

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 2日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550031

研究課題名（和文） 分子機能制御を目指した多重入力、多重出力型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 Control of Molecular Functionality

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（和文）：電位の外部刺激に対する応答機能に加え、第2の外部刺激（入力）として、熱的な刺激を用いた液晶相への相転移機能との複合化、金属イオンとの超分子構造の形成に基づく光応答性機能との複合化など、第2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機能分子の構築についてその可能性を探求し、新たな分子機能制御を目指した多重入力、多重出力型応答機能分子の構築を検討した。

研究成果の概要（英文）：We have explored the creation of novel multi-response molecular materials, which exhibit response functionality with several external stimuli (inputs) in addition to the multi-step response functionality by the electronic stimulus. As the external second stimulus (input) we have investigated the thermodynamic stimulus for the addition of phase transition functionality showing the liquid crystalline behavior. Formation of supramolecular structure with metal ions was also examined for the development of combined photophysical functionality. We have examined the creation of novel multi-response molecular materials aimed for the control of molecular functionality by the construction of molecular materials that respond to the external second stimuli (inputs).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

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：有機合成化学、有機酸化還元系、電気化学、エレクトロクロミズム、シアニン系色素、液晶相転移、金属イオン認識

1. 研究開始当初の背景

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与える多重入力、多重出力型の応答機能分子（多重応答機能分子）は、単一の分子としてさまざまな外部刺激（入力）に対して応答機能を示す高次の機

能を有することから、次世代の多次元の分子記録材料や、分子演算素子としてその展開が期待さ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。我々は、これまで、分子状物質の電気化学的な応答機能に関して、シアニン構造の高い安定性を活用した酸化状態および還元状態ともに高い安定性（双安定性）を有する有機エレクトロクロミズム材料の構築に関する研究を行ってきた。本研究課題では、単独では良好な酸化還元挙動を示さないシアニン型の発色系を共役鎖で結合することにより、安定化された電気化学的な応答機能の実現を試みた。電気化学的な応答機能の耐久性の向上により、第2の新たな外部刺激に対する応答機能の付加が実現可能になると期待した。

2. 研究の目的

(1) 本研究課題では、奇数個の炭素鎖よりなるシアニン型の発色系の高い安定性を利用することで、電子移動を1段階2電子に制御し、酸化還元系の双安定性に不利なラジカルイオン状態を回避することにより、酸化還元系の耐久性の問題の解決を試みた。しかしながら、一般に奇数個の炭素鎖より成り立つシアニン型の発色系には良好な酸化還元機能は期待されない。本研究課題では、電気化学的に不活性なシアニン型の発色系を複数個、新たな共役系に結合することで、シアニン型の発色系に良好な酸化還元機能を付与したシステムを考案した。

(2) また、本研究課題では、双安定性を有する酸化還元系に熱的な刺激による相転移挙動、金属イオンとの超分子構造の形成に基づく光応答性機能など、第2の新たな外部刺激（入力）に対する応答機能を付加させることで、電気化学的な応答機能に加えて第2の新たな外部刺激（入力）に対して応答機能を有する多重応答機能の実現を試みた。このような多重応答機能の達成により、特定の応答機能により、第1もしくは第2の応答機能の制御を可能とする分子制御技術の開発を試みた。

3. 研究の方法

はじめに、電気化学的な応答機能に要求される双安定性を達成する目的で、これまで、我々が提案してきたシアニン-シアニンハイブリッド構造による分子設計指針に基づき、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と両末端部位をシアニン型の発色系で置き換えた両者のシステムの構築を行い、期待されるような双安定性を有する電気化学的な応答機能の達

成が可能かどうか検討を加えた。このような分子設計により、シアニン型の発色系に新たな酸化還元的機能を付与するとともに、2電子の電子移動により、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高い双安定性を有する酸化還元系の構築が達成可能と期待される。このような分子設計においては、中心に用いられる共役系と末端基として用いられるシアニン構造に多様な選択肢が存在し、これらの適切な組み合わせにより、当初の目的の双安定性を有する酸化還元系の構築が達成可能になると期待した。

本研究課題では、このような分子設計をさらに発展させ、種々のピオレン型の酸化還元系およびシアニン型の酸化還元系をさまざまな組み合わせで結合することにより、電気化学的に高い安定性が期待されるシアニン型の発色系間との相互変換機能を示すシステムの構築についてその可能性を探り、双安定性を有する電気化学的な応答機能の構築を目指した。

また、双安定性を有する電気化学的な応答機能の開発と同時に、酸化還元機能を担う骨格周辺に相転移挙動を担うアルキル部位等を導入することにより、電気化学的に活性な骨格をコアとする相転移挙動を示す多重応答機能分子の構築を検討した。また、金属イオン認識能等を持った酸化還元活性な発色団を用いて、酸化還元機能を担う骨格を構築することにより、光応答性機能との多重応答機能の構築について検討した。

