かご型シルセスキオキサンをコアとする有機無機ハイブリッドデンドリマーの合成と固体機能材料への利用

Synthesis of Organic-inorganic Hybrid Dendrimers Based on Caged Silsesquioxanes as Cores and Application for Solid-state Functional Materials

中 建介

京都工芸繊維大学分子化学系

〒606-8585

京都市左京区松ヶ崎御所海道町

Kensuke NAKA

Faculty of Molecular Chemistry and Engineering,
Kyoto Institute of Technology

Goshokaido-cho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto
606-8585, Japan

論文要旨：オクタキス（ジメチルシロキシ）オクタシルセスキオキサンとアリルコハク酸無水物とのヒドロシリル化により得られるオクタキス（プロペニルジメチルシロキシ無水コハク酸）オクタシルセスキオキサン（OS-SA）は、開環および縮合反応を行うことで簡便に16末端のかご型オクタシリケート（OS）をコアとする有機無機ハイブリッドデンドリマーを合成することができる前駆体として有用である。OSコアデンドリマーは分子レベルで剛直なOS骨格によって誘起される特徴的な構造のため周囲の有機分岐鎖は適度な運動性を有するものの、末端基間の距離は保っているという特異な分子形態を有している。本稿では、OSをコアとする種々の機能性末端基を有する有機無機ハイブリッドデンドリマーについて、主として固体機能材料としての特徴について述べる。 π 共役ユニットとしてビフェニル基およびカルバゾール基を末端に有するOSコアデンドリマーの合成を行ったところ、ガラス転移温度が室温付近以上のアモルファス性透明自立膜が得られることがわかった。また、OS-SAの開環および縮合反応に異なる基質を用いることで、電子供与性のカルバゾール基と電子受容性のナフタリイミド基や互いに相溶化しないパーフルオロカーボンと hidrocarbon など2種類の機能性官能基を末端部位に交互に導入した有機無機ハイブリッドデンドリマーを合成することができ、これらは単一分子としての性質のみならず、両者の相互作用による新たな機能を発現した。

Abstract: Octakis(propenyl succinicanhydrido)polyhedral octasilicate (OS-SA), which is prepared by hydrosilylation of octadimethylsiloxy-polyhedral octasilicate with propenyl succinic anhydride, is an attractive intermediate to produce a variety of octasilicate (OS)-cored dendrimers. The OS-core dendrimers are ideal candidates for single component functional solid-state materials, which possess three-dimensional well-defined molecular level structures. As these dendrimers have globular conformations due to the rigid OS core, their three-dimensional structures are maintained in the solid state. Especially, terminal function groups are isolated and inhibit interaction with neighboring branches. This review focuses on recent efforts to prepare single component functional solid-state materials based on the OS-core dendrimers. The OS-cored dendrimers bearing biphenyl or carbazole units on their terminal groups formed thermoplastic transparent free-standing films at room temperature. Bi-functional terminal OS-cored dendrimers bearing carbazole and 1,8-naphthalimide or fluorocarbon and hydrocarbon chains on their peripheries were synthesized by combination of ring-opening and condensation reaction of OS-SA with 9H-carbazole-9-ethanol and N-(2-hydroxyethyl)-1,8-naphthalimide or 9-decanol and perfluoro-1-decanol, respectively. The bi-functional terminal OS-cored dendrimers showed not only individual properties of the functional units but new functions derived from interaction between the two units.

