

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550261

研究課題名(和文) クリック反応を用いたジョイント ロッド型ゲルの合成とフレキシブルナノ空間の応用

研究課題名(英文) Synthesis of joint-likelike gels using click reactions and applications of flexible nano space in the gels

研究代表者

永 直文(Naga, Naofumi)

芝浦工業大学・工学部・准教授

研究者番号：40314538

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：種々の有機溶媒中で、ジョイント分子の多官能チオール化合物と、ロッド分子のジオエフィン、ジアクリレート化合物とのクリック反応により種々のジョイント-ロッド型ゲルを合成した。走査型顕微鏡光散乱により均質な網目構造を有するゲルであることが明らかになった。ジョイント-ロッド型ゲルの圧縮試験により、網目構造、溶媒と力学的特性の相関について明らかにした。酸化還元特性、凝集発光を示す低分子化合物を内包するゲルや、溶媒に液晶化合物、イオン液体を用いたジョイント-ロッド型ゲルを合成し、内包化合物、機能性溶媒に由来する特性がゲルにも発現することを確認した。

研究成果の概要(英文)：Various types of joint-rod gels were synthesized using a click reaction of multi-functional thiol compounds as joint molecules and diacrylate compounds as rod molecules. SMILS analysis of the resulting gels cleared that homogeneous network structures in the gels. Mechanical properties of the gels were investigated by compression test. The results showed the relationship between the network structure and the mechanical properties of the gels. The gels containing low molecular functional compounds or in the functional solvents were synthesized, and showed the properties derived from the functional materials in the gels.

研究分野：高分子化学

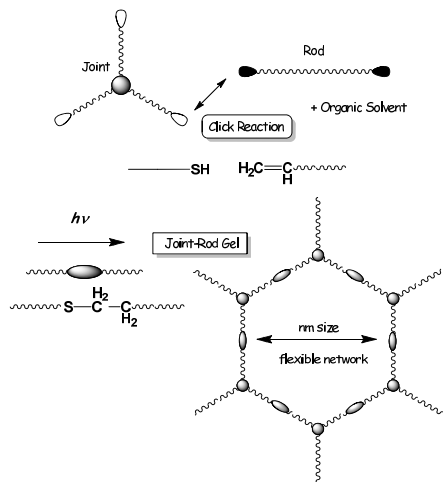
キーワード：ゲル 高分子合成

### 1. 研究開始当初の背景

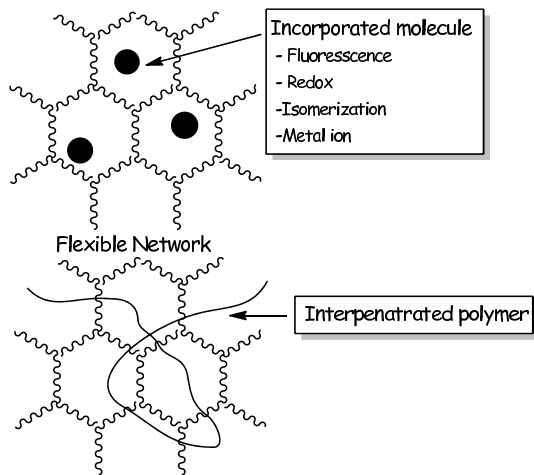
筆者らは、これまでの研究で有機溶媒中で架橋点となる多官能性分子（ジョイント分子）と架橋点を繋ぐ2官能性分子（ロッド分子）との遷移金属錯体を用いた付加反応により、均質な網目構造を有する有機無機ハイブリッドゲルの合成と構造制御を検討してきた。同方法で合成されるジョイント-ロッド型ゲルは、極めて均質な網目構造を有することに加え、ジョイント分子の立体構造による網目構造の3次元的構造のデザインやロッド分子鎖長による網目サイズの制御が可能である等、既存のゲルにはない特長を有するものである。しかしながら、これらのゲルの合成に使用してきた白金触媒等の遷移金属錯体は、比較的不安定な化合物であることから、ゲルの合成に使用可能な溶媒やジョイント、ロッド分子の種類が限られている。また、合成に使用できる炭化水素溶媒のほとんどが、低沸点、揮発性の溶媒であり、ゲル中の溶媒が比較的短時間に蒸発してしまうという問題もある。さらには、発光材料を分散させたゲルにおいては、反応後もゲル中に残存する微量の白金触媒が、発光強度を低下させることも課題となっており、ゲルの応用を考慮した場合、より汎用性が高く、かつ、金属触媒を用いない合成法が望まれる。

