

平成 2 6 年 5 月 2 9 日現在

機関番号：3 2 6 6 0

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：2 3 7 1 0 1 3 4

研究課題名（和文）デンドリマーの大量合成法の確立とそれを利用した機能性ナノ材料の調製

研究課題名（英文）Large scale synthesis of dendrimers to apply to multifunctional nano materials

研究代表者

青木 健一（Aoki, Ken'ichi）

東京理科大学・理学部・講師

研究者番号：4 0 3 8 5 9 4 3

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,000,000 円、（間接経費） 1,200,000 円

研究成果の概要（和文）：本申請課題では、球状高分子化合物であるデンドリマーの大量合成法を開拓し、単分散性に優れたデンドリマーを100グラムスケールで簡便に合成可能であることを見出した。得られたデンドリマーを骨格母体とし、光重合/光架橋性部位を末端導入したところ、デンドリマー系に特異的な高活性な光反応挙動を見出すことができた。また、水素結合性部位を末端導入したデンドリマーを合成し、有機小分子ゲストと混合した結果、自発的に良好なナノ球状複合体を形成することが分かった。

研究成果の概要（英文）：Large scale synthesis of monodispersed dendrimers were established to give polyol and polyacrylate dendrimers in 100 gram scales.

Photofunctional dendrimers with terminal photopolymerization and/or photocrosslinking units were conveniently prepared by chemical modification at the dendrimer surfaces in one steps. These types of dendrimers exhibited quite characteristic photochemical behaviors and extraordinary high photoreactivity.

We also examined the other type of terminal modification based on physical adsorption. It was found that the polypyridyl dendrimers were self-organized into the hydrogen-bonded globular assemblages by mixing with the desired photoresponse carboxylic acids derivatives to exhibit specific photofunctionalities depending on the dendrimer generations.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学/ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：デンドリマー 大量合成 多段階交互付加法 光重合 ケイ皮酸 光架橋 水素結合複合体

1. 研究開始当初の背景

球状高分子化合物であるデンドリマーを合成するには、これまで煩雑な合成工程が必要であり、大量生産性に欠けていることが課題になっている。そこで、本申請では、デンドリマーの簡便な合成法を確立し、その化学構造にバリエーションを持たせることを第一目標とする。ついで、得られたデンドリマーを骨格母体として用い、末端にさまざまな化学反応性部位を導入し、分子表面における化学反応の特異性、有用性を見出す。最終的には、水素結合部位を末端導入したデンドリマーを合成し、それらと相補的に水素結合しうるさまざまなゲスト小分子と混合するだけで、自発的に所望の球状ナノ集積体を形成させる手法を構築することを目指す。

2. 研究の目的

デンドリマーは、多分岐モノマーが三次元的に規則正しく繰り返し結合して成長している球状高分子化合物である。単一分子量を有する究極の球状高分子化合物であり、学術的、実学的双方の観点から魅力的な材料である。そのため、薬物輸送システムや生体適合材料、光学材料などといったさまざまな観点からその特徴を活かした研究が進んでいるが、大半が小規模なラボスケールの域内に限られている。この理由は、これまでに報告されているデンドリマーの合成や精製過程が非常に煩雑であり、大量生産性に乏しいためである。以上のような観点から、デンドリマーの簡便な合成方法を開拓し、その応用展開について検討を行うことは、次世代のナノサイエンスを開拓する上で急務な課題であると考え。

近年、申請者らは、従来の合成方法とは一線を画する、新規なデンドリマーの大量合成法を提案した。本手法では、図1に示すように、100%の収率で進行する付加反応のみを利用して高効率なデンドリマーの世代拡張反応が行える。本手法は、アクリル基とメルカプト基とのマイケル付加反応と、水酸基とイソシアネート基とのウレタン生成反応と言う2種類の付加反応を交互に繰り返し行うことが鍵となり、「多段階交互付加 (Alternate Multi-Addition, AMA) 法」と呼ぶことを申請者らは提案している。本手法により得られる

デンドリマーは、末端に水酸基やアクリル基が露出しているため、合成化学的にさまざまな機能性部位を容易に導入することも特徴的である。

以上のような背景から、本申請では、AMA法によるデンドリマー合成を最適化、一般化し、より簡便にさまざまな化学構造を有するデンドリマーを大量合成することを第一目標とする。ついで、このようにして得られたデンドリマーを骨格母体として用いることにより、さまざまな機能性球状ナノ集積体を調製し、次世代のナノサイエンスに貢献することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) デンドリマーの大量合成に関する検討