Key words: dendrimer, silsesquioxane, octasilicate, solid-state materials

1 はじめに

かご型シルセスキオキサンは多面体シルセスキオキサン (POSS) と呼ばれ、ナノ構造が制御された単一分子であることから、有機無機ハイブリッドのナノビルディングブロックとして期待されている。 T_8 と称されるかご型オクタシルセスキオキサン ($(\text{RSiO}_{1.5})_8$) は POSS の代表例であり、その合成の容易さから、多くの研究者によってこれらを利用した材料開発が進められている^{1, 2)}。本来、POSS は多面体シルセスキオキサンの総称であるが、 T_8 を POSS と呼ぶ場合も多い。POSS は Hybrid Plastics 社の登録商標であり、必ずしも T_8 のみを示すわけではない。 T_8 化合物は剛直なさいころ状骨格の頂点に有機側鎖を有する構造であると見ることができる。同様の有機骨格で形成されるさいころ状分子であるキューバンは多段階の煩雑な合成ルートを経るのに対して、 T_8 化合物は一段階で容易に合成できる点で優位性を有している。さらに T_8 化合物は、8 個の官能基を有する対称性の高い多官能性分子であり、 dendrimer の分子形態と類似しているという見地からも興味深い分子である。 T_8 化合物はすでに 8 個の官能基を有していることから T_8 をコアとする dendrimer は従来の dendrimer よりも大幅に合成ステップを低減できる^{3, 4)}。さらに、通常の有機骨格からなる dendrimer が柔軟な分子構造であるのに対して、 T_8 コア dendrimer は分子レベルで剛直な T_8 骨格によって誘起される特徴的な構造のため周囲の有機分岐鎖は適度な運動性を有するものの、末端基間の距離は保っているという特異な分子形態を有している。そのため末端基の dendrimer 内部への折りたたみが通常の dendrimer よりも抑制され、末端基の特性がその物性に大きく影響する⁵⁻⁷⁾。分子レベルで剛直な

T_8 骨格によって固体状態においても球状構造を保ち、末端基の内部への潜り込みが抑制されることによって末端基が球状構造の周囲に分布した構造をとることが期待できる。したがって、この球状分子を組織化することにより、相互に隣接した末端部位の相互作用を利用した分子間ネットワーク構造が形成される単一成分有機無機ハイブリッド材料が得られると考えられる。筆者らは、樹木状の有機分岐鎖を介して末端基にイオン伝導経路となるイオン液体成分であるイミダゾリウム塩を固定配列化した分子構造を有する第一世代および第二世代ポリアミドアミン型 T_8 核 dendrimer を設計し、その固体膜物性を検討したところ、これまでに実用化されたリチウムイオン二次電池用固体電解質に迫るイオン伝導性を示すとともに、良好な電極との電荷交換を行える材料であることを示した (Fig. 1)。それらのナノ構造評価によって末端ユニットの分子レベルの三次元的ネットワーク構造の形成が確認され、イオン伝導性評価によって低世代 dendrimer ほどイオン伝導率が向上することを見出している⁸⁻¹⁰⁾。

一方、テトラエトキシシラン (TEOS) を等モル量の水酸化テトラメチルアンモニウムと反応させると、無機成分のみからなるかご型シルセスキオキサンと類似のかご構造体であるかご型オクタシリケート (OS) が収率よく生成する (Scheme 1)¹¹⁾。これにジメチルクロシランを反応させて得られるオクタキス (ジメチルシロキシ) オクタシルセスキオキサン ($\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$) は 8 個の Si-H 基を各頂点に有する構造をしており、様々な置換基をヒドロシリル化反応で導入できることから T_8 に比べてより低コストで簡便に合成できる有益な前駆体である¹²⁾。 $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ とアリルコハク酸無水物とのヒドロシリル化により得られるオクタキス (プロベニルジメチルシロキシ無

Fig. 1 Structure of T_8 and schematic illustration of a single component solid-state material composed of cage silsesquioxane-core dendrimer terminated with imidazolium salt.

Scheme 1 Synthesis of a variety of octasilicate (OS)-core dendrimers from OS-SA.

