

新しい無触媒クリック反応に基づく π 電子系材料の構築と機能開拓

(物質・材料研究機構 分子機能化学グループ) ○高井 淳朗

Development of π -Electron Molecular Architectures Based on a Novel Catalyst-Free Click Reaction

(Molecular Design and Function Group, NIMS) ○Atsuro Takai

π -Conjugated compounds are one of the most significant functional materials in organic electronic and optical devices. However, the development of π -electronic molecular materials often involves enormous difficulties in the multistep syntheses and purification processes to remove byproducts, impurities, and metal catalysts. In light of these remaining difficulties, we have recently been focusing on a catalyst-free quantitative reaction, the so called click reaction, of ethynyl or vinyl groups appended to electron-accepting π -conjugated molecules with various amines (Fig.1). In this presentation, I will show facile and atom-economical methods to prepare unique π -electronic molecular materials, such as near-IR absorption/emission dyes and inorganic substrates functionalized with π -systems, based on the novel click reaction.^[1-4]

Keywords: π -Electron Molecular Architectures; Catalyst-Free Click Reaction; Electron Donor-Acceptor; Hydroamination; Molecular Assemblies

π 共役分子の優れた電子的および光学的特性を活かした π 電子系材料は、有機エレクトロニクスをはじめとする有機材料開発において中心を担う材料群の一つである。しかし、 π 電子系材料の所望の物性を引き出すためには、 π 骨格の拡張や集積状態の制御に必要な合成上の煩雑さが伴う。また、多くの場合、大量の有機溶媒の使用や低い原子効率反応など環境負荷の大きなプロセスを伴うといった問題もある。

我々は、近年、電子受容性 π 共役分子に直結した不飽和炭化水素（アルキンおよびアルケン）と汎用的なアミン類が、温和な条件下、無触媒で100%に近い効率で反応する

新しい無触媒クリック反応

を見出した (Fig.1)。本発表では、この独自の π 共役分子の化学修飾反応に基づく様々な π 電子系材料、特に①近赤外吸収・発光材料、②酸塩基応答性を示す発光材料、③Si/SiO₂基板上へ π 共役分子を高密度修飾した有機-無機ハイブリッド材料の創成と、その展望を示す。

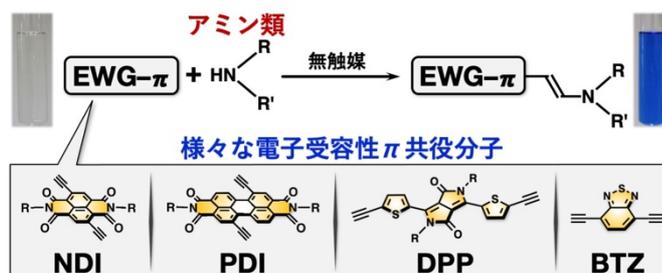


Fig.1 電子受容性 π 共役分子とアミンのクリック反応 (写真: NDIの反応前後での色変化)

① 可視～近赤外吸収・発光を示す π 電子系分子材料のワンステップ合成^[1,2]

リレンジイミド (NDI・PDI)、ジケトピロピロール (DPP)、ベンゾチアジアゾール (BTZ) といった様々な電子受容性 π 共役分子に導入したエチニル基 (-C \equiv CH) がアミンと高効率で反応することがわかった (Fig.1)。 π 共役分子と脂肪族アミンとの

反応速度定数は、 π 共役分子の LUMO 準位およびエチニル末端プロトンの NMR ケミカルシフト値と良い相関を示した。生成物のアミン付加体は、電子ドナー部位（アミノ基）とアクセプター部位（電子受容性 π 骨格）を有するため、大きな分子内電荷移動吸収帯を示した。特に、PDI のジブチルアミン二付加体は、近赤外領域の吸収（ $\lambda_{\max} = 799 \text{ nm}$ ）および発光（ $\lambda_{\max} = 860 \text{ nm}$ ）を示すことがわかった。

② アミン類をリンカーとする π 共役分子ポリマーおよび酸塩基応答性発光材料の創成^[3]

エチニル基だけではなく、ビニル基（ $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ）を直結した NDI や PDI も、温和な条件下、様々なアミンと定量的にヒドロアミノ化反応が進行することがわかった。ビニル基を2つ導入した π 共役分子とジアミンを反応させると、NDI を主鎖を含むオリゴマーおよびポリマーが得られた。また、反応で得られた PDI のアミン二付加体にトリフルオロ酢酸を添加すると、著しく蛍光強度が増大した（量子収率 1.8% から 69%）。これは、アミン部位のプロトン化により分子内光誘起電子移動プロセスが抑制されたためと考えられる。この蛍光強度の劇的な変化は、酸/塩基の添加により可逆的に制御できることがわかった（Fig.2）。

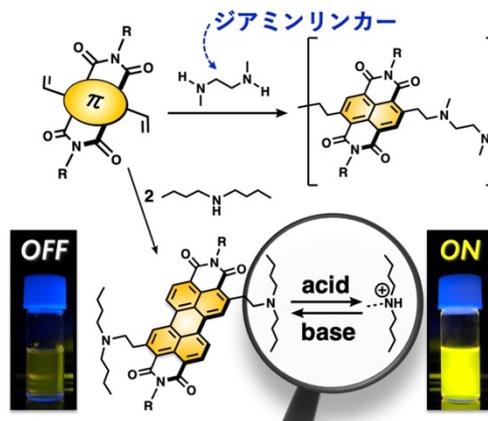


Fig.2 ビニル基を直結した π 共役分子とアミンの無触媒クリック反応

③ Si/SiO₂ 基板上での π 共役分子の高密度修飾^[4]

Si/SiO₂ 基板上で自己集積化単分子膜（SAM）を形成するシランカップリング剤（3-aminopropyltrimethoxysilane）と NDI との無触媒クリック反応により、基板表面に NDI を化学修飾する方法を確立した。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 が被覆でき、あらかじめ溶液中で NDI とシランカップリング剤を反応させ、その後 SAM を形成させる従来法よりも高密度で NDI を表面修飾できることがわかった（Fig.3）。また、同様の *in situ* クリック反応を行えば、シリカゲル粒子や他の金属酸化物など様々な無機材料表面を π 共役分子で被覆した有機-無機ハイブリッド材料を得られることもわかった。

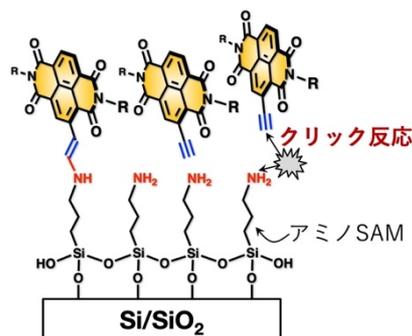


Fig.3 Si/SiO₂ 基板表面への π 共役分子の修飾

[1] A. Takai*, M. Takeuchi*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 44. (Selected Papers)

[2] M. Tan, R. Chrostowski, H. Sanematsu, M. Takeuchi*, A. Takai*, *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 918.

[3] H. Sanematsu, Y. Matsushita, M. Takeuchi*, A. Takai*, *Chem.-Eur. J.* **2021**, *27*, 934. (Hot Paper)

[4] K. Nakano, H. Sanematsu, Y. Kaji, A. Takai*, K. Tajima*, *Chem.-Eur. J.* **2020**, *26*, 15931.