図1に示すデンドリマーの大量合成法(多段階交互付加 (AMA) 法)について、反応条件(有機溶媒の種類、反応温度、触媒の種類や添加量など)を最適化させ、より効率良く、より簡便にデンドリマーの世代拡張を行う手法を検討した。また、新規なビルディングブロック(多分岐モノマー)を用いることにより、さまざまな化学構造を有するデンドリマーを合成した。

(2) デンドリマーの機能化

(1)で得られたデンドリマーを骨格母体として用い、さまざまなナノ球状集積体を構築した。まず、デンドリマー末端にオレフィン部位(アリル基)や光架橋性部位(ケイ皮酸部位)を有するデンドリマーを合成し、それらの反応特異性(分子表面での化学反応の特異性)を詳細に調べた。さらに、デンドリマー末端に水素結合受容基(ピリジル基)を導入したデンドリマーを合成し、種々のカルボン酸ゲスト分子と混合した。水素結合を介したデンドリマーの末端修飾法を開拓するとともに、得られた球状集積体の構造解析、および機能性評価を行った。

4. 研究成果

(1) AMA法によるデンドリマーの大量合成

図1に示すAMAデンドリマー合成法について、反応条件(有機溶媒の種類、反応温度、触媒の種類や添加量など)を変化させ、検討

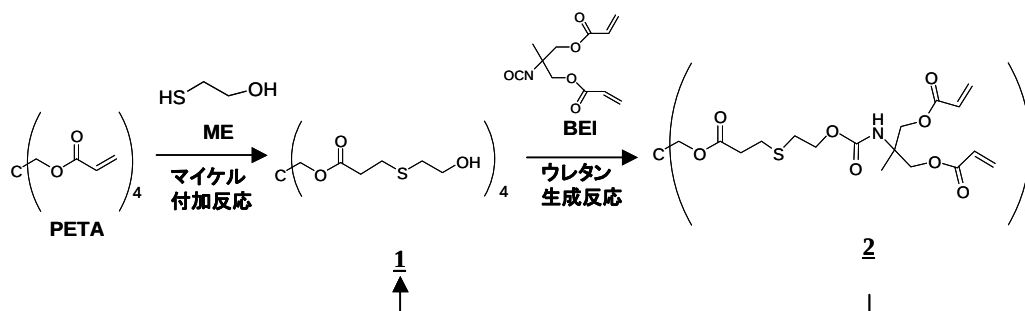


図1. 多段階交互付加 (AMA) 法によるデンドリマー合成例

を行った。その結果、アセトン、あるいはTHF溶媒中で還流を行うことにより、精度よくデンドリマーの世代拡張を行えることを見出すことができた。

以上の知見をもとに、中心構造をこれまでの **PETA** (4官能性アクリル) から2官能性アクリル誘導体、あるいは4官能ポリオール誘導体に変化させることによっても、デンドリマーの簡易合成が可能となった。いずれの系においても、分子量分布がほとんどない ($PDI > 1.07$) 32末端デンドリマーを100グラムスケールで大量合成できることを見出した。

また、末端官能基はアクリル基、あるいはヒドロキシ基であるため、得られたデンドリマーを骨格母体として利用できることを見出すことができた。すなわち、末端アクリル基/チオール誘導体、末端ヒドロキシ基/カルボン酸誘導体といった組み合わせにより、有機合成的な手法を用いて、簡便にデンドリマー末端に所望の機能性部位を導入できることを示すことができた。

(2) 光重合性デンドリマーの合成と機能性評価

(1) で得られたポリアクリレートデンドリマーの末端をジアリルアミンで修飾することにより、図2に示すようなポリアリルデンドリマー (**AL(n)**) を合成することができた。

