

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (特設分野研究)

研究期間：2015～2017

課題番号：15KT0140

研究課題名(和文) [2+2]付加環化における遷移状態の解析と新しいクリック反応の確立

研究課題名(英文) Transition state analysis of [2+2] cycloaddition-retroelectrocyclization

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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：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。本研究では、電子供与性基が置換したアルキンと電子吸引性基が置換したアルケンが[2+2]付加環化後、開環する反応を詳細に調べ、特異的なドナーアクセプター構造を生成することを明らかにした。立体障害と電子的な効果が反応機構に与える影響について調べると共に、生成物のドナーアクセプター構造に基づく物性の調査と応用まで総合的に研究した。

研究成果の概要(英文)：Click chemistry is a highly efficient addition reaction. In this study, [2+2] cycloaddition-retroelectrocyclization between electron-rich alkynes and electron-deficient alkenes was investigated. Reaction mechanism and product structures were studied in terms of the steric and electronic factors of the reactants. Also, the donor-acceptor products showed potent redox activities and intense charge-transfer bands. These features were successfully applied to thin film devices, such as photovoltaic cells, and specific metal ion sensors.

研究分野：高分子化学

キーワード：クリックケミストリー [2+2]付加環化 ドナーアクセプター構造

1. 研究開始当初の背景

(1) クリックケミストリーは21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。しかし、生成物中に残留する少量の銅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クリック反応の開発が望まれていた。

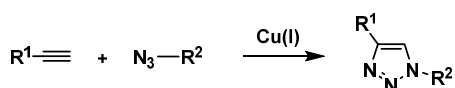


図1 銅触媒存在下でのアルキン-アジド付加環化反応

(2) 金属触媒を使用しないクリック反応としてはアルケンとチオール付加反応やDiels-Alder反応が用いられてきたが、それらは単純に新たな共有結合を形成するのみであり、共有結合が新たな機能性を示すことはなかった。そこで、共役電子系の高機能化を実現でき、かつ金属触媒を使用しないクリック反応の開発を目指した。具体的には、電子供与性基が置換したアルキンと電子吸引性基が置換したアルケンの[2+2]付加環化、続くシクロブテン環の開環反応を得てドナーアクセプター型の電荷移動発色団が生成する反応について着目した。この反応は、電子供与性基および電子吸引性基の種類によって反応率が大きく変化することが知られている。芳香族アミンに代表される強力な電子供与性基をアルキンに置換すると、室温で高収率が達成できる。一方、電子吸引性基としてはシアノ基が有効であり、テトラシアノエチレンや7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンがこれまで用いられてきた。

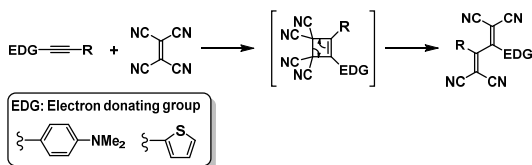


図2 電子密度が高いアルキンとTCNEの付加反応

2. 研究の目的

(1) 本研究では、アルキンとアルケンの[2+2]付加環化反応をさらに探究し、広く一般利用されることを目指した。
(2) アルキンの置換基効果は既に十分研究

が進んでいたため、アルケンの置換基を様々に変えて反応性を調査することとした。置換基の立体的効果と電子的効果を正確に見取り、アルケンが反応を開始する温度を整理することを目的の一つとした。

(3) アルケンの反応性を理論計算から考察し、実験結果を裏付ける。アルキンの付加する向きによって構造異性体が生成するため、実験と理論の整合性を確認しつつ、最終生成物の構造を決定する。

(4) gem-ジシアノエテン骨格に着目し、副反応の有無まで詳細に検討する。最終的には、ドナーアクセプター構造に由来する生成物の光学物性まで明らかにし、光電子機能材料へ応用できる新型クリック反応として確立する。

