

## 研究成果概要

## 1. 研究課題

和文	機能性 $\pi$ 共役分子によるポリマー基材表面の化学修飾法の開発
英文	Development of Chemical Modification Method of Polymer Surfaces with Functional $\pi$ -Conjugated Molecules

## 2. 申請者名(代表研究者)

氏名 高井 淳朗	ローマ字表記 Atsuro TAKAI
所属大学・機関名 物質・材料研究機構	英訳表記 National Institute for Materials Science (NIMS)
研究科専攻名・部課名等 高分子・バイオ材料研究センター	英訳表記 Research Center for Macromolecules and Biomaterials
役職名 主任研究員	英訳表記 Senior Researcher

## 3. 共同研究者 (下段 英訳表記)

氏名	所属機関名・研究科等名・役職
(氏名) 実松 春樹	物質・材料研究機構 高分子・バイオ材料研究センター NIMSジュニア研究員
(英訳表記) Haruki SANEMATSU	(英訳表記) NIMS, Research Center for Macromolecules and Biomaterials, NIMS Jr. Researcher
(氏名) 竹内 正之	物質・材料研究機構 高分子・バイオ材料研究センター センター長
(英訳表記) Masayuki TAKEUCHI	(英訳表記) NIMS, Research Center for Macromolecules and Biomaterials, Director

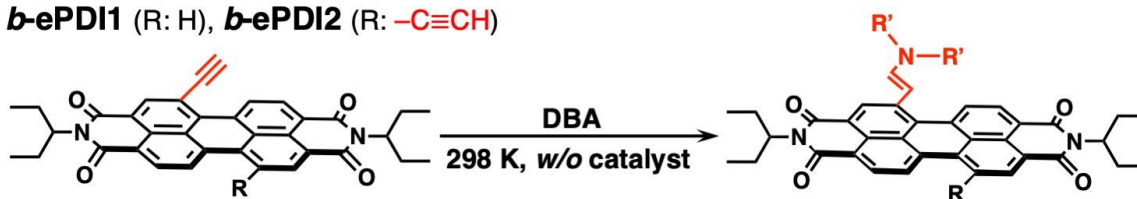
## 4. 研究目的、成果、今後の見通し

**背景** 優れた光・電子特性を示す機能性  $\pi$  共役分子をポリマー材料に修飾した複合材料は、有機エレクトロニクス・バイオテクノロジーなど多くの分野において、盛んに研究開発が行われている。しかし、機能性  $\pi$  共役分子をポリマー材料に共有結合で修飾するためには、カスタムデザインされた分子の煩雑な合成プロセスや副生成物・触媒の残渣の除去が大きなボトルネックとなっている。そのような背景の下、研究代表者らは光機能性材料や n 型有機半導体材料の基本骨格として知られるリレンジイミド化合物とアミンとの無触媒 amino-yne クリック反応を見出している。<sup>[1]</sup> このクリック反応で定量的に得られる生成物は、電子アクセプターであるリレンジイミド  $\pi$  骨格と電子ドナーであるアミノ基が連結したドナー・アクセプター型分子であり、可視から近赤外光領域に大きな分子内電荷移動 (CT) 吸収帯を示す。そこで、この amino-yne クリック反応を用いれば、アミノ基を有するポリマー材料にワンステップで定量的に機能性  $\pi$  共役分子を修飾でき、従前のクリック反応では実現できないような優れた光・電子機能を有するポリマー材料を創成できると考えた。

**目的** 以上を踏まえ『機能性  $\pi$  共役分子をポリマー材料へ化学修飾する汎用性の高い手法の確立と界面物性制御および光・電子機能の開拓』を大きな目的として研究を行った。特に本研究では、その足がかりとしてペリレンジイミド (PDI) とコーティング剤や仕事関数調整剤として注目されているポリエチレンイミン (PEI) との無触媒 amino-yne クリック反応により、近赤外吸収および発光を示すポリマー材料のワンステップ合成に取り組んだ。

**成果** 最初に、PDI とアミンとの無触媒 amino-yne クリック反応によって得られる電子ドナー・アクセプター型分子の光学特性について詳細に検討した。PDI の bay 位にエチニル基を一つまたは二つ導入した化合物 (*b-ePDI1* または *b-ePDI2*) とジブチルアミン (DBA) を室温で反応させると、ほぼ定量的にアミン一付加体 *b-ePDI1-DBA* とアミン二付加体 *b-ePDI2-(DBA)<sub>2</sub>* が得られた (Scheme 1)。

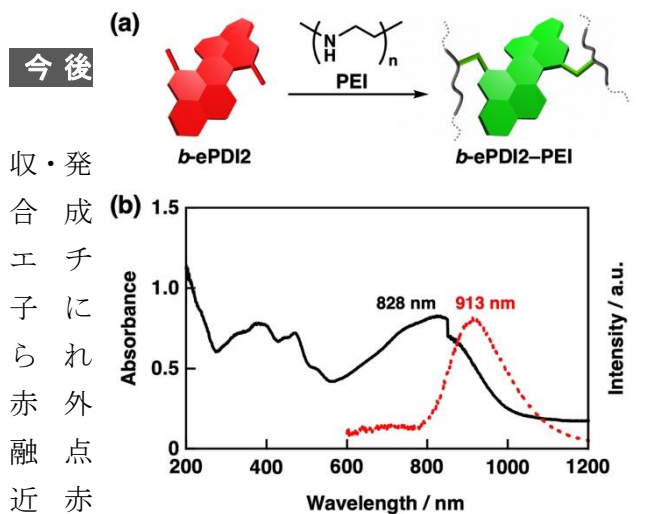
*b-ePDI1* (R: H), *b-ePDI2* (R:  $-\text{C}\equiv\text{CH}$ )



