

令和 3 年 1 月 11 日

海外特別研究員最終報告書

独立行政法人日本学術振興会 理事長 殿

採用年度 平成 30 年度

受付番号 201860057

氏 名

渡邊 雄一郎

(氏名は必ず自署すること)

海外特別研究員としての派遣期間を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。

なお、下記及び別紙記載の内容については相違ありません。

記

1. 用務地（派遣先国名）用務地：インディアナ州ウェストラファイエット（国名： 米国 ）
2. 研究課題名（和文）※研究課題名は申請時のものと変わらないように記載すること。
外部電界を触媒として利用した化学反応制御と連続フロー合成装置の開発
3. 派遣期間：平成・令和 30 年 9 月 17 日 ～ 令和 2 年 12 月 16 日
4. 受入機関名及び部局名
受入機関名：Purdue University
部局名：Department of Chemistry
5. 所期の目的の遂行状況及び成果…書式任意 **書式任意 (A4 判相当 3 ページ以上、英語で記入也可)**
(研究・調査実施状況及びその成果の発表・関係学会への参加状況等)
(注)「6. 研究発表」以降については様式 10-別紙 1～4 に記入の上、併せて提出すること。

【所期の目的】

有機金属触媒・有機分子触媒は、種々の結合形成反応に広く用いられる触媒である。それらは、結合形成時の遷移状態形成を安定化し、活性化エネルギーを下げることで反応を促進する。その高い活性や選択性は、触媒の巧みな設計で特定の環境を構築することにより発現できる。しかし、導入する置換基ひとつの性質が分子認識能の制御に大きな差を生じさせるため、数多くの触媒を実際に合成し、厳密な反応検討を行う過程は避けられない。私は、この分子構造に頼る戦略から脱却するため、電界によって触媒活性部位の分極率、あるいは置換基の反応性を制御することを考えた。そこで本課題では、電界効果を触媒として利用可能にする連続フロー合成装置の開発を目的とした。受け入れ研究者である Alexander Wei 教授は、有機合成化学・超分子表面化学の専門家であり、新規有機反応手法の開発に加えて、金属基板/ナノ粒子への自己組織化単分子膜の形成手法を確立している。一方で、私は、有機エレクトロニクス工学の分野で、材料開発と有機半導体デバイス作製を行ってきた。受け入れ研究室が持つ技術と私のこれまでの専門技術の組み合わせは、本目的実現に必要不可欠であると考えた。

【遂行状況及び成果】

電界効果を利用可能なフロー合成装置の開発に向けて、以下の5項目に沿って実験を遂行した。

① 導電性金属ベルト駆動型合成装置の設計と構築

電界によって反応中間体を安定化・不安定化するためには $0.1 - 1 \text{ V nm}^{-1}$ の電界強度が必要とされる¹。この大きな局所電界は、電解質溶液に外部電圧を印加した際に、電極/溶液界面近傍に生じる電気二重層によって形成することが可能である。そこで、この電気二重層を反応に利用するために、ベルト駆動型の連続フロー合成装置を設計した(図1)。上部の接地されたスチールベルト(幅 2.5 cm)と下部の電極 (2.5 cm × 10 cm) の数 μm 間に生じる電界下で化学反応を行うことを考えた。反応溶液は、粘性に合わせてシリンジポンプあるいはスロットダイコーターから電極間へ供給できるように設計した。電極間距離は、マイクロメーターにて $10 \mu\text{m}$ レベルで調節し、ベルトの速度により溶液の電極接触時間(反応時間)を 2 秒から 2.5 分の間で制御可能にした。溶液は電極間を通過した後に、下部のテフロンレイに設けた漏斗で回収できる他、ベルトはミスト噴射によって洗浄し、その洗浄液も回収可能とした。また、研究を行う過程で光反応への関心も高まり、電界反応と光反応を同時に行うことのできるフロー合成装置へと改良を行った。以下詳細を述べる。

