

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2006～2008

課題番号：18550026

研究課題名（和文） 分子テクノロジーを目指した多重応答機能分子の創出

研究課題名（英文） Creation of Multi-response Molecular Materials Aimed for the Development of Molecular Technology

研究代表者

伊東 俊司（ITO SHUNJI）

弘前大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：10213042

研究成果の概要：安定化された発色系であるシアニン構造を利用して、電気化学的にシアニン型の発色系間を相互変換するシステム（シアニン-シアニンハイブリッド構造）の構築に成功した。また、金属イオンとの超分子構造の生成に基づく光応答機能と電気化学的な応答機能との複合化について検討を行い、金属イオン認識機能を第二の外部刺激（入力）とした電気化学的な応答機能を合わせ持つ、多重応答機能分子の構築に成功した。

交付額

（金額単位：円）

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2006年度 | 2,400,000 | 0       | 2,400,000 |
| 2007年度 | 700,000   | 210,000 | 910,000   |
| 2008年度 | 600,000   | 180,000 | 780,000   |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 総計     | 3,700,000 | 390,000 | 4,090,000 |

研究分野：構造有機化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：分子テクノロジー、多重応答機能分子、有機酸化還元系、エレクトロクロミズム、シアニン系色素、金属イオン認識、電子・電気材料、アズレン

## 1. 研究開始当初の背景

これまで、我々は、一貫してアズレン環の特異的に高い分極効果に着目し、極限的な物性を示す有機化合物の創製を目的に研究を進めてきた。その結果、アズレン類が他に類例を見ない大きな分極を $\pi$ 共役系に誘起することを明らかにしてきた。これまでの研究で実証されたアズレン環の高い分極効果を用いるとともにシアニン型の発色系として

の高い安定化効果を組み合わせることにより、目的の多重応答機能分子としての第一の応答機能となる安定化された段階的な応答機能を有する有機酸化還元系の構築が達成できると考えるに至った。

## 2. 研究の目的

複数の異なる外部刺激（入力）に応答し、それぞれに異なる出力を行なう応答機能分子は、単一の分子として多重に応答する高次の機能を有することから、次世代の多次元分子記録材料や、分子演算素子としてその展開に大きな期待が持たれるにもかかわらず、このようなシステムに要求される高い耐久性と、1つの分子に同時に2つ以上の機能を持たせる困難さから、これまでほとんど研究が行われてこなかった。

異なる電位に基づく外部刺激により、段階的に応答するシステムもまた、それぞれの電位を1つずつの刺激と捕らえると一種の多重応答機能と考えることが可能である。このような多段階の電気化学的な応答機能を持つ分子の構築には、“生成する多価のイオン状態の高い安定化”と“電子移動反応の精密な制御”を必要とすることから、その構築は困難を伴う。

(1)本研究課題では、安定化された発色系となるシアニン構造を用い、シアニン構造の末端部分を新たなシアニン型の発色系で置換する分子設計（シアニン-シアニンハイブリッド構造）を活用した電気化学的にシアニン型の発色系間を相互変換するシステムの構築についてその可能性を探り、さらに、提案するハイブリッド構造の複合化により、双安定性を有する多段階の電気化学的な応答機能を有するシステム構築の達成を試みる。

(2)本研究課題では、第二の異なる外部刺激（入力）として、電位の外部刺激に対する多段階の応答機能に加え、新たな熱的な外部刺激を用いた液晶相への相転移機能との複合化により、熱と電子の2つの入力に対する応答機能の開拓、金属イオンとの超分子構造の生成に基づく光応答機能と電気化学的な応答機能との複合化により、金属イオンのセンシング機能の電気化学的な制御のような新機能の創出、溶媒の液性や極性に依存するハロクロミズムやソルバトクロミズムなど、第二の外部刺激（入力）に対する応答機能を合わせ持つ多重応答分子の構築について、その可能性を探求し、新たな分子素子の開拓をめざした多重応答分子構築の達成を試みる。

### 3. 研究の方法

はじめに、多段階の電気化学的な応答機能を持つ分子に要求される“生成する多価の

イオン状態の高い安定化”と“電子移動反応の精密制御”を達成する目的で、シアニン-シアニンハイブリッド構造に基づく分子設計指針に則り、シアニン構造の片末端部位を新たなシアニン型の発色系で置き換えた分子設計と両末端部位をシアニン型の発色系で置き換えた両システムの構築を試みた。

