

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05635

研究課題名(和文) 開閉型ジョイント-リンカーネットワークマイクロゲルの合成とスイッチング反応への応用

研究課題名(英文) Synthesis of Joint-linker network micro gels with open-close moiety and their applications to switching reactions

研究代表者

永 直文 (Naga, Naofumi)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：40314538

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、架橋点となる多官能ジョイント分子と架橋点間を繋ぐリンカー分子との有機溶媒中での付加反応により合成されるジョイント-リンカーネットワークゲルの合成と、同ゲルのマイクロゲル化およびスイッチング反応への応用を検討した。リンカー分子に可逆結合性、分解性結合を有するジョイント-リンカーネットワークマイクロゲルの合成を検討した。同ゲルへの種々の触媒成分の内包については、触媒あるいは配位子をゲル内に分散させる方法、ネットワーク構造に担持させる方法を検討した。触媒成分を導入したゲルについては、モデル反応を検討し、触媒由来の化学反応の進行を確認した。また、マイクロゲルの生成が可能であることも明らかにした。

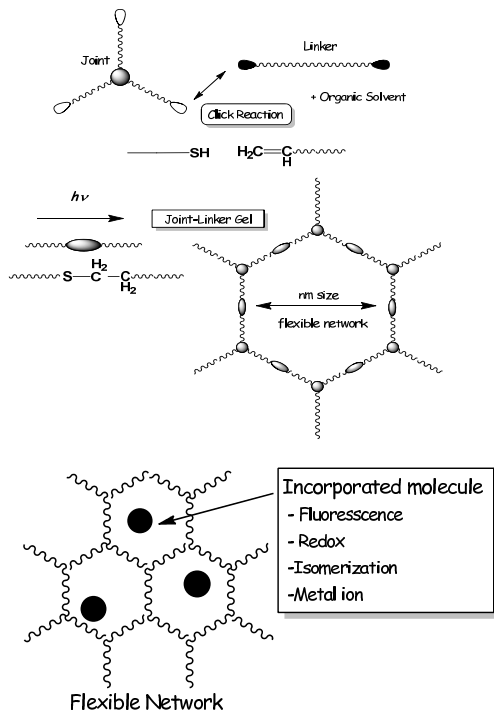
研究成果の概要(英文)：Joint-linker network micro gels with open-close moiety have been synthesized by addition reaction of multifunctional compounds, as joint molecular, and bi-functional compounds, as linker molecules in organic solvents. Reversible or degradable units were incorporated in the linker molecules or joint parts. The resulting gels were applied to switching reactions using incorporated catalysts by dispersing (catalyst or catalyst ligand) in the gels or supporting on the network structure or. The catalysts incorporated in the gels promoted some model reactions. Preparation of the joint-linker network gels in the presence of an emulsifier with homogenizer yielded the micro-gels with narrow particle size distribution.

研究分野：高分子化学

キーワード：ゲル

1. 研究開始当初の背景

ゲルは機能性ソフトマテリアルとして、様々な分野で用いられている。溶媒が水であるヒドロゲルのみならず、近年は有機溶媒を用いたオルガノゲル、オイルゲルについても需要が高まりつつある。ゲルの合成法としては、溶媒中に自己組織化する低分子化合物を添加するゲル化剤を用いる方法や、直鎖状高分子の架橋反応、あるいは、2官能モノマーの共存下での付加重合が一般的である。これに対し、申請者らはジョイント分子としての多官能化合物と、それを繋ぐリンカー分子の2官能化合物との溶媒中での付加反応により、ジョイントリンカーネットワークゲルの合成を検討してきた。これまでの検討では、非共役ジエンの高い反応性と架橋構造形成能に着目し、リンカー分子に同ジエン化合物を、ジョイント分子に環状シロキサン、キュービックシルセスキオキサン化合物に代表される平面構造、三次元立体構造を有する架橋剤とを炭化水素溶媒中で白金触媒を用いたヒドロシリル化反応により付加重合し、効率的な有機-無機ハイブリッドゲルの合成に成功した。同ゲルの走査型顕微光散乱によるゲルの網目サイズ分布の側定により、この合成法で作製したゲルは、極めて欠陥構造の少ないナノメートルサイズの網目構造を形成していることを明らかにした。また、ゲル合成時に用いるジエンの分子鎖長を



