

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05616

研究課題名(和文)多官能アントラセン誘導体の合成と可逆相構造制御

研究課題名(英文)Synthesis of multi-anthracene derivatives and reversible phase transition

研究代表者

秋山 陽久(Akiyama, Haruhisa)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：80356352

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、室温での安定状態が液体である場合と固体である場合を可逆的に制御できる無色の化合物群を合成し、その特性を明らかにすることを目的としている。そのため、分子の基本構造として光二量化反応を示すアントラセンユニットを一分子中に複数もつ液状化合物を合成した。光二量化により硬化し、熱乖離によって元の液体に戻ることができる。6置換体では、アントラセンの置換部位によって、液体と固体の化合物が合成された。液体の6量体は粘度が大きく扱いにくい、3量体では合成収率がよく、粘度の低いものを得ることができた。そのため、添加剤なしでガラスへの繰り返しの接着や不透明な金属等への解体性塗膜とすることができた。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aim to synthesize colorless compounds of which the stable state can be reversibly control between liquid and solid at room temperature, and clarify its characteristics. For this purpose, as a basic structure of the molecule, a compound having plural anthracene units in one molecule showing a photodimerization reaction has been employed. It is curable by photo-dimerization and can return to the original liquid by thermal dissociation. Hexa-anthracene compounds were synthesized and obtained as liquid and solid compounds depending on the substitution position of anthracene. The liquid hexamer compound is not easy handled because of its high viscosity, but with a tri anthracene compound the synthesis yield is good and low viscosity can be obtained. Therefore, it was possible to obtain a disassembled coating film for opaque metal etc and a repeatedly workable adhesives for glass without additives to decrease viscosity.

研究分野：高分子化学

キーワード：アントラセン 光二量化 可逆硬化 液体化合物 接着 塗膜 リワーク

### 1. 研究開始当初の背景

近年我々は、分子の可逆的光異性化反応(フォトクロミック反応)を利用した融点やガラス転移点のコントロールを報告している。室温を跨いで転移点を制御することで、常温における(単一)化合物の安定相を液体-固体間で可逆的に変化させることが可能となった。

### 2. 研究の目的

申請者は初めて、室温での光照射により繰り返し固体-液体相転移する化合物を開発し、リワーク性接着剤への応用を実証した[1]。本研究では、これをさらに発展させ、室温での安定状態が液体である場合と固体である場合を可逆的に制御できる無色の化合物群を合成し、その特性を明らかにすることを目的とする。分子の基本構造は、光二量化反応を示すアントラセンユニットを一分子中に複数もつ糖アルコール誘導体に着目する。先行研究で、そのような化合物の一つが光照射によって光架橋反応を起こして(液体状態から)硬化し、熱逆反応により元の液体の状態に戻ることを確認している。同様な性質の新規化合物の合成し、化合物群を拡張すると共に、各種の分析によって分子構造の違いによる特性変化を調べ、分子設計上の重要点をあきらかにすることを目的とする。