### 2. 研究の目的

本研究では、前述のジョイント分子とロッド分子の付加反応で合成されるゲルについて、遷移金属触媒を使用しないクリック反応を用いたゲルの合成を検討する。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で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-ロッド型ゲルの合成を検討する。ゲルの合成において、使用可能な有機溶媒の検証、特に不揮発性、高沸点溶媒の適用範囲を検討する。また、ジョイント-ロッド分子の構造、溶媒との相互作用がゲルの網目構造や力学的特性に及ぼす影響について考察する。さらには、同ゲル中に形成されるサイズの制御されたフレキシブルなナノ空間を用い、ナノ空間内に低分子化合物の内包したゲル、隣接するナノ空間



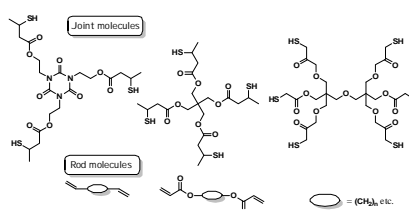
に高分子化合物の貫通した相互侵入網目ゲルを合成し、ナノ空間内での分子挙動や反応性、およびゲルの高機能化、特にゲルデバイスへの応用についても検討する。



### 3. 研究の方法

#### (1) クリック反応を用いたジョイント-ロッド型ゲルの合成と網目構造解析

クリック反応の中でも、特に触媒を必要としないチオール-エン反応を用いて、ジョイント-ロッド型ゲルを合成する。合成には、ジョイント分子に多官能（3～6官能）チオール化合物を、ロッド分子にジオレフィン、ジ（メタ）アクリレート化合物を用いる。反応には、UV照射により反応が開始するラジカル開始剤を用いる。溶媒には、極性、溶解度パラメーター、沸点、粘性等の物理的ファクターを基準に種々のものを検討し、本検討に使用可能な溶媒の範囲について検証する。構成要素の組み合わせやジョイント、ロッド分子濃度について詳細に検討し、均質なゲルの合成条件を確立する。また、汎用溶媒以外にも、液晶、イオン液体等の機能性溶媒についても検討する。合成したゲルについて、走査型顕微光散乱(SMILS)によるゲルの網目サイズ、網目サイズ分布の側定を行う。同装置は、ゲルを合成する際に溶液中で起こった構造のゆらぎに起因する不均一性を空間的に平均化し、定量的に評価することのできる装置である。網目構造によって形成されるナノ空間サイズとジョイント、ロッド分子の構造や溶媒の種類との相関について検討する。また、ナノ空間サイズと温度の関係についても検討を行う。ジョイント、ロッド分子の反応率については、核磁気共鳴(NMR)、赤外吸収スペクトル(IR)を用いて解析する。



## (2) ジョイント ロッドゲルの力学的特性解析

合成したジョイント ロッドゲルについて、力学的特性解析を行う。試験に用いる試料は、1cm 角になるように対応するサイズのセル中で合成する。力学的特性解析は圧縮試験を用い、ヤング率、破断点、破断強度について評価する。これらの結果から、ゲルの構成要素（ジョイント分子、ロッド分子の構造、濃度、溶媒）、網目構造との相関について検討する。

## (3) 低分子化合物を内包したジョイント ロッド型ゲルの合成

上記ジョイント ロッド型ゲルについて、種々の低分子化合物の共存下で同様の反応を行い、網目構造で形成されるフレキシブルナノ空間に低分子化合物を内包したゲルを合成する。内包する低分子化合物としては、ナノ空間内での挙動を間接的に観察可能なもの、具体的には、フェロセン等の酸化還元物質、ルブレン等の蛍光物質を検討する。これらの低分子化合物が内包されたゲルについて、走査型顕微光散乱によりナノ空間サイズ、サイズ分布に及ぼす影響について定量的に調査する。また、IRを用いて、ナノ空間および内包された低分子の化学的構造、分子運動性について解析を行う。さらには、内包した物質が光学的特性を有する場合は、蛍光スペクトルを用いた解析を行う。内包化合物のゲル中での挙動について、ナノ空間のサイズや空間を形成するジョイント、ロッド分子の分子構造に由来する柔軟性（フレキシビリティ）および溶媒との相互作用の影響について検討する。

