

平成 30 年 4 月 19 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14063

研究課題名(和文) 立体的な核を有する複数電荷イオン液体の開発

研究課題名(英文) Ionic liquids possessing 3D-core with multiple ion pairs

研究代表者

中條 善樹 (CHUJO, YOSHIKI)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：70144128

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体(融点が100 °C以下の塩)開発において、一般的に分子量が増加すると融点も上昇する傾向がある。一方、我々はこれまでにPOSSと呼ばれるシリカの立方体構造を有する分子を複数電荷アニオンとし、各頂点にイオン対を配置すると、それらの融点が低下すると同時に、熱分解温度が上昇することを見出した。今回、POSSを核としイオン対を集積した分子を作成し、イオン性材料としての物性評価を行う。まず、フィラーとしての効果やイオン性液晶を形成させ熱分解温度の向上を目指すとともに、色素の配列による光学特性の変化についてナノ構造との相関を調べる。

研究成果の概要(英文)：We developed the interesting properties of the POSS-based ionic liquids (ILs). The ion salts with steric molecules such as POSS carboxylates and imidazolium cations were prepared. We found that assembly of ion pairs to the POSS core can improve the thermal stability and lower melting temperatures. Finally, the thermally-stable ionic liquids can be obtained based on the steric core. The mechanism study on the thermal properties of synthesized ILs revealed that the cubic-like distribution of ion pairs assisted by the steric core should be of essential for expressing characteristic thermal properties. Furthermore, we also prepared the series of luminescent POSS with ionic side-chains. Unique optical properties of these molecules were found.

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 イオン液体

1. 研究開始当初の背景

イオン液体(融点が 100 °C 以下の塩)開発において、一般的に分子量が増加すると融点も上昇する傾向がある。一方、我々はこれまでに POSS と呼ばれるシリカの立方体構造を有する分子を複数電荷アニオンとし、各頂点にイオン対を配置すると、それらの融点が低下すると同時に、熱分解温度が上昇することを見出した(図 1a, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17649)。その機構として、融点低下は POSS 核によりイオン対間の相互作用が低下したためであり、分解温度上昇はイオン対が液体状態であっても、規則的に配置させられていることを示唆する結果を得た(*Polym. J.* **2011**, *43*, 708)。さらに、イオン性液晶(図 1b&c)を形成させることに成功し、特に、この POSS を用いたイオン性液晶は等方相転移点が分解温度以上にあるという非常に熱的に安定な液晶状態を形成することが分かった(図 1d)。

本研究では、これらの知見に基づき、まず立体核がイオン液体の熱物性に及ぼす影響についての一般性について検証する。さらに、応用として汎用性イオン液体の熱物性向上のためのフィラー開発、液晶としての温度領域の広いイオン性液晶開発について研究を展開する。さらに、POSS 周囲にイオン性色素を導入し、それらの挙動について調べる。

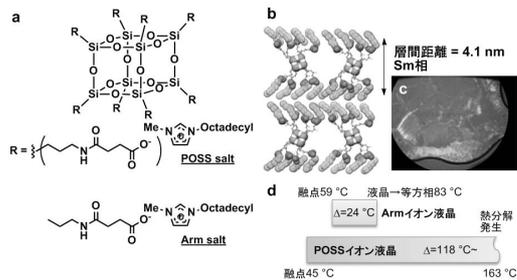


図 1. a. POSS を基盤としたイオン液晶の化学構造, b. 液晶の構造, c. 偏光顕微鏡写真, d. 液晶形成の温度領域.

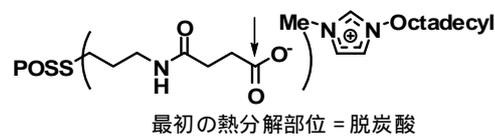
2. 研究の目的

POSS やアダマンタン等を核としイオン対を集積した分子を作成し、イオン液体としての熱物性評価を行う。また、フィラーとしての効果やイオン性液晶を形成させ熱分解温度の向上を目指すとともに、色素の配列による光学特性の変化についてナノ構造との相関を調べる。

3. 研究の方法

A. 耐熱性 POSS イオン液体の合成

従来のカルボキシ POSS の熱分解機構から、カルボキシル基における脱炭酸が最初に進行していることが明らかとなっている(図 2)。この知見をふまえ、より熱的に安定な強酸性基を含む POSS の合成を行った。具体的には、汎用的なイオン液体として使用実績のあるスルホン酸について、これらの官能基を末端



耐熱性向上 ↓ ↓

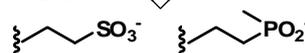


図 2. 従来の POSS イオン液体における分解部位と耐熱性付与のための分子設計指針.

