

機関番号：33910

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20750116

研究課題名(和文) メカノクロミック分子集合体の一次元・二次元構造制御

研究課題名(英文) Structural control of one- and two-dimensional molecular assemblies with mechanochromic properties

研究代表者

藪内 一博 (YABUUCHI KAZUHIRO)

中部大学・工学部・講師

研究者番号：80389155

研究成果の概要(和文)：本研究では、光や力などを作用させることで、その組織構造を変化させる材料の開発を目指して、外部刺激によって分子構造や集合構造の変化を伴う色変化(クロミズム)を示すクロミック分子に水素結合部位や長鎖アルキル基からなる自己組織化駆動部位を導入した物質の開発を行った。これらの物質は、少量の添加で有機溶媒をゲル化する低分子ゲル化剤や、液晶材料、あるいは薄膜材料となり、また、光や力、溶媒などによりクロミズムを示す材料となった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed self-assembling molecules containing chromic moieties which respond to external stimuli such as photo-irradiation, mechanical stress, and solvents, with changing their colors and structures. These molecules form self-assembled functional materials such as organogelators, liquid crystals, and thin films with chromic properties.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：自己組織化材料、低分子ゲル化剤、液晶、自己組織化、メカノクロミズム、フォトクロミズム

1. 研究開始当初の背景

機能性分子材料の開発において、自己組織化プロセスは非常に有効な手段となる。近年では、分子を適切に設計することで、自己組織化により高度な組織構造を有する分子集合体の構築や動的機能の発現が可能になりつつある。このような分子集合体の形成においては、自己組織化の「場」がきわめて重要な役割を果たす。例えば、溶液中で1次元的な繊維状分子集合体を形成する低分子ゲル化剤に関しては、液晶場、磁場、流れ場等を

利用することで、その繊維の成長方向を異方的に制御することが可能であることが報告されている。

我々は、これまで、低分子ゲル化剤の開発や液晶場を利用した集合構造・機能制御に関する研究に携わり、近年は、圧力「場」を新たな「場」として注目し研究を進めてきた。たとえば、ダイヤモンドアンビルセル等の高圧装置を用いた等温加圧過程での低分子ゲル化剤の分子集合体形成の誘起とその形態観察や、グリオキシム錯体や2,4,5-トリフェ

ニロイミダゾール（ロフィン）二量体など、応力により色変化するメカノクロミック部位を導入した自己組織性分子の開発を行ってきた。その過程で、ロフィン二量体が応力により分子の平面性を大きく変える構造変化を起こすことから、応力を「場」としてだけでなく、刺激としても利用することで、集合状態の劇的なスイッチングを引き起こせるのではないかと考えた。また、応力により分子間距離、すなわち金属原子間距離が変化するグリオキシム錯体も、分子集合状態のスイッチングに利用できると思った。

2. 研究の目的

本研究では、これまでに得られた知見を基に、自己組織性材料に対する応力効果の研究を進展させ、メカノクロミック分子の応力による分子構造変化を利用した分子集合体の組織構造・機能制御を試み、応力を利用した機能分子集積システム構築への展開を目指す。具体的には、メカノクロミック部位と自己組織化部位を併せ持つ分子を設計し、1次元、あるいは2次元の組織構造を有する分子集合材料の開発を行う。前者の例として低分子ゲル化剤、後者の例として液晶材料への展開を目指す。メカノクロミック部位としては、ロフィンおよびグリオキシム錯体を用いた。これらのクロミック分子は、応力だけでなく光や溶媒など多彩な刺激の効果を評価することが可能になるという利点もある。

3. 研究の方法

(1) 目的物質の合成

本研究で合成したロフィン誘導体およびグリオキシム錯体の構造を図1、代表的な合成経路を図2に示す。ロフィン誘導体**I**は、ジヒドロキシベンジルに自己組織化部位Rを導入したベンジル誘導体とベンズアルデヒド誘導体を酢酸アンモニウム存在下、酢酸中で24時間加熱還流することで得た。得られたロフィン誘導体は、フェリシアン化カリウムを用いた酸化反応により二量体とした。一方、グリオキシム錯体**II**はベンジル誘導体をオキシム化し、ニッケルまたは白金塩との複合化により得た。