## (4) 相互侵入網目ジョイント ロッド型ゲルの合成

ジョイント分子とロッド分子で形成された網目に、高分子鎖が貫通した相互侵入網目ゲルを合成する。本検討項目においては、ナノ空間サイズと高分子鎖の高さの関係が重要になる。つまり、網目を貫通し、かつ、孤立状態で高分子鎖を存在させるためには、高分子鎖の断面に比べて、ナノ空間サイズが少し大きい組み合わせが好ましいことが、これまでの検討で明らかになっている。用いる高分子は、分子サイズの的に上記の条件を満たすことや、次に検討するゲルのデバイスへの応用を考慮して、側鎖が無く種々の溶媒に溶解可能なポリエチレングリコールを使用する。合成した相互侵入網目ゲルについて、(3)の検討と同様に走査型顕微光散乱による網目構造解析を行う。さらに、ポリエチレングリコール鎖の凝集せずに網目を貫通しているかを、IRスペクトルを併用して確認する。相互侵入網目ゲルについても、圧縮試験を用いて力学的特性を評価する。

## (5) ジョイント ロッド型ゲルの電気化学的特性解析とデバイスへの応用

(3)で合成した機能性低分子化合物を含有するジョイント ロッド型ゲルについて、電気化学的特性解析とデバイスへの応用への可能性を検討する。フェロセンを含有するゲルについては、サイクリックボルタモグラム（CV）を用いた電気化学的解析を行い、基礎的なデータからナノ空間に内包された分子の形態、挙動について観察する。また、蛍光物質を含むゲルについては、電気化学発光（ECL）素子への応用を検討する。溶媒に液晶およびイオン液体を用いたジョイント ロッド型ゲルの合成も実施する。溶媒に液晶を用いた場合は、液晶ゲルが得られることから、相転移温度、電場応答性について評価する。溶媒に液晶イオン液体を用いた場合は、イオンゲルが得られることから、相転移温度イオン導電性とその温度依存性について評価する。

## 4. 研究成果

### (1) ジョイント ロッド型ゲルの合成と構造及び力学的特性解析

ジョイント分子の多官能チオール化合物と、ロッド分子のジオレフィン、ジアクリレート化合物を用いて、光ラジカル開始剤の存在下でUV照射により反応を行なった。溶媒には、極性、溶解度パラメーター、沸点、粘性等の物理的ファクターを基準に種々のものを用い、構成要素の組み合わせやジョイント、ロッド分子のモノマー濃度について詳細に検討した。合成したゲルについて、SMILSによるゲルの網目サイズ、網目サイズ分布の側定を行い、いずれの組み合わせにおいても、モノマー濃度の調製により均質な網目構造を有するゲルの合成が可能であることが明らかになった。また、NMR、IRを用いてジョイント、ロッド分子の反応率を解析したところ60-80%程度であり、全ての官能基は反応しないものの、ネットワーク構造の形成には理論的には十分であることを確認した。

圧縮試験装置を用いて、ジョイント-ロッド型ゲルの力学的特性解析を行なった。ロッド分子に短鎖メチレンを用いたゲルは、硬くて脆い性質を示した。一方、ロッド分子に長鎖ポリエチレングリコールを用いたゲルは、柔軟で粘り強い性質を示した。また、使用する溶媒も力学特性に影響を与えることが明らかになった。溶媒の力学的特性に及ぼす影響については、溶媒とゲルの網目構造との相互作用が影響しており、これらの溶解度パラメーターと相関があることが明らかになった。

### (2) 低分子化合物を内包したジョイント ロッド型ゲルの合成

低分子化合物として、酸化還元特性を示すフェロセン、電気化学発光を示す化合物のルブレン、凝集発光を示す化合物のテトラフェニルエチレンを内包したジョイント-ロッドゲルを合成した。内包する化合物はゲルの

形成反応を阻害せず、網目構造にも影響を与えないことが明らかになった。テトラフェニルエチレンを含有するゲルについては、ゲル内での凝集が抑制されるため、対応する溶液に比べて発光強度が低下することが明らかになった。

