

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：14303

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19114

研究課題名（和文）柔軟性結晶転移を示す有機無機ハイブリッド分子性固溶体による潜熱蓄熱材の開拓

研究課題名（英文）Development of phase-change materials based on organic-inorganic hybrid molecular solid solutions exhibiting orientationally disordered phase Transition

研究代表者

中 建介（Naka, Kensuke）

京都工芸繊維大学・分子化学系・教授

研究者番号：70227718

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、従来の潜熱蓄熱材の課題である高コストと低熱伝導性を根本から解決するために、ナノ構造が制御された単一有機無機ハイブリッド分子として注目されているかご型シルセスキオキサン（POSS）が結晶 柔軟性結晶性転移を示す固溶体を形成するという新規技術を基盤とした従来にない概念の潜熱蓄熱材を開発することを目的とした。その結果、これまでに柔軟性結晶性転移することを見出している一置換イソブチル基含有POSS誘導体に加えて不完全かご型シルセスキオキサンPOSS誘導体をも基盤骨格として置換基を種々変えたPOSS誘導体を合成し、その熱的特性を評価することで新規技術の学術的基盤の確立を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

結晶と液体の両方の性質を示す物質である液晶は配向性のある異方性液体である。それに対して柔軟性結晶は結晶と液体の両方の性質を示す物質であるが、液晶とは異なり配向性のない等方的結晶でありフラーレンなどの球状分子で報告されている。近年、機能性付与に向けた研究が一部見られつつあるが、液晶と比較するとその基礎的理解は不十分である。POSS誘導体が結晶 柔軟性結晶性転移を示し、分子性固溶体を形成するという発見は柔軟性結晶に関する学術的発展のみならず高分子材料における相分離挙動に関連する高分子物理学分野に対しても大きな波及効果をもたらすものである。

研究成果の概要（英文）：This study has conducted to develop innovated concept of latent heat storage materials based on a new scientific technology of cage silsesquioxane (POSS) derivatives that form solid solutions exhibiting a crystalline-orientationally disordered phase transition, in order to solve the problems of conventional latent heat storage materials, such as high cost and low thermal conductivity. In this project, various types monosubstituted isobutyl group-containing POSS derivatives, which show an orientationally disordered phase transition, and incompletely condensed cage silsesquioxane derivatives as basic frameworks have been synthesized and studied relationship between their structures and thermal properties and other functions.

研究分野：高分子化学

キーワード：かご型シルセスキオキサン 柔軟性結晶 潜熱蓄熱材 固溶体

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

柔粘性結晶は結晶と液体の両方の性質を示す物質として液晶と類似しているが、液晶とは異なり配向性のない等方的結晶でありフラーレンやカルボラン、またはアダマンタンなどの球状分子で報告されている(図1)。近年、機能性付与に向けた研究が一部見られつつあるが、液晶と比較するとその基礎的理解も不十分である。研究代表者は分子構造が明確なポリシルセスキオキサンとしてかご型シルセスキオキサン(POSS)が注目され始めた1998年より現在に至るまで科学研究費などの支援により POSS 誘導体の特性と、材料への展開の可能性について独自の観点で検討を行っている。これら研究の過程で、研究代表者は異なる置換基を1個だけ有するイソブチル基含有 POSS 誘導体が柔粘性結晶へ相変化し、その置換基を変えることで相転移温度が0°C以下から60°Cまで変化することを見出した(*Chem. Commun.*, 2017, 53, 9273)。さらに、これらを混合することで分子性固溶体が得られ、相変化温度を任意に制御できることを始めて見出した。

一方、潜熱蓄熱材(PCM)は物質の相変化時の潜熱を利用した蓄熱法であり、未利用熱の活用や、冷暖房エネルギーの軽減など、将来の持続的社会的実現のため重要な材料である。潜熱蓄熱材は所望の温度で相変化を制御する必要があり、鎖長の異なるパラフィンなどを任意の比率で混ぜ合わせることで、それが達成されている(図2)。しかし、蓄熱時に潜熱蓄熱材が融解するため、カプセル化技術等で漏出防止や機械的強度補強を施す必要がある。また、相変化を示すオリゴマー成分を高分子骨格にグラフト化により相変化後の漏出防止を達成させようという研究もなされている。しかし、熱伝導率が低いシリカや粘土鉱物などの無機フィラーとハイブリッド化させることで熱交換効率を上げようという研究開発も行われているが、熱伝導率向上には未だ課題を残している。