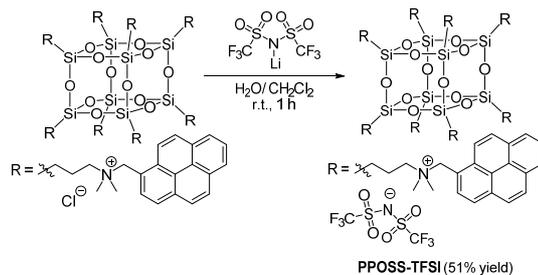


図 3. イオン性側鎖を有する修飾 POSS の合成.

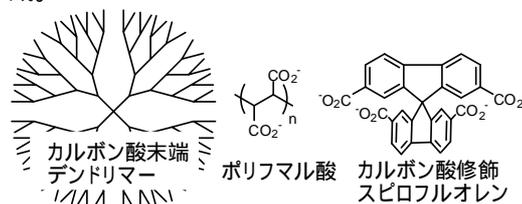


図 4. 様々な立体核を有するイオン液体のための鋳型となる分子.

に有する八置換 POSS を合成した。スルホン酸 POSS の合成と、メチルブチリミダゾリウム塩を用いることでイオン液体となることを確認した。さらに、得られたスルホン酸 POSS を汎用イオン液体に添加し、熱物性に及ぼす効果を調べた。

C14 以上の直鎖アルキル基を有するイミダゾリウム塩とイオン対を形成させることで、イオン性液晶の形成を試みた。偏光顕微鏡で液晶状態を確認するとともに、XRD, SAXS などの X 線を用いた回折装置で構造の同定を行った。カルボキシ POSS では C18 のイミダゾリウム塩を用いた場合、層間距離 4.1 nm のスメクチック層の形成が確認されている(図 1b)。本研究ではこれまでの POSS が有する側鎖よりも距離が短いことから、より相関距離の短い領域に回折ピークが得られると予想された。さらに、熱重量分析、示差走査熱量測定を行い、熱物性の評価を行った。

B. イオン性側鎖を持つ色素修飾 POSS の合成

図 3 に示すスキームで各種発光団を有する修飾 POSS の合成を進めた。様々な発光団を簡単に導入できるように、新たな合成法を確立した。得られた化合物を用い、光学物性を調べた。

C. 機能性分子核含有イオン液体の合成

図 4 の物質について、POSS と同様にイオン

液体化を図った。それぞれ高純度のカルボン酸体を合成し、イミダゾリウム塩と酸塩基中和反応でイオン対を形成させた。 dendrimer や剛直な主鎖を有するポリフタル酸は本研究手法が高分子のイオン液体化が可能であることを示す意義がある。また、フルオレンについては、高輝度発光性イオン液体としての機能を評価した。

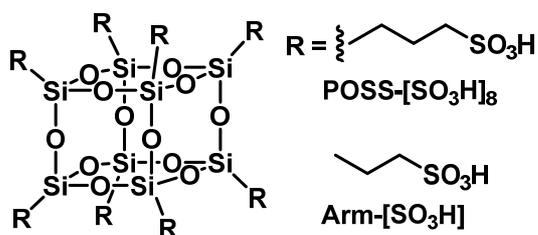
D. 熱物性評価とフィラー効果の検証

市販のイオン液体に本テーマで得られた分子を添加し、融点と熱分解温度の測定を行った。融解においては熱力学的パラメータを算出し、添加剤の効果を調べた。また、核を持たない腕のみの構造の分子を添加することで、立体核の効果調べた。現在、カルボン酸 POSS のイオン液体において、市販のイオン液体の融点を 30 °C 低下させることを達成している。より少量で効果の高い分子を探索していくことで、従来イオン液体にならない分子を液体化する物質を開発した。