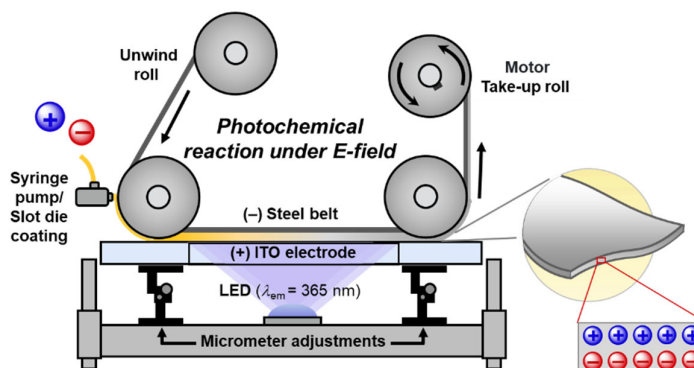


図 1. 設計したベルト駆動型合成装置の概略図。

② 陽極電極の形成

電界を印加する陽極電極として、電気化学的に安定なグラファイト電極、Pt スパッタリング Si ウェハ、酸化インジウムスズ(ITO)電極を作製した。また、フロー反応中の陽極位置を安定化させる目的で、テフロンレイに O リングと真空ポートを配置、トレイと電極との密着性を高めた(図 2A)。さらに、テフロン下部に UV LED ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) を取り付け、光反応も行えるようにした。LED の照射位置・距離を可変することで $0.7 - 2.4 \text{ mW cm}^{-2}$ まで照射強度を変更可能とした(図 2B)。フロー合成装置では、マイクロ流体工学による分子拡散が重要となる。当初、せん断応力による効率的な内部攪拌を期待し、グラファイト電極基板に深さ $0.25 \text{ mm} \pm 12.7 \mu\text{m}$ のチャネルを複数形成した。本手法を用いることにより反応容積を増加できたが、溶液のリークや親水・疎水性表面処理などの技術的な課題が残された。したがって、本研究では平滑な電極を用いて層流あるいはクエット流として反応溶液を導入することに焦点をあてて研究を遂行した。