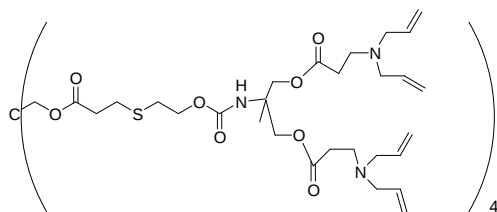


図 2. 16 末端ポリアリルデンドリマーの化学構造。

末端アリル基数は 4~16 である。**AL(n)** を汎用のポリチオール誘導体、および光重合開始剤とともに塗膜処理し、エン・チオール紫外線硬化材料へと展開した。得られた塗膜は、当初は液体状態であったが、紫外線照射により迅速に硬化することを見出した。十分な硬度 (鉛筆硬度で 2 H 程度) を呈するようになるまでに必要な光エネルギー量は、**AL(n)** の末端官能基数に依存することがわかった。末端数増加とともに要する光エネルギー量は大幅に減少し、オレフィン部位 (アリル基) をデンドリマー化することにより、効率のよいエン・チオール光重合反応を誘起できることを見出すことができた。また、光重合に伴う体積減少 (重合収縮) は、デンドリマー化により大幅に低減された。すなわち、本課題で提案したデンドリマー型紫外線硬化材料を用いることにより、「紫外線を照射すると

迅速に硬化し縮みにくい」という高性能な紫外線硬化材料を構築することができた。

(3) 光架橋性デンドリマーの合成と機能性評価

(1) で得られたポリオールデンドリマーの末端をケイ皮酸で修飾することにより、図3に示すようなポリケイ皮酸デンドリマー (**CM8**) を合成することができた。

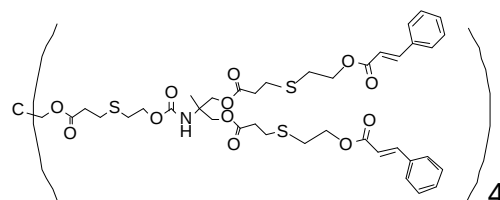


図 3. ポリケイ皮酸デンドリマー (**CM8**) の化学構造。

ケイ皮酸誘導体は、紫外光照射により、光異性化反応と光二量化反応という 2 種類の光反応を起こしうるが、2つの反応性は、ケイ皮酸部位の分散状態に大きく依存することが知られている。一般に、二分子反応である光二量化反応を起こすためには、ケイ皮酸どうしが密に存在する必要があるため、濃厚溶液か塗膜中で反応させる必要がある。

本課題で検討したデンドリマー系においては、溶媒の種類に応じて、希薄溶液系でありながら分子間二量化反応を誘起できたり (THF 溶液のとき)、逆に光異性化反応のみを誘起させたりできる (クロロホルム溶液のとき) という、これまで例を見ない知見を得ることができた。このようなデンドリマー系に特異的な光反応挙動は、末端官能基の三次元コンフォメーションに起因することを突き止めることができた。すなわち、図4(a)に示すように、末端ケイ皮酸がデンドリマーの内側に折れ曲がった構造 (バックホールディング) をしている場合には、外部から別のケイ皮酸が攻撃するのを阻害するため、光異性化反応が優先的に進行し、その一方で、図3(b)のようにデンドリマー最末端に孤立して

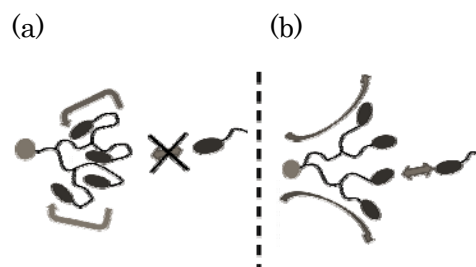


図 4. ポリケイ皮酸デンドリマーの末端コンフォメーションの推定構造. (a) クロロホルム希薄溶液、(b) THF 希薄溶液。

いる場合には、分子間での光二量化反応を起こしにくいものと考えられる。

(4) 水素結合 dendリマーの合成と機能性評価

(1) で得られたポリアクリレート dendリマーの末端を 4-メルカプトピリジンで修飾することにより、図 5 (a), (b) に示すようなポリピリジル dendリマー (**Py(n)**) を合成することができた。

ピリジル基と種々のカルボン酸とは、良好な水素結合を形成することが知られており、今回の dendリマー系においても、末端ピリジル基と任意のカルボン酸ゲスト分子との間で水素結合を形成していることを突き止めることができた。すなわち、ポリピリジル dendリマーとカルボン酸ゲスト分子とを混合した後濃縮するだけで、図 6 に示すような、水素結合を介したナノ球状複合体が得られることを見出した。

