

令和元年5月30日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H03863

研究課題名(和文) 金属触媒を使用しないクリック反応の開発と高分子材料への応用

研究課題名(英文) Development of Metal-Free Click Reactions and Their Application to Polymeric Materials

研究代表者

道信 剛志 (Michinobu, Tsuyoshi)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：80421410

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：ベンゾデヒドロ[12]アヌレン誘導体と2当量のアジド化合物の付加環化反応が金属触媒無しの温和な条件下で進行し、発光性のトリアゾール生成物が得られることを見出した。この反応を重合反応に利用して直鎖状高分子の合成に成功した。また、ベンゾデヒドロ[12]アヌレン誘導体を側鎖にアジド基を有する高分子の架橋剤として用いることで、機械強度に優れた架橋高分子膜の作製も成功した。高分子中に固定化された架橋部位が発光するため、熱失活の効果が抑制され、優れた酸素応答性を示すことを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高価な金属触媒を使用せずに機能性材料を創製することができればコスト削減に繋がるため非常に意義深い。本研究では、環境負荷が低い効率的な反応を金属触媒無しで実施する方法を確立した。また、この方法を用いると様々な機能性高分子材料を製造することができた。特に強調すべきポイントは、高価な発光性色素を添加しなくても十分に強く光る高分子膜を製造できた点である。光る高分子膜は酸素に反応して発光強度が減少するため、航空機の風洞試験や構造物のひび割れ検出などに利用できる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：It was found that dehydrobenzo[12]annulene derivatives undergo cycloaddition reactions with 2 equivalents of organic azides under mild conditions without metal catalysts, yielding emissive triazole products. This reaction was applied to polyaddition to produce linear polymers. In addition, when dehydrobenzo[12]annulene derivatives were used as a crosslinker of partially azidated polymers, mechanically tough crosslinked polymer films were formed. Since the emissive sites were fixed as crosslinking points in the polymer films, the crosslinked polymer films showed excellent oxygen sensitivities.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子合成 合成化学 環境材料 構造・機能材料 クリックケミストリー

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) クリックケミストリーは今世紀に入り提唱された新しい概念であり、温和な条件下で進行する定量的な付加反応と定義される。最も代表的なクリックケミストリーの反応(クリック反応)は、銅触媒存在下で進行するアルキンとアジドの付加環化反応(CuAAC)であるが、生成物中に残留する少量の金属触媒が材料物性に悪影響を与えることがあるため、金属触媒を使用しないアルキンとアジドの付加環化反応が注目されていた。

(2) 金属触媒を使用しないクリック反応はいくつか知られていた。例えば、シクロオクチン誘導体の歪みエネルギーを利用するとアジド化合物と室温で付加が進行する。また、電子吸引性基が置換したアルキンはLUMO準位が下がるため100°C程度に加熱すると定量的にアジドと反応する。シクロオクチジンとアジドの反応では二付加体が得られる。これらの反応は全て、物質科学全般から生化学におよぶ幅広い分野において、反応条件の最適化に多くの時間を割くことなく、再現性良く分子修飾や分子連結を実現するために用いられてきた。

(3) アルキンとアジドの組合せ以外にも金属触媒を使用しないクリック反応は存在しており、チオールとアルケン(アルキン)の反応やDiels-Alder反応が挙げられる。また、共役電子系に適用できるクリック反応として電子供与性基が置換したアルキンとアクセプター分子であるテトラシアノエチレンの[2+2]付加環化とそれに続く開環反応も知られている。[2+2]付加環化-開環反応の生成物はドナー-アクセプター型骨格であり、非線形光学材料やエレクトロクロミック材料として用いられていた。

### 2. 研究の目的

(1) 金属触媒を使用しないクリック反応に関する研究をさらに探究するため、歪んだアルキンとアジドの組合せに焦点を絞り、高分子材料への展開を念頭に研究計画を練った。具体的には、アルキンの歪みエネルギーを調節することでアジド化合物との反応温度が制御できることを実証する。すなわち、クリックケミストリーの従来研究において先行研究例がないベンゾデヒドロ[12]アヌレンに着目し、アジド化合物との反応性を定量的に評価する。

