

平成 21 年 4 月 13 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19760536

研究課題名 (和文) 選択的物質変換を目的とする新規光増感剤の開発

研究課題名 (英文) Development of Novel Photosensitization Materials for Selective Organic Transformations

研究代表者

白石 康浩 (SHIRAIISHI YASUHIRO)

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・准教授

研究者番号：70343259

研究成果の概要：本研究では、感温性高分子である Poly-N-isopropylacrylamide (polyNIPAM) を基盤とした材料設計により、「基質選択性」および「速度選択性」を発現する新規光増感剤の開発を行った。polyNIPAM にローズベンガルを共重合させた高分子光増感剤により、温度制御により基質選択性を発現させることに成功した。また、ベンゾフェノン共重合させた polyNIPAM により、低温、中間温度、高温で異なる反応速度を示すことを見出した。さらに、polyNIPAM 中空カプセル内に光増感剤であるチオニンを含んだ増感剤が低温、高温で異なる反応速度を示すことを見出した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,600,000	0	1,600,000
2008 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,400,000	240,000	2,640,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学 反応工学・プロセスシステム

キーワード：光増感剤、高分子、基質選択性、速度選択性

## 1. 研究開始当初の背景

光を駆動力とする選択的な物質変換法の開発は、現在最も注目されている課題の一つである。光増感剤は、近紫外～可視域の比較的弱いエネルギーの光を吸収することにより光反応を引き起こすことのできる便利な分子である。それゆえ、光駆動型の物質変換を実現する上で「鍵」となる物質である。しかしながら、光増感反応へ「基質選択性」を付与することは困難な課題の一つであった。

バルク溶媒中で進行する光増感反応の多くは、化学的性質の類似した化合物を等しく反応させる。複数の基質を反応させたい場合には問題ないが、複数の基質の中から目的の基質を選択的に反応させることはできない。目的の基質を選択的に反応させるには、例えば、光増感剤を多孔体結晶の細孔内へ固定化することにより、基質のサイズの違いを利用して光増感剤へのアクセスを制御する方法がある。しかしながら、このような反応系は複

数の基質を反応させる目的には使えない。簡単な外部刺激により基質選択性を変えることができれば、同じ光増感剤でも目的に応じた使い分けが可能である。しかしながら、このような光増感剤はこれまで全く開発されていない。

さらに光増感反応では、光反応速度を精密に制御する、すなわち「速度選択性」を付与することも困難な課題である。反応速度を制御するには、ランプの出力を制御するという機械的方法はあるが、可逆的な外部刺激により制御することは極めて困難である。外部刺激による速度制御法が確立できれば、より操作性の高い光反応プロセスの設計が可能となる。

## 2. 研究の目的

本研究では、「温度」を外部刺激として用い、操作温度を設定することにより基質選択性、速度選択性を発現する、初めての「感温性光増感剤」を開発することを目的とした。感温性光増感剤の設計には、アクリルアミド系のポリマーを基盤材料として用いる。アクリルアミド系ポリマーは、低温では柔軟な開いた構造をとる一方、温度上昇にともなうポリマー鎖の脱水和により凝集する性質をもつ。また、これらは、低温では親水性であるが、温度上昇にともなう凝集により内部は疎水性となる。本研究では、このようなアクリルアミド系ポリマーの独特の性質（相転移現象）を利用することにより、基質選択性、および速度選択性を発現する新規光増感剤の開発を行った。

## 3. 研究の方法

平成19年度は光増感剤分子を固定化したランダムポリマーにより、速度選択性および基質選択性を発現する感温性光増感剤の開発に取り組んだ。基質選択性を発現する高分子に対しては、ランダムポリマーの相転移にともなう内部の極性変化により、基質の極性の違いを見極め、選択的な基質の取り込みが可能であるかについて詳細に検討した。また、速度選択性に対しては、ランダムポリマーの濃度と光増感部位の含有量により光増感活性がどのように変化するかを詳細に調べた。

