

イオン性多面体オリゴシルセスキオキサン(POSS)の 超強酸触媒合成および特性

鹿児島大学 学術研究院理工学域工学系

金子 芳郎

Supercid-catalyzed synthesis and properties of ionic polyhedral oligosilsesquioxanes (POSSs)

Yoshiro Kaneko

Research Field in Engineering, Science and Engineering Area, Research and Education Assembly, Kagoshima University

1. はじめに

三官能性有機アルコキシシランの加水分解とその後続く縮合反応によって合成される化合物は、1つのケイ素(Si)原子に対して1つの置換基(R:主に有機置換基)と平均1.5個の酸素(O)原子が結合した $\text{RSiO}_{1.5}$ の繰り返し構造で表され、シルセスキオキサン(SQ)と呼ばれる。SQはシロキサン結合由来の熱的・力学的・化学的安定性を有することに加えて、Rに機能性基を導入することで様々な性質を付与することが可能であり、近年非常に注目されている化合物である。中でも、多面体オリゴSQ(POSS)はかご型(鳥かごのような)構造のシロキサン化合物であり、様々な媒体に対して分散性に優れ、有機-無機ハイブリッドの分野で広く研究

が展開されている。これまでに様々な側鎖置換基をもつPOSSが報告されているが、収率が低い、合成において長時間の反応が必要、粉末状のため材料応用が難しいなどの課題があった。そこで本稿では、これらの課題に対応すべく、これまでに筆者らが検討してきた超強酸触媒によるイオン性POSSの合成および特性について紹介したい。

2. アンモニウム基含有POSSの高収率・短時間合成

反応性基含有POSSは共有結合によるハイブリッド化が可能であるため特に注目されており、その一例としてアンモニウム基含有POSS(Am-POSS)が知られる¹⁾。Am-POSSは3-アミノプロピルトリアルコキシシランの加水分解/縮合反応により得られるが、通常は多分子間での反応を抑制するために希薄溶液中、穏やかな条件下で反応させ、徐々に析出してくる沈殿物を回収する手法で合成されている。そのため、一般にAm-POSSの合成には長時間の反応が必

〒890-0065

鹿児島市郡元1-21-40

TEL 099-285-7794

FAX 099-285-7794

Email: ykaneko@eng.kagoshima-u.ac.jp

要であるにもかかわらず、収率が比較的低い(30%程度)という課題があった。

筆者らは、3-アミノプロピルトリメトキシシラン (APTMS) を、触媒および溶媒である塩酸 (HCl) 水溶液に溶解した後、開放系で加熱し溶媒を蒸発させることで加水分解/縮合反応を行ったところ、水溶性ラダー状ポリ SQ が得られることを既に報告している (図 1a)²⁾。一方、この触媒/溶媒である HCl 水溶液を、超強酸のトリフルオロメタンスルホン酸 (HOTf) 水溶液に代えて、同様に開放系で加熱し溶媒を蒸発させて加水分解/縮合反応を行ったところ、Am-POSS が高収率 (93%)・短時間 (全体の反応時間: 5~6 時間程度) で得られることを見出した (図 1b)³⁾。8 量体 POSS (T₈-POSS) が主生成物であり、その他にもわずかに 10 量体 POSS (T₁₀-POSS) が含まれていた (T₈:T₁₀ = 82:18)。

加熱・濃縮する方法で縮合反応を行っているにもかかわらず、ゲル化やポリマー化が起らずに POSS が形成された理由として、以下のメカニズムを考えている。プロトンが解離しやすい HOTf などの超強酸を用いることで、APTMS のアミノ基がプロトン化されアンモニウムカチオンが形成し、その結果側鎖同士の静電反撥が起こりながら縮合反応が進行するため、側鎖間距離がより離れた POSS 構造を形成したと推察している。本合成手法では濃縮して反応を促進させているため、縮合の際には高濃度溶液となっており、このような高濃度条件下では強酸 (HCl など) 中のプロトンは完全解離

