

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 5 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620041

研究課題名(和文) 金属架橋カプセルを活用した重合開始剤の開発

研究課題名(英文) Stabilization of Radical Initiators within a Metal-linked Molecular Capsule

研究代表者

吉沢 道人 (Yoshizawa, Michito)

東京工業大学・資源化学研究所・准教授

研究者番号：70372399

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ラジカル開始剤AIBNおよびその誘導体は、光照射や加熱によりラジカル種を容易に生成する。そのため、様々なポリマーや有機化合物の合成に利用されている。しかしながら、それらは光と熱に対して反応性が高く、冷暗所で保存する必要がある。本研究では、アントラセン骨格(多環芳香族骨格)を有する金属架橋カプセルが、ラジカル開始剤を定量的に内包できることを明らかにした。また、内包により、光照射や加熱に対して顕著に安定化されることを明らかにした。さらに、カプセル内で安定化された開始剤を、通常のポリマー合成に使うことにも成功した。

研究成果の概要(英文)：AIBN and its derivatives are useful reagents for polymer and organic syntheses that generate radical species on stimuli by light or heat. These radical initiators are unstable so that they should be kept in the dark at low temperature to avoid photochemical and thermal decomposition. In this work, we demonstrated the quantitative encapsulation of the radical initiators by a metal-linked molecular capsule in aqueous solutions. We also revealed the remarkable stability of the initiators toward light and heat in the cavity shielded by the polyaromatic capsule shell. The stabilized initiators could be utilized for the radical polymerization of olefins on spontaneous release of the initiators from the capsule.

研究分野：超分子化学

キーワード：分子カプセル

### 1. 研究開始当初の背景

これまでに様々な形やサイズのかご型錯体が報告され、その構造や性質が調査されてきた。かご型錯体の注目すべき1つの機能として、「内包」による活性な化学種の安定化が挙げられる。通常の溶液や固体状態で観測することができない化学種を、直接的な官能基化をすること無く、捕らえることで、活性種の特性が解明できる。これまでに、活性化学種の内包による「水」と「酸素」に対する安定化は、かご型錯体を用いることで達成されている。しかしながら、「光」に対する安定化を達成した例はほとんどない。そこで本研究では、錯体ナノ空間を活用した光活性種の安定化に挑戦した。その中でも特に、汎用性の高いラジカル重合開始剤に着目して、その内包による光安定化と外部刺激に応答して重合反応が可能な新規な重合開始剤の開発を目指した。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、分子カプセルに重合開始剤を内包することで、高い安定性と利便性を兼ね備えた機能性試薬を開発することである。その戦略として、多環芳香族骨格で囲まれたナノ空間を有する金属架橋カプセルに汎用的な光重合開始剤を内包することで、その光に対する安定性を高めるとともに、外部刺激に応答した開始剤の放出により、高効率な重合反応を達成する。すなわち、分子カプセルを活用した新重合開始剤の作製を目的とした。

### 3. 研究の方法

重合開始剤の「内包による光安定化」および「放出による重合反応」可能な分子カプセルとして、これまでに申請者が開発したアントラセン環に囲まれた密閉ナノ空間を有する金属架橋カプセル (Yoshizawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 11438) を活用した。このカプセルは8つのアントラセン環に囲まれた1 nmの内部空間を有し、1分子のフラーレン C60 を完全に取り囲むことができる (Yoshizawa *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 6313)。これらの知見から、多環芳香族骨格に囲まれたナノ空間に重合開始剤を内包することで、顕著な光安定化が期待できる。まず、光ラジカル重合開始剤の内包と安定化を検討した。次に、外部刺激による開始剤の放出を駆動力とした重合反応を検討した。さらに、種々の開始剤の内包-安定化-重合活性を調査した。

### 4. 研究成果

アゾ系のラジカル開始剤 AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) およびその誘導体は、光照射や加熱によりラジカル種を容易に生成する。そのため、実験室から工場スケールまで、様々なポリマーや有機化合物の合成に利用されている。しかしながら、それらは光と