図1にシアニン構造の片末端部位をシアニン型の発色系で置き換えた分子設計指針について一般式を用いて示した。第一段階としてこのような片末端部位をシアニン型の発色系で置き換える設計指針に基づき、2つのシアニン型の発色系間を電気化学的に相互変換するシステムの構築を試みた。

第二段階として両末端部位をシアニン型の発色系で置換する分子設計に対象を拡大した。両末端部位をシアニン型の発色系で置換する分子設計もまた、電気化学的に不活性なシアニン型の発色系に酸化還元的な機能を付加するものであるが、酸化もしくは還元状態において、鎖上の一部に欠損を生じることになる（図2）。このような酸化還元反応に不利と考えられる欠損の解消として、ハイブリッド構造を新たな $\pi$ 共役系で結合する分子設計についてその検討を行った（図3a）。また、酸化還元系における鎖上の一部において生じる欠損の第二の解消法として、偶数個-偶数個-奇数個の炭素鎖よりなる共役系の結合による分子設計を試みた（図3b）。

本研究課題では、生体内の金属イオンに対するセンシング機能への応用を視野に入れ、蛍光挙動の電気化学的な制御に焦点を置いた金属イオン認識能に基づく光応答機能との多重応答機能の実現に向けた検討を加えた。光応答機能との多重応答機能として、酸化還元活性な蛍光性のクロモフォアをハイブリッド構造に組み込むことにより、その実現を試みた。

また、電気化学的な応答機能と熱的な相転移挙動とを併せ持つ多重応答機能には、熱的な刺激により電気化学的な機能の制御、また、逆に電気化学的な刺激により相転移挙動の制御などその複合化に由来する機能化に大きな期待が持たれている。末端の酸化還元活性な発色団と相転移挙動を担うアルキル部位等の導入により、両者の応答機能を同時に実現し、電気化学的に活性なシアニン部位をコアとする相転移挙動を有する多重応答機能の実現を検討した。

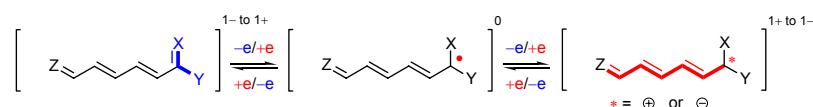


図1. 一方の末端部位をシアニン型の発色系で置き換えた分子設計.

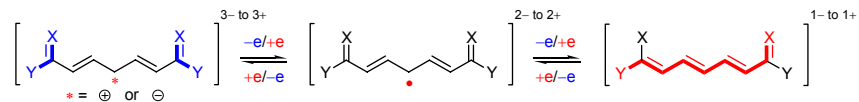


図 2. 両末端部位をシアニン型の発色系で置き換えた分子設計.

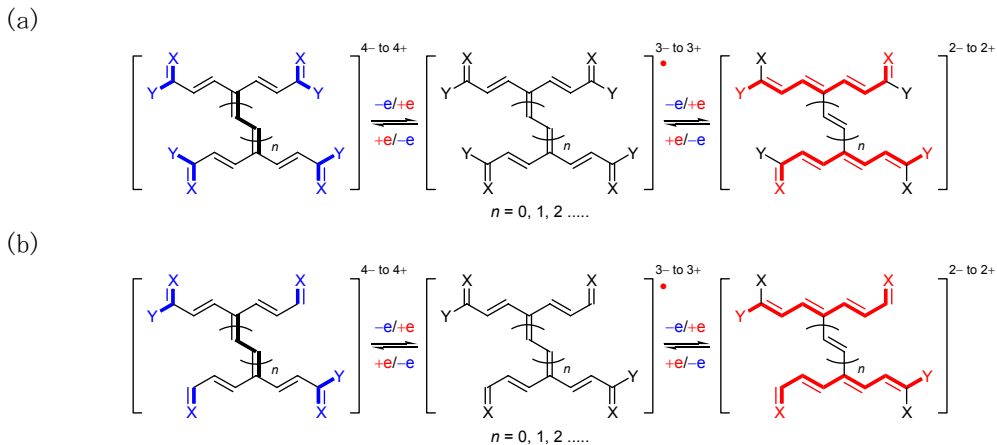


図 3. 両末端部位をシアニン型の発色系で置き換えた分子設計指針；(a) ビオレン - シアニン - シアニンハイブリッド構造、(b) ビオレン - ビオレン - シアニンハイブリッド構造.