しない。このことから超強酸と強酸で異なる構造の SQ (POSS とラダー状ポリ SQ) が得られたと考えている。

3. アンモニウム基含有 POSS のサイズ制御合成

POSS 研究の中心は T₈-POSS であり、10 量体以上の大きな構造の POSS を優先的に合成する研究例は限られている。特にアンモニウム基含有 POSS においては、前述のように T₈-POSS が主生成物として形成される。一方で筆者らは、前述の HOTf を触媒に用いた APTMS の加水分解/縮合反応や、2つのアミノ基を有するトリアルコキシシラン (AEAPTMS) を用いた同様の反応を、水以外の種々の溶媒中で検討したところ、高極性有機溶媒である DMSO 中では T₈-POSS が選択的に形成し⁴⁾、一方 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は、T₁₀-POSS の割合が高い (約 50%) POSS 混合物が得られることを見出した (図 2)⁵⁾。また、T₈、T₁₀、T₁₂-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、T₈-POSS とそれ以外の POSS に分離可能であることも明らかにした⁵⁾。さらに、HOTf 水溶液中での APTMS や AEAPTMS の反応を、クーゲルロール装置を用いて温度・圧力・溶媒蒸発時間を適切に制御しながら行ったところ、T₁₀-POSS の割合が高い POSS 混合物が得られることも明らかにしている⁶⁾。

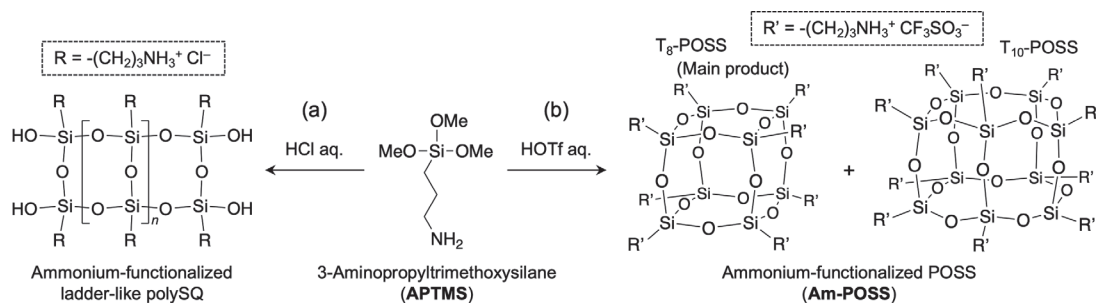


図1 アンモニウム基含有 (a) ラダー状ポリ SQ および (b) POSS の合成

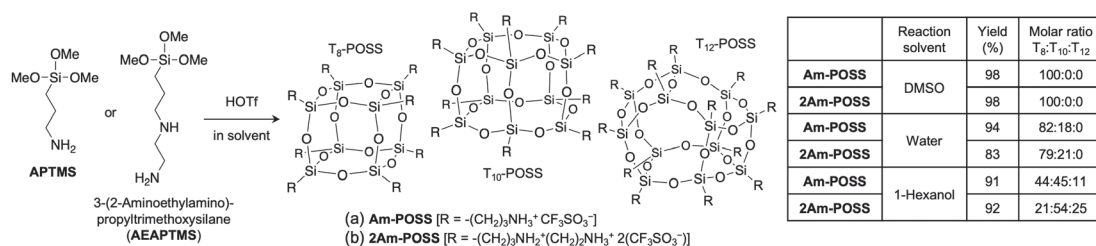


図2 アンモニウム基含有 POSS の合成における反応溶媒と構造の関係

4. 二種のイオン性置換基を持つ低結晶性 / 非晶性 POSS の合成

対称構造体である POSS (特に T₈-POSS) は結晶性が高いために粉末状のものが多く、POSS 単独で光学的に透明な膜を作製することは困難である。筆者らは、二種類のアミノ基含有有機トリアルコキシシラン (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 / 縮合反応を行ったところ、透明なキャスト膜が形成可能な低結晶性 POSS (Low-C POSS) が得られることを見出した (図 3a)⁷⁾。Low-C POSS が低結晶性である理由として、二種の置換基が 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。すなわち、Low-C POSS の膜中には可視光が散乱するような大きさの結晶ドメインがほとんど存在しないことから透明な膜になったと推察している。

さらに、第四級アンモニウムおよびイミダゾリウム基を有する有機トリアルコキシシランの混合物を原料に用いて、超強酸であるビス (トリフルオロメタンスルホンル) イミド (HNTf₂)

の水 / メタノール混合溶媒中での加水分解 / 縮合反応を行ったところ、室温イオン液体の性質を示す二種の側鎖置換基含有 POSS が得られることが分かった (図 3b)⁸⁾。また、第一級と第三級、第一級と第四級、第二級と第四級アンモニウム基の組み合わせの POSS においてもイオン液体の性質を示すことを明らかにした⁹⁾。POSS の側鎖にぶら下がっている二種の置換基の構造が大きく異なると結晶性が低下 (あるいは消失) し、その結果、比較的低温で流動性を示すイオン液体になったと考えている。