(2) 自己組織性の評価

合成した分子について、有機溶媒に対するゲル形成能あるいは液晶性の評価を行った。

(3) クロミック挙動の評価

合成した分子について、固体や溶液、薄膜状態での光や応力によるクロミズム現象について調べた。応力の効果は、乳鉢、ダイヤモンドアンビルセル（DAC）、DACに回転機

構を加えた回転式ずれ応力装置（アンビルはサファイヤ製）を用いて評価した。

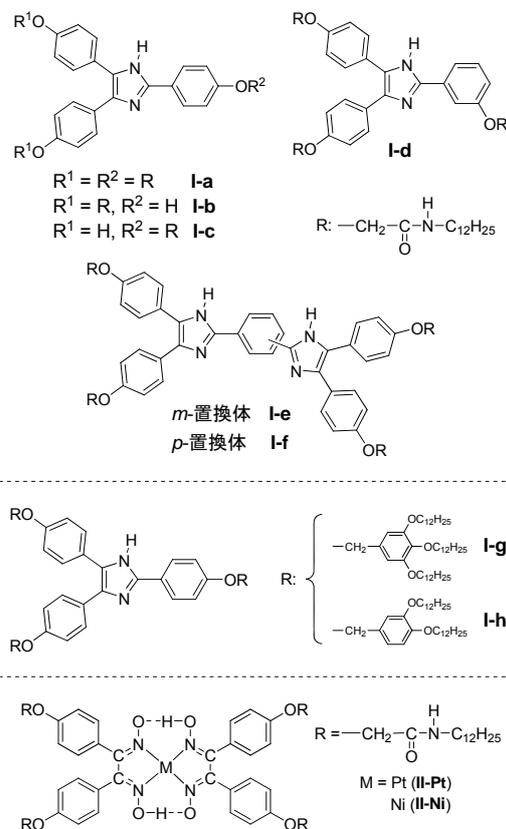


図1 自己組織性ロフィン誘導体およびグリオキシム錯体の構造式

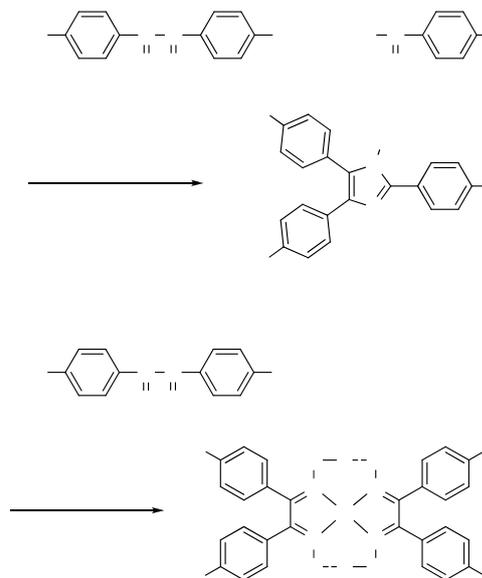


図2 ロフィン誘導体**I**およびグリオキシム錯体**II**の合成方法の概略

4. 研究成果

(1) ロフィン誘導体の自己組織性とクロミズム ①低分子ゲル化剤としての評価

ロフィン誘導体のゲル化試験の結果を表 1 に示す。**I-a**, **I-d**, **I-e** が良好なゲル形成能を示すことを明らかにした。特に、**I-d** は 0.3 wt% の添加でトルエンや四塩化炭素をゲル化することができた。また、電子顕微鏡観察により、これらのゲル化剤は、溶媒中で繊維状の分子集合体を形成していることが分かった (図 3)。一方、二量化したロフィン誘導体はゲル化能を示さなかった。なお、ロフィン骨格を有する低分子ゲル化剤はこれまでに報告例がなく、本研究が初めての例である。