#### 4. 研究成果

シアニン構造の片末端部位をシアニン型の発色系で置き換えた分子設計においては、これまで我々の研究で実証されたジ (アズレニル) メチルカチオンの高い安定性を利用し、プッシュ-プル構造を有する新たな分子設計について検討した (図 4)。その結果、このような分子設計指針により合成した化合物  $1^+$  および  $2^+$  において、期待した各 1 電子、2 段階の良好な還元的な電子移動を示す有機酸化還元系が構築できることが明らかになった。しかしながら、電解可視吸収スペクトルの測定においては、中性ラジカル状態の形成に基づく色調の顕著な変化が認められたものの、多段階の電解による色調の変化には良好な可逆性は見出されなかった。

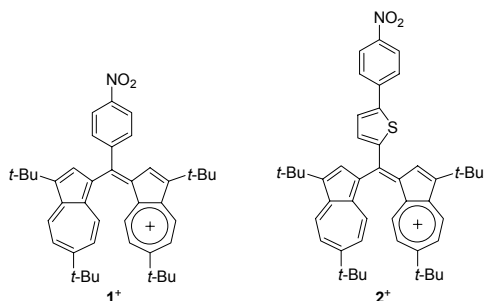


図 4. シアニン構造の片末端部位をシアニン型の発色系で置き換えた分子設計に基づき合成されたシアニン - シアニンハイブリッド構造

両末端部位をシアニン型の発色系で置換するシアニン - シアニンハイブリッド型の分子設計において、不利と考えられる欠損を解消するために、シアニン - シアニンハイブリッド型のハイブリッド構造を新たな  $\pi$  共役系で結合する分子設計 (図 3a) に則ったビオレン - シアニン - シアニンハイブリッド型構造を有する化合物の合成に関する検討を行った。

このような、シアニン構造の両末端部位を新たなシアニン型の発色系で置換する分子設計指針に則り展開したビオレン - シアニン - シアニンハイブリッド型構造においても、これまで我々の研究で実証されてきたジ (アズレニル) メチルカチオンの高い安定性を利用し、このような構造を有する数種のテトラカチオン類を新たに合成した (図 5)。

その結果、ビオレン - シアニン - シアニンハイブリッド型構造として合成されたテトラカチオン  $3^{4+}$  において高い熱力学的な安定性と結合したカチオン単位数に依存した期待した多電子の電子移動機能を明らかにすることができた。しかしながら、このようにして合成に成功したテトラカチオン類においては、期待した各 2 電子ずつの電子移動機能と電解可視吸収スペクトル変化に良好な可逆性は見出されなかった。テトラカチオン  $3^{4+}$  における 4 電子 1 段階の還元挙動と電解可視吸収スペクトル変化における不可逆性は、結合する 4 つのカチオン単位間の立体障害を緩和する役割を果たす中央のベンゼ