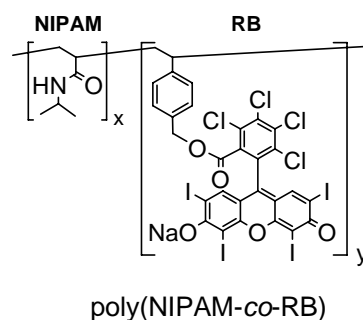
平成20年度は、速度選択性を発現する高分子光増感剤の開発を目的として、球形ポリマーの中空部位に光増感剤分子を内包したポリマーカプセルを基盤とした検討を行った。これらの研究を通して、光駆動型選択的物質変換を実現するための光増感剤の設計指針を導くことを目的に検討を進めた。

## 4. 研究成果

本研究では、基質選択性を示す(1)ローズベンガル結合型ランダムポリマー光増感剤、ならびに速度選択性を示す(2)ベンゾフェノン結合型ランダムポリマー光増感剤および(3)光増感剤内包ポリマーカプセルについて検討を行った。

### (1) ローズベンガル結合型ランダムポリマー光増感剤

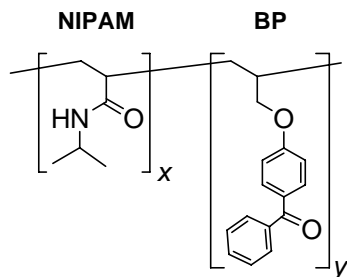
本課題では、以下のように、NIPAM ユニットとローズベンガル (RB) を共重合させた極めて簡単な構造を有するコポリマーを合成した。



本ポリマーを、フェノールおよび1-ナフトールを含む水に溶解させ、酸素の存在下で可視光 (>530 nm) を照射した。本反応系では、光を吸収したRBユニットが酸素分子へエネルギーを移動することにより一重項酸素を生成し、これが基質を酸化する。低温 (25°C以下) で反応を行った場合、フェノールおよびナフトールはいずれも酸化されベンゾキノンおよびナフトキノンとなる。ところが、温度を上昇させるとベンゾキノンの収率は減少するのに対し、ナフトキノンは高い収率を維持する。ESRなどの分光分析により、本ポリマーは、低温では開いたコイル状態を形成している。そのため、フェノールおよびナフトールともにポリマー周辺に存在するため、いずれの基質も酸化される。ところが、温度が上昇すると、ポリマー鎖の脱水和によりポリマーが凝集しはじめる。この際、ポリマーの内部空間は疎水化されるため、より極性の低いナフトールは内部に入るものの、フェノールはポリマー外部へ排除される。このため高温ではナフトールだけが選択的に酸化されるようになることを明らかにした。温度変化により基質選択性を変化させることのできる光増感系は本研究成果が初めてである。この研究成果は雑誌論文①として投稿論文にまとめた。

## (2) ベンゾフェノン結合型ランダムポリマー光増感剤

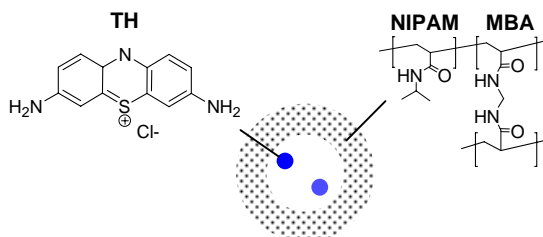
続いて本課題では、以下のようにベンゾフェノン (BP) ユニットを NIPAM ユニットと共重合させたコポリマーを合成した。



本増感剤を用いて、水中におけるフェノールの光酸化反応を行ったところ、低温ではフェノールの転化率は低いが、温度の上昇とともに転化率が大きくなり、20℃以上の温度では逆に低下するという off-on-off 型の反応活性を示した。ポリマーの水溶液中における濃度と反応活性のプロファイルの関係をしらべたところ、ポリマーの濃度が増加するに連れ低温における活性の増加が著しくなるものの、高温では活性が低下することが分かった。また、ポリマー内の BP ユニットのを変えたポリマーを用いて反応をおこなったところ、BP 量の少ないポリマーを用いた場合に単位 BP あたりの反応活性が大きくなることを見出した。これらの結果を踏まえ、BP 含有量の少ないポリマーを高濃度で用いた場合に、低温では極めて活性が低いものの、温度上昇にともなう活性増加が著しくなり、かつ高温における活性が極めて小さくなる、まさに「メリハリ」の効いた反応速度の制御が可能となることを明らかにした。この研究成果は雑誌論文②としてまとめた。

