

# 研究助成 研究成果報告書

平成29年7月12日

公益財団法人 江野科学振興財団  
理事長 江野真一郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について、下記のとおり報告します。

申請者名

道信 剛志 印

記

## 1. 研究課題名

和文 歪んだ環状ジインを用いた架橋剤の開発
英文 Development of crosslinkers containing strained cyclic diynes

## 2. 申請者名(代表研究者)

氏名 道信 剛志	ローマ字表記 MICHINOBU Tsuyoshi
所属大学・機関名 東京工業大学	英訳表記 Tokyo Institute of Technology
学部・部課名 物質理工学院	英訳表記 Department of Materials Science and Engineering
役職名 准教授	英訳表記 Associate Professor

## 3. 共同研究者 (下段 英訳表記)

氏名	所属機関名・学部名・役職
(氏名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)

#### 4. 英文抄録 (300 語以内)

Strain-promoted azide-alkyne cycloaddition (SpAAC) is a powerful tool in connecting two different components under mild conditions. Dehydrobenzo[12]annulene is a well-known conjugated macrocyclic molecule. However, its reaction with organic azides has, to the best of my knowledge, never been reported. In this report, the reactivity of dehydrobenzo[12]annulene was for the first time investigated. After it was confirmed that two azide groups can be added to dehydrobenzo[12]annulene in a regioselective fashion, this molecule was employed as a crosslinker of partially azidated poly(vinyl chloride), prepared by the nucleophilic substitution reaction of poly(vinyl chloride) with sodium azide. Thanks to the lowered reactivity of dehydrobenzo[12]annulene, as compared to dibenzocyclooctadiyne, the reaction with organic azides slowly proceeded at room temperature. When dehydrobenzo[12]annulene and partially azidated poly(vinyl chloride) were mixed in tetrahydrofuran at room temperature, the reaction gradually proceeded only when the solvent was evaporated. After slow evaporation of the solvent, the resulting polymer film was excellently crosslinked, which was revealed by mechanical measurements.

#### 5. 研究目的

クリックケミストリーは温和な条件下で進行する高収率付加反応であり、機能性高分子の精密合成手法として重要である。初期の反応は銅触媒を必要とするアルキン-アジドの付加環化反応であったが、生成物中の銅触媒残留が問題となり、現在では触媒不使用のアルキン-アジド付加環化反応が注目されている。本研究では、歪んだアルキンを有するデヒドロベンゾ[12]アヌレン構造に注目し、アジドとの付加環化反応を試験して、歪んだ環状ジイン構造に基づく高分子架橋剤を開発することを目的とした。

歪んだアルキンとアジドの付加環化反応としては、ジベンゾシクロオクチジインとアジドの付加環化反応が知られている。ジベンゾシクロオクチジインの歪みエネルギーは極めて大きく、反応は室温で迅速に進行する。しかし、反応速度が速すぎると高分子材料を希望の形に成形することができない等の不具合が生じる。したがって、アルキンの歪みエネルギーを抑えるためにデヒドロベンゾ[12]アヌレンを選択している。

## 6.研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(図や数式がある場合は 10 個程度にしてください)

## 7.今後の研究の見通し

デヒドロベンゾ[12]アヌレンは反芳香族性のため発光を示さないが、アジドが二つ付加した生成物は弱いながらも蛍光を示す。生成物は環状ホスト構造を有しているため、発光性分子センサーとしての応用展開を考えている。デヒドロベンゾ[12]アヌレンは、本研究で実証した高分子の架橋剤に加えて、重合用の二官能性モノマーとしても用いることができる。発光特性を詳細に調査することによって、新たな機能性高分子の創製技術として確立することを目指す。

## 8.本助成金による主な発表論文、著書名

論文投稿準備中

[注 1] 本報告書は、助成金を受けた翌年 9 月末までに必ず提出してください。

[注 2] (お願い)印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。〈E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com〉

[注 3] この報告書を当財団のホームページに掲載させていただきますので、予めご了承ください。