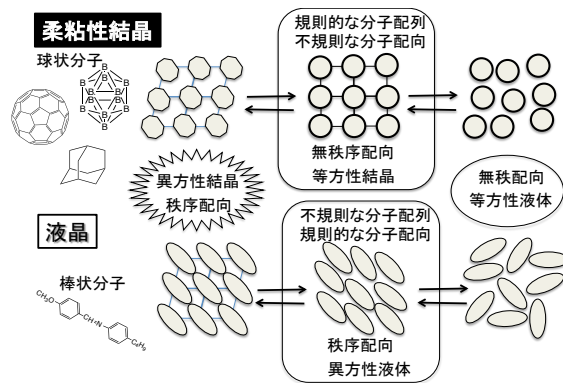


図1 結晶と液体の両方の性質を示す液晶と柔粘性結晶の類似点と相違点

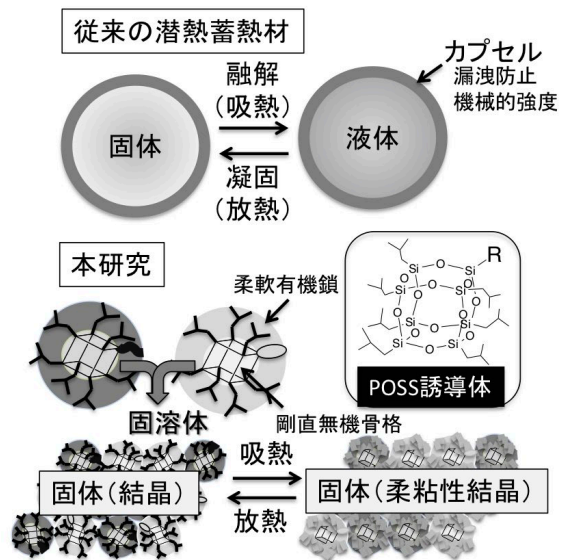


図2 本研究の目的と概要

2. 研究の目的

本研究では、従来の潜熱蓄熱材の課題である高コストと低熱伝導性を根本から解決するために、ナノ構造が制御された単一有機無機ハイブリッド分子として注目されているかご型シルセスキオキサン(POSS)が結晶-柔粘性結晶性転移を示す固溶体を形成するという新規技術を基盤とした従来にない概念の潜熱蓄熱材を開発することを目的とする。

これまで柔粘性結晶転移を示す材料を潜熱蓄熱材(PCM)として応用しようとした試みはなかった。これに対して POSS には他の柔粘性結晶を示す分子にはない大きな潜熱が期待できる有機アルキル鎖を有していることから本研究の着想に至った。

3. 研究の方法

これまでに柔粘性結晶性転移することを見出している一置換イソブチル基含有 POSS 誘導体に加えて、フェニル基やシクロヘキシル基含有 POSS 誘導体を基盤骨格として置換基(R)を種々変えた一置換 POSS 誘導体を合成する。さらに、POSS の一頂点が欠けた構造のトリシラノールと呼ばれる不完全縮合かご型シルセスキオキサンのトリシラノール部位に様々な置換基や官能基を導入した誘導体を合成する。それら単独の結晶および複数の POSS 誘導体の組合せによる固溶体結晶の作製を検討し、既存の設備による単結晶 X 線構造解析と示差走査熱量測定(DSC)を行うことで、結晶の格子定数と相転移挙動等の熱特性との物性相関を解析する。さらに、依頼測定による相転移前後の固体 NMR 測定を行う。これらより設計多様性を有する POSS 誘導体が結晶-柔粘性結晶性転移を示す固溶体を形成するという新規技術の学術的基盤を確立する。

4. 研究成果

1) モノ置換ヘプタイソブチル POSS 化合物の熱特性評価

モノ置換ヘプタイソブチル POSS 化合物におけるモノ置換基の構造を系統的に変化させることによる結晶-柔軟結晶転移への影響について種々の測定法を用いた評価により解析を行った。