## (3) 光増感剤内包ポリマーカプセル

最後に本課題では、polyNIPAM と架橋剤である MBA により構成された中空のポリマーカプセルにチオニン (TH) を内包させた光増感剤内包ポリマーカプセルを合成した。



本カプセルを水中に懸濁させフェノールの光酸化反応を行った。その結果、低温では活性が極めて高いものの、温度の上昇とともに活性が減少し、on-off 型の反応制御が可能であることが分かった。種々の分光分析の結果、本ポリマーカプセルは、低温では膨潤した構造をとっており、内部で生成した一重項酸素をポリマー外部へ透過できる一方、温度が上昇すると、ポリマーが収縮した構造を形成することにより、一重項酸素が外部へ拡散することができなくなり活性が低下することを明らかにした。本ポリマーカプセルは再利用が極めて容易であり、様々な反応への応用が期待できる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Hisao Koizumi, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “Temperature-Controlled Photosensitization Properties of Benzophenone-Conjugated Thermoresponsive Copolymers,” *J. Phys. Chem. B*, **112**(42), 13238-13244 (2008)、査読有
- ② Yasuhiro Shiraishi, Yumi Kimata, Hisao Koizumi, Takayuki Hirai, “Temperature-Controlled Photooxygenation with Polymer Nanocapsules Encapsulating an Organic Photosensitizer,” *Langmuir*, **24**(17), 9832-9836 (2008)、査読有
- ③ Hisao Koizumi, Yumi Kimata, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “Temperature-Controlled Changeable Oxygenation Selectivity by Singlet Oxygen with a Polymeric Photosensitizer,” *Chemical Communications*, (18), 1846-1848 (2007)、査読有

[学会発表] (計 7 件)

- ① Takeshi Suzuki, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “分子インプリント高分子光増感剤による基質選択型光酸化反応,” 2009年3月28日、日本化学会第89春季年会、日本大学船橋キャンパス、査読無
- ② Yasuhiro Shiraishi, Yumi Kimata, Hisao Koizumi, Takayuki Hirai, “増感剤内包型ポリマーカプセルによる光酸化反応の温度制御,” 2008年3月27日、日本化

学会第 88 春季年会、立教大学池袋キャンパス、査読無

- ③ Hisao Koizumi, Yumi Kimata, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “Temperature-controlled changeable photooxygenation selectivity with a polymeric photosensitizer as a microreactor,” American Chemical Society 234<sup>th</sup> National Meeting and Exposition, 2007 年 8 月 21 日, Boston Convention & Exhibition Center, 査読無
- ④ Takeshi Suzuki, Hisao Koizumi, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “温度およびpHによる反応制御機能を有する高分子光増感剤の開発,” 2008 年 3 月 27 日、日本化学会第 88 春季年会、立教大学池袋キャンパス、査読無
- ⑤ Hisao Koizumi, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “Photosensitization properties of thermoresponsive polymer containing a benzophenone fragment,” American Chemical Society 234<sup>th</sup> National Meeting and Exposition, 2007 年 8 月 21 日, Boston Convention & Exhibition Center, 査読無
- ⑥ Hisao Koizumi, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “Oxygenation rate control by temperature with a thermoresponsive polymeric photosensitizer,” American Chemical Society 234<sup>th</sup> National Meeting and Exposition, 2007 年 8 月 21 日, Boston Convention & Exhibition Center, 査読無
- ⑦ Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “Selective Organic Transformations on Photocatalysts,” American Chemical Society 234<sup>th</sup> National Meeting and Exposition, 2007 年 8 月 21 日, Boston Convention & Exhibition Center, 査読無

[その他]

ホームページ等:

<http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/hirai/lab/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

白石康浩 (SHIRAIISHI YASUHIRO)

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・准教授

研究者番号：70343259