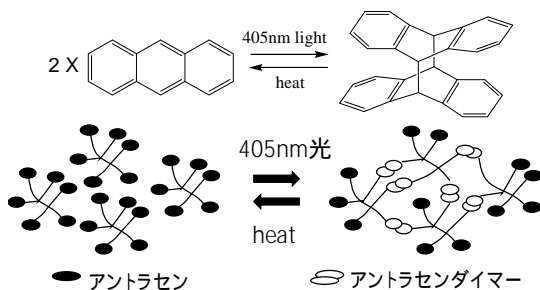


図1 アントラセンの光二量化による相転移の模式図

### 3. 研究の方法

#### (1) 化合物の合成

糖アルコールであるD-ソルビトール、ペンタエリスリトール、グリセロールを基本骨格として用いて、エステル化反応によりプロモウンデカン酸で置換した後にアントラセンカルボン酸で置換を行った。用いた溶剤は和光、反応原料は東京化成から購入した。代表的な合成方法を下記に記す。11-プロモウンデカン酸 2.0g とD-ソルビトール 0.176g、トシル酸DMA P 2.44g を脱水ジクロロメタン 20ml に加え、これにジイソプロピルカルボジイミド 1.0g を攪拌しながらゆっくり加えた。N<sub>2</sub> 下、室温で約 19 時間攪拌し、ジクロロメタンで薄めてろ過し、ろ液を濃縮した。これをジクロロメタンとヘキサン(3:2)でカラム分離したのち、濃縮して 1.29g のプロモウンデカン酸 6 量体を得た(収率 80.5%)。得られたプロモウンデカノエート 6 量体 0.65g、アントラセン-9-カルボン酸 1.00g お

よび炭酸カリウム 0.62g を、窒素雰囲気下で 10mL の乾燥 DMF に溶解した。混合物を窒素雰囲気下、80 で 19 時間攪拌した。得られた濃縮粗生成物を、溶離液としてクロロホルムを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製した。透明な液体が得られた(0.88g、88.7%)。得られた化合物の構造は、マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析法(MALDI-TOF MS)、NMR、元素分析から目的物であることが確認された。

#### (2) 特性評価

吸収スペクトルは、サンプル化合物の色および光反応性を決定するために、Agilent 8453 UV-Vis 分光光度計で測定した。薄層サンプルは、バルク材料を 2 つのカバーガラスプレート(15mm)の間に配置することによって調製し、厚さは、300nm の直径を有するポリマービーズを添加することによって制御した。高出力発光ダイオード[CCS Ltd HLV-24UV405(λ = 405nm)]を用いて試料を照射して液体から固体に変化させた。光強度は 2mWcm<sup>-2</sup> に制御した。

接着せん断引張強さは、試料化合物を用いて互いに接着した 2 枚の石英板(10mm × 30mm、t = 1mm)を SIMADZU EZ-L 引張試験機により測定した。各石英板は、試料を保持するためにアルミニウム製タブ(10mm × 30mm、t = 1mm)に取り付けた薄いステンレス鋼板(10mm × 50mm、t = 0.2mm)に接続した。アルミニウム製タブと鋼製薄板は 10 × 10mm<sup>2</sup> の面積でエポキシ接着剤で取り付けた。サンプル化合物を 2 つのガラスプレートの間に 25 で 1.0cm × 0.5cm の重複領域に充填し、Cica シリカゲル 60N シリカビーズを添加することによって接着層の厚さを 50 μm に制御した。次いで、光強度は 20mWcm<sup>-2</sup> で試料を上記と同じ高出力発光ダイオードを用いて照射した。接着強度は、引張速度 0.2mm min<sup>-1</sup> で試験し、同じ測定を 5 サンプル(N = 5)で行った。

### 4. 研究成果

六価アントラセン化合物は、二段階反応によってソルビトールから合成された。合成スキームおよび化学構造を図 1 に示す。末端アントラセンの置換位置が生成物の物性に及ぼす影響を調べるために、1,2-および 9-アントラセンカルボン酸を試薬として用いた。既に言及したように、接着材料は、硬化前に室温で液体でなければならぬが、大きな分子量にもかかわらず置換基の位置を制御することで液体化合物を得ることができた。すなわち、2-アントラセン由来の化合物は、室温で固体であるのに対し、1-および 9-アントラセン由来の化合物は、室温で液体であった。DSC 測定では、2 つの液体化合物が 10 以下のガラス転移温度を示した。これらの結果は、分子の形状の違いによって説明することができる。2-アントラセン誘導体は比較的線状の構造を有するが、1-および 9-アントラセン誘導体は屈曲した頭部構造を有する。ここ

でのポイントは、液体状態での分子の安定化の原因の1つが、曲がった剛性末端ユニットの存在である。この仮説は、トランスへのシス光異性化に伴う末端フェニルアゾフェノキシ基の形状変化が、アゾ六量体の固相から液相への相転移を引き起こされていることから支持される[6]。2-アントラセン誘導体は、固体であったトランス - アゾベンゼン六量体と末端部が直線形状である点で類似している。一方、1-および9-アントラセン六量体の曲がった末端形状は、液体であったシス - アゾベンゼン六量体と類似している。液体アントラセン誘導体の光化学反応を