水コハク酸) オクタシルセスキオキサン (OS-SA)¹³⁾ は開環および縮合反応を行うことで簡便に 16 末端の OS をコアとする有機無機ハイブリッド dendrimer を合成することができる前駆体として有用である。本稿では、

OS をコアとする種々の機能性末端基を有する有機無機ハイブリッド dendrimer について、主として固体機能材料として何が期待できるかについて概説する。

2 π 共役ユニットを末端に有する OS コアデンドリマー

OS-SA にビフェノキシエタノールまたはビフェノキシデカノールを用いて開環および縮合反応させることでビフェニルエチル基およびビフェニルヘキシル基末端 OS コアデンドリマー (OS-C2-BP および OS-C6-BP) をそれぞれ合成した¹⁴⁾。OS-C2-BP および OS-C6-BP のアセトン溶液をシリコンウエハ上にキャストしたところ、OS-C2-BP からは基板から容易に剥離できる光学的透明自立膜が得られることがわかった。しかし、OS-C6-BP は白濁したワックス状の膜であった。粉末 X 線回折測定 (XRD) と示差走査熱量計 (DSC) 測定より OS-C2-BP はガラス転移 (T_g) を 24°C に有するアモルファス性であることがわかった (Fig. 2)。これに対して OS-C6-BP は融点を 40°C に示す結晶性ドメインを有することがわかった。長鎖アルキルスパーサーを有する OS-C6-BP ではビフェニル基の結晶化により白濁し、短鎖アルキルスパーサーを有する OS-C2-BP では OS 骨格によりビフェニル基の結晶化が抑制されたため透明性が発現したと考える。有機分岐鎖の柔軟性を制御することでガラス転移温度が室温付近以上のアモルファス性透明自立膜や融点を示す結晶性膜を作り分けられることを見出した。

カルバゾール基を有する高分子は優れた電気的特性や発光特性を有する材料として期待されているが、特性向上のためにカルバゾール基を高濃度に含有させるとカルバゾールユニットの結晶化による白濁とカルバゾール基同士の相互作用によるエキシマー発光が主となり量子収率が低下するという課題がある。カルバゾール基を OS コアデンドリマー末端に導入することで、カルバゾール

ユニットの結晶化を抑制するとともにエキシマー形成が阻害され、課題を克服することができると考えた。そこで、上記と同様に OS-SA に対して 9H-カルバゾール-9-エタノールまたは 9H-カルバゾール-9-ヘキサノールを用いて開環および縮合反応させることでカルバゾール基を末端に有する OS コアデンドリマー (OS-C2-Cz および OS-C6-Cz) をそれぞれ合成した¹⁵⁾。OS-C2-Cz および OS-C6-Cz のアセトン溶液をシリコン基板上にキャストしたところ、両者とも基板から剥離できる光学的透明自立膜が得られることがわかった。示差走査熱量 (DSC) 測定より OS-C2-Cz および OS-C6-Cz のガラス転移がそれぞれ 50°C および 5°C に観測されたことと、XRD 測定より両者ともアモルファス性であることがわかり、このことより OS-C2-Cz および OS-C6-Cz のカルバゾール部位は剛直な OS 骨格によって結晶化が阻害されたため透明性が発現したと考えられる。OS-C6-Cz のキャストフィルムの発光スペクトルでは 350 から 600 nm にかけてカルバゾールユニット同士のエキシマーに由来する発光スペクトルが観測されたのに対して、OS-C2-Cz のキャストフィルムでは 390–470 nm にカルバゾールユニット単独の強い発光 (量子収率 28%) が観測された。スパーサー長の短いデンドリマー (OS-C2-Cz) では剛直な OS コアによる分子運動が抑制され、カルバゾールユニット同士のエキシマー形成が阻害されたためと考えられる。

3 異なる機能団を末端部位に交互に導入した OS コアデンドリマー

OS-SA の開環および縮合反応に異なる基質を用いることで、2 種類の機能性官能基を末端部位に交互に導入

Fig. 2 DSC curves of OS-C2-BP and OS-C6-BP and their appearances.