ン環やアセチレンスパーサー等により、4つのカチオン単位間に働く酸化還元的な相互作用の減少に起因するものと考えられた。

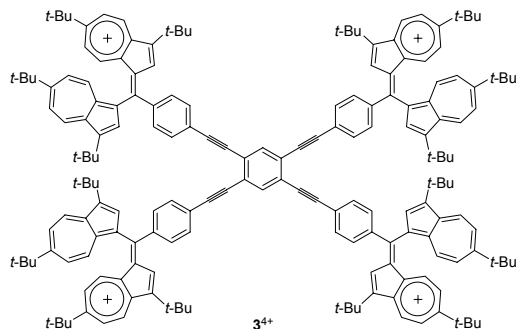


図 5. 両末端部位を新たなシアニン型の発色系で置換する分子設計より展開したビオレン-シアニン-シアニンハイブリッド型構造として合成されたテトラカチオン。

末端部位をシアニン型の発色系で置き換えた分子設計をさらに発展させ、このようなシステムが実際に期待されるような多電子多段階の電子移動を示す応答機能を示すかどうかの検討をさらに進めた。シアニン型の発色系には、これまでの研究で実証されてきた高い分極効果を有するアズレン環を用い、さらに、これを結合する新たな $\pi$ 共役系に電気化学的な酸化還元挙動の安定化効果とキノイド構造に基づく発色を期待したアントラセン環を中心コアとした分子設計を行った(図6)。その結果、アントラセン環を挟んだ化合物 **4a** および **4b** の合成に成功し、化合物 **4a** および **4b** が2電子還元状態において、近赤外領域から可視領域に渡る広範囲に強い吸収を示す安定なエレクトロクロミズム挙動を示すことを明らかにした。

さらに、片末端部位をシアニン型の発色系で置き換える分子設計に基づき、酸化還元末端基としてニトロベンゼン環およびアニリン環を含むビオレン-ビオレン-シアニンハイブリッド構造(図3b)を有する新たなシステムの構築に成功した(図7)。このようにして合成に成功したアズレン環を含まないプッシュ-プル型の化合物 **5** においても期待される両性的な酸化還元機能が発現されることが明らかになった。また、化合物 **5** は導入されたアニリン環やピリジン環の存在により、金属イオンの配位により、吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルに対し応答機能を併せ持つ有機酸化還元系を構築することが明らかになった。

これらの結果により、電気化学的な応答機能に加え、第二の外部刺激(入力)においても応答機能を有する多重入力、多重出力型の応答機能分子の実現が可能となることが明らかになった。

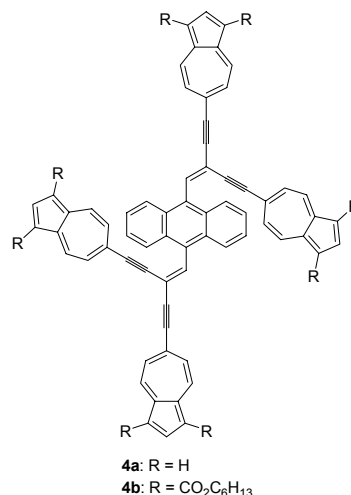


図 6. 電気化学的な酸化還元挙動の安定化効果とキノイド構造に基づく発色を期待したアントラセン環を導入した分子設計。

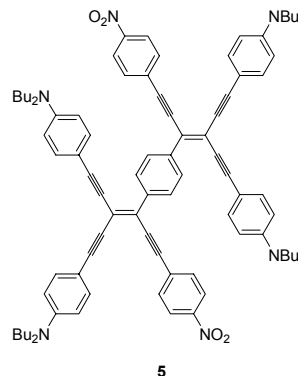


図 7. 片末端部位をシアニン型の発色系で置き換える分子設計に基づき合成されたニトロベンゼン環およびアニリン環を含む新たなハイブリッド構造。

また、シアニン-シアニンハイブリッド構造に基づく分子設計により制御された各2電子ずつの電子移動が期待される多段階の酸化還元系骨格をもとに、新たな第二の外部刺激として、熱的な刺激による液晶相への相転移挙動を併せ持つ多重応答機能分子の構築をめざして、長鎖アルキル基が導入されたハイブリッド構造の構築を検討した。

このようなハイブリッド構造として、合成の検討を行った代表的な化合物の構造を図10に示した。化合物 **6** はアズレン環の6位にヘキサデカニル基が導入されており、熱的な刺激により、相転移挙動を示すことが期待される。また、結合した4つの2-アズレニル基の電気化学的な酸化還元能に基づき、電気化学的な酸化還元挙動を併せ持つことが期待された。実際に、化合物 **6** はアズレン環数に依存した電子移動を示すことが電気化学的な還元挙動の解析において明らかにされた。