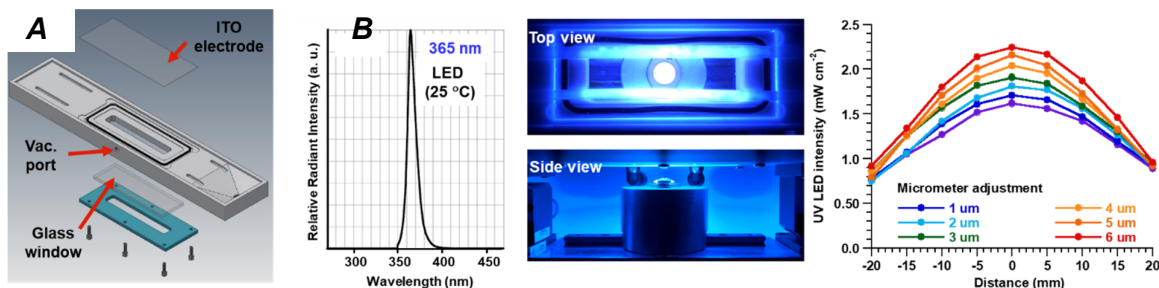


図 2. (A) 陽極用テフロンレイの構造; (B) 使用した LED の発光スペクトルとその発光強度

③ 開発した装置を用いた反応の実施: 電界下光照射によるポリマーエレクトレットの合成

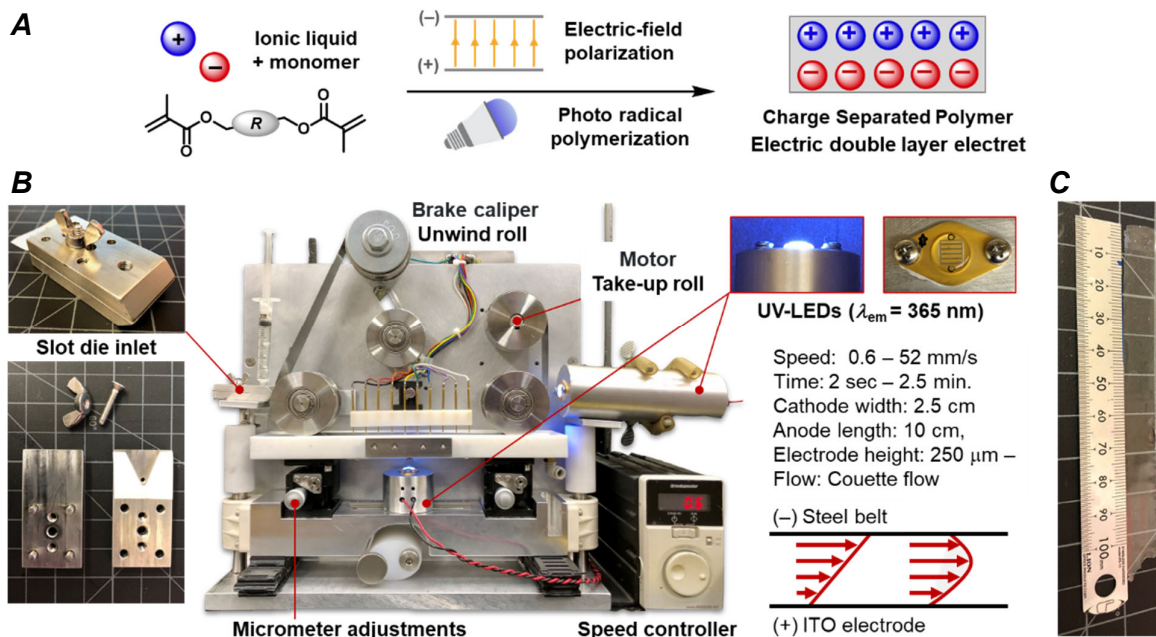


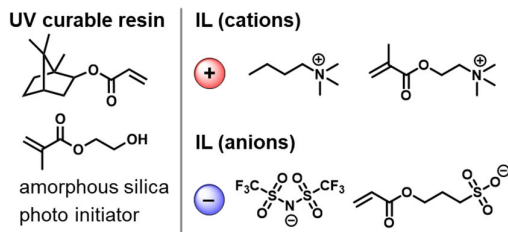
図 3. (A) 電界下光重合反応のスキーム; (B) フロー合成装置の全体図; (C) 作製したポリマーフィルム

電界効果フロー合成を実証する目的で、半永久的な電荷を保持する誘電体であるポリマーエレクトレットフィルムの合成に注目をした。エレクトレット材料は、環境中に日常的に存在する振動や熱などのエネルギーを電力に変換する環境発電技術への応用が期待されている²。ワイヤレス Internet of Things (IoT) センシングデバイスへの次世代の電力供給源に革命を起こす可能性を秘めている。環境発電の市場は 131.4 million 米ドル(2012)から 4.2 billion 米ドル(2019)へと爆発的に成長をしており、派遣先 Alexander Wei 教授が参画している Birck Nanotechnology Center 「Printing and Scalable Manufacturing of Aware and Responsive Thin Films, SMART Films Consortium」にて研究が進められている³。これまで共同研究先のグループでは、1 cm サイズのデバイスで 10 Hz 以下の低周波の振動から最大 1 mW cm^{-2} の電力を得ることに成功していたが、大量生産技術の確立が困難であった。そこで、本フロー合成装置でのフィルム作製に着手した。ポリマーフィルムの合成概略を図 3A に示す。種々のイオン液体(共同研究先より提供)を電荷として利用し、UV 硬化性アクリレート系モノマー(Loctite AA3103 / AA3106; $\eta = 5,500 \text{ cP} / 10,000 \text{ cP}$ at 25°C)と任意比(1 – 10 wt% ionic liquid in Loctite)で混合した。次いで、混合溶液をスロットダイから $15 \mu\text{L/sec}$ で陽極 ITO 電極と陰極スチールベルト間へ供給し直流 3 V の電場を印加した(図 3B)。イオン液体を分極した後、UV ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) 照射によりそのイオン液体の構造を固定化した。Loctite モノマーを用いた最適化の結果、幅 10 cm のフィルムを形成することに成功した(図 3C)。本研究は、電力中央研究所の小野新平上席研究員グループとの共同研究であり、今後、大面積化したフィルムの環境発電特性を評価する予定である。