熱に対して反応性が高く、取扱いによっては爆発の危険もあるため、冷暗所で保存する必要がある。本研究では、金属架橋カプセルの高い分子内包能とアントラセン骨格 (多環芳香族骨格) による光遮蔽および圧縮効果を利用して、上記のラジカル開始剤の光および熱安定化に初めて成功した。

ラジカル開始剤 AIBN と金属架橋カプセルを1:1の比で水系溶媒 (H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN = 9:1) に加え、室温で1分程度攪拌すると、AIBNは疎水効果により定量的にカプセルに内包された (図1)。

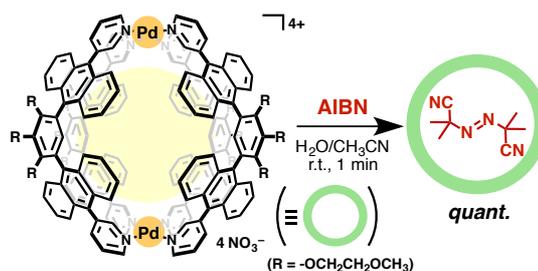


図1. 金属架橋カプセルによるラジカル開始剤 AIBN の定量的内包。

内包体の構造は NMR、ESI-TOF MS および X線結晶構造解析で決定した。<sup>1</sup>H NMR スペクトルでは内包された AIBN のメチル基に由来するシグナルが顕著に高磁場シフトして観測された。また、ESI-TOF MS スペクトルから、1:1 内包体由来する分子イオンピークが観測された。最終的には、結晶構造解析から1分子の AIBN がカプセルに内包され、しかも8つのアントラセン環によって完全に覆われていることが明らかとなった (図2)。同様の方法で、AIBN の誘導体であり、高活性で大きなラジカル開始剤の AMMVN もカプセルに内包された。

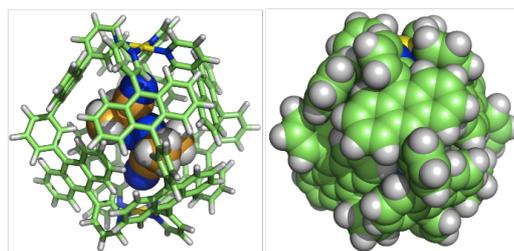


図2. AIBN 内包体の結晶構造: stick および CPK モデル (側鎖は省略)。

単独の AIBN は室温、有機溶媒中で 360 nm の紫外光照射で完全に分解した。これに対して、金属架橋カプセルに内包された AIBN は、同条件下で 380 倍以上も光安定化されることが明らかとなった。これはカプセルのアントラセン環が紫外光を吸収するため、内部の AIBN が光の影響を受け難いことに由来する。また、室温でも徐々に分解する AMMVN は、カプセル骨格からの圧縮効果により 50 °C の加熱条件に対して 640 倍以上の熱安定化が観測

された。

水中で作製した AIBN 内包カプセルの粉末を (図 3a)、アクリル樹脂の原料である MMA (メタクリル酸メチル) のトルエン溶液に添加すると、AIBN はカプセルから瞬時に放出された (図 3b)。その溶液に光照射または加熱をすることで、ポリマーが効率良く生成することを見出した (図 3c)。すなわち、AIBN の保存容器である金属架橋カプセルは反応を阻害せず、既存のラジカル反応に利用できることを実証した。

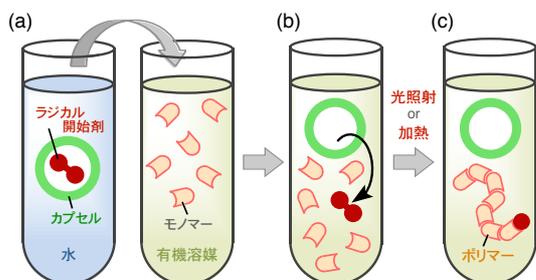


図 3. 内包されたラジカル開始剤を利用したポリマー合成。(a) 水中、カプセルに内包されたラジカル開始剤、(b) 有機溶媒中、開始剤の自発的な放出 (c) 光照射または加熱によるポリマーの生成