### (3) 相互侵入網目(IPN)ジョイント ロッド型ゲルの合成と特性解析

分子量の異なるポリエチレングリコールの存在下でジョイント分子とロッド分子の付加反応を行い、semi-IPN ジョイント ロッド型ゲルを合成した。また、ポリエチレングリコールユニットを有するジエポキシ化合物の開環重合とジョイント分子とロッド分子のクリック付加反応を同時に行うことにより、(full-)IPN ジョイント ロッド型ゲルを合成した。いずれの IPN ゲルについても、力学的特性の向上、特に破断歪みと破断強度の向上が確認された。

### (4) ジョイント ロッド型ゲルの電気化学的特性解析とデバイスへの応用

溶媒に低分子液晶を用いてジョイント ロッド型ゲルを合成した。液晶ゲルに電場を印加したところ、電場応答性が確認された。電場応答性、速度については、モノマー濃度の増加について低下する傾向がみられた。また、溶媒にイオン液体を用いたイオンゲルの合成についても電気化学的特性を検討した。イオンゲルにおいても、イオン液体に由来するイオン導電性が確認された。イオン導電度は、ジョイント分子の官能基の増加、網目サイズの低下、モノマー濃度の増加に伴い低下する傾向は見られるものの、良好な値を示した。イオン導電度の温度依存性を調査したところ、低温領域での低下が大きいことが明らかになった。

(2)で合成したフェロセンを含有するジョイント ロッド型ゲルについて、サイクリックボルタモグラムを用いて酸化還元特性の解析を行なった。ゲルの酸化還元ピークは、対応するフェロセン溶液に比べて強度が低下するものの、フェロセンに由来する明確なピークが確認された。また、(2)で合成したルブレンを含有するゲルについて電気化学発光統制を評価したところ、定量的な評価には輝度が不十分であるものの、発光現象が確認された。

## 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 1 件)

Naofumi NAGA, Tomoharu MIYANAGA, Hidemitsu FURUKAWA, Synthesis and optical properties of organic-inorganic hybrid semi-interpenetrating polymer network

gels containing polyfluorenes, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 査読有, Vol. 52, 2014, pp. 973-984

〔学会発表〕(計 8 件)

永見陽佑、工藤俊太郎、永直文、古川英光、多官能チオール化合物を用いたゲルの合成と特性解析、第61回高分子学会年次大会、2012年5月30日、パシフィコ横浜

永直文、岩下翠、榎野ひとみ、古川英光、ケイ素-ピニレン構造を有する - 共役有機-無機ハイブリッドゲルの合成、第61回高分子学会年次大会、2012年5月30日、パシフィコ横浜

永直文、橋本早紀、宮永朋治、古川英光、有機-無機ハイブリッドゲルに内包した低分子蛍光物質の FRET 挙動、第62回高分子討論会、2013年9月13日、金沢大学

岡田彩花、永直文、古川英光、山本貴広、有機-無機ハイブリッド液晶ゲルの合成と特性解析、第62回高分子討論会、2013年9月13日、金沢大学

森山和正、永直文、古川英光、チオール-エン反応により合成したジョイント-ロッド型ヒドロゲルの合成と特性解析、第63回高分子学会年次大会、2014年5月29日、名古屋国際会議場

森山和正、永直文、古川英光、チオール-エン反応/エポキシ開環重合により合成した IPN ゲルの構造と力学特性、第63回高分子討論会、2014年9月26日、長崎大学

Naofumi NAGA, Yuki TAKIMOTO, Kensuke FUJIWARA, Hidemitsu FURUKAWA, Satoru IMAIZUMI, Hisashi KOKUBO, Masayoshi WATANABE, Synthesis and properties of ion-gels using thiol-ene reaction of joint and spacer molecules in an ionic liquid, IPC2014, 2014年12月4日、つくば国際会議場

Kazumasa MORIYAMA, Naofumi NAGA, Hidemitsu FURUKAWA, Network structure and mechanical properties of IPN gels prepared by click reaction and ring-opening polymerization, IPC2014, 2014年12月4日、つくば国際会議場

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

永直文 (NAGA, Naofumi)

芝浦工業大学・工学部・准教授

研究者番号：40314538