さらに、酸化還元活性な蛍光性の発色団として、ポリフェニレン骨格の構築を検討した。また、電気化学的な応答機能とナノ構造体の形成との多重応答機能の発現を目指して、化学合成によるカーボンナノチューブセグメントの構築について検討を行った。

4. 研究成果

本研究課題では、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与える多重応答機能分子の構築を、基本となる第1の物質の応答機能に電気化学的な応答機能、また、第2の応答機能として、熱的な刺激に対する応答機能ならびに金属イオンとの超分子構造の形成に基づく光応答機能などを用いて、分子状物質の応答機能が、物質の持つ第2の応答機能により制御された多重入力、多重出力型応答機能分子の構築を目指して検討を行ってきた。

(1) 多重応答機能構築のための電気化学的な応答機能の双安定化

電気化学的な応答機能の双安定化の試みとして、初めに、これまで検討を加えてきたビオレン-シアニンハイブリッド構造による分子設計指針に基づくアズレン末端基を持ったシアニン型の発色系で置き換えたアントラセンコアを用いたシステムの構築において、高い双安定性を有する電気化学的な応答機能が達成可能であることについて雑誌論文への報告に至った(雑誌論文②)。

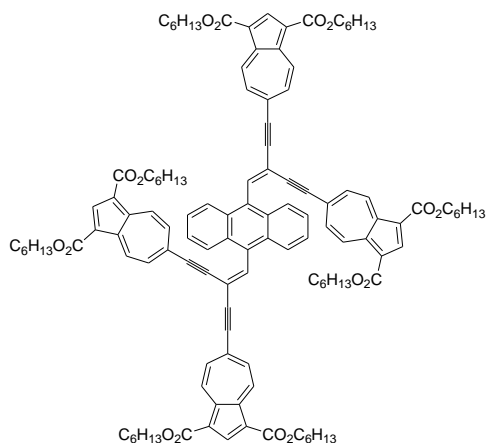


図 1. ビオレン-シアニンハイブリッド構造による分子設計指針に基づき、両末端部位をシアニン型の発色系で置き換えたアントラセンコアを用いたシステムの構築

また、我々が提案してきたシアニン-シアニンハイブリッド構造による分子設計指針に則り、アズレン末端基を持ったハイブリッド型カルボカチオンを構築することで、三段階の良好な電気化学的な応答機能(エレクトロクロミズム挙動)を示す酸化還元系の構築に成功した。ハイブリッド型カルボカチオンの形成は溶媒の液性に依存するハロクロミズム等、複合する領域の拡張に期待がもたれる結果と考えられる。

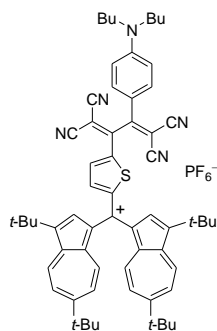


図 2. シアニン-シアニンハイブリッド構造

による分子設計指針に則ったアズレン末端基を持つハイブリッド型カルボカチオンの構築

(2) 熱的な相転移挙動との多重応答機能

熱的な相転移挙動により形成が期待される液晶相には高い電荷移動度が期待される。また、これらの機能を併せ持つ多重応答機能の構築により、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分子機能の制御を目指した。

酸化還元機能を担う骨格として 2-フェニルアズレンに着目し、6 位に相転移挙動を担う数種の長鎖アルキル基を導入した新たな 2-フェニルアズレン誘導体を合成することにより、特異なスメクチック相の発現と電気化学的な応答機能を併せ持つ新たなシステムの構築が可能であることを明らかにした。

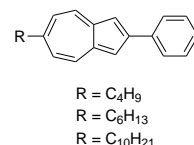


図 3. 特異なスメクチック相の発現と電気化学的な応答機能を併せ持つ新たなアズレン誘導体の構築

また、長鎖アルキル基の置換した酸化還元活性なアズレン末端基を複数個結合することにより、完全なホメオトロピック配向を示す特異なディスコチック液晶相の発現と電気化学的な応答機能を併せ持つ新たなアズレン誘導体の合成と相転移挙動について関連する物質とともに雑誌論文への報告に至った(雑誌論文③)。

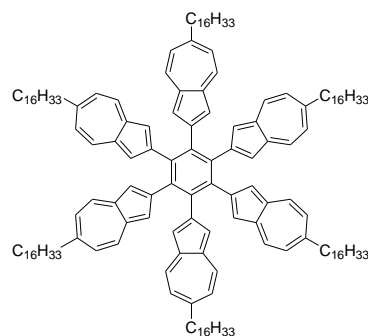


図 4. 完全なホメオトロピック配向を示す特異なディスコチック液晶相の発現と電気化学的な応答機能を併せ持つ新たなアズレン誘導体の構築

さらに、ディスコチック液晶相の中でも流動性の高いディスコチックネマチック液晶相の発現を目指し、オクチル基の置換した酸化還元活性なアズレン末端基を複数個結合するアセチレンで拡張された新たなアズレン誘導体の合成を検討した。

