

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 30 日現在

機関番号：14303

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2012～2016

課題番号：24102003

研究課題名(和文) 粒径制御シルセスキオキサン元素ブロック合成法の開拓

研究課題名(英文) Development of synthetic methods for particle size controlled element-blocks based on silsesquioxanes

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) 46,200,000円

研究成果の概要(和文)：構造の規定された無機ナノ構造体であるかご型シルセスキオキサン(POSS)を基本骨格とし、有機化学的手法で複数のPOSSを結合させたダンベル型やスター型ハイブリッドブロックの設計合成を行い、それら単独で光学透明膜を形成し、その光学的評価に成功した。次いで、構造が規定された二官能性POSSの合成法を確立することで、高分子化の手法と融合させた元素ブロック高分子の創出を行った。また、高周期15族元素を組み込んだ新たな元素ブロックの創製も押し進めることで、新たな元素ブロック高分子材料のライブラリー拡大を行った。

研究成果の概要(英文)：Thermoplastic optically transparent silsesquioxane materials derived from a single caged silsesquioxane compound can be achieved by dumbbell- and star-shaped caged structures, which can precisely design their structures for tuning their properties. Well-defined caged silsesquioxane monomers having two polymerizable functional groups were prepared by a selective corner-opening reaction of monofunctional caged silsesquioxanes and a subsequent corner-capping reaction. Polymerization of the difunctional caged silsesquioxane monomers with appropriate co-monomers resulted in transparent self-standing films. The present monomers would contribute to design novel element-block polymeric materials with well-defined properties. Novel element-blocks based on organoarsenic compounds were also prepared by newly developed practical synthetic methods to stimulate the field of organoarsenic chemistry as well as enlarging library of element-blocks.

研究分野：無機高分子

キーワード：シルセスキオキサン POSS 無機高分子 光学的透明膜 二官能性モノマー 有機ヒ素化合物

1. 研究開始当初の背景

シルセスキオキサンは優れた熱特性、電気特性、光学特性を有することから注目されており、その構造は、かご型、ラダー型、ランダム型に大別される。ランダム型は合成が簡便であり、優れた成型加工性を有する。しかし、成型加工には高温または長時間の処理による架橋反応を伴うため、その後の再利用は困難であり、かつ分子レベルでの機能および構造制御は達成されていない。一方、かご型シルセスキオキサン (POSS) は分子レベルで構造が制御されたシルセスキオキサンであり、これまで研究が盛んに行われているが、POSS は対称性が高いため結晶性が高く、会合や相分離が起こりやすいため、種々の官能基を導入して分散性を高め、ナノサイズフィラーとして有機高分子に添加、分散させた利用がほとんどであり、POSS の特性を最大限に活かした材料とはなっていない。

研究代表者は、単純な有機鎖を有する POSS 化合物をメチレン鎖で結合させることによりその対称性を低下させれば、POSS 化合物単独で透明材料化が達成できるというコンセプトのもと、トリフルオロプロピル基含有ダンベル型 POSS 化合物は透明なフィルムを形成し、POSS 化合物単独での材料化が可能であることを始めて見出していた (*Macromolecules*, **2011**, *44*, 6039)。また、より結晶性の高いイソブチル基含有 POSS 化合物では、スター型 POSS 化合物において透明なフィルム形成能を発現するという知見を得ていた。これらの背景より、POSS を基盤として有機化学的手法により得られるこれら有機無機ハイブリッド化合物は剛直な POSS 骨格と柔軟な有機鎖とが分子レベルで三次元的デザイン可能な元素ブロックであり、光学および電子特性を有する有機ユニットの導入も含めて開発を進め、それらの高分子化法を開発できれば POSS の特性を最大限に活かした元素ブロック高分子材料が創出できるという着想に至った。

研究代表者は別途、これまで反応性がほとんど調べられていなかったカテナヒ素化合物であるホモ環状化合物を用いたラジカル反応によってヒ素原子を主鎖に含む分子量 1 万以上のポリ(ビニレンヒ素) (*J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 6600) や、環状二量体付加物である 1,4-ジヒドロ-1,4-ジアルシニンの合成に成功した (*Organometallics*, **2007**, *26*(7), 1827)。1,4-ジヒドロ-1,4-ジアルシニンは配位子として遷移金属と多彩な配位様式を示すことを明らかにしてきた (*Organometallics*, **2007**, *27*(6), 1034)。高周期 15 族元素であるヒ素元素を組込んだ新たな元素ブロックの創製を行うことは、本領域の目的である新的合成プロセスによる多彩な元素群で構成される“元素ブロック”の開拓に向けて、元素の特