表 1 ロフィン誘導体のゲル化試験結果

Solvent	I-a	I-b	I-c
Acetone	P	P	P
Hexane	G(1.4)	I	I
Ethyl acetate	V	P	P
Ethanol	P	P	P
Benzene	G(2.8)	P	P
Toluene	G(2.3)	P	P
Chloroform	S	S	S
Tetrachloro methane	G(3.0)	P	G(1.6)
Solvent	I-d	I-e	I-f
Acetone	P	G(0.9)	I
Hexane	G(<0.9)	I	I
Ethyl acetate	P	G(1.1)	I
Ethanol	P	G(1.9)	I
Benzene	G(0.8)	G(0.9)	G(10.2)
Toluene	G(0.3)	G(0.9)	G(10.3)
Chloroform	S	S	V
Tetrachloro methane	G(0.3)	G(8.0)	I

G: Gelation, I: Insoluble, S: Solution, P: Precipitation, V: Viscous solution, Minimum gel concentration (wt%) in brackets

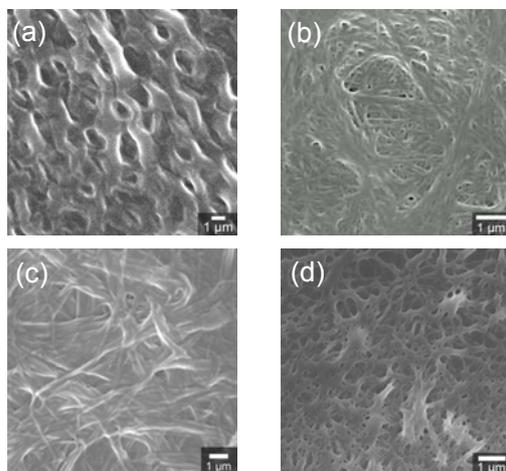


図 3 ロフィン誘導体型ゲル化剤の SEM 写真: (a) **I-a**, (b) **I-c**, (c) **I-d**, (d) **I-e**

②液晶材料としての評価

没食子酸誘導体やジヒドロキシ安息香酸誘導体などの液晶発現部位を導入した **I-g** および **I-h** について、液晶性の検討を行った。**I-g** については、80 °C 付近で液晶相と見られるテクスチャーを確認したが、液晶相の詳細は今後検討していく必要がある。

③クロミック挙動の評価

ロフィン二量体は、フォトクロミズムやメカノクロミズムを示す際に、ラジカル種の生成を伴うことが知られている。そこで、本研究で得られたロフィン二量体について光や応力を作用させたところ、従来のロフィン誘導体と同様に、クロミズムを示すことを明らかにした。たとえば、**I-a** の二量体は、溶液を基板上にキャストすることで薄膜を形成する。この薄膜に、回転式ずれ応力装置を用いて、ずれ応力を作用させることで、黄色から緑色に色変化した。応力を取り除くことにより元の色に戻る (図 4)。また、溶液に紫外光 ($\lambda = 365 \text{ nm}$) を照射することで、同様の色変化が起こった。光照射前後の吸収スペクトルを測定したところ、光照射により 400 および 600 nm 付近に新たな吸収が現れることが分かった (図 5)。後者の吸収は、イミダゾリルラジカルの生成によるものであることが知られており、ESR 測定からもラジカル種の生成を確認できた。一方、吸収スペクトルの経時変化から、光照射後の溶液は数時間でほぼ元の色に戻ることが分かった。

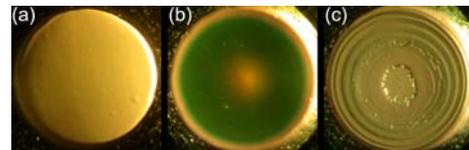


図 4 回転式ずれ応力装置を用いて観察した **I-a** 二量体のメカノクロミズム: (a) 常圧, (b) ずれ応力下, (c) 応力解放後

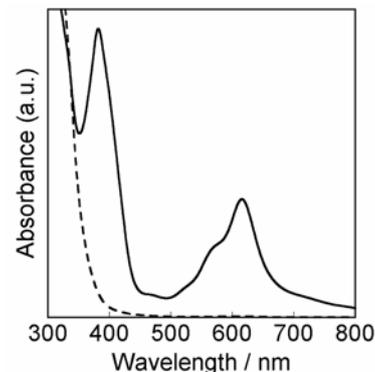


図 5 **I-a** 二量体の光照射前後の吸収スペクトルの比較 (—: 光照射前, ---: 光照射後)