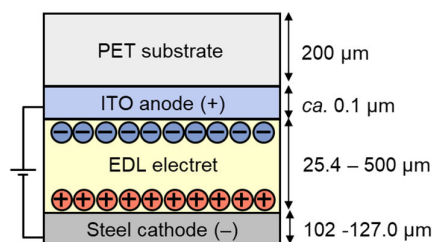
④ エレクトレットフィルムの構造解析

エレクトレットに適したイオン液体の理解と新規材料開拓を目的として、フロー合成と並行しフィルムの構造解析を行った。使用した分子の化学構造とデバイス構成を図 4 に示す。まず、2 種類の 4 級アンモニウム塩系カチオン(Butyltrimethylammonium (BuMe_3N , Methacroylcholine)の光重合特性を調査した。アニオンには電気化学的に安定な bis(trifluoromethane) sulfonimide (TFSI)を用いて、イオン液体を 10 wt% の割合で光重合開始剤と UV 硬化性アクリレート系モノマーに混合した。直流 3 V の電場を 1 分間印加しイオン液体を分極した後、UV ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) を 1 分間照射し光重合を行った。その結果、 BuMe_3N カチオンを用いた場合は、UV 照射後の電場印加に伴い電流が観測された。これは、ホスト樹脂が光重合された後もイオン液体は固定化されていないことを示す(図 4C)。一方で、重合性官能基を有する Methacroylcholine カチオンの場合、UV 照射後は電場印加に伴う電流は観測されなかった(図 4D)。すなわち、マトリックスの光重合に加えて、共有結合によるイオン液体の固定化の重要性が明らかとなった。本イオン液体の分極効果を調べるために X 線光電子分光法(XPS)を用いて電極とエレクトレット界面について表面分析を行った。それぞれの電極についてカチオンとアニオンの存在比を調べた結果、相対的に陰極側にカチオンが多く存在していることが示唆された。しかしながら、アニオンは両電極に多く存在していることが分かった。これは、電子が非局在化した TFSI アニオンの静電相互作用はカチオンに比べて小さく、高い移動度を有するためであると考察した。またイオンの共有結合による固定化が必要であることも明らかとなった。

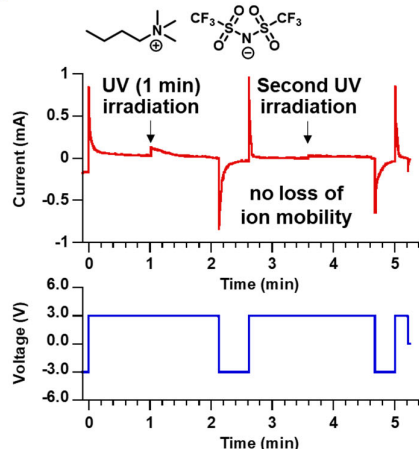
A 1-10 wt% ionic liquid (IL) mixed in acrylates



Device configuration



B 10 wt% BuMe₃N TFSI in UV resin



C 10 wt% Methacrylcholine TFSI in UV resin

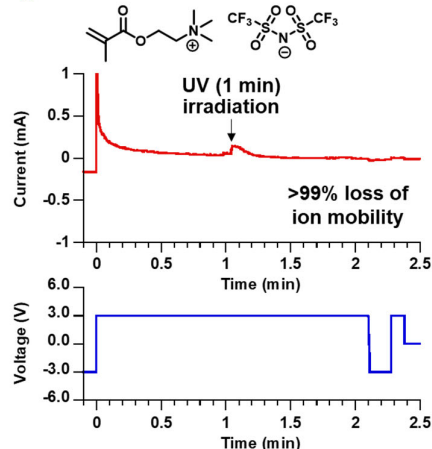


図 4. (A) 使用した UV 硬化性モノマーとイオン液体の構造と作製したデバイスの構造; (B) BuMe₃N カチオンを用いた場合の電圧応答特性; (C)Methacrylcholine カチオンを用いた場合の電圧応答特性