カルボン酸ゲストとして、光二量化反応を起こしうるアントラセン誘導体 (**ANT**, 図 5 (c)) を選択し、ポリピリジル dendリマーと球状複合体を調製して塗膜処理し、紫外光照射を行った。その結果、アントラセンカルボ

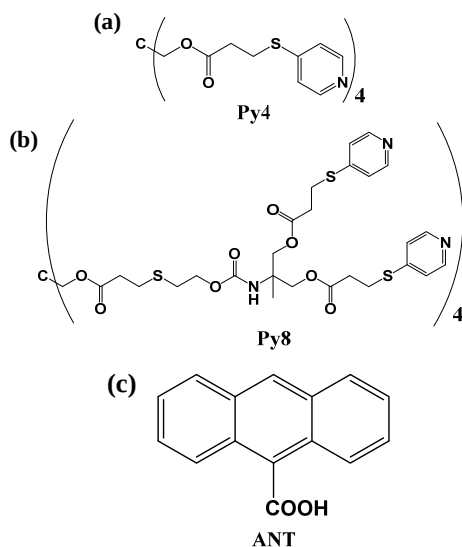


図 5. ポリピリジル dendリマー((a) **Py4**、(b) **Py8**)、および (c) アントラセンカルボン酸ゲスト (**ANT**) の化学構造。

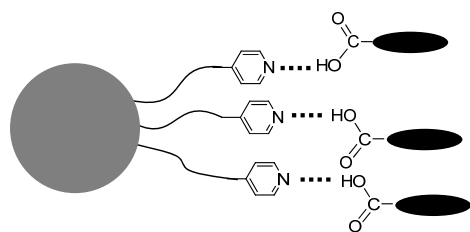


図 6. ポリピリジル dendリマーとカルボン酸ゲストから生じる水素結合複合体の概念図。

ン酸ゲスト/ポリピリジル dendリマー-水素結合複合体では、用いる dendリマーの世代数に応じて光反応速度を制御できることが分かった。これは、水素結合複合体が精度よく形成した結果、dendrimer の世代数に依存したアントラセン部位の精密な分散状態制御がなされた結果を反映しているものと考えられる。ゲスト分子としてアゾベンゼンカルボン酸誘導体や、ケイ皮酸誘導体を選択した場合でも、水素結合複合体形成に伴い、塗膜中で同様な光反応性制御が可能であることが分かった。

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 3 件)

① Ken'ichi Aoki, Kunihiro Ichimura, “High-Yield Synthesis of Dendrimers through Alternate Multiaddition Reactions with Commercially Available Reagents”, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 84, 2011, 1215-1226.

② Ken'ichi Aoki, Masatsugu Yamada, Kunihiro Ichimura, “Large Scale Synthesis of Novel Dendritic Polyenes to Apply to High Sensitive Thiol-ene Photopolymer Systems”, Journal of Photopolymer Science and Technology, 26, 2013, 257-258.

③ Ken'ichi Aoki, Tsutsumu Hashimoto, Kunihiro Ichimura, “Synthesis of Novel Monodispersed Dendritic Base Amplifiers to Apply to Negative-tone Photoresists”, Journal of Photopolymer Science and Technology, in press.

〔学会発表〕(計 20 件)

① 青木健一、「光反応性材料の分子集積による高性能化」(招待講演)、第 14 回 ソフトマテリアル材料フォーラム (産総研、つくば市)、2011 年 12 月 13 日。

② 長坂達樹、市村國宏、青木健一、「ポリケイ皮酸 dendリマーの大量合成とその光反応性」、第 61 回高分子討論会 (名古屋工業大学、名古屋市)、2012 年 9 月 21 日。

③ 山田正嗣、市村國宏、青木健一、「ポリアクリレート dendリマーを用いたエン・チオール系フォトポリマーへ硬化促進メカニズムの考察」、第 61 回高分子討論会 (名古屋工業大学、名古屋市)、2012 年 9 月 21 日。

④ 遠藤泰斗、菅野和樹、市村國宏、青木健一、「AMA 法によるポリアクリレート dendリマーのワンポット合成」、第 21 回ポリマー材料フォーラム (北九州国際会議場、小倉市)、2012 年 11 月 1 日。

