鎖にランダムに配置したことで分子の対称性が低下し、結晶化が抑制され T_m が消失し、その結果室温付近で流動性を示したと考えている。

Amim-POSS-IL の TG 測定より、熱重量減少温度 (T_{d3}, T_{d5}, T_{d10}) はそれぞれ 414、420、428°C であることが分かり、この POSS の側鎖部分と同じ構造のイオン液体である N,N,N'-トリメチル-N-プロピルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ([N₁₁₁₃][NTf₂], T_{d3} = 392°C, T_{d5} = 400°C, T_{d10} = 411°C) や 1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ([C_{3mim}][NTf₂], T_{d3} = 366°C, T_{d5} = 380°C, T_{d10} = 399°C) の熱重量減少温度よりも高いことが明らかとなった。

(2) POSS 骨格含有イミダゾリウム塩型イオン液体のアルキル置換基の長さとの相関性

通常、イミダゾリウム塩型イオン液体のアルキル鎖を長くすると、柔軟性が増加することに加え、格子エネルギーが低下するために T_g が低くなることが報告されている [引用文献⑤]。そこで、種々の長さのアルキル置換基 (R) を有する POSS 骨格含有イミダゾリウム塩型イオン液体を合成し (図 2)、その結晶性・非晶性の違いや T_g および流動温度を検討した [雑誌論文①]。POSS 構造の形成は ²⁹Si NMR 測定より確認され (T³ ピークのみが観測)、ピークのケミカルシフトより 8,10,12 量体の POSS の混合物であることが分かり、ピークの積分比からは T₈-POSS が主生成物であることが確認された。

置換基 R が -(CH₂)₃CH₃、-(CH₂)₂CH₃ および -H の場合 [BuIm-POSS-IL (図 2a)、PrIm-POSS-IL (図 2b) および HIm-POSS-IL (図 2d)]、これらの T_g はそれぞれ -33.2°C、-31.8°C

および -14.4°C であり、一方 T_m はいずれも存在せず、非晶質化合物であった。また、流動する温度を目視により確認したところ、それぞれ約 5°C 、 10°C および 30°C であり、室温イオン液体であることが分かった。一方で、置換基 R が $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ の **EtIm-POSS-IL** (図 2c) では、結晶化するまでに 2 週間程度かかるが、結晶性化合物であり、 $T_m = 59.0^{\circ}\text{C}$ 、 $T_g = -32.6^{\circ}\text{C}$ 、流動温度が約 60°C であった。さらに置換基 R が $-\text{CH}_3$ の **MeIm-POSS-IL** (図 1d) は結晶性化合物であり、 $T_m = 105^{\circ}\text{C}$ 、 $T_g = -22^{\circ}\text{C}$ 、流動温度が約 100°C であった。以上の結果より、置換基 R が長いアルキル鎖あるいは $-\text{H}$ の場合に、非晶質な構造を持つ POSS 室温イオン液体が得られることが明らかになった。これらの POSS イオン液体はいずれも熱分解温度が 420°C 以上であり、耐熱性に優れることが分かった。

(3) 10 量体の割合の高いアンモニウム基含有 POSS の合成

POSS は主に 6~12 量体のかご型構造が知られているが、学術・産業の両分野において、研究の中心は T_8 -POSS である。これは、合成および単離が容易であるためと思われ、大きなサイズの POSS (T_{10} -POSS や T_{12} -POSS 等) を優先的に合成する研究例は限られる。 T_{10} -POSS や T_{12} -POSS 等のサイズの大きな POSS は非晶質の構造のものが多いため、このような非晶性 POSS を含むイオン液体の合成を目指し、まずはアンモニウム基含有 POSS のサイズ制御に関する基礎的知見を得るための検討を行った^[雑誌論文③]。

本申請者はこれまでに、超強酸である HOTf を触媒に用いて APTMS^[引用文献⑥] や AEAPTMS^[引用文献④] の加水分解/縮合反応を水中で行うことにより、高収率で簡便に POSS が得られることを見出しているが、この手法では T_8 -POSS が主生成物として合成される (図 3a,b)。一方で本研究課題では、これらの HOTf を触媒に用いた APTMS や AEAPTMS の加水分解/縮合反応を水以外の種々の溶媒中で検討したところ、1-ヘキサノールのような疎水性アルコールを溶媒に用いた場合に、 T_{10} -POSS の割合が高い POSS 混合物 (**AP-POSS** $T_8:T_{10}:T_{12} = 44:45:11$ (図 3c)、**AEAP-POSS** $T_8:T_{10}:T_{12} = 21:54:25$ (図 3d)) が得られることを見出した。さらに、 T_8 、 T_{10} 、 T_{12} -POSS の混合物はアルコールに対する溶解性の違いを利用した簡便な方法で、 T_8 -POSS と T_{10} 、 T_{12} -POSS に分離可能であることも明らかにした。今後は 4 級アンモニウム塩やイミダゾリウム塩構造を側鎖に有する大きなサイズの POSS を合成しイオン液体として機能するか検討する予定である。