4. 研究成果

オクタスルホン酸 POSS (POSS- $[\text{SO}_3\text{H}]_8$, スキーム 1) をフィラーとして種々の塩中に添加し、物性変化を調べることを目的とした。比較として、腕のみの構造を有する分子 (Arm- SO_3H) も合成した。合成した分子をメタノールに溶解させ、市販の有機塩 (図 5) と混合した。懸濁液を室温で 30 分攪拌すると無色透明な溶液となり、溶媒を蒸発乾固することで目的の試料を得た。熱重量分析の結果から、メタノール残存量は検出限界以下であることが分かった。

得られた試料の融点測定を行った (図 6)。まず、全ての塩について融点の低下がみられた。特に、融点が 122 °C のイオン塩では、20 wt% の POSS- $[\text{SO}_3\text{H}]_8$ 添加により、30 °C 近



スキーム 1. POSS- $[\text{SO}_3\text{H}]_8$ の化学構造。

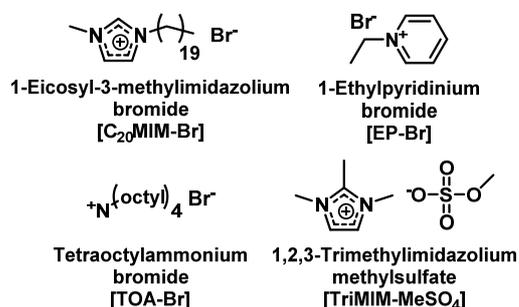


図 5. 用いたイオン液体の構造式

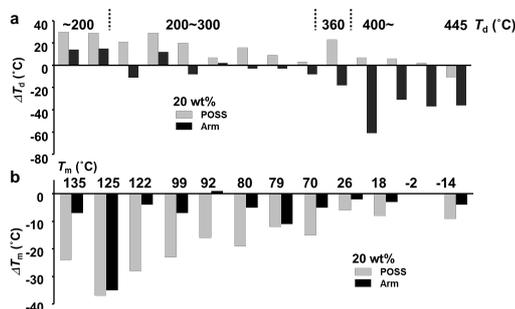


図 6. POSS- $[\text{SO}_3\text{H}]_8$ 添加時のイオン液体の (a) 熱分解温度と (b) 融点の変化。

い融点の低下がみられた。一方、POSS を含まない側鎖のみの化合物では、5 °C 程度しか融点の低下はみられなかった。この結果は、POSS- $[\text{SO}_3\text{H}]_8$ 添加により、定義上イオン液体と呼べない塩でも液体化できたことを示している。

次に、融解時の熱力学的パラメータの比較を行った。フィラーを含まない塩の融解エンタルピーとエントロピーと比較して、フィラー添加によりどちらの値も低下がみられた。特に POSS を添加した場合、より大きく低下がみられた。POSS イオン液体に関する以前の研究より、POSS にイオン対を連結した場合、イオン対の融解時の熱力学的パラメータは減少が見られた。今回の系では POSS と塩を構成する分子間に共有結合は存在しないが、同様の効果を得ることができた。これは POSS の構造的特徴が周囲の塩を構成する分子に伝播したことを示唆している。

末端のスルホン基の影響について調査した。POSS- $[\text{SO}_3\text{H}]_8$ の側鎖と同じ長さを有するオクチル基と、電荷の効果を調べるためにアンモニウム基を導入した POSS を用い、同様の実験を行った。その結果、POSS- $[\text{SO}_3\text{H}]_8$ 以外では低融点化がほとんどみられなかった。以上のことから、末端の酸性置換基がイオン対と相互作用することで POSS の剛直性や対称性が伝わり、融点低下を引き起こされたと考えられる。

さらに、分解温度について調査を行った。以前までのオクタカルボキシ POSS の場合では熱分解温度に変化は見られなかったが、POSS- $[\text{SO}_3\text{H}]_8$ の場合、大きく熱物性の向上効果が確認された。以上のことから、POSS- $[\text{SO}_3\text{H}]_8$ はイオン液体のフィラーとして熱物性を改質するのに優れた機能を有していることが示された。

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. POSS-Based Molecular Fillers for Simultaneously Enhancing Thermal and Viscoelasticity of Poly(methyl