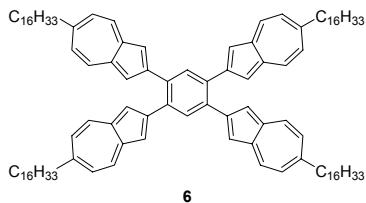


図 8. 液晶相への相転移挙動を合わせ持つ多重応答機能分子の構築をめざして合成された長鎖アルキル基の結合したハイブリッド構造

アセチレンスペーサーにより拡張された化合物の合成についても検討を加えた。このようなハイブリッド構造として、合成の検討を行った代表的な化合物の構造を図 9 に示した。化合物 7 はアセチレンスペーサーの導入により、アズレン環間の立体障害が緩和されるとともに液晶コアが拡張されることが期待された。実際に、このようにして合成された化合物 7 において、アズレン環数に依存した良好な電気化学的な還元機能を有することが明らかにされた。しかしながら、これらの化合物においては、期待した熱的な相転移機能について検討するには至っていない。今後、熱的な相転移機能を明らかにするために、十分な化合物の合成に向けた検討を加えることで、期待した多重応答機能が明らかにできるものと期待している。

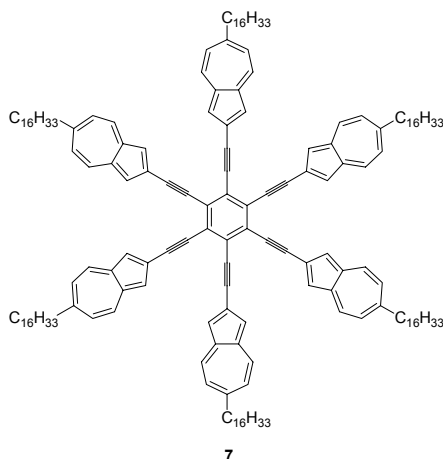


図 9. アズレン環間の立体障害の緩和と液晶コアの拡張のために合成されたハイブリッド構造

今回検討を加えたシアニン型の発色系の末端部位を新たなシアニン型の発色系で置換する分子設計は、その拡張として共役系の組み合わせにより、さまざまな多様性があり、今後、さらなる共役系の結合様式の選択により、望まれるさまざまな電子移動反応が精密に制御された酸化還元系の構築を可能とす

る設計指針を与えるものと期待される。

また、このような多重応答機能分子に利用されることが期待される第二の外部刺激には、本研究課題において検討が行われた熱的刺激、金属イオン添加以外にもさまざまな外部刺激を考えることが可能である。溶媒の極性、酸塩基等の溶液の液性、磁場等もその候補として有望視される外部刺激として期待が持たれる。シアニン-シアニンハイブリッド構造に基づく分子設計により、制御された安定な 2 電子ずつの多段階の酸化還元系の骨格をもとに、分子内に新たな応答機能を導入することにより、高い電気化学的な耐久性と 1 つの分子に同時に 2 つ以上の機能を持たせる多重応答機能分子の可能性が今後大きく展開していくことが期待される。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

① Shunji Ito, Tetsuo Okujima, Sigeru Kikuchi, Taku Shoji, Noboru Morita, Toyonobu Asao, Tadaaki Ikoma, Shozo Tero-Kubota, Jun Kawakami, Akio Tajiri, Synthesis and Intramolecular Pericyclization of 1-Azulenyl Thioketones, The Journal of Organic Chemistry, 73・6, 2256-2263 (2008). 査読有

② Shunji Ito, Koji Akimoto, Jun Kawakami, Akio Tajiri, Taku Shoji, Hiroyuki Satake, Noboru Morita, Synthesis, Stabilities, and Redox Behavior of Mono-, Di-, and Tetracations Composed of Di(1-azulenyl)methylmethyl Units Connected to a Benzene Ring by Phenyl- and 2-Thienylacetylene Spacers. A Concept of a Cyanine-Cyanine Hybrid as a Stabilized Electrochromic System, The Journal of Organic Chemistry, 72・1, 162-172 (2007). 査読有

〔学会発表〕(計 15 件)

① 大瀬修吾・田畑奨太・伊東俊司・川上 淳、「アズレン環を縮環した安定有機エレクトロクロミズム系の合成」、日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 29 日、日本大学理工学部船橋キャンパス

② 水島 陽・川上 淳・伊東俊司・森田 昇、「プッシュ-プル型シアニン-シアニンハイブリッド構造を利用した有機エレクトロクロミズム分子の合成」、平成 20 年度化学系学協会東北大会、2008 年 10 月 13 日、八戸工業大学