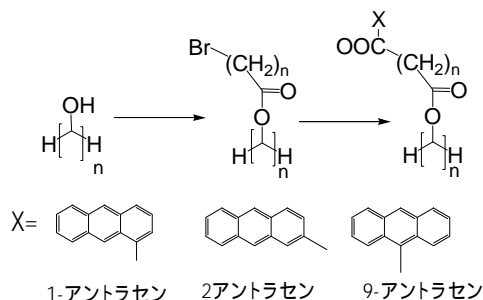


図2 多価アントラセン化合物の合成 n=3,4,6

追跡するために、吸収スペクトル測定を9-アントラセン六量体の薄いバルク試料で行った(図3上)。この化合物は、9-アントラセンカルボキシレートの振動構造を有する典型的な吸収スペクトルを示した。405nm光(2.5Jcm<sup>-2</sup>)を照射すると、材料が液体から固体に変化して、300~400nmの吸光度が40%に減少した。その後180℃で5分間加熱することによって初期吸光度を回復した。この可逆的なスペクトル変化は、アントラセンの光二量化および形成された二量体の熱開裂に対応する。この反応サイクルを5回繰り返して可逆性を確認した(図3下)。もう一つの液体化合物である1-アントラセン誘導体は、明確な振動構造を示さない300~430nmに吸収帯を有する。1-アントラセン誘導体から波長405nmの光(2.5Jcm<sup>-2</sup>)で作製した薄膜を照射すると吸光度は55%まで低下した。この場合、照射した試料を180℃で5分間加熱すると、同じ温度での9-アントラセンの完全な回収とは対照的に、初期吸光度の75%の回復がもたらされた。180℃での長い加熱時間は、吸光度にさらに影響しなかった。しかしながら、220℃で10分間加熱すると、吸光度

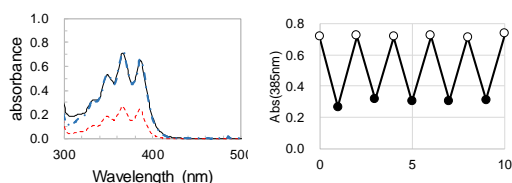


図3 左:9-アントラセン6量体の吸収スペクトル 光照射前(実線)、405nm光照射後(点線)、180℃5分加熱後(一点鎖線)、右:光照射( )と加熱( )の繰り返しによる吸光度変化

が完全に回復した。この反応サイクルは、少

なくとも5サイクルまで再現可能であった。この実験では、完全な戻り反応を確実にするために、加熱時間を10分から20分に2倍にした。図5は、十分に光照射された1A6および9A6の熱開裂の加熱温度依存性を示す。ここで、回収率とは、初期値に対する照射または加熱処理後の max=386nmにおける吸光度を表す。使用される加熱温度に応じて、回収率は異なる飽和値に達することができる。置換アントラセンの光二量化が本質的に異なる立体障害のために異なる熱安定性を有する複数の立体異性体を形成することを期待することは合理的である。

6 置換体は液体化合物であっても粘度が高く扱いにくい。ジブチルフタレートのような可塑剤を加えることで粘度調整が可能である。不揮発性の可塑剤を加えることでそのまま、混合物においても繰り返し液化と硬化が可能であった。一方でソルビトールと9-アントラセンカルボン酸からなる6置換体の他に、エリスリトールからなる4置換体とグリセロールからなる3置換も合成した。いずれも液状の化合物として得られた。特に3量体化合物はそのまま塗布可能な粘性を示した。この化合物をガラス二枚ではさみ光硬化させるとガラスは接着された。接着引張剪断強度の測定をこころ見たが、用いた試験片ではガラスが破断することがわかった。一度接着させたガラス試験片を180℃5分間加熱すると接着層が液化し、負荷をかけることなく接着していたガラス板を脱着できた。純物質によって接着-脱着(固化-液化)が実現できた。また3官能のアントラセンは添加剤が不要であるため硬化すると液状成分の遊離成分ないフィルム化や塗膜とすることが可能であった。これらも加熱することで、元の液体に戻すことができた。