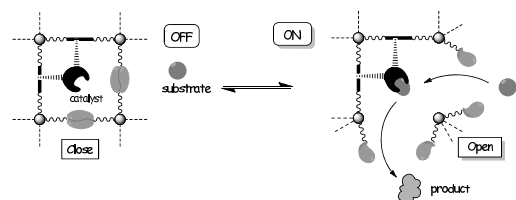
更することにより、網目サイズを制御することにより、**図1 クリック反応によるジョイント-リンカーネットワークゲルの合成とナノ空間の応用**

とも成功した。最近の研究では、遷移金属触媒を使用しないクリック反応、具体的には、多官能性のチオール化合物とビニル化合物間のラジカルで反応が進行するチオール

エン反応を用いたジョイントリンカーネットワークゲルの合成を検討した(図1)。この方法では金属触媒を用いないため、種々の溶媒の使用が可能となり、液晶やイオン液体を溶媒に用いた液晶ゲル、イオン液体ゲルの合成が可能となった。また、直鎖状高分子との相互侵入網目の合成を検討し力学的特性の改良が確認された。

2. 研究の目的

このゲルの高機能化の一つとして、構造とサイズが制御された網目中のナノ空間に機能性分子を内包することが有効であることを見出している。例えば、ゲル中にピレン等の低分子発光材料を分散させることにより、ゲルに発光特性を付与するだけでなく、低分子発光材料の発光強度が増加した。また、ジョイント分子やリンカー分子に機能性基を導入することによるゲルの機能化も可能である。これまでの検討から、ジョイント-リンカー型ゲルについて、機能性分子の孤立的内包による高効率化、分子サイズ選択性、多種の溶媒の使用が可能である等、化学反応に有用な反応系を形成することが明らかになった。本研究では、周囲の条件によってネットワークが開閉するジョイント-リンカーネットワークマイクロゲルの合成、およびネットワーク開放時にのみ内包された触媒や分子との反応が可能となる、スイッチング反応への応用を検討する(図2)。



**図2 ジョイント-リンカーネットワークゲルのネットワーク開閉とスイッチング反応のモデル**

3. 研究の方法

(1)リンカー分子に可逆結合を有するジョイント-リンカーネットワークゲルの合成

リンカー分子に可逆結合を有するジョイント-リンカーネットワークゲルの合成を検討した。可逆結合としては、酸化還元により開裂-再結合するジスルフィド結合、平衡状態を形成するアセタール結合、光照射による可逆的2量反応を進行するクマリン化合物の導入を検討した。

(2)ジョイントリンカーネットワークゲルの構造、力学的特性解析

合成したゲルについて、FT-IR, 走査型顕

微光散乱を用いた分子、網目構造解析、および圧縮試験による力学的特性解析を検討した。

(3) 触媒を内包したジョイント リンカーネットワークゲルの合成とスイッチング反応

合成したジョイント リンカーネットワークゲルについて、網目構造で形成されるナノ空間に触媒分子の内包を検討した。内包の方法としては、ゲル中への触媒の分散、一部のリンカー分子への錯体配位部位の導入、ネットワーク構造への直接的な担持を検討した。配位、担持させる触媒成分としては、担持型触媒や固定化触媒として実績のある、いくつかの遷移金属錯体触媒を用いた。次いで、触媒を内包したジョイント - リンカーネットワークゲル用いた触媒反応を検討した。リンカー分子の可逆結合が開裂、閉鎖した条件下で同様の反応を行い、触媒反応の活性について評価した。

