

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 9 月 18 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620162

研究課題名(和文)自動分解性シリカの創出と有機-無機ハイブリッド材料のリサイクル技術への応用

研究課題名(英文)Development of auto-degradable hybrids and application for recycling technology

## 研究代表者

中條 善樹(Chujo, Yoshiki)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70144128

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、光照射に反応して分解を始める高分子を創出することで、微細加工性やリサイクル性の高い有機-無機ハイブリッド材料の開発を目的とした。具体的には、光反応性の自動分解高分子を合成し、特定の波長の光照射に反応して分解させるスキームの構築を目指した。すなわち、材料作成直後は安定性や機械的物性は通常のハイブリッド材料と変わらないが、ある特定波長の光を短時間照射することで、分解が開始されるガラス材料の開発を行った。また、より効果的に分解を起こすために、物質への透過度の高いマイクロ波により発熱し、化学反応を引き起こす物質についても同時に作成を行った。

研究成果の概要(英文)：The photo-triggered molecular release from the organic-inorganic polymer hybrids is presented in this manuscript. Initially, the preparation of the auto-degradable polymer is explained with the photo-cleavable group at the end of the polymer main-chain. The silica-based dye-loaded hybrids containing these polymers were fabricated. It was found that by UV irradiation, the end capping was removed, and then the auto-degradation occurs through the polymer main-chain. Finally, the molecular release of the loaded dyes was accomplished in various media by the UV irradiation. In particular, it was shown that both of hydrophobic and hydrophilic dyes can be applied in this system.

研究分野：高分子化学

キーワード：ハイブリッド材料

### 1. 研究開始当初の背景

希少元素の代替材料やフレキシブル電子材料、薄型軽量な素子への応用のために、多様な電気・光学・磁気的特性を有する機能性高分子が開発されてきている。実際、高分子薄膜を積層させたものを基本構造として、フレキシブルディスプレイやトランジスタなどの全有機電子素子の作成も達成されている。一方、無機材料に比較して一般的に有機ポリマーは耐久性が低いことから、これらの有機材料を基盤とした素子においては長寿命化が常に課題として存在する。ガラスやセラミックスなどのシリカ材料は、その化学的安定性や機械的特性の高さから古くから身近な様々な分野で利用されてきている。博物館には千年以上前に作られたガラスの装飾品や雑貨を見付けることができる。また、化学の実験で使用するフラスコやピーカー類の多くはガラスで作られている。しかし、ガラス自体を機能化することは有機ポリマーと比べると非常に難しい。ある種の金属イオンを添加することで着色することは可能であるが、発光させるとなると、例えば高極性の置換基を持つ色素を別途合成し、それらを均一に混合するなど容易ではない。また、導電性や磁性を示すガラス材料も少ない。ここで、もし有機ポリマーの機能性や柔軟性とガラス材料の耐久性を兼ね合わせた材料ができれば、強靱かつ機能に富んだ理想的な材料が得られると考えられる。このような発想の元、有機 - 無機ハイブリッドが生まれた。

高分子とガラスを分子レベルで混合させることにより、安定性と機能性を両立させた有機 - 無機ハイブリッド材料は特に発光性高分子を有機部分に用いることで、フレキシブルな光源や耐久性の高い光学素子への応用が期待される。我々は現在まで、有機色素含有高分子とシリカを混ぜ合わせ、安定な白色発光素子や高輝度発光体の作成を行ってきた。一方、ハイブリッド材料はシリカ成分に由来した高い安定性から、形成後の加工や修飾が難しい。また、廃棄物のリサイクルも困難である。例えば、ハイブリッド材料のガスバリア性を利用して、PET ボトルによるビール用容器が開発された。しかし、既存の廃棄物処理過程でシリカ成分を抜き取ることができないため、市販化には至っていない。ここで、我々は生体光の透過性が低いことと、強い光を照射すると損傷を引き起こすため、微弱な光に反応する物質を作り出してきた。ここで用いた反応を利用することで、温和な条件でハイブリッド材料の性質に変化を引き起こし、機能性材料となるのではと考えた。これらの知見を無機成分に応用することで、加工性やリサイクル性が付与された有機 - 無機ハイブリッド材料の創出が可能となるのではないかと考えた。