**Scheme 1** Catalyst-free amino-yne click reaction of *b-ePDI1* and *b-ePDI2*.

単離した *b-ePDI1-DBA* と *b-ePDI2-(DBA)<sub>2</sub>* は、可視から近赤外光領域に広がる吸収および蛍光スペクトルを示した (Fig. 1)。その極大波長は、溶媒極性の増大とともに長波長シフトし、ストークスシフトも増大したことから、この吸収・蛍光帯が CT 遷移に由来することが示唆される。*b-ePDI1-DBA* のメタノール中における CT 吸収および蛍光の極大波長は、各々 745 nm と 944 nm に達した。また、*b-ePDI2-(DBA)<sub>2</sub>* は *b-ePDI1-DBA* よりも長波長側の吸収および蛍光を示し、蛍光量子収率も高いことがわかった。DFT および TDDFT 計算結果から、アミン付加体の HOMO および LUMO は、分子全体に非局在化していることがわかった。

次に、*b*-ePDI2 の無触媒 amino-yne クリック反応によるポリエチレンイミン (PEI) のポスト機能化を試みた。*b*-ePDI2 (1 当量) と PEI (モノマー基準で 1000 当量) のクロロホルム溶液を室温で反応させると、緑色の固体が得られた (Fig. 2a)。生成物の <sup>1</sup>H NMR スペクトル測定の結果、*b*-ePDI2 の二つのエチニル基が PEI のアミノ基と反応したことがわかった。得られた生成物 (*b*-ePDI2-PEI) は、固体状態において 828 nm に CT 吸収 (拡散反射) と 913 nm に蛍光を示し、極性溶媒中の *b*-ePDI2-(DBA)<sub>2</sub> と類似した光学特性を示すことがわかった (Fig. 2b)。従って、PEI を架橋した PDI は、PEI の極性環境下で、凝集せず分散して存在することが示唆される。また DSC 測定の結果、*b*-ePDI2-PEI の融解ピーク温度は 334 K であり、PEI の融解ピーク温度 (343 K) よりも 9 K 減少した。これは、少量の PDI による架橋により、PEI のポリマー間相互作用が弱まったためであると考えられる。<sup>[2]</sup>

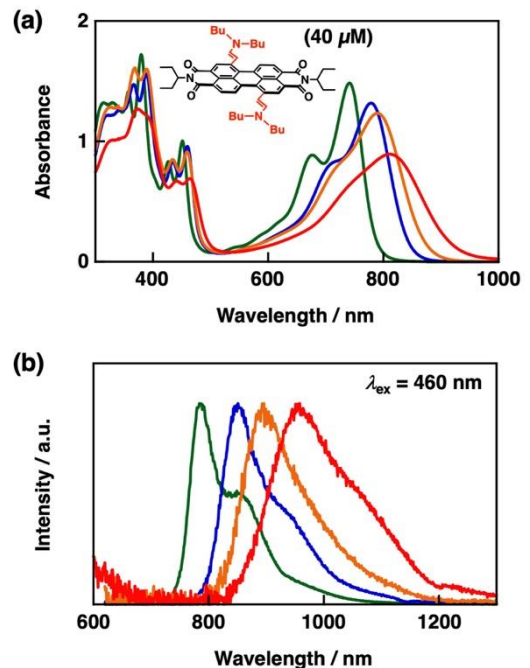


**今後**  
収・発  
合成  
エチ  
子に  
られ  
赤外  
融点  
近赤

**Fig. 2** (a) Amino-yne click reaction of *b*-ePDI2 with PEI. (b) Reflection (solid line) and emission (dotted line) spectra of *b*-ePDI2-PEI in the solid state at 298 K.

### 参考文献

- [1] (a) “Catalyst-Free Reaction of Ethynyl- $\pi$ -Extended Electron Acceptors with Amines” Takai, A.; Takeuchi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 44. (b) “無触媒クリック反応に基づく新奇  $\pi$  電子系材料の創成” 高井 淳朗 *化学と工業* **2022**, *75-11*, 822.
- [2] “One-step synthesis of perylenediimides exhibiting near-infrared absorption and emission by amino-yne click reaction” Sanematsu, H.; Takeuchi, M.; Takai, A. *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 4903–4906.



**Fig. 1** (a) Absorption and (b) emission spectra of *b*-ePDI2-(DBA)<sub>2</sub> in dodecane (green), toluene (blue), 1,2-dimethoxyethane (orange), and methanol (red) at 298 K.

### の見通し

以上、本研究では無触媒 amino-yne クリック反応により近赤外吸光を示すアミノ機能化 PDI のワンステップに成功した。また、アミノ基を有するポリエチレンイミンを PDI のような機能性  $\pi$  共役分子よりポスト機能化する手法を確立した。得た PDI 架橋 PEI は、固体状態においても近赤外吸収および蛍光を示し、架橋密度によっても変調できることがわかった。このように、外色素のワンステップ合成やポリマー材料のポスト機能化は、近赤外光を利用した複合材料創成のための高効率かつ簡便な手法としてあり、新たな光機能性材料の開発に寄与できると期待される。