⑤ 島田裕介、青木健一、「ポリピリジルデン

ドリマーの合成と水素結合による末端修飾」、第 21 回ポリマー材料フォーラム（北九州国際会議場、小倉市）、2012 年 11 月 1 日。

⑥青木健一、「光反応性有機化合物の分子集積による特異的な光応答挙動」（招待講演）、第 7 回スマート分子材料研究室講演会（北海道大学、札幌市）、2012 年 12 月 17 日。

⑦遠藤泰斗、市村國宏、青木健一、「AMA 反応を用いたポリアクリレートデンドリマーの簡便な世代拡張法の開拓」、日本化学会第 93 春季年会（立命館大学、滋賀県草津市）、2013 年 3 月 22 日。

⑧島田裕介、青木健一、「ポリピリジルデンドリマー／9-アントラセンカルボン酸系水素結合複合体の特徴的な光反応挙動」、日本化学会第 93 春季年会（立命館大学、滋賀県草津市）、2013 年 3 月 22 日。

⑨長坂達樹、飯島里穂子、市村國宏、青木健一、「ポリケイ皮酸デンドリマーの三次元構造が光反応挙動に与える影響」、日本化学会第 93 春季年会（立命館大学、滋賀県草津市）、2013 年 3 月 22 日。

⑩山田正嗣、市村國宏、青木健一、「ポリアリルデンドリマーを用いたエン・チオール系フォトポリマー～紫外線硬化挙動および硬化塗膜の特性解析～」、日本化学会第 93 春季年会（立命館大学、滋賀県草津市）、2013 年 3 月 22 日。

⑪林歩美、市村國宏、青木健一、「ケイ皮酸系メソゲン部位を末端に持つデンドリマーの合成と性質」、第 62 回高分子学会年次大会（京都国際会館、京都市）、2013 年 5 月 31 日。

⑫長坂達樹、飯島里穂子、市村國宏、青木健一、「ポリケイ皮酸デンドリマーのコンフォメーションと三重構造感」、第 62 回高分子学会年次大会（京都国際会館、京都市）、2013 年 5 月 31 日。

⑬Ken'ichi Aoki, Masatsugu Yamada, Kunihiro Ichimura, "Large Scale Synthesis of Novel Dendritic Polyenes to Apply to High Sensitive Thiol-ene Photopolymer Systems", The 30th International Conference of Photopolymer Science and Technology（千葉大学、千葉市）、2013 年 6 月 26 日。

⑭市倉一輝、市村國宏、青木健一、「AMA 反応を利用した高世代ポリアクリレートデンドリマーの簡易合成」、第 62 回高分子討論会（金沢大学、金沢市）、2013 年 9 月 12 日。

⑮島田裕介、青木健一、「水素結合によるデンドリマーの末端修飾～フォトクロミック化合物の末端導入とそれらの光反応挙動」、第 62 回高分子討論会（金沢大学、金沢市）、2013 年 9 月 12 日。

⑯長坂達樹、市村國宏、青木健一、「ポリケイ皮酸デンドリマーの特異的な光化学反応挙動～末端基数が光反応性に与える影響」、第 62 回高分子討論会（金沢大学、金沢市）、2013 年 9 月 12 日。

⑰市倉一輝、市村國宏、青木健一、「多段階交互付加（AMA）法を用いたポリアクリレ

ートデンドリマーの大量合成～高世代デンドリマーの大量合成～」、第 22 回ポリマー材料フォーラム（タワーホール船堀、東京都）、2013 年 11 月 28 日。

⑱橋本温、市村國宏、青木健一、「新規な塩基増殖性デンドリマーの大量合成とフォトポリマーへの応用」、第 22 回ポリマー材料フォーラム（タワーホール船堀、東京都）、2013 年 11 月 28 日。

⑲長坂達樹、市村國宏、青木健一、「大量合成可能なポリケイ皮酸デンドリマーによる分子間光二量化反応の促進」、第 22 回ポリマー材料フォーラム（タワーホール船堀、東京都）、2013 年 11 月 28 日。

⑳山田正嗣、中川勝、平岡亜希子、市村國宏、青木健一、「デンドリマー型エン・チオールフォトポリマーの UV 硬化特性と光ナノインプリント感光材料への応用」、日本化学会第 94 回春季年会（名古屋大学、名古屋市）、2014 年 3 月 28 日。

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

6. 研究組織

(1)研究代表者

青木 健一 (AOKI, Ken'ichi)

東京理科大学・理学部第二部化学科・講師

研究者番号：40385943