(4) ジョイント リンカーネットワークマイクロゲルの合成

懸濁重合、乳化重合を用いて、上述のジョイント - リンカーネットワークゲルのマイクロゲル化を検討した。

#### 4. 研究成果

(1) リンカー分子に可逆結合を有するジョイント - リンカーネットワークゲルの合成と特性解析を検討した。ジョイント分子とリンカー分子との反応には、これまでのゲルの合成で検討してきたエポキシ基 カルボキシル基の開環付加反応を用いた。リンカー分子にジスルフィド結合を有するジカルボン酸を用いた系では効率的にゲルが得られ、走査型顕微光散乱によるゲルの網目サイズ、網目サイズ分布の測定を行い、均一な網目構造を形成していることが明らかになった。同ゲルについて圧縮試験により力学的特性解析を行い、ヤング率、破断点、破断強度を評価した。モノマー濃度、架橋点濃度の増加に伴い、より剛直なゲルが生成した。一方、リンカー分子鎖長の増加に伴い、より柔軟なゲルが得られた。さらに、ジスルフィド結合の還元によるネットワークの開裂(ゾル化)と、酸化反応による再結合(再ゲル化)を確認した(図3)。ジスルフィド結合を有するゲルについては、多官能チオール化合物の酸化によっても合成することが可能であった。同ゲルについても、還元 酸化に伴いゾル化再ゲル化を示すことが明らかになった。アセタール結合を有するジョイント - リンカーネットワークゲルの合成も検討し、酸化反応に

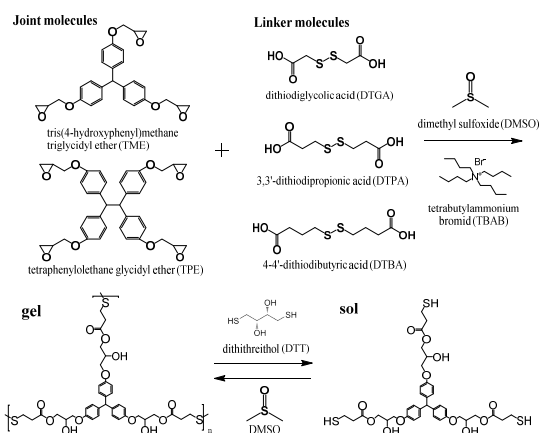


図3 リンカー分子にジスルフィド結合を有するジョイント リンカーネットワークゲルの合成と還元 酸化に伴うネットワークの開閉

よるアセタール結合の分解によるゾル化は可能であったが、再ゲル化は確認できなかった。

光二量化反応を用いた開閉型ネットワークゲルの合成についても検討した。リンカー分子の一部に、クマリンユニットを有する分子が共存したゲルを合成し、同ゲルに波長の異なる紫外線を照射することにより、クマリンユニットの可逆的な光二量化と開裂を確認した。

(2) 可逆結合を有するジョイント - リンカーネットワークゲルへの触媒成分の内包を検討した。触媒を内包する方法としては、触媒成分をゲル内に分散させる方法、触媒金属が配位するユニットを有するリンカー分子を共存させる方法、配位子をゲル内に分散させる方法、骨格のネットワーク構造の一部に直接担持させる方法、ネットワークを形成しているジョイント、リンカー分子の未反応部位に新たに配位するユニットを形成させる方法について検討した。

Pd 触媒を内包するゲルを用いて、低分子化合物の溝呂木 - ヘック反応を検討した。合成したゲル触媒を用い、ホスフィン配位子、アミン化合物の共存下、モデル反応としてスチレンとプロモベンゼンの溝呂木 - ヘック反応を行なったところ、反応生成物であるスチルベンの生成が確認されたことから、ゲル内に内包されている Pd 触媒に由来する反応が進行することが明らかになった。

ビピリジル配位子を分散したネットワークゲルを用い、イリジウム触媒を用いたモデル反応を行ったところ、イリジウムビピリジン錯体と同様の反応が進行することを確認した。

リンカー分子にジアクリレートを用いて合成したゲルについては、残存するアクリレート基にアセチルアセトンが付加し、配位子の前駆体を形成した。次いで、塩化ニッケル、塩化パラジウムのエタノール溶液にアセチルアセトンが付加したゲルを含浸し、さらにアセチルアセトンを添加して、ニッケル、パラジウム-ビスアセチルアセトナート構造を有するネットワークゲルを合成した(図4)。