図4 左:3官能アントラセンの光硬化物からなる薄膜(膜厚0.1mm)、右:アルミ板状に形成した塗膜

#### 参考文献

1a) H. Akiyama et al., *Adv. Mater.*, **24**, 2353-2356 (2012), b) H. Akiyama, S. Kanazawa, Y. Okuyama, M. Yoshida, H. Kihara, H. Nagai, Y. Norikane, R. Azumi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7933-41 (2014)

#### 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2件)

— Haruhisa Akiyama, Yoko Okuyama, Tamaki Fukata, Hideyuki Kihara, *Reversible*

Photocuring of Liquid Hexa-Anthracene Compounds for Adhesive Applications, Journal of Adhesion, 査読有, 2018 published on line DOI:10.1080/00218464.2017.1383244

— Haruhisa Akiyama, Tamaki Fukata, Aishi Yamashita, Masaru Yoshida, Hideyuki Kihara, Reworkable adhesives composed of photoresponsive azobenzene polymer for glass substrates, Journal of Adhesion, 査読有, 93-10, 2016, 823-830, DOI: 10.1080/00218464.2016.1219255

〔学会発表〕(計 5 件)

— Haruhisa Akiyama, Hideyuki Kihara, Adhesive bonding using reversibly-photocurable materials, 2017 Annual Spring Convention & EXPO, Atlanta, 2017/04/05

— 可逆接着剤および接着関連技術に関する研究、秋山 陽久、液晶化学・材料研究フォーラム、大阪産業大学、2017/10/06

— Reversible photocuring of liquid hexa-anthracene compounds for adhesive applications, 秋山 陽久、奥山 陽子、深田 環、木原 秀元, 4th International Conference on Structural Adhesive bonding, ポルト大学、2017/07/07

— Adhesive bonding using reversibly-photocurable materials, 秋山 陽久、木原 秀元, 40th Annual Meeting, Hilton St Petersburg, 2017/03/01

— 可逆光硬化接着剤、秋山 陽久、深田 環, 第 1 回接着・接合技術シンポジウム, ベルサール秋葉原、2018/02/01

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 4 件)

名称：光硬化性組成物及び該組成物に用いるアントラセン誘導体

発明者：秋山陽久、木原秀元、奥山陽子

権利者：産業技術総合研究所

種類：出願

番号：104135424 (台湾)

出願年月日：2015/10/28

国内外の別：国外

名称：光硬化性組成物及び該組成物に用いるアントラセン誘導体

発明者：秋山陽久、木原秀元、奥山陽子

権利者：産業技術総合研究所

種類：出願

番号：PCT/JP2015/080656 (WIPO)、2015/10/30

国内外の別：国外

名称：光硬化性組成物及び該組成物に用いる

アントラセン誘導体

発明者：秋山陽久、木原秀元、奥山陽子

権利者：産業技術総合研究所

種類：出願

番号：15/522186 (米国)

出願年月日：2015/10/30

国内外の別：国外

名称：光硬化性組成物及び該組成物に用いるアントラセン誘導体

発明者：秋山陽久、木原秀元、奥山陽子

権利者：産業技術総合研究所

種類：出願

番号：15854319.9 (EPO)

出願年月日：2015/10/30

国内外の別：国外

取得状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

産総研公式サイト - 研究成果

くりかえし使える光硬化性接着剤

発表・掲載日：2018/02/13

[http://www.aist.go.jp/aist\\_j/new\\_research/2018/nr20180213/nr20180213.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/new_research/2018/nr20180213/nr20180213.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

秋山 陽久 (AKIYAMA, Haruhisa)

国研産業技術総合研究所 機能化学研究部門・主任研究員

研究者番号：80356352

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

木原秀元 (KIHARA, Hideyuki)

国研産業技術総合研究所 機能化学研究部門・研究グループ長

研究者番号：60282597

(4) 研究協力者

( )