③ 田畑奨太・川上 淳・伊東俊司・森田 昇、「アズレン環を縮環した安定有機エレクトロクロミズム系の合成」、平成 20 年度化学系学協会東北大会、2008 年 10 月 13 日、八戸工業大学

④ 飯田尚弘・井上 忍・川上 淳・伊東俊司、「キノイドコアを形成するピオレン-シアニンハイブリッド型有機エレクトロクロミズム系の構築」、平成 20 年度化学系学協会東北大会、2008 年 10 月 12 日、八戸工業大学

⑤ 笹本恵美・川上 淳・伊東俊司、「金属イオン応答機能を有する有機酸化還元系の構築」、平成 20 年度化学系学協会東北大会、2008 年 10 月 12 日、八戸工業大学

⑥ 伊東俊司・水島 陽・田畑奨太・飯田尚弘・川上 淳・森田 昇、「シアニン構造の安定性を活用した有機エレクトロクロミズム系の合成」、第 19 回基礎有機化学討論会、2008 年 10 月 4 日、大阪大学コンベンションセンター

⑦ 伊東俊司・水島 陽・川上 淳・森田 昇、「プッシュ-プル型シアニン-シアニンハイブリッド構造を利用した有機エレクトロクロミズム系の合成」、日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 27 日、立教大学池袋キャンパス

⑧ 田畑奨太・伊東俊司・川上 淳・中川昂介・森田 昇、「アズレン環を縮環した安定有機エレクトロクロミズム系の合成」、第 37 回構造有機化学討論会、2007 年 10 月 29 日、北海道大学学術交流会館

⑨ 水島 陽・伊東俊司・川上 淳・森田 昇、「プッシュ-プル型シアニンシアニンハイブリッド構造を利用した有機エレクトロクロミズム分子の合成」、第 37 回構造有機化学討論会、2007 年 10 月 29 日、北海道大学学術交流会館

⑩ 佐々木慎吾・伊東俊司・川上 淳・森田昇、「酸化還元活性コアを有する有機エレクトロクロミズム系の合成」、第 37 回構造有機化学討論会、2007 年 10 月 29 日、北海道大学学術交流会館

⑪ Shunji Ito, Jun Kawakami, Shingo Sasaki, Akira Mizushima, Shota Tahata, Akio Tajiri, Noboru Morita, A Structural Principle of Cyanine-Cyanine Hybrid as A Stabilized Polyelectrochromic System, 12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, July 23, 2007, Awaji Yumebutai International Conference Center

⑫ 佐々木慎吾・伊東俊司・川上 淳、「酸化還元活性コアを有する有機エレクトロクロミズム系の合成」、日本化学会第 87 春季年会、平成 19 年 3 月 27 日、関西大学千里山キャンパス

⑬ 伊東俊司・佐々木慎吾・秋元航路・川上淳・庄子 卓・森田 昇、「シアニン-シアニ

ンハイブリッド構造を利用した有機エレクトロクロミズム系の合成」、第 18 回基礎有機化学連合討論会、平成 18 年 10 月 7 日、九州産業大学

⑭ 佐々木慎吾・伊東俊司・川上 淳・田尻明男、「酸化還元活性コアを有する有機エレクトロクロミズム系の合成」、平成 18 年度化学系学協会東北大会、平成 18 年 9 月 23 日、秋田大学手形キャンパス

⑮ Shunji Ito, Jun Kawakami, Koji Akimoto, Shingo Sasaki, Akio Tajiri, Noboru Morita, A Concept of Cyanine-Cyanine Hybrid as a Stabilized Polyelectrochromic System, The Seventh International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems, 2006 年 5 月 16 日, Osaka International Convention Center (Grand Cube Osaka), Japan

〔図書〕(計 1 件)

① Shunji Ito, Koji Akimoto, Noboru Morita, The American Chemical Society, Stabilized Carbocations as Redox Active Chromophores: Preparation of Electrochromic Materials Using Stabilized Carbocations, In ACS symposium series 965, Recent Developments in Carbocation and Onium Ion Chemistry, Kenneth K. Laali ed., 160-183 (2007).

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊東 俊司 (ITO SHUNJI)  
弘前大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号：10213042

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者