した有機無機ハイブリッドデンドリマーを合成することができ、単一分子としての性質のみならず、両者の相互作用による新たな機能発現が期待できる。そこで、エキサイプレックス発光を期待して各デンドロン部位の末端に電子供与性のカルバゾール基と電子受容性のナフタリイミド基を有する OS コアデンドリマー (OS-NC) を合成した¹⁶⁾。その特性を比較するために OS-C2-Cz に加えてナフタリイミド基を末端に有する OS コアデンドリマー (OS-Ni) をそれぞれ合成した。

OS-NC クロロホルム溶液および OS-C2-Cz と OS-Ni との等モル量混合溶液からキャストフィルムを作製したところ、OS-NC からは基板から剥離できる光学的透明自立膜が得られたが、OS-Cz と OS-Ni との等モル量混合溶液から作製したキャストフィルムはワックス状の透明膜となり、自立膜は得られなかった。DSC 測定より、 T_g を評価したところ OS-NC は 38℃であったのに対し、OS-Cz と OS-Ni との等モル量混合物は 16℃であった。そこで、OS-Cz と OS-Ni との混合比を変えてキャスト膜を作製し、そのガラス転移温度を評価したところ、

OS-Cz および OS-Ni の単独膜よりも混合によりガラス転移温度が低下することがわかった (Fig. 3)。二成分系ブレンドのガラス転移温度は Kwei の式で予測されることが知られている¹⁷⁾。OS-Cz と OS-Ni との混合物の混合比と T_g の関係は Kwei の式とよく一致し、このとき Kwei の式のパラメーター k および q はそれぞれ 1 および -115 と見積もられた。通常二成分間に水素結合や電荷移動相互作用などが存在すると q は正の値を示し^{18, 19)}、ハイパーブランチポリマー同士のブレンドのような立体障害により二成分間の相互作用が抑制される場合には q は負の値を示すことが知られている²⁰⁾。OS-Cz と OS-Ni との混合物では q は大きな負の値を与えたことから、剛直な OS コアによって分岐鎖の分子運動が抑制されたため、末端基同士の相互作用が制限されていたことが示唆された。また、熱重量損失測定 (TGA) より 10% 重量損失温度が、OS-Cz と OS-Ni との等モル量混合では 327℃に対して OS-NC は 355℃であり、同一の成分から構成されているのに関わらず混合物に比べ単一成分である OS-NC では熱安定性が向上することがわかった。

Fig. 3 Variation of T_g of OS-NC and the binary blends of OS-C2-Cz and OS-Ni, and (solid curve) prediction from the Kwei equation.

The Kwei equation

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} + q w_1 w_2$$

where T_{g1} , and T_{g2} are the T_g values of a binary blend of homopolymers 1 and 2, respectively; w_1 and w_2 are the weight fractions of homopolymers 1 and 2; k is the fitting parameter; q quantifies the degree of interactions

クロロホルム溶液中での OS-Cz と OS-Ni の等モル混合溶液はカルバゾールに由来する発光 ($\lambda_{em}=364$ nm) とナフタリイミドに由来するモノマー発光 ($\lambda_{em}=381$ nm) およびエキシマー発光 ($\lambda_{em}=473$ nm) が観測されたのに対し、OS-NC のクロロホルム溶液では新たに長波長側にブロードな発光 ($\lambda_{em}=554$ nm) が観測された。OS-NC のクロロホルム溶液中で観測された長波長側の発光は極性溶媒である DMSO を添加していくと、DMSO 濃度に応じて消光し、カルバゾールおよびナフタリイミド単独の発光が観測された。このことからクロロホルム溶液中において OS-NC でのみ確認された長波長領域での発光はカルバゾールとナフタリイミド間のエキサイプレックス発光であることが示され、2つの発光団を交互に導入した OS-NC において溶液中で効果的にエキサイプレックスの形成が可能であることが示された。次に、OS-NC および OS-Cz と OS-Ni との混合物の固体状態での発光スペクトルを測定した結果、いずれも混合物は単一のエキサイプレックス発光のみ観測された。OS-NC のエキサイプレックス発光波長は OS-Cz と OS-Ni との混合物よりも長波長側の 522 nm に観測された (Table 1)。また、発光波長の再現性は混合物よりも OS-NC 単一成分のほうが優れていることが分かった。