徴を最大限に活かした元素ブロック設計の新たな指針を創出することに貢献できるという着想にも至った。

2. 研究の目的

本研究は、有機合成の手法を取り入れたかご型シルセスキオキサン (POSS) を基本骨格とし、有機化学的または無機化学的手法で複数の POSS を結合させたダンベル型やスター型ハイブリッドブロックの設計合成を行い、これら単独での材料物性・機能評価を行い、元素ブロック基盤材料としての課題を抽出することを第一の目的とする。次いで、高分子化の手法と融合させるために適切な官能基設計を行い、新たな元素ブロック高分子基盤材料創出を目指すことを目的とする。

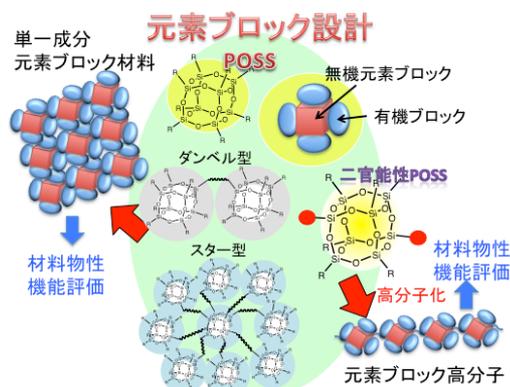


図1 計画研究の全体構想図

さらに、窒素やリン配位子と比較してこれまで研究例がほとんどない高周期 15 族元素であるヒ素を含有する化合物を配位子とした金属錯体の発光特性を中心とした機能探索を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

1) 機能性ユニット POSS 元素ブロックの合成

発光特性を示す π 共役系架橋部位を有するダンベル型 POSS 元素ブロックの設計合成を行い、単独でキャスト法により均一透明なフィルムを形成させ、固体状態における相対蛍光量子収率を含めた発光および熱物性を評価することで、POSS を基盤とした三次元的元素ブロック構造による発光機能への影響を明らかにする。

2) スター型 POSS 元素ブロックによる単一成分シルセスキオキサン材料の開発

架橋部位の長さを種々変化させたスター型 POSS 元素ブロックを設計合成し、単一成分で形成されるフィルムの光学および熱特性を評価するとともに、そのナノ構造を解析することで、結合部位の構造と特性との相間を明らかにする。

3) 自己組織性 POSS ハイブリッド dendron 型ブロック

両親媒性 POSS 核 dendron を新たに設計合成し、自己組織化による三次元的元素ブ

ック構造の開発を行い、その物性評価を行うことで、元素ブロック形成における非共有結合を用いた新たな手法を開拓する。

4) POSS 元素ブロック高分子化法の開発

溶媒への可溶化や熱可塑性などの加工容易性を付与された POSS 元素ブロック高分子を創出するために構造の規定された二官能基化設計を行い、A02 班の高分子化の手法と融合させた元素ブロック高分子の創出を行う。

5) 不完全縮合かご型シルセスキオキサン元素ブロックの開発

不完全縮合かご型シルセスキオキサン誘導体の特性を明らかにするとともに、これにポリエチレングリコール鎖を導入した両親媒性化合物を新たに合成し、領域内共同研究により、その乳化剤としての特徴を明らかにする。

6) ヒ素元素を組込んだ元素ブロックの創製

窒素やリン配位子と比較してこれまで研究例がほとんどない高周期 15 族元素であるヒ素を含有する化合物を配位子とした金属錯体の発光特性を中心とした機能探索を行う。

4. 研究成果

1) 機能性ユニット POSS 元素ブロックの合成

剛直な π 共役系で架橋させたイソブチル基含有ダンベル型 POSS 誘導体を合成したところ、これらが透明なフィルムを形成することがわかり、剛直な架橋部位によって結晶性が低下することが示唆された。架橋部位のみで構成されたモデル化合物と相対蛍光量子収率を比較したところ、モデル化合物よりも高い値を示した。架橋部位の運動性の低下が無輻射遷移を抑え、高発光効率化したと考えられる。固体状態では溶液状態よりも発光波長がレッドシフトするが、ダンベル型 POSS 化合物はモデル化合物よりレッドシフトの程度が小さく、発光効率が高いことが示唆された。