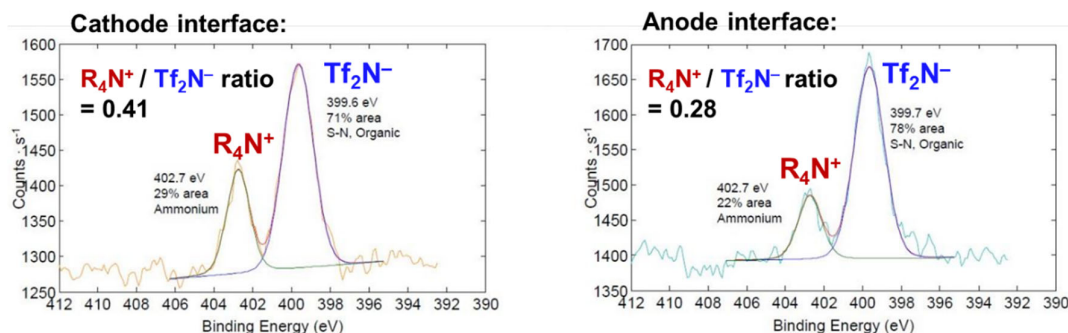


図5. Methacrylcholine TFSI を用いたエレクトレットの XPS による電極界面分析

以上の結果を踏まえて、アニオン固定化に向けて、光重合可能なアクリレート (3-sulfopropyl acrylate) 含有のイオン液体を合成した⁴。イオン交換法により両イオンとも光重合可能なイオン液体の誘導体合成にも成功し、グラムスケールにて 74–91 % の良好な収率で目的化合物群を得た。開発したイオン液体は、直流 ± 3 V の電場印加方向に合わせて分極し、UV 照射後に共有結合を介して固定化できることが示唆された (図 6)。今後 ULVAC-PHI 飯田真一博士と共に XPS と飛行時間型二次イオン質量分析法 TOF-SIMS を用いてエレクトレットの表面・深さ方向解析を行う予定である。

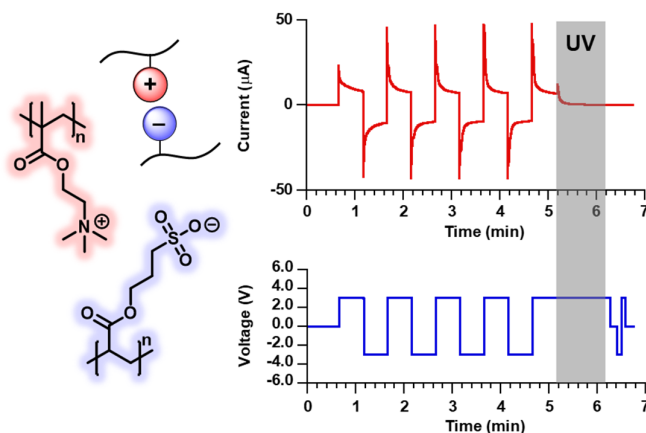


図6. 光重合により固定化された両イオンの化学構造とその電場への応答特性

本研究で開発した電界によって分極制御可能なフロー光合成装置、並びにこれら実験結果は、高分子合成だけでなく、低分子の有機電気化学反応や有機電場反応の研究へも重要な知見を与えると考える。今後、本知見を活かし、電界を触媒として利用する反応制御の方法論の確立と電子材料用の新製造手法への展開をしていきたい。

⑤ イメージングを指向したピリジルチアゾール発光材料の開発

本研究で開発したフロー合成装置の有機化学反応への展開を試みた際に、強発光性の新規蛍光色素について発見があった。当初、フェノールからチオフェノールを合成するのに有用な Newman-Kwart-type Rearrangement を候補反応の1つに掲げ検討を進めていた⁵。化学反応の追跡を行う目的で発色団を導入した 5'-(*p*-hydroxyphenyl)-2,2'-pyridylthiazole(**HPPT**)誘導体を合成した所、水溶性と 90%を超える高い蛍光量子効率(Φ_{em})を示した。量子化学計算の結果、ドナー性のヒドロシフェニル部位とアクセプター性のピリジルチアゾールを組み合わせることで、分子内電荷移動(ICT)性を発現することが示唆された。そこで ICT 型蛍光色素の研究を新たに 2 つ展開した。ひとつは、チアゾールの 4'-位にオキシピコリル位を導入することによる金属亜鉛イオンの認識である。研究の結果、ピリジルチアゾールとピコリル部位が亜鉛イオンを捕捉し、67 nm の発光色変化を示す(CIE(0.15,0.22) to CIE(0.34, 0.56))高効率発光($\Phi_{em} = 92\%$)センシング材料の開発に成功した。