### 2. 研究の目的

本研究ではまず、光照射に反応して分解を始める高分子を創出することで、微細加工性やリサイクル性の高い有機 - 無機ハイブリッド材料の開発を目的とした。具体的には、光応答性の自動分解高分子を合成し、特定の波長の光照射に反応して分解させるスキームの構築を目指した。すなわち、材料作成直後は安定性や機械的物性は通常のハイブリッド材料と変わらないが、ある特定波長の光を短時間照射することで、分解が開始されるガラス材料の開発を行った。また、より効果的に分解を起こすために、物質への透過度の高いマイクロ波により発熱し、化学反応を引き起こす物質についても同時に作成を行った。以下、具体的な実験操作と得られた結果について述べる。

### 3. 研究の方法

目的となる自動分解性高分子の構造と合成スキームは図 1 に示す。この高分子では、末端の光解離性基が 380 nm 近傍の紫外光領域の光子を吸収することで解離する。その結果生成するアミノ基上の孤立電子対の電子供与性を駆動力として隣のものモノマーの脱離が起こる(図 2)。この反応を繰り返すことで逐次的に主鎖の分解が起こる。側鎖部分に分子を導入するとそれらを放出することも可能であり、さらにそれらを一定の速度で放出することができる。特に、一つの光子から複数個の分子を放出できることから、高い効率で反応を進行させることができると期待される。

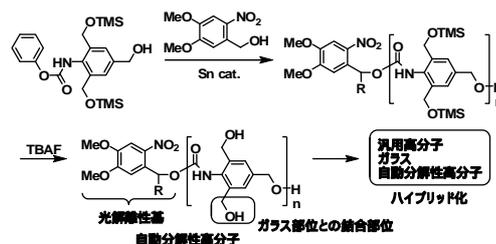


図 1 目標の高分子の化学構造。

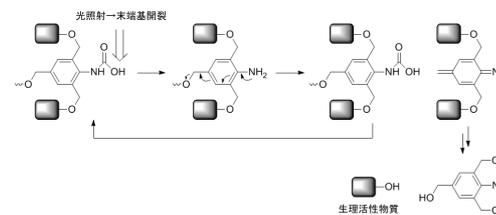


図 2 自動分解高分子による分子放出機構。

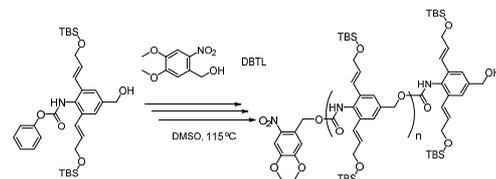


図 3 重合反応のスキーム。

モノマー合成は四工程でトリメチルシリル基を含む化合物を得た。この物質は汎用性の有機溶媒に可溶であることから、この分子をモノマーとして利用することにした。重合反応は得られたモノマーを用い、スズ触媒下、加熱条件下で行った(図3)。アミン末端に光解離性基を導入するため、反応の終点にはニトロベンジルアルコール類を添加した。無置換モノマーを用い重合条件を検討したところ、約 20 量体の物質生成を確認された。脱保護後の溶解性を鑑み、反応時間・温度・触媒について最適な鎖長を得るための重合条件の検討を行った。表 1 に得られた高分子の物性を示す。ポリスチレン標準試料を用いたサイズ排除カラムクロマトグラフィーで生成物の分子量や分子量分布を算出した。反応時間が 2 時間を超えると反応液中の不溶成分が増加した。また、サイズ排除クロマトグラフィーの結果より、反応時間が 40 分のものが最も高分子量が得られたことから、この重合条件を最適なものとして設定した。

#### 4. 研究成果

##### 4.1 モノマーの自動分解性の調査

図 4 に示すモデル化合物と得られた高分子を用いて、光照射後の分解過程を調べた。モデル化合物では最大三分子の酸が放出されるが、これらの分子を定量することで、主鎖と側鎖の分解速度を分離して定量した。また、オルトベンジルアルコールは光反応後にはニトロソ化合物となることから、紫外可視光吸収スペクトルで反応率を計測できる。