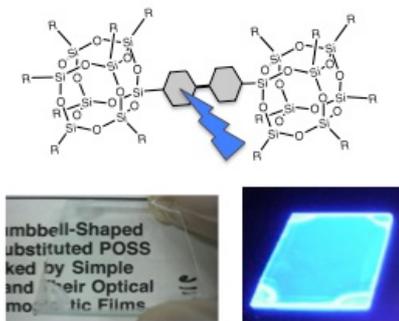


図2 発光性ダンベル型 POSS 化合物

2) スター型 POSS 元素ブロックによる単一成分子シルセスキオキサン材料の開発

メチレン鎖が異なる末端にビニル基を有する一官能性ヘプタイソブチル置換 POSS とオクタキシジメチルシロキシ-T8-シルセスキオキサンを用いて、C2、C3 および C8 架橋スター型 POSS 化合物を合成し、膜形成能を評価したところ、いずれも光学的透明フィルムが得

られた。これら光学透明膜は明確な融点を示し、メチレン鎖が長くなるにつれて結晶性が向上するとともに融点が上昇した。A03 班の櫻井との共同研究による広角 X 線散乱 (WAXS) 測定によるナノ構造評価によって、融点は POSS ユニットの結晶ドメインの融解に由来し、メチレン鎖が長くなるにつれてその結晶性が上昇したことを明らかにした。これらの結果はメチレン鎖の長さを制御することで光学的透明性を維持しながら耐熱性を向上させられることを示すものである。

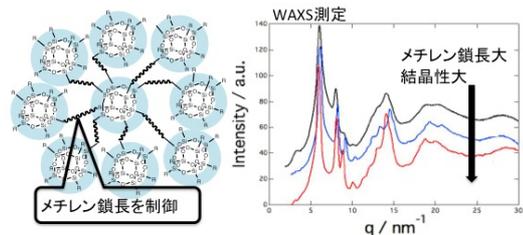


図3 スター型 POSS 元素ブロックにおけるメチレン鎖の影響

3) 自己組織性 POSS ハイブリッドデンドロン型ブロック

ナノ構造制御された光学的透明超分子材料創製を目的として、T8R7R' 型シルセスキオキサンを出発原料として水素結合ネットワーク形成が期待できる水酸基またはカルボン酸基を末端に有するポリ (アミドアミン) 型両親媒性 POSS 核デンドロンを合成した結果、第3世代デンドロンを用いることで光学的透明自立膜が得られることがわかった。それらのキャスト膜表面にデンドロン部の末端基による層が形成されたことを示し、膜表面のぬれ性が pH 変化によって制御できる光学的透明膜の作製に成功した。

4) POSS 元素ブロック高分子化法の開発

① 二官能性 POSS の開発

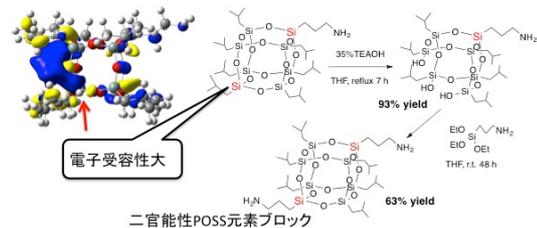


図5 二官能性 POSS モノマーの合成と反応性理論解析

テトラエチルアンモニウム水酸化物 (TEAOH) を塩基としたアミノプロピルヘプタイソブチル POSS のコーナーオープニング法とコーナキャッピング法を利用することで、分子構造が規定された二官能性 POSS の合成に成功するとともに、A04 班の田中一義の理論支援によって、モノ置換 POSS に対するコーナーオープニング法の選択性に関する理論的解析を行った結果、アミノプロピル基意外のビニル基でも置換基の反対側のケイ素元素の

電子受容性が上昇することが示されたことから、実際に反応を検討した結果、ビニルヘプタイズブチル POSS の選択的コーナーオープニング法の開発に成功した。これを用いたコーナキャッピング法により新規な二官能性 POSS であるビスビニルヘキサイズブチル POSS の合成に成功した。