5. カルボキシル基含有 POSS の合成

カルボキシル基のような酸性側鎖置換基を有する POSS を三官能性シラン化合物から直接合成することは難しい。これは原料であるカルボキシル基含有有機トリアルコキシシランは一般的な試薬として存在しないためである。そこで筆者らは、反応中にカルボキシル基を生成する原料として 3- (トリエトキシシリル) プロピルコハク酸無水物を用いて、HOTf 水溶液による加水分解 / 縮合反応を行ったところ、T₁₀-POSS が主に生成されることが分かった (図

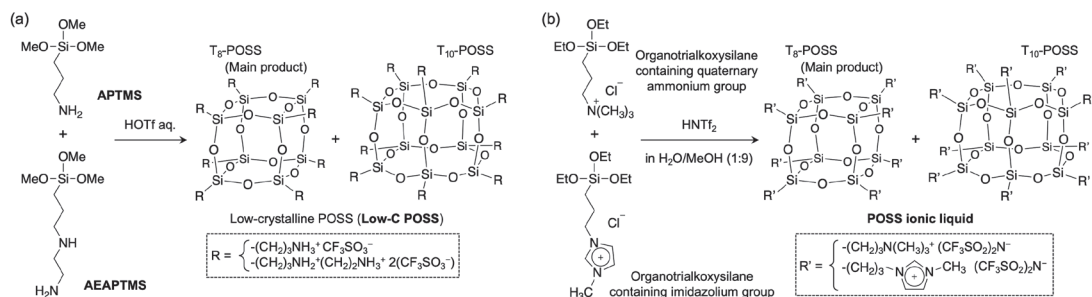


図3 二種の置換基を有する (a) 低結晶性 POSS および (b) POSS イオン液体の合成

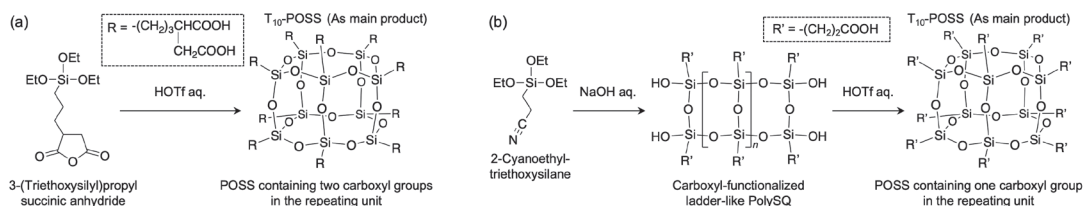


図4 繰り返しユニットに (a) 2つおよび (b) 1つのカルボキシル基を有する POSS の合成

4a)¹⁰⁾。さらに、2-シアノエチルトリエトキシシランの NaOH 水溶液を用いた反応で合成されたポリ SQ¹¹⁾ を、HOTf 水溶液中で加熱処理し、その後溶媒を留去することでカルボキシル基含有 POSS が得られることも明らかにした (図 4b)¹²⁾。

6. おわりに

今後、POSS を材料応用する研究がますます発展すると期待されるが、これらを支える基盤技術として、今回紹介したような簡便な合成手法の開拓や構造制御に関する基礎研究もこれまで以上に重要になるであろう。

文献

- 1) F. J. Feher and K. D. Wyndham, Chem. Commun. 1998, 323.
- 2) Y. Kaneko, N. Iyi, K. Kurashima, T. Matsumoto, T. Fujita, and K. Kitamura, Chem. Mater. 16, 2004, 3417.
- 3) Y. Kaneko, M. Shoiriki, and T. Mizumo, J. Mater. Chem. 22, 2012, 14475.
- 4) T. Matsumoto and Y. Kaneko, Chem. Lett. 47, 2018, 864.
- 5) K. Imai and Y. Kaneko, Inorg. Chem. 56, 2017, 4133.
- 6) T. Matsumoto and Y. Kaneko, Bull. Chem. Soc. Jpn. 92, 2019, 1060.
- 7) T. Tokunaga, M. Shoiriki, T. Mizumo, and Y. Kaneko, J. Mater. Chem. C 2, 2014, 2496.
- 8) A. Harada, S. Koge, J. Ohshita, and Y. Kaneko, Bull. Chem. Soc. Jpn. 89, 2016, 1129.
- 9) R. Hasebe and Y. Kaneko, Molecules 24, 2019, 4553.
- 10) J. Liu and Y. Kaneko, Bull. Chem. Soc. Jpn. 91, 2018, 1120.
- 11) H. Toyodome, Y. Kaneko, K. Shikinaka, and N. Iyi, Polymer 53, 2012, 6021.
- 12) T. Kozuma and Y. Kaneko, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 57, 2019, 2511.