有機溶媒中で酸の発生を検出するためにテトラチアフルバレン(TTF)の酸存在下におけるラジカルカチオン生成反応を利用した(図5)。すなわち、光反応により酸が生成すると系中の TTF がラジカルカチオンに変換される。この状態では 600 nm 付近に特徴的な光吸収が観測される。実際、TTF を含むモデル化合物の溶液に 365 nm の光を 30 分照射することで、600 nm 付近にピークを持つ光吸収を反応液から得ることができた。この結果は、光照射により末端が解離し、その後の自動分解機構により酸が放出されていることを意味する。

次に、末端基の放出を紫外可視吸収スペクトルで検証した(図6)。光照射によりオルトニトロベンジル基では分子内水素引抜反応が起こり、ニトロソ基が生成する。この状態では 310 nm 付近に光吸収が現れると予想される。実際に光反応の時間変化におけるスペクトルを追跡していくと、350 nm 付近の吸収が減少し、一方で 310 nm 付近の吸光度の上昇が観られた。この結果も、光照射により末端が解離し、その後の自動分解機構により酸が放出されていることを意味する。

##### 4.2 ハイブリッドの自動分解性調査

得られたハイブリッド膜に 365 nm の紫外光を照射し、膜の光学特性を調べた。モデル化

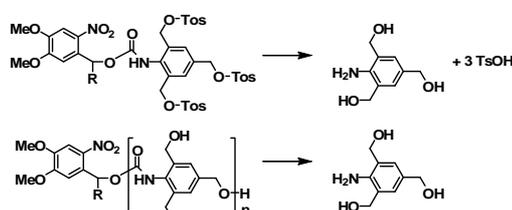


図 4 分解反応のスキーム .

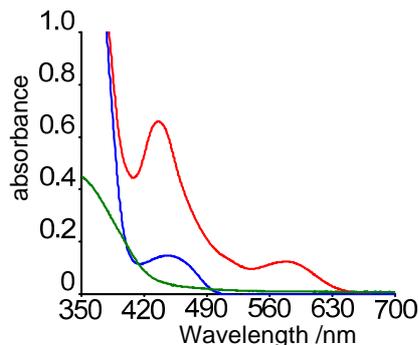


図 5 光照射前後のモデル化合物の吸収スペクトル .

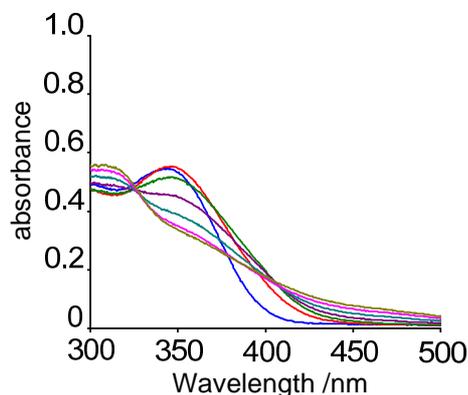


図 6 光照射時間における吸光度変化 .

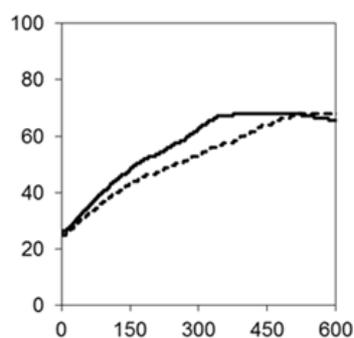


図 7 マイクロ波照射による溶液の温度変化 . 実線はナノ微粒子存在下、点線は溶媒のみを表す .

合物と同様に、光照射に伴い、310 nm 付近の吸光度の上昇が観られた。この結果は、ハイブリッド内部でも高分子成分の分解が引き起こされていることを示している。光反応後のハイブリッド膜は黄変し、膜の強度の低下が観られている。このことは、光刺激により分解を引き起こす有機 - 無機ハイブリッド