② POSS 主鎖型元素ブロック高分子

二官能性 POSS モノマーに対して酸二無水物を加えて重合させ、加熱処理することで透明な主鎖型 T8 ポリイミド自立膜が得られた。これは室温から 400 °C までにガラス転移点が観測されず、T8 によってポリマーの分子運動が抑制されたことがわかった。また硬度測定を行った結果、マルテンス硬さは通常のポリエチレンと同程度の柔らかさを有していることがわかった。T8 を主鎖に導入することで耐熱性と柔軟性というトレードオフの関係にある特性を併せ持つ高分子材料が期待できる。

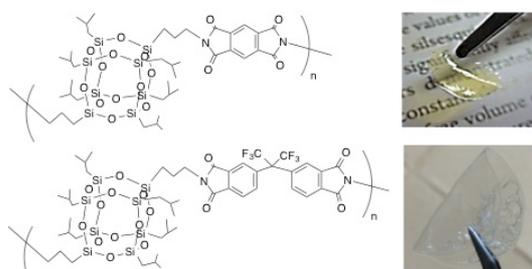


図6 POSS 主鎖型元素ブロック高分子の構造とその自立膜

5) 不完全縮合かご型シルセスキオキサン元素ブロック

POSS の一頂点が欠けた構造のトリシラノールと呼ばれる部分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 T₈ 誘導体を合成することができる有用な前駆体である。しかしながら不完全縮合かご型シルセスキオキサン自体を有機無機ハイブリッド材料のナノビルディングブロックとした材料開発はほとんど行われていなかったため、それらの熱特性に関する知見はなかった。本研究では、イソブチルトリアルコキシシランから容易に合成できるトリシラノールヘプタイズブチルシルセスキオキサンのシラノール基にクロロジメチルシランを反応させることで得られる不完全縮合かご型シルセスキオキサン化合物 (IC-POSS) の熱重量分析を行った。その結果、不完全縮合かご型シルセスキオキサンの耐熱性は完全縮合型 POSS (CC-POSS) と変わらないことが示された。一方で示差走査熱量 (DSC) 測定の結果より、IC-POSS の融点は -18 °C であるのに対して CC-POSS の融点は 130 °C であることがわかった。このことより、不完全縮合かご型シルセスキオキサン化合物は、完全縮合型 POSS に比べて耐熱性は、損なわれないものの結晶性が大きく低下する特徴を有している

ことがわかった。

6) ヒ素元素を組み込んだ元素ブロックの創製

環状ヒ素配位子ジヨード Pt(II) 単核錯体結晶は室温で無発光であるが、これに塩化メチレンなどの溶媒蒸気を暴露すると数秒で室温において赤色に強く燐光発光する結晶に変換することを見出した。無発光の Pt(II) 錯体結晶にはゲスト分子を取込めるだけの隙間は存在せず無孔性であり、溶媒蒸気吸着によって結晶構造が動的に変化し、加熱により、ゲスト分子が数分以内に脱着し、元の結晶構造に戻り、その溶媒分子有無による結晶密度変化によって発光の ON-OFF スwitching が制御できることを明らかにした。

環状ヒ素配位子ジヨード Pt(II) 単核錯体は再結晶条件を変えることで、室温で強く赤色に固体発光する立方状結晶、室温で赤色に固体発光する針状結晶、および室温で無発光の結晶の三種類の異なる構造と発光量子収率を示す結晶が得られることがわかった。この中で、針状結晶中に 1 次元チャンネル構造を有することを A04 班の渡瀬との共同研究で見出した。これは金属錯体結晶において初めての例である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 57 件)