- methacrylate) Films
Tanaka, K.; Kozuka, H.; Ueda, K.; Jeon, J.-H.; Chujo, Y.
Mater. Lett. **2017**, *203*, 62–67.
2. Development of Optical Sensor for Discriminating Isomers of Fatty Acids Based on Emissive Network Polymers Composed of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane
Narikiyo, H.; Kakuta, T.; Matsuyama, H.; Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y.
Bioorg. Med. Chem. **2017**, *25*, 3431–3436.
 3. Development of Highly-Sensitive Detection System in ¹⁹F NMR for Bioactive Compounds Based on the Assembly of Paramagnetic Complexes with Fluorinated Cubic Silsesquioxanes
Kakuta, T.; Jeon, J.-H.; Narikiyo, H.; Tanaka, K.; Chujo, Y.
Bioorg. Med. Chem. **2017**, *25*, 1389–1393.
 4. Heat-Resistant Mechanoluminescent chromism of the Hybrid Molecule Based on Boron Ketoiminate-Modified Octa-Substituted Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane
Suenaga, K.; Tanaka, K.; Chujo, Y.
Chem. Eur. J. **2017**, *23*, 1409–1414.
 5. Synthesis of POSS Derivatives Having Dual Types of Alkyl Substituents via in situ Sol-Gel Reactions and Their Application as a Molecular Filler for Low-Refractive and Highly-Durable Materials
Ueda, K.; Tanaka, K.; Chujo, Y.
Bull. Chem. Soc. Jpn. **2017**, *90*, 205–209.
 6. Polystyrene-Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Core-Shell Element-block Polymer Particles Fabricated via Heterocoagulation Method
Nishizawa, N.; Fuji, S.; Kakuta, T.; Tanaka, K.; Yusa, S.; Chujo, Y.; Nakamura, Y.
Chem. Lett. **2016**, *45*, 1168–1170.
 7. Remarkably High Miscibility of Octa-Substituted POSS with Commodity Conjugated Polymers and Molecular Fillers for the Improvement of Homogeneities of Polymer Matrices
Ueda, K.; Tanaka, K.; Chujo, Y.
Polym. J. **2016**, *48*, 1133–1139.
 8. Controllable Intramolecular Interaction of 3D Arranged -Conjugated Luminophores Based on a POSS Scaffold, Leading to Highly Thermostable and Emissive Materials
Gon, M.; Sato, K.; Tanaka, K.; Chujo, Y.
RSC Adv. **2016**, *6*, 78652–78660.
- 〔学会発表〕(計7件)
<海外招待講演>
1. 2016年4月7日
Development of Optical Chemical Sensors Based on “Element-Block Polymers”
Kazuo Tanaka, Yoshiki Chujo 2016 Spring Meeting of Polymer Society of Korea, 大田、韓国
 2. 2017年12月4日
Organic/Inorganic Hybrid Polyurethane System
Kazuo Tanaka, Yoshiki Chujo, Frank Li, BASF NAO Family Day, 上海、中国
- <国内招待講演>
1. 2016年4月13日
樹脂の屈折率制御のためのかご型シルセスキオキサン(POSS)を基盤とした分子フィラーの設計指針
田中一生、中條善樹 技術情報協会講演会、東京
 2. 2016年10月8日
樹脂の耐熱性と機能性両立のためのPOSS 元素ブロックを基盤とした機能性分子フィラーの設計
田中一生、中條善樹 第20回ケイ素化学協会シンポジウム、広島
 3. 2016年11月16日
樹脂の耐熱性と機能性両立のためのPOSS 元素ブロックを基盤とした機能性分子フィラーの設計
田中一生、中條善樹 京都コモンズセミナー、京都
 4. 2016年12月2日
かご型シルセスキオキサン(POSS)による分子フィラーの設計指針と樹脂の屈折率制御
田中一生、中條善樹 技術情報協会講演会、東京
 5. 2017年4月27日
かご型シルセスキオキサン(POSS)による分子フィラーの設計指針と樹脂の屈折率制御
田中一生、中條善樹 技術情報協会講演会、東京
- 〔その他〕
ホームページ等
<http://poly.synchem.kyoto-u.ac.jp/>
6. 研究組織
(1)研究代表者
中條 善樹 (CHUJO YOSHIKI)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：70144128