材料作成という本研究課題の目標を達成したことを示すデータである。

#### 4.3 マイクロ波照射による熱発生の評価

得られたイミダゾリウム塩を導入したハイブリッドシリカナノ粒子の分散液、未修飾のシリカナノ粒子の分散液、及び溶媒のみに対して、各々マイクロ波を照射し、温度変化を比較した(図7)。イミダゾリウム塩を導入したシリカナノ粒子の分散液、未修飾のシリカナノ粒子の分散液、及び溶媒のみに対して、各々マイクロ波を照射し、温度変化を比較した。イミダゾリウム塩を導入したシリカナノ粒子の分散液の昇温速度が向上した。イミダゾリウム塩がマイクロ波を効率的に吸収し熱に転化するため局所温度が上昇し、周りの溶媒を温めたと考えられる。

結論として、自動分解性高分子をハイブリッド化することにより、光により分解する有機-無機ハイブリッド材料の作成に成功したといえる。さらに、本テーマを進めていくことにより、マイクロ波を吸収し、効率よく熱に変換するイオン液体とのハイブリッドナノ微粒子を得ることができた。これは自動分解ハイブリッド材料の分解を速やかに引き起こすことにつながる技術であり、リサイクル過程を簡便にする要素技術として重要である。以上の結果から、本研究テーマの当初の目的を達成したことのみならず、さらなる成果を得ることができたといえる。

#### 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6件、査読あり)

1. Adamantane Ionic Liquids  
Tanaka, K.; Hiraoka, T.; Ishiguro, F.; Jeon, J.-H.; Chujo, Y.  
*RSC Adv.* **2014**, *4*, 28107-28110. DOI: 10.1039/c4ra02575j
2. Synthesis of Sulfonic Acid-Containing POSS and Its Filler Effects for Enhancing Thermal Stabilities and Lowering Melting Temperatures of Ionic Liquids  
Jeon, J.-H.; Tanaka, K.; Chujo, Y.  
*J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 624-630. DOI: 10.1039/c3ta14039c
3. Transformation of Sulfur to Organic-Inorganic Hybrids Employed by POSS Networks and Their Application for the Modulation of Refractive Indices  
Tanaka, K.; Yamane, H.; Mitamura, K.; Watase, S.; Matsukawa, K.; Chujo, Y.  
*J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 2588-2595. DOI: 10.1002/pola.27274
4. Light-Driven Artificial Enzymes for

Selective Oxidation of Guanosine Triphosphate Using Water-Soluble POSS Network Polymers

Jeon, J.-H.; Tanaka, K.; Chujo, Y.  
*Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 6500-6506. DOI: 10.1039/c4ob01115e

5. POSS Fillers for Modulating Thermal Properties of Ionic Liquids

Jeon, J.-H.; Tanaka, K.; Chujo, Y.  
*RSC Adv.* **2013**, *3*, 2422-2427. DOI: 10.1039/c2ra22683a

6. Hypoxic Conditions-Selective Upconversion via Triplet-Triplet Annihilation Based on POSS-Core Dendrimer Complexes

Tanaka, K.; Okada, H.; Jeon, J.-H.; Inafuku, K.; Ohashi, W.; Chujo, Y.  
*Bioorg. Med. Chem.* **2013**, *21*, 2678-2681. DOI: 10.1016/j.bmc.2013.03.029

[学会発表](計5件)

1. 2014年12月14-17日  
Unique Optical Materials Based on POSS  
Kazuo Tanaka, Yoshiki Chujo, Silicon-Containing Polymers and Composites, San Diego, U.S.A.
2. 2014年11月7-9日  
Modulation of Thermal Properties of Ionic Liquids Based on POSS  
Kazuo Tanaka, Yoshiki Chujo, ACC, ハノイ、ベトナム
3. 2014年11月3-5日  
Unique Thermal Properties of POSS Ionic Materials  
Kazuo Tanaka, Yoshiki Chujo, ACC, クアラ Lumpur、マレーシア
4. 2013年12月1日  
Development of POSS-based Functional Materials  
Kazuo Tanaka, Yoshiki Chujo, KIPS-ESPCI 2013 Meeting, Paris, フランス
5. 2013年9月27日  
Design of Advanced Materials Based on POSS  
Kazuo Tanaka, Yoshiki Chujo, BIT 's 3<sup>rd</sup> Annual World Congress of Nano Science & Technology-2013, Xi 'an, 中国

[その他]

ホームページ等

<http://chujo.synchem.kyoto-u.ac.jp/>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

中條 善樹 (CHUJO YOSHIKI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 70144128