- 1) [Naka, K.](#); Kato, T.; Abe, K.; Ishidoshiro, M.; Nishiyama, S.; Tanaka, S.; Imoto, H.; Watase, S.; Matsukawa, K.; Fueno, H.; Tanaka, K. Stereoisomerization of 1,4-dihydroarsininetetracarboxylic acid diimides under non-acidic condition from *cis-* to *trans-*forms, *Heterocycles* **2017**, in press. DOI:10.3987/COM-17-13699. 査読有
- 2) Irie, Y.; Li, L.; Imoto, H.; Komada, M.; Nishino, T.; [Naka, K.](#) Conductive casting films based on an octasilicate-core dendrimer containing the mixed-valence state TCNQ on the periphery, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 114513-114518. DOI: 10.1039/C6RA21636F. 査読有
- 3) Imoto, H.; Tanaka, S.; Kato, T.; Yumura, T.; Watase, S.; Matsukawa, K.; [Naka, K.](#) Molecular shape recognition by using a switchable luminescent nonporous molecular crystal, *Organometallics* **2016**, *35*, 3647-3650. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00614. 査読有
- 4) Ishidoshiro, M.; Imoto, H.; Tanaka, S.; [Naka, K.](#) Experimental Study on Arsoles; Structural Variation, Optical and Electronic Properties, and Emission Behavior, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 8717-8723. DOI: 10.1039/C6DT01010E. 査読有
- 5) Imoto, H.; Tanaka, S.; Kato, T.; Watase, S.; Matsukawa, K.; Yumura, T.; [Naka, K.](#) Highly Efficient Solid-State Phosphorescence of Platinum Dihalide Complexes with 9-Phenyl-9-Arsafluorene Ligands, *Organometallics* **2016**, *36*, 364-369. DOI

10.1021/acs.organomet.5b00944. 査読有

6) Yasumoto, Y.; Yamanaka, T.; Sakurai, S.; Imoto, H.; Naka, K. Design of low-crystalline and -density isobutyl-substituted caged silsesquioxane derivatives by star-shaped architectures linked with short aliphatic chains, *Polym. J.* **2016**, *48*, 281–287. doi:10.1038/pj.2015.114. 査読有

7) Maegawa, T.; Irie, Y.; Imoto, H.; Fueno, H.; Tanaka, K.; Naka, K. *para*-Bisvinylhexaisobutyl-Substituted T₈ Caged Monomer: Synthesis and Hydrosilylation Polymerization, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 7500–7504. doi: 10.1039/c5py01262g. 査読有

8) Ishidoshiro, M.; Matsumura, Y.; Imoto, H.; Irie, Y.; Kato, T.; Watase, S.; Matsukawa, K.; Inagi, S.; Tomita, I.; Naka, K. Practical Synthesis and Properties of 2,5-Diarylarsoles, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4854–4857. doi: 10.1021/acs.orglett.5b02416. 査読有

9) Imoto, H.; Nakao, Y.; Nishizawa, N.; Fujii, S.; Nakamura, Y.; Naka, K. Tripodal Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes as Novel Class of Three-Dimensional Emulsifiers, *Polym. J.* **2015**, *47*, 609–615. doi:10.1038/pj.2015.38. 査読有

10) Ogi, K.; Miyauchi, S.; Naka, K. Amphiphilic POSS-Core Dendrons for Optically Transparent Thermoplastic Films with Tunable Wettability, *Polym. J.* **2015**, *47*, 259–266. doi:10.1038/pj.2014.119. 査読有

11) Imoto, H.; Ishida, K.; Sasaki, A.; Irie, Y.; Itoh, H.; Naka, K.; Chujo, Y. Spontaneous Formation of Gold Nanoparticles with Octa(3-aminopropyl) Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, *Bul. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 653–656. doi:10.1246/bcsj.20150009. 査読有

12) Maegawa, T.; Irie, Y.; Fueno, H.; Tanaka, K.; Naka, K. Synthesis and polymerization of a *para*-disubstituted T₈-caged hexaisobutyl-POSS monomer, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1532–1534. DOI: 10.1246/cl.140515. 査読有

13) Naka, K.; Shinke, R.; Yamada, M.; Belkada, F.; Aijo, Y.; Irie, Y.; Shankar, S. R.; Smaran, K. S.; Matsumi, N.; Tomita, S.; Sakurai, S. Synthesis of Imidazolium Salt-Terminated Poly(amidoamine)-Typed POSS-Core Dendrimers and Their Solution and Bulk Properties, *Polym. J.* **2014**, *46*, 42–51. doi:10.1038/pj.2013.60. 査読有

14) Araki, H.; Naka, K. Syntheses and Properties of Dumbbell-Shaped POSS Derivatives Linked by Luminescent π -Conjugated Units, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 4170–4181. DOI: 10.1002/pola.26241. 査読有

[学会発表] (計 244 件)

1) Naka, K. Synthesis of Element Block Polymers Based on T₈-caged Silsesquioxanes, Indo-Japan Joint Symposium on Polymeric Materials, 2017年2月1日, Keraka, INDIA.