(2) ベンゾデヒドロ[12]アヌレンは一つの分子中に複数の歪んだアルキンを配置しているため、重合用の二官能性モノマーおよび高分子の架橋剤として利用する。反応試薬としての利用に留まらず、機能性まで追求することを目的とし、研究計画段階では自己修復性材料への展開を目指すこととした。

### 3. 研究の方法

(1) ベンゾデヒドロ[12]アヌレン誘導体は1,2-ジエチニルベンゼン誘導体の二量化反応によって合成する(図1)。電子供与性基であるアルコキシ基から電子吸引性のエステル基まで幅広い誘導体を合成し、電子的効果について検証する。

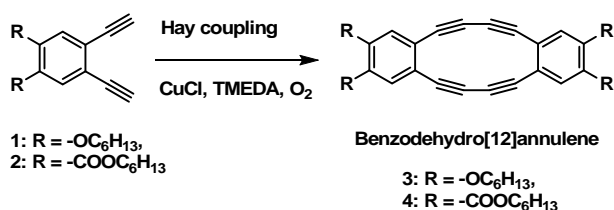


図1 ベンゾデヒドロ[12]アヌレン誘導体の合成

(2) ベンゾデヒドロ[12]アヌレン誘導体と市販のアジド化合物を反応させ、反応速度および生成物の構造を調査する。特に、複数のアジド化合物が付加した生成物は異性体が生じる可能性があるため、単結晶構造解析から生成物の構造を確実に決定する。

(3) ベンゾデヒドロ[12]アヌレン誘導体を多官能性モノマーとして用いて重合反応を試験する。ジアジドモノマーを共モノマーとして選択し、ベンゾデヒドロアヌレン誘導体が二官能性の場合には溶媒に可溶性直鎖状高分子を合成し、構造を同定する。また、ベンゾデヒドロ[12]アヌレン誘導体を汎用高分子の架橋剤として用いることで、架橋高分子膜を作製する。例えば、ポリ塩化ビニルをアジ化ナトリウムで処理すると一部アジド化されたポリ塩化ビニルが生成する。これにベンゾデヒドロ[12]アヌレン誘導体を少量(1~2mol%)加えて架橋反応を進行させる。得られた高分子架橋膜の機械強度を評価して、最適な架橋剤量を決定する。また、可逆なクリック反応の可能性を調査し、自己修復性およびその他の応用例について検証する。

### 4. 研究成果

(1) ベンゾデヒドロ[12]アヌレン誘導体とベンジルアジドの反応を詳細に調査した。その結果、ベンジルアジドの付加は2回起こり、ビストリアゾール誘導体が生成した(図2a)。また、1回目の付加が律速となっており、モノトリアゾール誘導体を単離することはできなかった。反応の活性化エネルギーを評価したところ、DMSO中で93.3 kJ/molと算出された。この結果は反応中間体のエネルギーを計算より算出した結果とよい一致を示した。さらに、二付加体生成物の立体構造は特異的であり、アルキル基が内側を向いた生成物のみが得られた。構造はX線結晶構造解析より明らかにされた(図2b)。

(2) ベンゾデヒドロ[12]アヌレン誘導体と 2,7-ジアジドフルオレンを等モルで仕込み重合したところ、対応する直鎖状高分子が得られた。GPC より算出した重量平均分子量は 13,800、多分散度は 1.1 であった。このことより、ベンゾデヒドロ[12]アヌレンは重合用の二官能性モノマーとして有用であることが示された。

(3) 一部(11mol%)アジド化したポリ塩化ビニルにベンゾデヒドロ[12]アヌレン誘導体を少量(0-1.0mol%)加えて架橋膜を作製した。THF 中でポリマーと架橋剤の希薄溶液を作製したところ、室温では反応進行しないことが分かった。そこで、テフロン皿の上に溶液を置き、徐々に溶媒を蒸発させたところ、架橋高分子の自立膜を得ることができた。機械強度を測定したところ、架橋剤量の増加とともにヤング率が上昇し、その値は架橋剤添加量が 0.5mol%で飽和することが分かった。すなわち、ベンゾデヒドロ[12]アヌレン誘導体はわずかな添加で高分子材料の機械特性を向上させることができる優れた架橋剤であることを示唆している。