(2) グリオキシム錯体の自己組織性とクロミズム

我々のこれまでの研究で、自己組織化駆動部位を導入したグリオキシム錯体 **II-Pt** および **II-Ni** は、メカノクロミズムやソルバトクロミズムを示し、溶液の吸収スペクトルは、溶媒の種類によって異なる傾向を示すことが分かっている。そこで、水素結合部位の有無による集合構造の相違について検討を行った。キャスト薄膜の吸収スペクトル測定から、水素結合部位を有する錯体 (**II-Pt**, **II-Ni**) では、ヘキサンなどの極性の低い溶媒中で、金属間相互作用に由来する d-p 遷移による吸収が現れる (図 6)。これは、通常、1 次元的な集積構造を有する未置換の錯体と同様の傾向であり、本錯体も、1 次元的に分子が集積していると考えられる。一方、ドデシルオキシ基を導入した非水素結合性のグリオキシム錯体では、吸収スペクトルで d-p 遷移による吸収は見られず、2 次元的な秩序構造を有するディスコチックラメラ液晶相を示すことが報告されている。図 7 に **II-Ni** の XRD パターンを示すが、非水素結合性の錯体の XRD パターンとの違いが見られた。

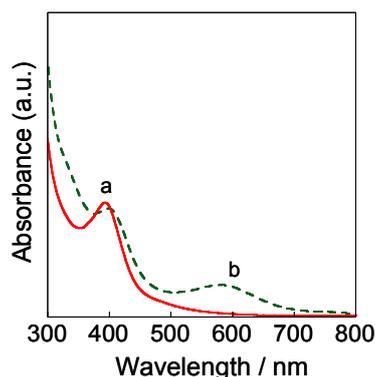


図 6 **II-Pt** の吸収スペクトルの溶媒の違いによる比較: (a) クロロホルム, (b) ヘキサン

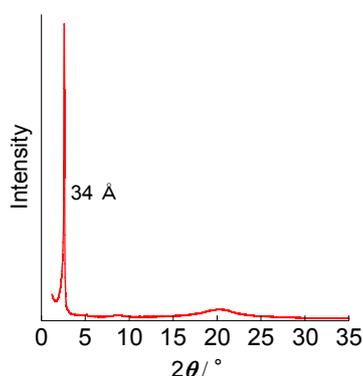


図 7 薄膜状態の **II-Ni** の XRD

II-Pt および **II-Ni** の液晶性を偏光顕微鏡観察により調べたところ、いずれの錯体も 180

~190 °C 付近で、液晶相と見られるテクスチャーを確認することができた (図 8)。液晶相の詳細は、DSC 測定や XRD 測定により検討する必要がある。



図 8 **II-Pt** の偏光顕微鏡写真 (190 °C)

(3) まとめと展望

本研究では、ロフィンやグリオキシム錯体などのメカノクロミック分子の化学修飾により、低分子ゲル化剤や液晶などの自己組織化材料への展開に成功した。本研究期間内では、クロミズムに伴う分子構造変化を利用した分子集合体の組織構造・機能制御 (例: ゼルゲル転移、液晶相転移) には至らなかった。しかしながら、本研究の成果により、クロミック部位を有する自己組織化材料の動的構造制御を目指す上で、有益な分子設計指針を得ることができたと考えている。

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 1 件)

- ① Kazuhiro Yabuuchi, Naoki Oda, and Makoto Inokuchi, Organogel Formation and Chromic Behavior of Hydrogen-Bonding Lophine Derivatives, *Chemistry Letters*, **38**, 2009, 1096-1097 (査読有)

[学会発表] (計 14 件)