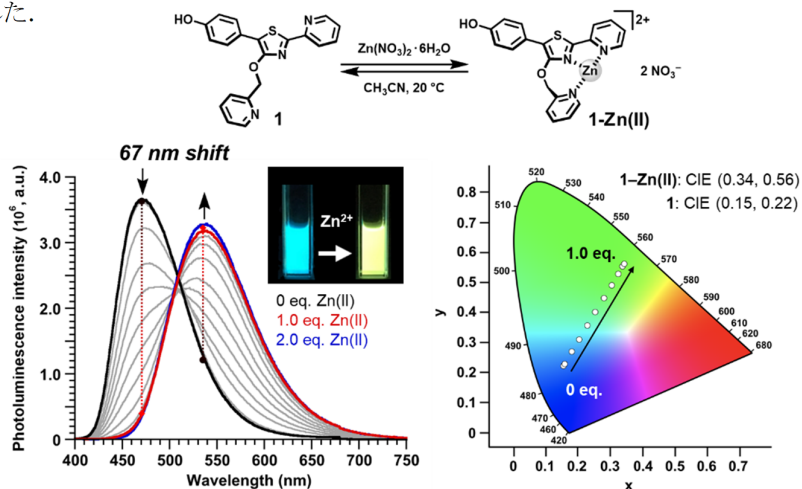


図7. 分子 1 の亜鉛イオン検出に伴う発光スペクトル変化と CIE 色度図

もうひとつの研究プロジェクトは、**HPPT** をフェニルボロン酸ピナコールエステルへ誘導した **2-Bpin** による活性酸素(過酸化水素)の検出である。本研究は、Purdue University の Daniel Suter 教授(Department of Biological Sciences)との共同研究である。**Bpin** 部位は、過酸化水素による酸化に伴い **HPPT** (**2**)へと変換され ICT 性を発現する。その結果、水溶液バッファ中にて発光色に 33 nm 以上の発光色変化を示す。本知見から、**2-Bpin** を人工海水中(0.7 M NaCl)で *Aplysia* (アメフラシ)の神経細胞へ導入し神経突起成長における活性酸素のシグナル伝達の役割を調査した。損傷に応答した活性酸素の放出をイメージングすることに成功し(図 8)、現在論文執筆中である。

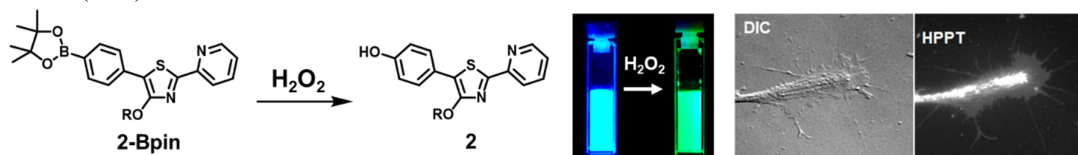


図8. 過酸化水素による **2-Bpin** から **2** の生成とその発光色変化, 神経成長円錐の蛍光イメージング

【成果の発表・関係学会への参加状況等】

本研究に関して、3 件のポスター発表、1 件の口頭発表を行った(The 50th ACS Central Regional Meeting, Apr., 2019, The 36th Annual H. C. Brown, Jun. 2019, The 4th UJA Midwest Conference, Oct. 2019). 詳細を Y. Watanabe, W. Sungnoi, A. O. Sartorio, M. Zeller, A. Wei, *Mater. Chem. Front.*, **2020**, 4, 899 に公表した。今後、以下 2 報の論文投稿準備を継続する予定である。Y. Watanabe, S. Alam, H. Szilagyi, D. M. Suter, A. Wei, (in preparation). Y. Watanabe, B. M. Washer, M. Zeller, S. Savikhin, L. Slipchenko, A. Wei (in preparation). また、コロナ禍の状況について、インディアナ州日本人研究者の会の共同幹事として海外日本人研究者ネットワークに寄稿させて頂いた(<https://www.uja-info.org/post/covid19-018>)。加えて、JSPS 研究員制度を通して学んだ日米の研究・教育活動について応用物理学会学会誌へエッセイを執筆させて頂いた(渡邊雄一郎, 応用物理, **2021**, 90, 55-59. doi:10.11470/oubutsu.90.1.55.)。

¹ R. Parsons, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 813; S. Shaik, D. Mandal, R. Ramanan, *Nat. Chem.* **2016**, 8, 1091.

² M. Shirvanimoghaddam et al., *IEEE Access*, **2019**, 7, 94533.

³ <https://engineering.purdue.edu/SMART>

⁴ A. S. Shaplov et al., *Macromolecules* **2011**, 44, 24, 9792.

⁵ M. S. Newman, H. A. Karnes, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 3980; H. Kwart, E. R. Evans, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 2, 410; T. Broese, A. F. Roesel, A. Prudlik, R. Francke, *Org. Lett.* **2018**, 20, 7483.