種々のモノ置換ヘプタイソブチル POSS 化合物 (R-POSS) は対応するトリシラノールから合成した (図 3 a)。R-POSS の示差走査熱量 (DSC) 測定を  $-50^{\circ}\text{C}$  から  $180^{\circ}\text{C}$  付近まで行った結果を図 3 b に示す。He-POSS 以外は  $-28^{\circ}\text{C}$  から  $63^{\circ}\text{C}$  に結晶-柔軟結晶転移に相当する吸熱ピークが観測された。H-POSS と He-POSS では  $138^{\circ}\text{C}$  と  $156^{\circ}\text{C}$  にそれぞれ融点に相当する吸熱ピークが見られた。置換基 R の分子量に対する結晶-柔軟結晶転移温度 ( $T_{0D}$ ) をプロットしたところ  $R=i\text{Bu}$  を頂点とした火山型プロットが得られた (図 3 b)。iBu 基よりも置換基 R の分子量が低いほど、または高くなる程、 $T_{0D}$  が低下することがわかった。

種々のモノ置換ヘプタイソブチル POSS 化合物 (R-POSS) の粉末 X 線回折 (XRD) 測定を室温で行った。結晶-柔軟結晶転移温度が室温より高い R-POSS 場合は、 $2\theta=8^{\circ}$  付近に 2 つの回折ピークが確認されるが、結晶-柔軟結晶転移温度が室温より低い化合物では  $2\theta=8^{\circ}$  付近に 1 本の回折ピークのみとなり、よりシンプルな回折パターンを示すことがわかった。 $2\theta=8^{\circ}$  付近の回折ピークは置換基の分子量が高くなるにつれて低角度側にシフトしていることが確認できた。

A-POSS を用いて温度可変  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR 測定を行った。相転移温度以下ではイソブチル基のメチルプロトンに帰属されるピークが複数観測されたが、相転移温度以上ではそれが 1 本のピークとなった。この結果はイソブチル基のメチル基が相転移温度以下では非等価であるのに対して、相転移温度以上では等価であることを示すものである。また、アリル基のシグナルは相転移以上で低磁場側にシフトし、ピーク幅が狭くなった。一方、 $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR 測定では相転移温度前後で変化は見られなかった。これらの結果は、A-POSS では相転移以上では置換基は流動するが、シルセスキオキサン骨格は結晶性を維持していることを示すものである。

## 2) アリール置換オクタシルセスキオキサン合成法の開発

POSS 骨格に直接様々な  $\pi$  共役系有機官能基を共役させ系統的な実験研究を行うことで、POSS のさらなる特性が明らかにできると考えられる。ここで、POSS にアリール基を導入することが求められるが、これまでは不完全 POSS にシランカップリング剤を用いた手法が主流であった。この手法では反応性が高く、不安定なシランカップリング剤が必要なため導入するアリール基が限られ、系統的な実験研究が困難であった。そこで本研究では水素置換 POSS にハロゲン化アリールを金属触媒により反応させることで、不安定なシランカップリング剤の合成をせずに、様々なアリール基の導入に成功した。

まず、反応の最適条件を検討するために、アミン・温度・溶媒の検討を行った。その結果から得られた最適条件において、**1** の骨格に対して置換基 ( $R_2$ ) に電子供与基や電子求引基、オルト位に嵩高い置換基まで様々なアリール基が導入できた。さらに、ヘテロ環 (ピリジン環、チオフェン環) の導入も行えた。各目的化合物 (**3**) は良好な収率で得ることができ、様々な新規 POSS 誘導体の合成に成功した。本反応はトリエトキシシランと同様に、POSS 骨格においても進行し、簡便に様々なアリール基換基を POSS に導入できることを明らかにした。さらに、本手法を用いることで、様々な新規 POSS 誘導体の合成が可能となり、POSS のさらなる機能開拓に寄与するものと期待される。

## 3) 不完全かご型シルセスキオキサンへの直接的アリール化反応の開発

POSS の一頂点が欠けた構造のトリシラノールと呼ばれる不完全縮合かご型シルセスキオキサンはトリアルコキシシランまたはトリクロロシランとのコーナーキャッピング反応により容易に一官能性 POSS 誘導体を合成することができる有用な前駆体である。一方、不完全縮合かご型骨格そのものを機能性材料として活用した例は、固体触媒表面モデルや無機イオンの配位子と