(4) ビスアジド生成物の光学特性を詳細に調査した。ベンゾデヒドロ[12]アヌレン誘導体はほぼ非発光材料であるのに対し、ビスアジド生成物は可視域に明確な発光を示すことが分かった。置換基の種類によって発光量子収率は若干異なったが、約 10%弱の値を示した。架橋部位として高分子膜中に取り込まれたビスアジド構造がどのような発光挙動を示すか調査した。一部アジド化したポリ塩化ビニルにベンゾデヒドロ[12]アヌレン誘導体を少量添加して作製した架橋高分子膜と、一部アジド化したポリ塩化ビニルにベンゾデヒドロ[12]アヌレン誘導体とベンジルアジドの二付加体を混合した高分子膜の試料を準備した。架橋反応が 100%進行したと仮定するとそれぞれの試料中の発光部位の濃度は等しくなるように設定した。各試料の発光スペクトルに差は見られなかったが、真空中で蛍光寿命を測定したところ、明確な差が現れた。架橋高分子膜では 1.41ms の蛍光寿命を示したのに対し、混合膜では 1.36ms と短くなった。このことは、発光部位が架橋により固定化されているため、熱失活が抑制されたことを示している。すなわち、架橋高分子膜は混合膜に比べて高い酸素感度を示すため、大面積なセンサー材料として非常に有望である。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 13 件)

1. S. Song, Y.-G. Ko, H. Lee, D. Wi, B. J. Ree, Y. Li, T. Michinobu, M. Ree, High Performance Triazole-Containing Brush Polymers via Azide-Alkyne Click Chemistry: A New Functional Polymer Platform for Electrical Memory Devices, *NPG Asia Mater.*, 査読有, Vol. 7, No. 12, 2015, e228.  
DOI: 10.1038/am.2015.130
2. Y. Washino, T. Michinobu, Cross-Linking and Postfunctionalization of Polymer Films by Utilizing the Orthogonal Reactivity of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, Vol. 18, No. 4, 2016, pp. 2288-2291.  
DOI: 10.1039/c5cp05180k
3. Y. Li, H. Fujita, T. Hyakutake, T. Michinobu, Side-Chain Engineering of Polyphenylacetylene Derivatives for Tuning the Self-Assembly and Gas Permeability Properties, *J. Fiber Sci. Technol.*, 査読有, Vol. 73, No. 4, 2017, pp. 82-86.  
DOI: 10.2115/fiberst.2015-0011
4. Y. Li, Y. Washino, T. Hyakutake, T. Michinobu, Colorimetric Ion Sensors Based on Polystyrenes Bearing Side Chain Triazole and Donor-Acceptor Chromophores, *Anal. Sci.*, 査読有, Vol. 33, No. 5, 2017, pp. 599-604.  
DOI: 10.2116/analsci.33.599.
5. S. Sano, T. Yuuki, T. Hyakutake, K. Morita, H. Sakaue, S. Arai, H. Matsumoto, T. Michinobu, Temperature Compensation of Pressure-Sensitive Luminescent Polymer Sensors, *Sens. Actuator B-Chem.*, 査読有, Vol. 255, No. 2, 2018, pp. 1960-1966.  
DOI: 10.1016/j.snb.2017.08.221