光学材料において重要な低屈折率化フィラーの分子設計としてはフッ素や空隙の導入が考えられるが、フッ素は凝集しやすくフィラーとしての分散性が悪くなることや溶解性が低く扱いにくいといった問題点が、空隙の導

入においては機械的強度の低下といった問題点が考えられる。そこで互いに相溶化しないパーフルオロカーボンとハイドロカーボンを交互に末端に有する OS コアデンドリマー (OS-CF) を設計合成した²¹⁾。比較のために OS-CF のデンドロン部位と同様の構造を持つモデル化合物 (I-CF) も同様の方法で合成した。DSC 測定より、OS-CF および I-CF の融点に由来する吸熱ピークがそれぞれ 1℃ および 27℃ に観測された。それらのエンタルピーはそれぞれ 35 J/K mol of the dendron および 122 J/K mol であった。この結果は OS-CF の結晶性は I-CF よりも低いことを示すものである。

PMMA にフィラーとして OS-CF または比較のために I-CF のクロロホルム溶液を、ガラス基板にキャストすることでコンポジット膜を作製した。OS-CF および I-CF をフィラーとして加えたコンポジット膜の透過率を比較したところ、I-CF では 16.2 wt% 導入したコンポジット膜は白濁したのに対し、OS-CF では 20 wt% 導入しても高い透明性を有していた (Fig. 4)。このことから OS-CF はその構造によってフッ素の凝集を抑制したことで均一に分散したのに対し、I-CF はマトリックス内で凝集構造を形成しているものと考えられる。また OS-CF をフィラーとして加えることによって PMMA の屈折率 (1.4914) を段階的に低下し、OS-CF では 20 wt% 導入したコンポジット膜の屈折率は 1.4743 まで低下させることに成功した (Table 2)。さらに DSC 測定の結果から、OS-CF をフィラーとして加えたコンポジット膜の T_g は純粋な PMMA 膜の T_g と比べ上昇した一方、I-CF をフィラーとして加えたコンポジット膜では PMMA 膜と比べ T_g が低下した。これらの結果より、OS-CF は熱安定性の面からもフィラーとして有用であることが示唆された。OS-CF は OS コアデンドリマーの特徴によってフッ素の凝集を抑制しつつ、アルキル鎖によって溶解性やポリマーマトリックスとの親和性の向上が考えられる。そのため OS-CF を用いることで一般的に汎用高分子に混和することが困難であるフッ素成分を高濃度で導入できることが示された。

4 今後の展望

有機成分と無機成分をナノレベルまたは分子レベルで融合させた“有機-無機ハイブリッド材料”は有機物および無機物としての特性を併せ持っているのみならず、それぞれの素材とは全く異なった材料特性を生じさせ、既存材料特性にみられるトレードオフのない新素材や高機能性材料を開発するためのアプローチとして産業界において非常にニーズの高いものとなっている²²⁾。これは、有機成分や無機成分をナノメートルレベルの大きさまで

Table 1 Optical properties of OS-NC and the binary blends.

Sample ^a	λ_{max}^b [nm]	QY ^c [%]
OS-NC	523.0 ± 0.6	7.6
OS-C _{0.1} N _{0.9}	495.0 ± 2.2	10.0
OS-C _{0.3} N _{0.7}	511.0 ± 2.8	8.0
OS-C _{0.5} N _{0.5}	511.0 ± 2.5	8.2
OS-C _{0.7} N _{0.3}	511.8 ± 2.5	8.9
OS-C _{0.9} N _{0.1}	505.2 ± 2.2	8.4

^a OS-C_xN_(1-x); [OS-C2-Cz]: [OS-Ni] = x: [1-x].

^b Maximum emission wavelength.

^c Absolute quantum yield in solid state.

Fig. 4 Photographs of the composite films containing OS-CF and I-CF in PMMA.

Table 2 Thermal properties and refractive indices of the composite films in PMMA.