3. 研究の方法

(1) まず、ジメチルアニリンが置換したアルキンを固定し、様々なgem-ジシアノエテン誘導体との反応を試験した。ジシアノペンタフルベン誘導体の場合、置換基の種類によってアルケンへの付加位置が変化し、構造異性体が選択的に生成することが知られている。そこで、これらの基質について反応性と生成物の相関を詳細に調査し、反応経路の妥当性を考察した。

(2) 次に、2,5-ジアルコキシ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンに着目し、電子密度が高いアルキンと反応した際の生成物の構造を計算化学とX線結晶構造解析より調査した。

(3) さらに、環状の歪んだアルキンとテトラシアノエチレンを反応させると、立体障害に基づく段階的な付加反応の調査が可能になると考え、反応機構を詳細に考察した。

4. 研究成果

(1) ジメチルアニリンが置換したアルキン分子を固定し、様々なgem-ジシアノエテン誘導体との反応を試験した。例えば、4,4'-(ethyne-1,2-diyl)bis(N,N-dimethylaniline)をアルキン分子、2-(4-(dimethylamino)phenyl)ethane-1,1,2-tricarbonitrileをジシアノエテン誘導体として、N,N-ジメチルホルムアミド中で反応させたところ、MALDI-TOF MSより付加生成物のピークが観測された。しかし、単結晶が得られなかったため、絶対構造の決定には至らなかった。

(2) ジメチルアニリンが置換したアルキン分子に対して、2,5-dialkoxy-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethaneを加えると2つあるジシアノエテン部位のうち1つのみが付加反応を起こし、選択的に単一の異性体を与えることを明らかにした。ジシアノペンタフルベン誘導体と反応機構を比較したところ、立体障害により速度論的因子よりも熱力学的因子がより支配的に作用していると考えられた。

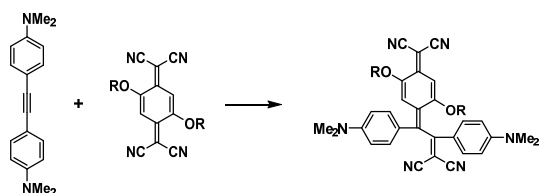


図3 電子密度が高いアルキンと2,5-ジアルコキシ置換 TCNQ の付加反応

(3) 環状の歪んだアルキンは歪みエネルギーにより通常の直線型アルキンよりも反応性が増している。テトラシアノエチレンを加えて加熱すると、段階的に付加反応が進行し、立体招待により光学活性な生成物となることが分かった。

(4) 生成物のドナーアクセプター構造に由来する物性調査を実施した。ドナーアクセプター構造は狭いバンドギャップを有するため、太陽電池などの薄膜電子デバイスの成分として用いることができた。また、電荷移動吸収の波長および強度が金属イオンの添加によって変化することを見出した。特に、銀イオンを添加すると電荷移動吸収の長波長シフトが明確に観測され、色変化として目視で認識することができた。一連の合成実験と応用について文献も含め調査し、総説を執筆した。

(5) 電子密度が高いアルキンと2,5-ジアルコキシ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンの反応を高分子膜材料に展開するため、共有結合を用いた交互積層膜の作製を実施した。電子密度が高いアルキンを側鎖に有するポリスチレン誘導体をラジカル重合で合成した。7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンを主鎖に含むポリエステルを重縮合により合成した。ガラス基板上にポリスチレン誘導体をスピコートして乾燥させた後、ポリエステルをスピコートした。室温では付加反応は進行しなかったが、100 に加熱すると付加が進行して薄膜の色が緑色へと変化した。これはドナーアクセプター型の生成物が薄膜中に形成されたことを示唆している。次に、ポリスチレン誘導体をスピコートし、100 に加熱すると第二層が形成された。この操作を繰り返すことで、徐々に膜厚を増やすことができ、最終的には100nm程度の均一な薄膜を作製することができた。交互積層の生起は表面物性から明らかにした。ポリスチレン誘導体はポリエステルより疎水的である。水の接触角測定を実施したところ、最表面のポリマー構造によって接触角が60°と90°を交互に示した。最後に、架橋された交互積層膜を銀イオンを含む溶液に浸した。緑色の電荷移動吸収帯が長波長シフトして黄緑色に変化した。これは膜中に銀イオンが配位結合によって取り込まれたことを示唆している。トリエチルアミンのような塩基に浸すと、元の緑色に戻ったことより、金属イオンの配位