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 16 件)

- 1) M. Yamashina, M. Sartin, Y. Sei, M. Akita, S. Takeuchi, T. Tahara, M. Yoshizawa, "Preparation of Highly Fluorescent Host-Guest Complexes with Tunable Color upon Encapsulation" *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 9266-9269 (査読: 有)
- 2) Y. Okazawa, K. Kondo, M. Akita, M. Yoshizawa, "Well-defined Aqueous Nanoassemblies from Amphiphilic meta-Terphenyls and Their Guest Incorporation" *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, 5059-5062 (査読: 有)
- 3) Y. Okazawa, K. Kondo, M. Akita, M. Yoshizawa, "Polyaromatic Nanocapsules Displaying Aggregation-Induced Enhanced Emissions in Water" *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 98-101 (査読: 有)
- 4) K. Hagiwara, M. Akita, M. Yoshizawa, "An Aqueous Molecular Tube with Polyaromatic Frameworks Capable of Binding Fluorescent Dyes" *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, 259-263 (査読: 有)
- 5) M. Yamashina, Y. Sei, M. Akita, M. Yoshizawa, "Safe Storage of Radical Initiators within a Polyaromatic Nanocapsule" *Nature Commun.*, **2014**, *5*, 4662 (査読: 有)
- 6) N. Kishi, M. Akita, M. Yoshizawa, "Selective Host-Guest Interactions of a Transformable

Coordination Capsule/Tube with Fullerenes"

*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 3604-3607 (査読: 有)

7) K. Yazaki, Y. Sei, M. Akita, M. Yoshizawa, "A Polyaromatic Molecular Tube That Binds Long Hydrocarbons with High Selectivity"

*Nature Commun.*, **2014**, *5*, 5179 (査読: 有)

8) M. Yoshizawa, J. K. Klosterman "Molecular Architectures of Multi-Anthracene Assemblies"

*Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 1885-1898 (査読: 有)

その他 8 件

[学会発表] (計 10 件)

1) 第 65 回錯体化学討論会 (奈良女子大学) 2015 年 9 月 21-23 日

○山科雅裕・Matthew M. Sartin・竹内佐年・田原太平・吉沢道人・穂田宗隆 「アントラセン環を有する金属架橋カプセル：蛍光分子の内包と光物性」(口頭)

2) International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMSC-2015) (Strasbourg, France) 2015 年 6 月 28 日～7 月 2 日

○ M. Yoshizawa 「Construction of Supramolecular Nanospaces Encircled by Multi-Anthracene Panels」(招待講演)

3-5) 第 63 回高分子討論会 (長崎大学 文教キャンパス) 2014 年 9 月 24 日～26 日

○鈴木輝・吉沢道人・穂田宗隆 「アントラセン環を含む両親媒性テープ状分子を利用した分子カプセルの構築と分子認識」(口頭)

○矢崎晃平・清悦久・吉沢道人・穂田宗隆 「アントラセン環に囲まれた空間を有する分子チューブによる長鎖炭化水素の認識」(口頭)

○吉沢道人・山科雅裕 「多環芳香族ナノ空間：ラジカル開始剤の反応性制御」

その他 5 件

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

名称: 分子カプセル、ステロイドの水溶化方法及び水溶化ステロイド

発明者: 吉沢道人・山科雅裕・穂田宗隆

権利者: 東京工業大学

番号: 特願 2014-088505

出願年月日: 2014 年 4 月 22 日

国内外の別: 国内

名称: フタロシアニン及びポルフィリン等の水溶化剤、水溶化体、及び水溶化方法

発明者: 吉沢道人・神山美穂・鈴木輝・穂田宗隆

権利者: 東京工業大学

番号：特願 2014-021941  
出願年月日：2014 年 2 月 7 日  
国内外の別：国内

その他 1 件

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ：

<http://www.res.titech.ac.jp/~smart/smartj.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

吉沢 道人 (YOSHIZAWA MICHITO)

東京工業大学・資源化学研究所・准教授

研究者番号：7 0 3 7 2 3 9 9

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし