

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05640

研究課題名(和文) 新奇無触媒クリック反応による 電子材料の物性および集積構造の自在制御

研究課題名(英文) Development of functional pi-conjugated molecules and their assemblies by novel catalyst-free click reactions

研究代表者

高井 淳朗 (TAKAI, Atsuro)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：90746728

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、研究代表者が見出した電子受容性 共役分子とアミンの無触媒クリック反応を基軸として、ワンステップでの新奇 電子材料の合成や、基板上への固定化法の確立、それらの物性探索を行った。具体的には、(1)無触媒クリック反応の適用可能範囲の定量的解明、(2)ビニル基置換 共役分子とアミンの無触媒クリック反応による機能性 電子系材料の創成、(3)界面クリック反応に基づく新奇有機-無機ハイブリッドの創成、(4)超分子集積体を反応場とする無触媒クリック反応の時空間ダイナミクスの解明、(5)無触媒クリック反応に誘起される超分子集積体形成プロセスの精密制御、を達成することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、無触媒クリック反応が機能性 電子系分子を簡便に合成するためのアトムエコノミカルな新たな手法となることを実証しており、その社会的な意義は大きい。また、ヘテロ界面における 共役分子の修飾法や動的特性を示す超分子集積体のトリガーとしても有用であることを示しており、今後さらなる有機電子デバイスへの応用や有機-無機ハイブリッド材料およびソフトマテリアルへの展開も期待できる。従って、本研究で得られた成果は、電子系化合物に基づく有機材料研究において有益な知見を与えるものであり、その学術的な意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have extensively studied novel pi-conjugated molecules and their assemblies synthesized by a unique catalyst-free click reaction between electron-accepting pi-conjugated molecules and amines. Concretely, we have successfully achieved the following points: (1) quantitative elucidation of the applicability of the catalyst-free click reaction, (2) development of novel functional pi-conjugated molecules and polymers by the catalyst-free click reaction between vinyl-substituted naphthalenediimides and amines, (3) development of novel organic-inorganic hybrids based on the click reaction at a solid-liquid interface, (4) elucidation of the spatiotemporal dynamics of catalyst-free click reactions using supramolecular assemblies, and (5) precise control over the supramolecular assembling process induced by the catalyst-free click reaction.

研究分野：有機材料化学

キーワード：電子系材料 クリック反応 超分子集積体 有機-無機ハイブリッド

1. 研究開始当初の背景

π 共役分子は、有機薄膜デバイスの主役級の材料であるが、所望の光学および電子物性を引き出すためには、合成上の煩雑さや薄膜上での集積構造制御における困難が伴う。従って、 π 電子系の拡張や薄膜上での分子配向を維持した逐次反応のための汎用かつ簡便な手法を開発できれば、新たな π 電子薄膜材料創出の強力な手段となり得る。

2. 研究の目的

本研究では、研究代表者が見出した電子受容性 π 共役分子とアミンの無触媒クリック反応を基軸として、ワンステップでの新奇 π 電子材料の合成や、基板上への固定化法を確立することを第一の目的とした。さらに、無触媒クリック反応によって得られる π 電子系材料に特徴的な集積構造および物性の探索と制御を第二の目的とした。

3. 研究の方法

まず、新奇 π 電子材料のワンステップ合成法や基板上への固定化法を確立するため、様々な電子受容性 π 共役分子とアミンの組み合わせにおける反応性を検討した。生成物の同定や反応速度解析は、UV-vis 吸収分光装置・NMR 分光装置・質量分析装置を用いて測定した。また、基板上的のモルフォロジーや表面密度は、各種走査型顕微鏡観察や X 線回折法を用いて分析した。

次に、得られた π 電子系材料の物性や集積構造を詳細に解明するため、それらの光学および電子的特性の評価と構造解析を行った。光学および電子的特性は、UV-vis 吸収および発光分光測定、電気化学測定などを用いて評価した。また、構造解析は、IR 分光測定、単結晶 X 線構造解析、X 線回折測定、量子化学計算などを用いて行った。

4. 研究成果

(1) 無触媒クリック反応の適用可能範囲の定量的探索 [Asian J. Org. Chem. 2021, 10, 918–925]

これまで、いくつかの電子受容性 π 共役分子に直結したエチニル基とアミンとの無触媒クリック反応を報告したものの、どのような電子受容性 π 共役分子が高い反応性を示すのか定量的な指標がなかった。そこで、n 型有機半導体として知られるベンゾチアジアゾール (BTZ) など、新たな π 骨格を含む 14 種類のエチニル基を直結した π 共役系分子を合成し、それらの物性値とアミンとの無触媒クリック反応速度の相関について探索した。その結果、クリック反応の二次速度定数の対数がエチニル基の末端プロトンの NMR ケミカルシフトならびに LUMO レベルと直線的な相関があることを見出した。これらの速度論的解析に基づき、エチニル基を 2 つ導入した π 共役分子の非対称な官能基化や、酸塩基に応答して近赤外発光波長が変化する光機能性材料の開発に成功した (図 1)。

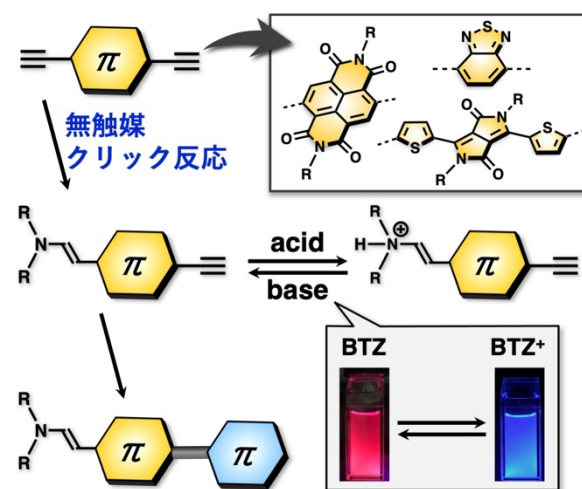


図 1 新奇 π 電子系化合物の合成と物性探索

(2) ビニル基置換 π 共役分子とアミンの無触媒クリック反応による新奇 π 電子系材料の創成

[Chem.–Eur. J. 2021, 27, 934–938]

エチニル基以外の不飽和炭化水素を導入した電子受容性 π 共役分子のアミンとの反応性について調べるため、新たにナフタレンジイミド (NDI) やペリレンジイミド (PDI) の π 骨格にビニル基を導入した化合物を設計・合成した。これらのビニル基置換 NDI や PDI も、エチニル基

置換 NDI や PDI の場合と同様に、温和な条件下でアミンとのクリック反応が進行することがわかった。一方、ビニル基を2つ導入した π 共役分子は、エチニル基の場合とは異なり、一段階目と二段階目の反応が逐次的に進行し、ジアミンとの反応により π 共役分子がアミン架橋されたオリゴマーおよびポリマーを生成することがわかった。得られるアミン付加 π 共役分子の光学特性について詳細に検討したところ、特にアミン付加 PDI は、ブレンステッド酸あるいはルイス酸の添加によって発光強度が顕著に増大することがわかった。これは、酸添加前はアミン部位から PDI π 骨格への光誘起電子移動プロセスにより PDI 由来の発光が消光されるのに対し、酸添加によってアミン部位の電子供与能が低下し、光誘起電子移動プロセスが抑制されるためであると考えられる。発光強度の変化は酸塩基の添加によって可逆的に制御できることがわかった (図2)。

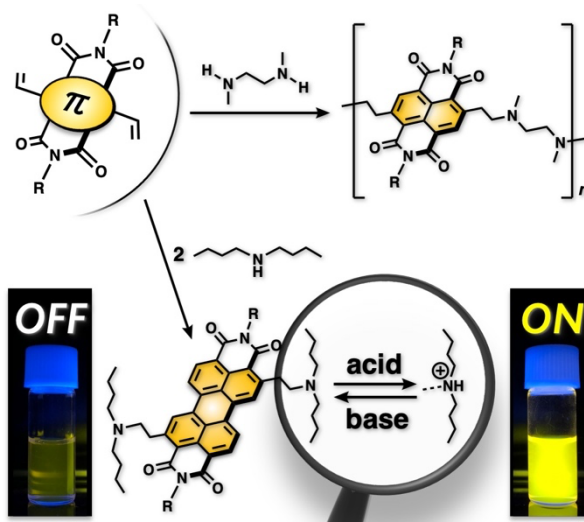


図2 ビニル置換 π 共役分子の無触媒クリック反応

(3) 界面クリック反応に基づく新奇有機-無機ハイブリッドの創成

[Chem.-Eur. J. 2020, 26, 15931–15937]

末端アルキンを有するナフタレンジイミド (NDI1) と SiO_2 上で自己集積化単分子膜 (SAM) を形成するアミン末端シランカップリング剤 (3-aminopropyltrimethoxysilane) との無触媒クリック反応により、 π 共役分子を無機材料表面に固定化する手法を探索した。アミン末端を有する SAM を Si/SiO_2 基板上に形成させた後、NDI1 との *in situ* クリック反応により、NDI で被覆された平滑な SAM 基板が得られた (図3左)。X線光電子分光およびX線反射率測定から、六方最密充填構造の60%以上に相当する密度でNDIが被覆されていることが示唆された。一方、あらかじめ溶液中でNDI1とシランカップリング剤を反応させ (*ex situ* クリック反応)、その後SAMを形成させる方法 (図3右) では、*in situ* クリック反応の場合に比べ59%しかNDIが被覆されていないことがわかった。従って、基板上的 *in situ* クリック反応の方が高密度でNDIを固定化できることがわかった。また、同様の *in situ* クリック反応を用いれば、シリカゲル粒子など様々な無機材料表面を π 共役分子で自在に被覆した有機-無機ハイブリッド材料を得られることがわかった。

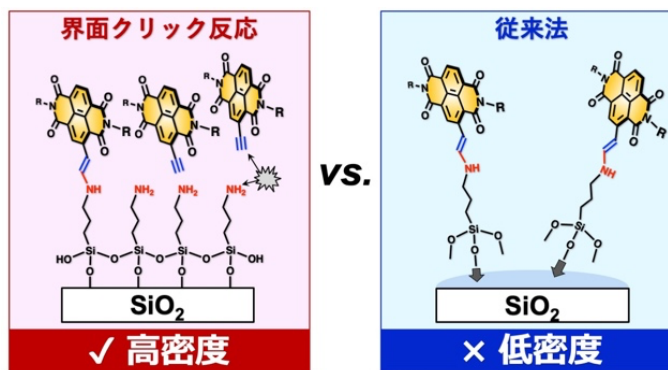


図3 無触媒クリック反応による π 共役分子の基板修飾

(4) 超分子集積体を反応場とする無触媒クリック反応の時空間ダイナミクスの解明

[Chem. Sci. 2022, 13, 4413–4423]

ナフタレンジイミドの π 骨格にエチニル基、イミド部位にアミド基とトリアルコキシフェニル基を有する置換基を導入した、アミンとのクリック反応性と自己集合能を組み込んだ分子 (S-NDI2) を合成し、超分子集積体を反応場とする無触媒クリック反応の時空間ダイナミクスについて詳細に検討した。S-NDI2 は、非極性溶媒中において単分子幅の超分子ファイバーを形成した。S-NDI2 超分子集積体に298 Kでアミンを添加すると定量的に反応が進行し、過渡的な超分子集積体を経由して、アミン付加体の超分子集積体へと変化した。モノアミンを用いた場合、超分子ファイバー内の反応は、単分散溶液中に比べて遅くなった。一方、柔軟なジアミンを用いた場合、超分子ファイバー内の反応が顕著に加速され、また単分散溶液中では見られなかった S-

NDI2 オリゴマーおよびポリマーの生成が確認された (図4)。このことから、超分子ファイバー内の反応においては反応部位であるエチニル基が近接することにより、ジアミン架橋反応が効率的に進行したためであると考えられる。これは、超分子ファイバー内の近接効果を明確に示した初めての例である。

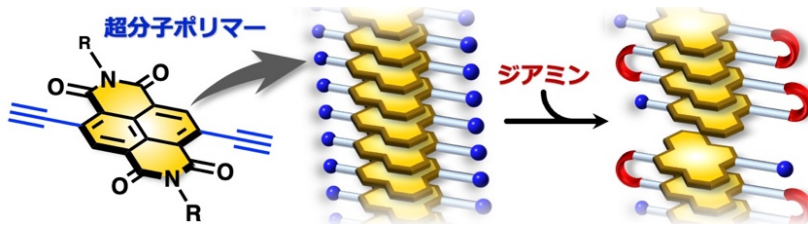


図4 無触媒クリック反応による超分子ポリマーの時空間ダイナミクス

(5) 無触媒クリック反応に誘起される超分子集積体形成プロセスの精密制御

[*Chem. Commun.* 2022, in press (DOI: 10.1039/D2CC02331H)]

エチニル基を直結したナフタレンジイミド誘導体 (NDI2) と、アミド基とトリアルコキシフェニル基を有するアミン (SC4A) との無触媒クリック反応によって得られるモノマー分子 NDI2-SC4A の自己集合プロセスについて詳細に検討した。NDI2-SC4A は、核形成-伸長プロセスによって超分子集積体を形成することがわかった。

そこで、超分子集積体を形成しない NDI2 を含む溶液に 298 K で SC4A を添加すると、無触媒クリック反応の進行に伴い NDI2-SC4A が生成し、NDI2-SC4A の濃度が臨界濃度に達した時点で NDI2-SC4A の超分子集積体の伸長が観測された。さらに、この無触媒クリック反応と種重合法を組み合わせることによって、精密超分子重合が可能となることを示した (図5)。

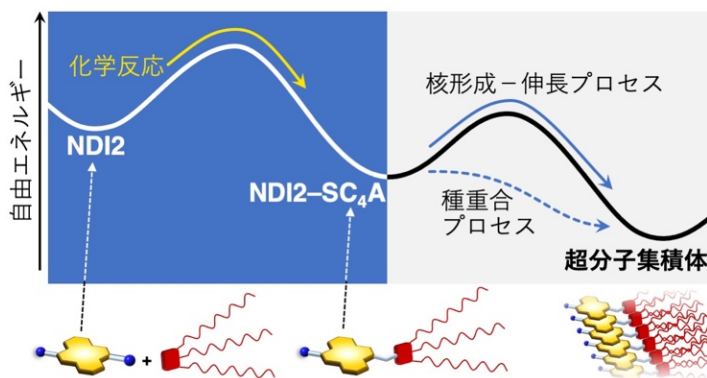


図5 無触媒クリック反応をトリガーとする超分子集積体形成プロセスの解析と制御

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名 Nakano Kyohei, Sanematsu Haruki, Kaji Yumiko, Takai Atsuro, Tajima Keisuke | 4. 巻 26 |
| 2. 論文標題 Immobilization of Ethynyl Extended Electron Acceptors with Amino Terminated SAMs by Catalyst Free Click Reaction | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal | 6. 最初と最後の頁 15931 ~ 15937 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202001750 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Sanematsu Haruki, Matsushita Yoshitaka, Takeuchi Masayuki, Takai Atsuro | 4. 巻 27 |
| 2. 論文標題 Amino Functionalization of Vinyl Substituted Aromatic Diimides by Quantitative and Catalyst Free Hydroamination | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal | 6. 最初と最後の頁 934 ~ 938 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202003628 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Tan Minghan, Chrostowski Robert, Sanematsu Haruki, Takeuchi Masayuki, Takai Atsuro | 4. 巻 10 |
| 2. 論文標題 Catalyst Free Extended Conjugate Addition of Amines to Various Electron Deficient Systems | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry | 6. 最初と最後の頁 918 ~ 925 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.202100046 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Tan Minghan, Takeuchi Masayuki, Takai Atsuro | 4. 巻 13 |
| 2. 論文標題 Spatiotemporal dynamics of supramolecular polymers by in situ quantitative catalyst-free hydroamination | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Science | 6. 最初と最後の頁 4413 ~ 4423 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2SC00035K | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|---|-----------------|
| 1. 著者名 Tan Minghan、Takeuchi Masayuki、Takai Atsuro | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 Cooperative self-assembling process of core-substituted naphthalenediimide induced by amino-yne click reaction | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Communications | 6. 最初と最後の頁 - |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC02331H | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件)

| |
|---|
| 1. 発表者名 Atsuro Takai |
| 2. 発表標題 Facile Decoration of Electron-Deficient -Systems by Novel Catalyst-Free Click Reaction |
| 3. 学会等名 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 高井 淳朗 |
| 2. 発表標題 共役分子の新奇な反応性と構造を生かした 電子材料の探索 |
| 3. 学会等名 有機合成化学協会関東支部2019年度若手研究者のためのセミナー (招待講演) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 実松 春樹・高井 淳朗・竹内 正之 |
| 2. 発表標題 2つの反応点を有する電子受容性 共役分子の無触媒クリック反応 |
| 3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 実松 春樹・高井 淳朗・竹内 正之 |
| 2. 発表標題 電子受容性 共役分子の新奇無触媒ヒドロアミノ化反応と高分子重合 |
| 3. 学会等名 第34回高分子学会茨城地区「若手の会」交流会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 高井 淳朗 |
| 2. 発表標題 新奇無触媒クリック反応による 電子系分子集積薄膜の創成 |
| 3. 学会等名 MRM Forum 2020 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Haruki Sanematsu, Atsuro Takai, Masayuki Takeuchi |
| 2. 発表標題 Divergent Synthesis of Amino-Functionalized Aromatic Diimides by Quantitative and Catalyst-Free Hydroamination |
| 3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 実松 春樹・高井 淳朗・竹内 正之 |
| 2. 発表標題 負の活性化エンタルピーを有する 共役分子のヒドロアミノ化反応 |
| 3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Haruki Sanematsu, Masayuki Takeuchi, Atsuro Takai |
| 2. 発表標題 Observation of Negative Activation Enthalpy in Amine Conjugate Addition to π -Conjugated Molecules |
| 3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Lara Rae Holstein, Masayuki Takeuchi, Atsuro Takai |
| 2. 発表標題 Surface Modification of Polyethylenimine Films with π -Conjugated Molecules via a Catalyst-Free Click Reaction |
| 3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 高井 淳朗 |
| 2. 発表標題 新しい無触媒クリック反応に基づく 電子系材料の構築と機能開拓 |
| 3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2022年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

| |
|---|
| NIMS Researchers Directory Service https://samurai.nims.go.jp/profiles/takai_atsuro?locale=en |
|---|

6. 研究組織

| | | | |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| | |
|---------|---------|
| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|