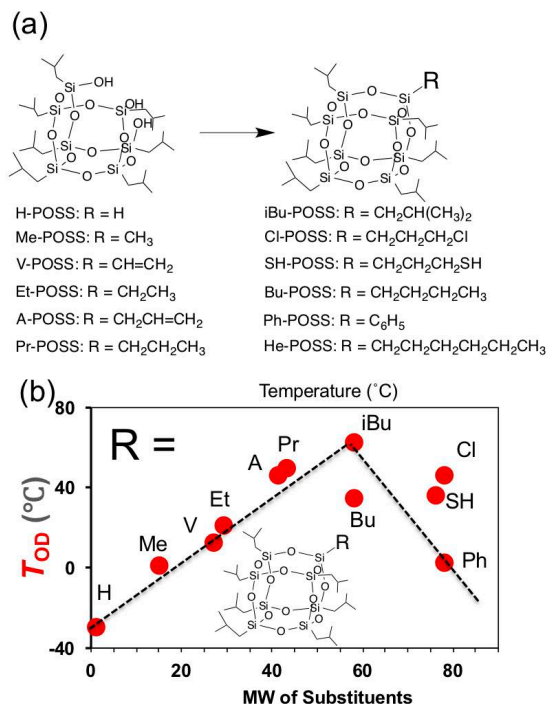
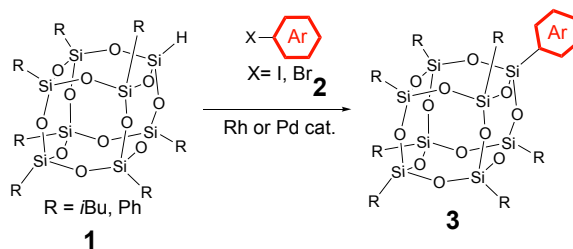


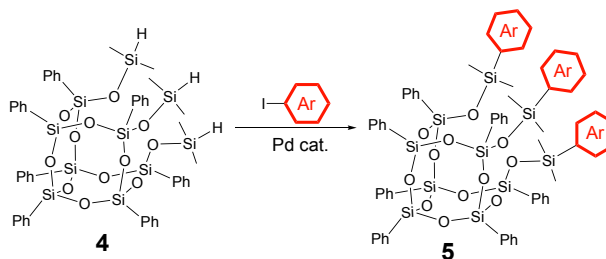
図 3 モノ置換ヘプタイソブチル  $T_8$  化合物の構造と結晶-柔軟結晶転移との関係



式 1 直接的アリール化によるアリール置換オクタシルセスキオキサン合成



した研究が多く、不完全縮合かご型骨格に由来する物性検討はあまりされていなかった。不完全 POSS は結晶性が低いため、フィラーとして用いる際のポリマーへの分散性が高いことが報告されている。さらに欠損部位の置換基を剛直にすることで、分散性がより向上することが報告されている<sup>1)</sup>。そこで、本研究では剛直で更なる機能化が期待できるアリール基導入法の開発を目指した。Si-H 基でトリシラノールをキャッピングした **4** に対して反応条件の最適化を行い、Pd 触媒を用いたアリール基導入法を確立した。本反応により、良好な反応率で様々なアリール基の導入が可能となり、不完全 POSS 誘導体の分子設計の幅が広がった。また、合成した各不完全 POSS 誘導体の TGA・DSC 測定を行い、熱特性を明らかにした。本反応により、良好な反応率で様々なアリール基の導入が可能となり、不完全 POSS 誘導体の分子設計の幅が広がった。