は可逆であった。すなわち、交互積層膜は繰り返し使用可能な金属イオンセンサーになり得ることを示している。

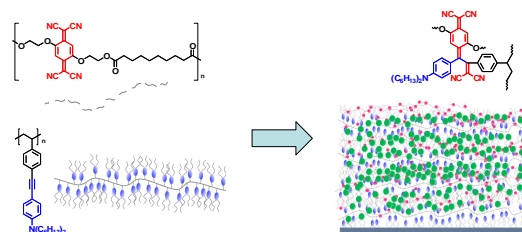


図4 電子密度が高いアルキンとTCNQの付加反応を用いた交互積層膜の作製

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 7件)

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.*, Vol. 57, No. 14, 2018, pp. 3552-3577. 査読有

<https://doi.org/10.1002/anie.201711605>

Y. Wang, T. Michinobu, Polymeric Chemosensors: A Conventional Platform with New Click Chemistry, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 90, No. 12, 2017, pp. 1388-1400. 査読有

<https://doi.org/10.1246/bcsj.20170294>

Y. Li, Y. Washino, T. Hyakutake, T. Michinobu, Colorimetric Ion Sensors Based on Polystyrenes Bearing Side Chain Triazole and Donor-Acceptor Chromophores, *Anal. Sci.*, Vol. 33, No. 5, 2017, pp. 599-604. 査読有

<https://doi.org/10.2116/analsci.33.599>

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.*, Vol. 73, No. 4, 2017, pp. 82-86. 査読有

<https://doi.org/10.2115/fiberst.2017-0011>

T. Michinobu, Y. Yoshitake, Synthesis of Novel Polymeric Energy Materials with High Nitrogen Content by Double Click Functionalization, *Sci. Technol.*

Energ. Mater., Vol. 77, No. 4, 2016, pp. 86-90. 査読有
<http://www.jes.or.jp/mag/stem/Vol.77/No.4.02.html>
H. Fujita, T. Michinobu, S. Fukuda, T. Koganezawa, T. Higashihara, Sequentially Different AB Diblock and ABA Triblock Copolymers as P3HT:PCBM Interfacial Compatibilizers for BHJ Photovoltaics, ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 8, No. 8, 2016, pp. 5484-5492. 査読有
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b12437>
Y. Washino, T. Michinobu, and Cross-Linking and Postfunctionalization of Polymer Films by Utilizing the Orthogonal Reactivity of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane, Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 18, No. 4, 2016, pp. 2288-2291. 査読有
<https://doi.org/10.1039/c5cp05180k>

〔学会発表〕(計 7 件)

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、2017 年

T. Michinobu, New Design and Thin Film Transistor Applications of N-Type Semiconducting Polymers, ICMAT 2017, 2017 年

W. Li, T. Michinobu, Chiral Induction from Troeger's Base into Twisted 1,1,4,4-Tetracyanobuta-1,3-dienes (TCBDs), Chirality 2017, 2017 年

T. Michinobu, Supramolecular Materials by Macromolecular Silver Ion Complexes, IUPAC 17th International Symposium on Macromolecular Complexes (MMC-17), 2017 年

T. Michinobu, Novel Design and Thin Film Device Applications of n-Type Semiconducting Polymers, The 7th International Symposium on Polymer Chemistry, 2016 年

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 年

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), 2015 年

〔図書〕(計 2 件)

T. Michinobu, Y. Wang, Taylor & Francis, Encyclopedia of Polymer Applications, 2018, in press.

T. Michinobu, Springer, Organometallics and Related Molecules for Energy Conversion, 2015, pp. 115-135.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

〔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

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :

(4) 研究協力者

()