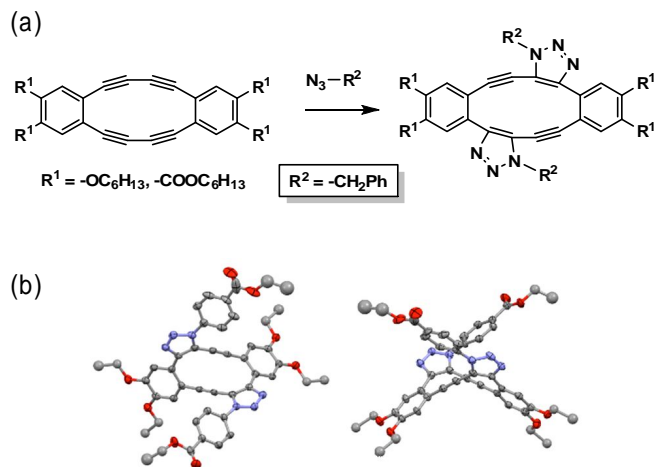


図 2 (a)ベンゾデヒドロ[12]アヌレン誘導体とベンジルアジドの反応および(b)生成物の X 線結晶構造解析結果

6. Y. Wang, T. Michinobu, Polymeric Chemosensors: A Conventional Platform with New Click Chemistry, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, Vol. 90, No. 12, 2017, pp. 1388-1400.  
DOI: 10.1246/bcsj.20170294
7. T. Michinobu, F. Diederich, The [2+2] Cycloaddition-Retroelectrocyclization (CA-RE) Click Reaction: Facile Access to Molecular and Polymeric Push-Pull Chromophores, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, Vol. 57, No. 14, 2018, pp. 3552-3577.  
DOI: 10.1002/anie.201711605
8. 道信 剛志, クリックケミストリーを用いた高分子合成, *化学と教育*, 査読無, Vol. 65, No. 9, 2017, pp. 444-445.  
DOI: 10.20665/kakyoshi.65.9\_444
9. H. Fujita, T. Michinobu, Functional Covalent Layer-by-Layer Thin Films by [2+2] Cycloaddition-Retroelectrocyclization, *ACS Macro Lett.*, 査読有, Vol. 7, No. 6, 2018, pp. 716-719.  
DOI: 10.1021/acsmacrolett.8b00365
10. H. Fujita, N. Nihei, M. Bito, T. Michinobu, Antibacterial Polymeric Films Fabricated by [2+2] Cycloaddition-Retroelectrocyclization and Ag<sup>+</sup> Ion Coordination, *Macromol. Biosci.*, 査読有, Vol. 18, No. 12, 2018, pp. 1800336.  
DOI: mabi.201800336
11. H. Fujita, T. Michinobu, Covalent Layer-by-Layer Thin Films with Charge-Transfer Chromophores: Side Chain Engineering for the Efficient Ag<sup>+</sup> Ion Recognition from Aqueous Solutions, *Soft Matter*, 査読有, Vol. 14, No. 44, 2018, pp. 9055-9060.  
DOI: 10.1039/C8SM01986J
12. S. Fukushima, M. Ashizawa, S. Kawauchi, T. Michinobu, Strain-Promoted Double Azide Addition to Octadehydrodibenzo[12]annulene Derivatives, *Helv. Chim. Acta*, 査読有, Vol. 102, No. 4, 2019, e1900016.  
DOI: 10.1002/hlca.201900016
13. 道信 剛志, クリックケミストリーによる新高分子材料合成, *機能材料*, 査読無, Vol. 38, No. 9, 2018, pp. 12-20.  
DOI: なし

〔学会発表〕(計 20 件)