式2 不完全かご型シルセスキオキサンへの直接的アリール化反応

#### 4) カルバゾール含有不完全かご型シルセスキオキサン誘導体

POSS の 1 頂点が欠損した不完全 POSS(トリシラノール)と 1 辺が開裂した不完全 POSS(ジシラノール)に着目し、これらのシラノール部位に発光性分子であるカルバゾールを修飾した不完全 POSS 誘導体(**6** および **7**)をそれぞれ合成した。得られたカルバゾール含有不完全 POSS 誘導体の TGA、DSC 測定を行ったところ、無機骨格の違いにより、異なる熱特性を示した。EL 素子の発光層に **6** および **7** を用いて比較を行ったところ、輝度-電圧特性評価の結果において、**7** と比較して **6** の輝度が高いことがわかった。この結果は **6** と比較して **7** の結晶性が高いことが分かりました。これらより、**7** では膜中で多くの結晶粒界ができ、それにより電荷輸送が阻害されるのに対し、**6** の場合、膜が均一である為、電荷輸送が阻害されずに、電流が流れやすいのではなかったと考えられる。

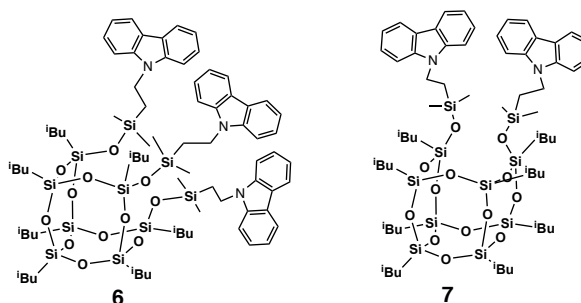


チャート1 カルバゾール含有不完全かご型シルセスキオキサン誘導体

#### <引用文献>

1) S. Yuasa, Y. Sato, H. Imoto and K. Naka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2017**, *135*, 46033.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Morimoto Satoshi, Imoto Hiroaki, Kanaori Kenji, Naka Kensuke	4. 巻 91
2. 論文標題 Effect of Mono-Substituents in Heptaisobutyl-Substituted Polyhedral Octasilsesquioxanes on Orientationally Disordered Phase Transition	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1390 ~ 1396
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180156	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Satoshi Wada, Hiroaki Imoto, Kensuke Naka	4. 巻 92
2. 論文標題 Palladium-Catalyzed Arylation of Open-Cage Silsesquioxanes toward Thermally Stable and Highly Dispersible Nanofillers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 989-994
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190027	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ryoichi Katoh, Hiroaki Imoto, Kensuke Naka	4. 巻 10
2. 論文標題 One-pot strategy for synthesis of open-cage silsesquioxane monomers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polym. Chem.	6. 最初と最後の頁 2223-2229
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9PY00036D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Imoto Hiroaki, Ueda Yukiho, Sato Yuri, Nakamura Masashi, Mitamura Koji, Watase Seiji, Naka Kensuke	4. 巻 2020
2. 論文標題 Corner- and Side-Opened Cage Silsesquioxanes: Structural Effects on the Materials Properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 737 ~ 742
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.201901182	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Imoto Hiroaki, Wada Satoshi, Yumura Takashi, Naka Kensuke	4. 巻 2019
2. 論文標題 Transition-Metal-Catalyzed Direct Arylation of Caged Silsesquioxanes: Substrate Scope and Mechanistic Study	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2202 ~ 2207
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi:10.1002/ejic.201900126	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Imoto Hiroaki, Ishida Ayano, Hashimoto Mari, Mizoue Yoko, Yusa Shin-ichi, Naka Kensuke	4. 巻 48
2. 論文標題 Soluble Network Polymers Based on Trifunctional Open-cage Silsesquioxanes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1266 ~ 1269
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190536	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計4件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 中 建介
2. 発表標題 かご型シルセスキオキサンの柔粘性結晶転移に及ぼす置換基効果
3. 学会等名 「材料シンポジウム」ワークショップ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中 建介
2. 発表標題 Functional Materials Based on Completely and Incompletely Condensed Cage-Silsesquioxanes
3. 学会等名 0th US-Japan Hybrid Materials Workshop (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石田 彩乃・藤井 駿一・井本 裕顕・中 建介
2. 発表標題 かご型シルセスキオキサン主鎖型ポリマーの置換基およびコモノマーによる物性への影響
3. 学会等名 無機高分子研究討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上田幸歩・佐藤友理・中村優志・渡瀬星児・井本裕顕・中建介
2. 発表標題 カルバゾール含有不完全かご型シルセスキオキサン誘導体の合成と特性評価
3. 学会等名 高分子研究発表会(神戸)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----