Composite films	T_g [°C]	T_{d5} [°C]	T_{d20} [°C]	Refractive index
0 wt% OS-CF	109	167	300	1.4914
5 wt% OS-CF	118	153	320	1.4882
10 wt% OS-CF	111	168	327	1.4843
20 wt% OS-CF	113	171	337	1.4743
16.8 wt% I-CF	105			

細かくするとそれぞれの集合体としての物性が著しく変化するとともに、体積あたりの有機と無機の界面の割合が無視できなくなり、界面が集合した性質を示すことになるためである。しかし、さらなる物性・機能向上を目指した分子・ナノ構造の設計自由度や機能安定性など、有機高分子と無機材料トレードオフとなる各々の優れた性能や機能を同時により高度なレベルで両立する材料創製には限界があり、従来の有機-無機ハイブリッドの概念を超えるブレークスルーが求められるようになってきている。本稿で紹介した OS コアデンドリマーは立方状の剛直無機分子骨格である OS に共有結合を介して有機成分を導入した構造が明確な“分子”のみの単一成分で固体材料化が達成されている。これにより、有機無機ハイブリッド材料化の際に問題となる異種成分の界面制御に関

する問題が解決されると同時に、汎用溶媒に可溶で、熱可塑性を有する成形加工性に優れた有機無機ハイブリッド材料が提供できる。これらは単一成分有機無機ハイブリッドと称されている。今後、 T_g も含めて OS コアデンドリマーは末端基に様々な機能団を容易に導入できるため、これまでほとんど研究されてこなかったデンドリマーの固体材料としての特徴の理解がさらに深まると考えられる。

文 献

- 1) D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, *Chem. Rev.*, **110**, 2081 (2010).
- 2) R. M. Laine, M. F. Roll, *Macromolecules*, **44**, 1073 (2011).
- 3) F. J. Feher, K. D. Wyndham, *Chem. Commun.*, **323** (1998).
- 4) F. J. Feher, K. D. Wyndham, D. Soulivong, F. Niguenm, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1491 (1999).
- 5) X. Zhang, K. J. Haxton, L. Ropartz, D. J. Cole-Hamilton, R. E. Morris, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3261 (2001).
- 6) K. Naka, M. Fujita, K. Tanaka, Y. Chujo, *Langmuir*, **23**, 9057 (2007).
- 7) K. Naka, S. Masuoka, R. Shinke, M. Yamada, *Polym. J.*, **44**, 353 (2012).
- 8) K. Naka, R. Shinke, M. Yamada, F. Belkada, Y. Aijo, Y.

- Irie, S. P. Shankar, K. Smaran, N. Matsumi, S. Tomita, S. Sakurai, *Polym. J.*, **46**, 42 (2014).
- 9) 入江康行, 中健介, ファインケミカル, **44**, 29 (2015).
- 10) K. Naka, Y. Irie, *Polym. Int.*, **66**, 187 (2017).
- 11) I. Hasegawa, K. Ino, H. Ohnishi, *Appl. Organometal. Chem.*, **17**, 287 (2003).
- 12) J. Choi, J. Harcup, A. F. Yee, Q. Zhu, R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11420 (2001).
- 13) S. Skaria, S. Schricker, *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.*, **47**, 381 (2010).
- 14) Y. Irie, K. Naka, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **53**, 1437 (2015).
- 15) Y. Irie, K. Naka, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **54**, 628 (2016).
- 16) Y. Irie, T. Yamanaka, K. Naka, *Dalton Trans.*, **45**, 7937 (2016).
- 17) T. K. Kwei, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **22**, 307 (1984).
- 18) A. Simmons, A. Natansohn, *Macromolecules*, **23**, 5127 (1990).
- 19) J. M. Rodriguez-Parada, V. Percec, *Macromolecules*, **19**, 55 (1986).
- 20) Liu, X. Geng, Y. Nie, R. Chen, Y. Meng, X. Li, *RSC Adv.*, **4**, 30250 (2014).
- 21) Y. Irie, S. Yuasa, H. Imoto, K. Naka, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **55**, 912 (2017).
- 22) 中條善樹監修, 有機-無機ナノハイブリッド材料の展開, シーエムシー, (2009).