1. 福島 智美, 道信 剛志, デヒドロベンゾアヌレン化合物のクリック反応による位置選択性と二官能性モノマーへの展開, 平成 27 年度繊維学会年次大会, 2015.6.10-12, タワーホール船堀
2. 多根 静香, 道信 剛志, 1,8-ジエチニルカルバゾール誘導体のクリック重合とイオンセンサーへの応用, 平成 27 年度繊維学会年次大会, 2015.6.10-12, タワーホール船堀
3. 佐野 祥子, 道信 剛志, 電荷移動部位への銀イオン認識に基づくメカノクロミック材料の開発, 平成 27 年度繊維学会年次大会, 2015.6.10-12, タワーホール船堀
4. 福島 智美, 道信 剛志, デヒドロベンゾアヌレン化合物のクリック反応による蛍光特性の発現と架橋剤への応用, 平成 27 年度繊維学会秋季研究発表会, 2015.10.22-23, 京都工芸繊維大学
5. 多根 静香, 道信 剛志, デヒドロベンゾアヌレン化合物のクリック反応による蛍光特性の発現と架橋剤への応用, 平成 27 年度繊維学会秋季研究発表会, 2015.10.22-23, 京都工芸繊維大学
6. T. Michinobu, New Redox-Active Multilayer Thin Films and Their Silver Complexes by Alkyne-Acceptor Click Chemistry, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015) (招待講演), 2015.12.15-20, Hawaii, USA
7. S. Fukushima, T. Michinobu, A New Metal-Free Azide-Alkyne Click Reaction for Self-Healing Polymer Films, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), 2015.12.15-20, Hawaii, USA
8. 多根 静香, 道信 剛志, 1,8-位連結カルバゾールを主鎖に含む高分子のクリック合成と金属イオン認識能の評価, 繊維学会関東支部平成 27 年度学生論文発表会, 2015.12.19, 東京農工大学
9. 武田 直樹, 道信 剛志, 電子求引型デヒドロベンゾアヌレン化合物の合成とクリック反応による蛍光特性の調査, 繊維学会関東支部平成 27 年度学生論文発表会, 2015.12.19, 東京農工大学
10. 武田 直樹, 道信 剛志, 電子求引性基を持つデヒドロベンゾアヌレン化合物の合成とクリック反応による高分子架橋への応用, 平成 28 年度繊維学会年次大会, 2016.6.8-10, タワーホール船堀
11. 百武 壮, 西崎 到, 新田 弘之, 道信 剛志, 発光型ひび割れ検出塗膜の気体透過性と検出感度に関する検討, 土木学会平成 28 年度全国大会第 71 回年次学術講演会, 2016.9.7-9, 東北大学
12. 多根 静香, 道信 剛志, ポリ(1,8-カルバゾール)誘導体のクリック合成とイオン認識能の

- 評価, 第 65 回高分子討論会, 2016.9.14-16, 神奈川大学
13. 福島 智美, 道信 剛志, 歪んだアルキンとアジドのクリック反応を利用したネットワークポリマーの作製と蛍光特性の評価, 第 65 回高分子討論会, 2016.9.14-16, 神奈川大学
  14. 兼平 航至, 道信 剛志, ポリエチレングリコール鎖が付加したデヒドロベンゾ[12]アヌレン誘導体のクリック合成と蛍光特性, 第 66 回高分子年次大会, 2017.5.29-31, 幕張メッセ
  15. 永井 良樹, 道信 剛志, 新規ピストリアゾール環状分子の発光特性と金属イオンおよびアクセプター分子の認識に関する研究, 平成 29 年度繊維学会年次大会, 2017.6.7-9, タワーホール船堀
  16. 道信 剛志, クリック反応を利用した新しい高窒素含有エネルギーポリマーの合成研究, 火薬学会 2017 年度春季研究発表会 (招待講演), 2017.5.25-26, 青山学院大学
  17. W. Li, T. Michinobu, Chiral Induction from Tröger's Base into Twisted 1,1,4,4-Tetracyanobuta-1,3-dienes (TCBDs), Chirality 2017, 2017.6.26-29, Makuhari Messe
  18. T. Michinobu, Supramolecular Materials by Macromolecular Silver Ion Complexes, IUPAC 17<sup>th</sup> International Symposium on Macromolecular Complexes (MMC-17) (招待講演), 2017.8.28-31, Waseda University
  19. T. Michinobu, S. Sano, A. Hamasaki, T. Hyakutake, H. Nitta, Improvement and New Application of Pressure-Sensitive Paints, 第 66 回高分子討論会, 2017.9.20-22, 愛媛大学
  20. 道信 剛志, [2+2]付加環化反応を用いたマルチカラー高分子の合成, 第 67 回高分子討論会, 2018.9.12-14, 北海道大学

〔図書〕(計 2 件)

1. T. Michinobu, All-Polymer Solar Cells, in Organometallics and Related Molecules for Energy Conversion, R. W. Y. Wong Ed., Springer, 査読無, 2015, p. 537.
2. T. Michinobu, Y. Wang, Sensors: Ion Sensing Polymers, in Encyclopedia of Polymer Applications, M. Mishra Ed., Taylor & Francis, 査読無, 2018, p. 2954.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.op.titech.ac.jp/lab/michinobu/jp/index.html>

## 6. 研究組織

(1) 研究分担者  
なし

(2) 研究協力者  
なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。