- ① 鈴木準平, 簗内一博, 井口 眞, 水素結合性ロフィン誘導体の開発: 分子構造とオルガノゲル形成能の相関, 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 27 日, 2Pc140 (震災のため Web・紙上発表)
- ② 簗内一博, 本田夏美, 斎藤洋平, 井口 眞, 薬師久弥, 応力や溶媒に応答する水素結合性グリオキシム錯体の自己組織化, 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 27 日, 2Pc141 (震災のため Web・紙上発表)
- ③ 簗内一博, 鈴木準平, 小田直毅, 井口 眞, ロフィン骨格を有する分子集合材料の開発, 第 14 回液晶化学研究会シンポジウム, 2010 年 6 月 28 日, P20 (東京・東大)
- ④ 簗内一博, 鈴木準平, 阿部桂一, 小田直毅, 井口 眞, 自己組織性ロフィン誘導体による

集合体形成とクロミズム, 日本化学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月 27 日, 2C6-30 (熊本・熊本大)

- ⑤ 藪内一博, 小田直毅, 阿部桂一, 井口 眞, 水素結合性ロフィンによるオルガノゲル形成とクロミズム, 第 58 回高分子討論会, 2009 年 9 月 16 日, 1Pe045 (長崎・長崎大)
- ⑥ 藪内一博, 阿部桂一, 本田夏美, 小田直毅, 齋藤洋平, 井口眞, 薬師久弥, メカノクロミック部位を有する分子集合体の組織構造とクロミズム, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 28 日, 2D1-10 (横浜・パシフィコ横浜)
- ⑦ 藪内一博, 応力を利用した分子機能材料の開発を目指して～メカノクロミック分子集合体の構築～(招待講演), 高分子学会九州支部フォーラム「ソフトマター材料 ー分子デザイン・分子集合構造・機能ー」, 2009 年 2 月 14 日 (東大阪・近畿大)
- ⑧ Kazuhiro Yabuuchi, Yohei Saito, Yuta Tazawa, Makoto Inokuchi, Kyuya Yakushi, Chromic Behavior and Assembled Structures of Hydrogen-Bonding Bis(diphenylglyoximate) metal Complexes, The IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008), 2008 年 12 月 13 日, DO-10 (名古屋・名古屋国際会議場)
- ⑨ 藪内一博, 小田直毅, 井口 眞, 水素結合性ロフィン誘導体の集合構造と電子状態, 2008 年日本化学会西日本大会, 2008 年 11 月 16 日, 2P-30 (船橋・日本大)
- ⑩ 藪内一博, 齋藤洋平, 井口 眞, 薬師久弥, 自己組織性グリオキシム錯体の組織構造評価, 第 2 回分子科学討論会, 2008 年 9 月 24 日, 1P006 (福岡・福岡国際会議場)
- ⑪ 藪内一博, 分子を力で変える: 自己組織性メカノクロミック材料の開発(招待講演), 第 2 回超分子若手懇談会, 2008 年 7 月 10 日 (大分・コンパルホール)
- ⑫ 藪内一博, 齋藤洋平, 田澤 優太, 井口 眞, 水素結合性グリオキシム錯体のクロミズム, 第 12 回日本化学会液晶化学研究会シンポジウム, 2008 年 6 月 6 日, P17 (東京・東大)
- ⑬ 藪内一博, 小田直毅, 井口眞, ロフィン骨格を有する低分子ゲル化剤の開発, 高分子学会第 57 回年次大会, 2008 年 5 月 28 日, 1Pb052 (山口・パルトピア山口)
- ⑭ 藪内一博, 齋藤洋平, 小田直毅, 井口眞, 機械的応力による自己組織化材料の集合構造・電子状態制御, 第 20 回「電磁力関連のダイナミクス」シンポジウム, 2008 年 5 月 21 日, 21C3-2 (別府・ビーコンプラザ)

[その他]

- ① 藪内一博, 光や応力を利用した分子集合材料の開発, 中部大学週 in 2010 上海国際博覧会, 2010 年 9 月 2 日 (中国・上海)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藪内 一博 (YABUUCHI KAZUHIRO)

中部大学・工学部・講師

研究者番号: 80389155