

京都大学教育研究振興財団助成事業
成果報告書

平成26年9月1日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団
会長 辻 井 昭 雄 様

所属部局・研究科 工学研究科

職名・学年 助教

氏名 田中 一 生

助成の種類	平成26年度・若手研究者在外研究支援・国際研究集会発表助成(若手)	
研究集会名	第17回ケイ素化学国際シンポジウム The 17th International Symposium on Silicon Chemistry	
発表題目	Unique Properties of POSS Ionic Materials	
開催場所	ドイツ・ベルリン	
渡航期間	平成26年8月2日 ~ 平成26年8月9日	
成果の概要	タイトルは「成果の概要／報告者名」として、A4版2000字程度・和文で作成し、添付して下さい。「成果の概要」以外に添付する資料 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> 有()	
会計報告	交付を受けた助成金額	250,000円
	使用した助成金額	250,000円
	返納すべき助成金額	0円
	助成金の使途内訳	渡航費 250,000円 ----- ----- ----- -----
当財団の助成について	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。) 迅速かつフレキシブルな対応ありがとうございました。学生に勧めたいと思います。	

成果の概要

本学会では、かご型シルセスキオキサン(POSS)に関する発表を行った。POSSは一辺が0.3ナノメートルのシリカの立方体構造を中心に各頂点に有機官能基を持つ。Rに修飾を加えることで多種多様な機能の付与が可能である。また、剛直な立方体核から放射線状に側鎖が配置されており、普通の八官能性の化合物とは異なる性質を示す。さらに、溶媒や他の媒質中において高い分散性を示すことから、フィラー分子作成の足場材料として有用性が高い。本発表では、まず、POSS核 dendrimer

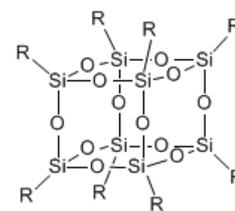


Figure 1. Chemical structures of POSS.

による水中でのゲスト分子内包能を基盤として、低エネルギーの光を高エネルギー化する物質について述べた。次に、POSSイオン液体の液晶材料としての性能について最近の成果を述べた。

<POSS核 dendrimerによる水中アップコンバージョン>

入射光より高エネルギーの光が放出される現象をアップコンバージョンとよぶ。三重項-三重項消滅(TTA)を経由するとレーザーを使わなくてもアップコンバージョンを起こすことが可能である。水中でアップコンバージョンを行うことができれば、高エネルギー光の照射が必要であった光反応を、生体内で低侵襲に進行させることが可能であると期待される。本研究では、TTAを経由したアップコンバージョンを行う水溶性発光体の開発を目的とした。

可視光を紫外光にアップコンバージョンする分子の探索を行ったところ、増感剤としてオクタエチルポルフィリンの白金錯体(PtOEP)、発光物質としてアントラセンが効率よくアップコンバージョンを起こすことが分かった。(Figure 2) 537 nmの可視光を照射すると380 nmから始まるアントラセン由来の蛍光発光が得られた。次に、これらの分子を用い、水中でアップコンバージョンを起こすことを試みた。水溶性の確保と分子の集合のために、世代数2のPOSS核 dendrimerを用いた。アントラセンとPtOEPを取り込ませた dendrimer複合体は、水中においても可視光を紫外光にアップコンバージョンした。特に、PtOEPからアントラセンへのエネルギー移動効率とTTAの効率を算出したところ、 dendrimer中では溶液よりも10倍程度効率が向上していることが明らかとなった。さらに、得られた水溶性アップコンバージョン色素が、溶液のpHや溶存酸素量など、周囲の環境に応答したアップコンバージョンを起こすことが分かった。

次に、これらの分子を用い、水中でアップコンバージョンを起こすことを試みた。水溶性の確保と分子の集合のために、世代数2のPOSS核 dendrimerを用いた。アントラセンとPtOEPを取り込ませた dendrimer複合体は、水中においても可視光を紫外光にアップコンバージョンした。特に、PtOEPからアントラセンへのエネルギー移動効率とTTAの効率を算出したところ、 dendrimer中では溶液よりも10倍程度効率が向上していることが明らかとなった。さらに、得られた水溶性アップコンバージョン色素が、溶液のpHや溶存酸素量など、周囲の環境に応答したアップコンバージョンを起こすことが分かった。

<POSSイオン液体の液晶挙動>

イオン液体とは、一般に融点が100℃以下である塩として定義されている。さらに、融点が25℃以下の物質は室温イオン液体と呼ばれ、特に有用性が高い。現在までに一価イオン同士の組み合わせは多数知られているが、一分子中に複数の電

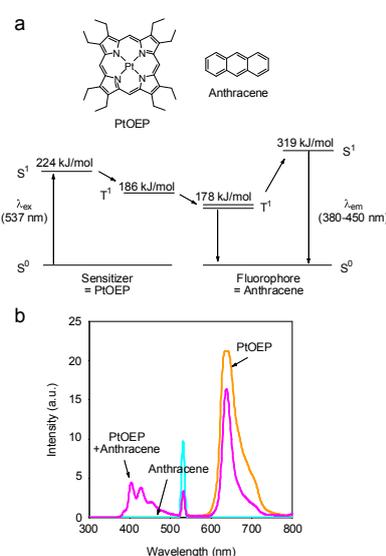


Figure 2. (a) Energy diagram of TTA-supported upconversion using PtOEP and anthracene. (b) Emission spectra in DMSO with the excitation at 534 nm.

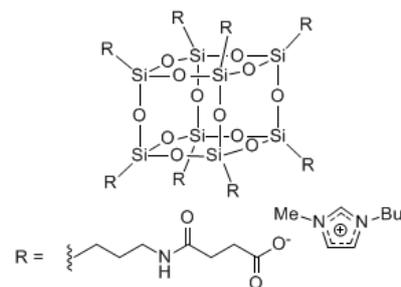


Figure 3. The chemical structure of a POSS ionic liquid.

荷を有するイオン液体に関する研究はあまり行われていない。この理由として、一般に分子量の増大に伴い融点が上昇しイオン液体となりにくいためである。

我々は、POSS のオクタカルボン酸誘導体をアニオン種とし、一分子中に最大 8 つのイオン対を有する化合物の合成を行った(Figure 3)。まず、イオン対を 8 つ含む修飾 POSS は融点が 25 °C 以下であったことから、POSS 含有室温イオン液体の合成に初めて成功したといえる。さらに、イオン対の個数を変えた修飾 POSS の融点を調べたところ、6 つ以上の物質では分子量の増大にもかかわらず、POSS を含まない塩よりも融点の低下が観られた。同時に、イオン対を POSS に連結することで耐熱性が著しく向上していることが明らかとなった。修飾 POSS の融解時における熱力学的パラメータの解析により、POSS の立方体骨格に由来してイオン対が放射状に配置されていることが、イオン対の融点の低下と耐熱性の向上に重要であることを示唆する結果を得た。さらに、ここで得られた POSS イオン液体の液晶挙動を調べたところ、液晶転移点は POSS につないでいないイオン対よりも低いにもかかわらず、液体への転移は分子が熱分解するまで観測されなかった。発表では、POSS イオン液体の熱力学的考察よりこれらの挙動について説明した。