(4) 環状オリゴシロキサン骨格を含む室温イオン液体の合成

これまでに本申請者が合成した **qAm-Random-SQ-IL** や **Im-Random-SQ-IL**、さら

に前述の **Amim-POSS-IL** は、比較的低い流動温度 ($< 40^{\circ}\text{C}$) と高い熱分解温度 ($T_{d5} > 400^{\circ}\text{C}$) の両方を同時に満たしている。しかし、これらの SQ 骨格含有イオン液体は粘性が高く、これはおそらく SQ の重合度 (DP) が比較的高いためであり、またランダム型 SQ においては Si-OH 基の存在により分子間水素結合が働いたためと考えている。Si-OH 基が存在せず DP が低いシロキサン骨格含有イオン液体が得られれば、低い流動温度と高い熱分解温度に加えて、低い粘性も示すと予想される。そこで、これらを満たす骨格として環状オリゴシロキサンに着目し、これらを含むイオン液体の合成を検討した。

そこで、イミダゾリウム塩を有する有機ジアルコキシシランを原料に、超強酸の HNTf₂ を触媒に用いて同様の反応を行い、環状オリゴシロキサン骨格を含むイミダゾリウム塩型イオン液体 (**Im-CyS-IL**) の合成を行った (図 4a)^[雑誌論文⑧]。EDX 分析からカチオンとアニオンのモル比が約 1:1 であることを確認した。MALDI-TOF MS、¹H NMR および ²⁹Si NMR 測定より、4 量体と 5 量体の環状シロキサンの混合物 (4 量体が主生成物) であることを確認し、種々の立体異性体を有することが分かった。

Im-CyS-IL の DSC 測定より、 T_g 由来のベースラインシフトが -37°C に観測され、一方 T_m 由来のピークは見られなかった。また目視観察による流動温度は約 0°C であることが分かり、室温イオン液体であることが確認された。さらに TG 測定からは、 T_{d3} 、 T_{d5} 、 T_{d10} が 407 、 415 、 427°C であり、前述の SQ 骨格含有イオン液体と同様に高い熱分解温度を示した。

側鎖構造は同じであるが、主鎖骨格が環状オリゴシロキサンである **Im-CyS-IL** と、ランダム型オリゴ SQ である **Im-Random-SQ-IL** を、 14°C で水平な状態から傾けることで流動するまでの時間により粘性の比較を行った。その結果、10 秒後において **Im-CyS-IL** は流動したのに対して、**Im-Random-SQ-IL** は流動せず、簡易的な手法ではあるが環状オリゴシロキサン骨格を含むイオン液体である **Im-CyS-IL** の方が粘性が低いことが分かった。

一方で、アミノ基含有 2 官能性有機アルコキシシラン (APDMMS) の HNTf₂ を触媒に用いた加水分解/縮合反応を行ったところ、プロトン性イオン液体 (PIL) の性質を示すアンモニウム基含有環状オリゴシロキサン (**Am-CyS-IL**: 環状 4~6 量体の混合物) が得られることが分かった (図 4b)^[雑誌論文④]。**Am-CyS-IL** の T_{d5} は 351°C であり、この化合物の側鎖と同じ構造のイオン液体である *n*-プロピルアミン-NTf₂ 塩の T_{d5} (281°C) よりもかなり高くなったことから、環状オリゴシロキサン構造の導入は PIL の課題である熱分解 (あるいは揮発) しやすい性質を改善できる可能性を示した。

<引用文献>

- ① K. Tanaka, F. Ishiguro, and Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, p. 17649 (2010).
- ② T. Ishii, T. Mizumo, and Y. Kaneko, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 87, p. 155 (2014).
- ③ T. Ishii, T. Enoki, T. Mizumo, J. Ohshita, and Y. Kaneko, *RSC Adv.*, vol. 5, p. 15226 (2015).
- ④ T. Tokunaga, M. Shoiriki, T. Mizumo, and Y. Kaneko, *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, p. 2496 (2014).
- ⑤ J. D. Holbrey and K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 2133 (1999).
- ⑥ Y. Kaneko, M. Shoiriki, and T. Mizumo, *J. Mater. Chem.*, vol. 22, p. 14475 (2012).