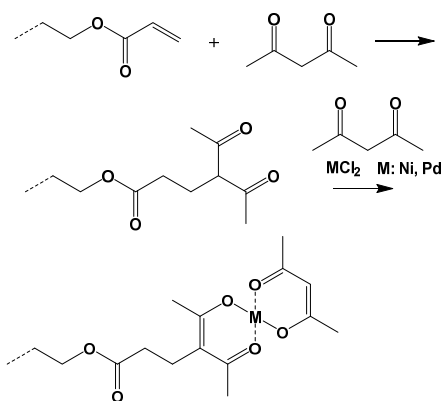


図4 ジョイント・リンカーネットワークゲルへのアセチルアセトナート錯体構造の導入

種々の触媒を内包したゲルにおいて、モデル反応の進行を確認した。また、ネットワークの開閉状態での反応の比較においては、開放状態において若干高活性を示す結果も得られたが、顕著な差は確認されなかった。この要因について、ネットワークの開閉状態よりもゲル中での反応基質の拡散が反応の律速となっていることが示唆された。

(3)懸濁重合、乳化重合反応系を用いて上述のジョイント・リンカーネットワークゲルのマイクロゲル化を検討した。汎用の懸濁重合、乳化重合でマイクロゲルは生成するものの、触媒として使用するにはサイズが小さく、ハンドリングが困難であった。比較的サイズの大きいマイクロゲル化については、乳化剤(界面活性剤)の存在下で、ホモジナイザーを併用することで、粒子サイズが比較的揃った直径が30-50 $\mu\text{m}$ のマイクロゲルの生成が可能であることが明らかになった(図5)。また、マイクロ流路を用いた調製方法についても検討し、油相を担う溶媒種の選択と、水相中の界面活性剤のHLB値(Hydrophilic-Lipophilic Balance)の最適化により、マイクロゲルの生成に有用な手法であることが分かった。

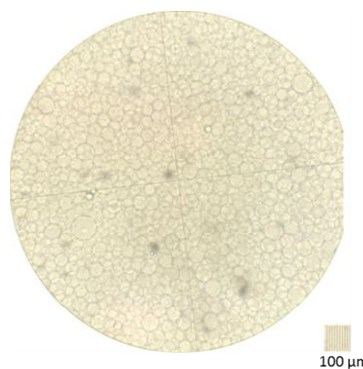


図5 ジョイント・リンカーネットワークマイクロゲルの顕微鏡写真

#### <引用文献>

N. Naga, E. Oda, A. Toyota, K. Horie, H. Furukawa, *Macromol. Chem. Phys.* 2006, 207, 627-635)

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計1件)

Naga Naofumi、Moriyama Kazumasa、Furukawa Hidemitsu, *Synthesis and properties of multifunctional thiol crosslinked gels containing disulfide bond in the network structure*, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 55, 3749~3756 (2017)

[学会発表](計5件)

永直文; 井野瀬大輔; ナゲハッサン; 中野環, 多官能アミンと PEG ジアクリレートとの Michael 付加反応によるジョイント リンカー型ゲル, モノリスの合成と特性解析, 第66回高分子討論会, 2017年

細井雄登; 永直文, 糖アルコールとジイソシアネート化合物の重付加反応を用いたジョイント リンカー型ゲルの合成と特性解析, 第66回高分子討論会, 2017年

新井陸; 永直文, ハイパーブランチポリオール化合物を用いたジョイント リンカー型ゲルの合成と特性解析, 第66回高分子討論会, 2017年

藤岡駿; 永直文, ヒマシ油とジイソシアネート化合物の重付加反応を用いたゲルの合成と力学的特性解析, 第66回高分子討論会, 2017年

長谷川知将; 永直文; ナゲハッサン; 中野環, 網目構造にアセタール基を有する分解性ジョイント リンカー型ゲルおよびモノリスの合成と特性解析, 第26回ポリマー材料フォーラム, 2017年

6. 研究組織

永 直文 (Naga, Naofumi)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号： 40314538