2) Naka, K.; Maegawa, T.; Irie, Y.; Miyashita, O.;

Yamanaka, T.; Imoto, H. Synthesis of Element Block Polymers Based on T₈-caged Silsesquioxanes, the 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016), 2016年16日, 福岡.

3) 中 建介, 機能性新素材を目指す元素ブロック高分子材料の創出, 第65回高分子討論会, 2016年9月15日, 神奈川.

4) 中 建介, かご型シルセスキオキサンを基盤とした元素ブロック高分子の創出, 日本ゾルゲル学会第14回討論会, 2016年8月8日, 東京.

5) Naka, K.; Maegawa, T.; Irie, Y.; Miyashita, O.; Imoto, H. Element-Block Polymers Based on T₈-caged Silsesquioxanes, Collaborative Conference on 3D & Materials Research (CC3DMR), 2016年6月24日, Incheon/Seoul, South Korea.

6) 中 建介, かご型シルセスキオキサンを基盤とした元素ブロック高分子の開発, 粉体粉末冶金協会平成28年度春季大会, 2016年5月24日, 京都.

7) 中 建介, かご型シルセスキオキサンを主構成要素とした元素ブロック高分子材料の開発, 日本化学会第96回春季年会, 2015年3月29日, 京田辺市.

8) Naka, K. Synthesis of element block polymers based on T₈-caged silsesquioxanes, Functional Materials Based on Organic-inorganic Hybrid Polymers (# 221) in Pacificchem 2015, 2015年12月15日, Hawaii USA.

9) Naka, K.; Maegawa, T.; Irie, Y.; Miyashita, O.; Imoto, H. Synthesis of Element Block Polymers Based on T₈-caged Silsesquioxanes, Pacific Polymer Conference 14, 2015年12月10日, Kauai, Hawaii USA.

10) Naka, K.; Araki, H.; Irie, Y.; Maegawa, T.; Imoto, H. Synthesis of Element Block Polymers Based on T₈-caged Silsesquioxanes, IUPAC 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME2015), 2015年10月20日, Yokohama, Japan.

11) 中 建介, カゴ型シルセスキオキサンの基盤とした元素ブロック高分子の創出, 第45回繊維学会夏季セミナー, 2015年7月30日, 北九州市.

12) Naka, K. Synthesis of element block polymers based on T₈-caged silsesquioxanes, US-Japan Workshop on Advances in Organic/Inorganic Hybrid Materials 2015, 2015年5月18日, Himeji Japan.

13) 中 建介, 無機高分子の新展開を目指した元素ブロック高分子材料, 日本セラミックス協会 第27回秋季シンポジウム, 2014年9月10日, 鹿児島.

14) 中 建介, POSSを基盤とした単一成分有機無機ハイブリッド材料の創出, 14-1精密ネットワークポリマー研究会, 2014年4月18日, 東京.

15) Naka, K.; Araki, H.; Irie, Y. Synthesis of

POSS-based Compounds and Their Application,
“Advances in Organic/Inorganic Hybrid
Materials” The 13th Pacific Polymer Conference
(PPC13), 2013 年 11 月 18 日, Kaohsiung,
Taiwan,.

〔図書〕(計 7 件)

1) 中 建介, かが型シルセスキオキサン元素
ブロック高分子の創出, シーエムシー出版,
元素ブロック高分子 -有機-無機ハイブリッ
ド材料の新概念-, 中條善機監修, **2015**, pp
180-190.

2) Naka, K., As, Sb, and Bi containing polymers,
in Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials,
Springer, Eds., Kobayashi, S.: Müllen, K. 2015,
pp 70-75.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称: フッ素含有シルセスキオキサン、フッ
素含有シルセスキオキサンの製造方法、及び
重合体

発明者: 中 建介, 井本裕顕、山中貴大

権利者: 国立大学法人京都工芸繊維大学

種類: 特許

番号: 特願 2016-222923

出願年月日: 平成 28 年 11 月 16 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 1 件)

名称: 固体導電材料

発明者: 中 建介

権利者: 国立大学法人京都工芸繊維大学

種類: 特許

番号: 特開 2013-8647

取得年月日: 平成 25 年 1 月 10 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.cis.kit.ac.jp/~kenaka/index.h
tml](http://www.cis.kit.ac.jp/~kenaka/index.html)

6. 研究組織

(1) 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