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 8 件)

- ① D. Maeda, T. Ishii, and Y. Kaneko, "Effect of lengths of substituents in imidazolium groups on the preparation of imidazolium-salt-type ionic liquids containing polyhedral oligomeric silsesquioxane structures", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press (2018). 査読有
DOI: 10.1246/bcsj.20180066
- ② Y. Kaneko, "Ionic silsesquioxanes: preparation, structure control, characterization, and applications", *Polymer*, vol. 144, pp. 205-224 (2018). 査読有
DOI: 10.1016/j.polymer.2018.03.059
- ③ K. Imai and Y. Kaneko, "Preparation of ammonium-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes with high proportions of cage-like decamer and their facile separation", *Inorg. Chem.*, vol. 56, pp. 4133-4140 (2017). 査読有
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00131
- ④ T. Hirohara, T. Kai, J. Ohshita, and Y. Kaneko, "Preparation of protic ionic liquids containing cyclic oligosiloxane frameworks", *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 10575-10582 (2017). 査読有
DOI: 10.1039/c7ra00656j
- ⑤ 金子芳郎, "構造制御された可溶性シルセスキオキサンポリマー", *日本接着学会誌*, Vol. 52, No. 11, pp. 325-332 (2016). 査読無
<https://www.adhesion.or.jp/journal/gakkaishi/>
- ⑥ A. Harada, S. Koge, J. Ohshita, and Y. Kaneko, "Preparation of a thermally stable room temperature ionic liquid containing cage-like oligosilsesquioxane with two types of side-chain groups", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 89, pp. 1129-1135 (2016). 査読有
DOI: 10.1246/bcsj.20160170
- ⑦ 金子芳郎, "構造制御されたイオン性シルセスキオキサンおよび環状シロキサン

創製", *ケイ素化学協会誌*, No. 32, pp. 19-28 (2015). 査読無

<http://www.sscj.jp/kyokaiishi.html>

- ⑧ T. Kubo, S. Koge, J. Ohshita, and Y. Kaneko, "Preparation of imidazolium salt type ionic liquids containing cyclic siloxane frameworks", *Chem. Lett.*, vol. 44, pp. 1362-1364 (2015). 査読有
DOI: 10.1246/cl.150598

[学会発表] (計 56 件)

- ① 金子芳郎, "超強酸触媒を用いるイオン性シルセスキオキサンおよび環状シロキサンの合成、構造制御および機能創出", 日本セラミックス協会 第 30 回秋季シンポジウム (招待講演), 2017 年.
- ② 金子芳郎, "イオン性シルセスキオキサン～合成・構造制御・機能化・ハイブリッド化～", 第 20 回次世代医工学研究会 (招待講演), 2017 年.
- ③ 金子芳郎, "構造制御されたイオン性シルセスキオキサン～合成・構造解析・機能化・ハイブリッド化～", 私立大学 戦略的研究基盤形成支援事業 講演会 (招待講演), 2016 年.

[図書] (計 3 件)

- ① 金子芳郎, "構造制御されたイオン性シルセスキオキサンおよび環状シロキサンの創成", *ゾル-ゲルテクノロジーの最新動向*, 幸塚広光 監修, (株)シーエムシー出版編, 第 3 章, pp. 24-36 (2017).
- ② Y. Kaneko, A. Harada, T. Kubo, and T. Ishii, "Preparation of Ionic Liquids Containing Siloxane Frameworks", *Progress and Developments in Ionic Liquids*, book edited by Scott Handy, InTech, chapter 25, pp. 579-593 (2017).
- ③ 金子芳郎, "シルセスキオキサン/環状シロキサンイオン液体", *イオン液体研究最前線と社会実装*, 渡邊正義 監修, (株)シーエムシー出版編, 第 II 編, 第 6 章, pp. 151-160 (2016).

[その他]

ホームページ等

金子研究室 HP

<http://yoshiro-kaneko-lab.jimdo.com/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金子 芳郎 (KANEKO Yoshiro)

鹿児島大学・理工学域工学系・准教授

研究者番号: 80404474