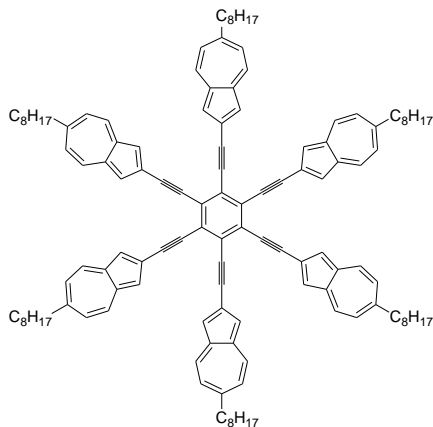


図 5. ディスコチックネマチック液晶相の発現と電気化学的な応答機能の発現を目指した新たなアズレン誘導体構築の検討

さらに、熱的な刺激に対する応答機能との複合化に、完全なホメオトロピック配向を示す特異なディスコチック液晶相の発現に至ったこれまでの研究成果を基に、良好な電子的な応答機能が期待されるフタロシアニン骨格をコアとして、長鎖アルキル基の置換した酸化還元活性なアズレン末端基を複数個結合したフタロシアニン誘導体の合成を検討し、低収率ながらも期待されるフタロシアニン誘導体の合成に至った。

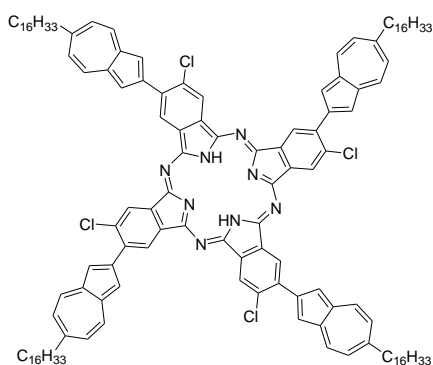


図 6. 長鎖アルキル基の置換した酸化還元活性なアズレン末端基を複数個結合したフタロシアニン誘導体の合成

合成に成功したフタロシアニン誘導体については、生成量が限られており、詳細な熱的挙動の検討には至らなかったが、合成収率の

改善等、今後の展開に期待が持たれる結果である。

(3) 光応答機能との多重応答機能

電気化学的な刺激によるエレクトロクロミズム挙動も一種の光応答機能と考えられるが、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検討を加えた。蛍光挙動の電気化学的な制御は、生体内での特異部位で発現するオンデマンドな機能等、その適応の可能性は大きいものと期待している。

金属イオンとの超分子構造の形成に基づく光応答機能との多重応答機能分子の構築として、このような分子設計をさらに発展させ、ビオレン型の酸化還元系とシアニン型の酸化還元系を組み合わせたビオレン-ビオレン-シアニンハイブリッド構造の構築により、高い安定性を有する電気化学的な応答機能と金属イオンとの光応答機能を併せ持つシステムの構築が可能であることを明らかにした。

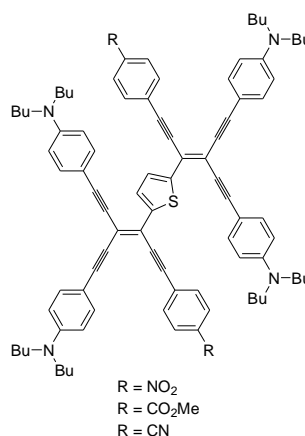


図 7. ビオレン-ビオレン-シアニンハイブリッド構造の構築による金属イオンとの超分子構造の形成に基づく光応答機能との多重応答機能分子の構築

(4) ポリフェニレン骨格の構築と光応答機能との多重応答機能

また、酸化還元活性な蛍光性の発色団として、長鎖アルキル基の置換したポリフェニレン骨格の構築を検討してきた。さらに、目的のポリフェニレン骨格の構築を達成すると共に、酸化還元機能ならびに光応答性機能との多重応答機能の解明を目指した。また、電気化学的な応答機能とナノ構造体の形成との多重応答機能の発現を目指して、生成するポリフェニレン骨格から、化学合成によるカ

ーボンナノチューブセグメントの構築について検討を進めた。

その結果、環状のアセチレン化合物を基に、長鎖アルキル基の置換した環状のポリフェニレン骨格が構築できることを見出した。その過程で長鎖アルキル基を持ったビフェニル型の誘導体が固体状態においても強い蛍光を示すことが明らかになった。酸化還元機能ならびに光応答性機能との多重応答機能について期待がもたれる結果と考えられる。さらに、電気化学的な応答機能とナノ構造体の形成との複合機能の構築を目指して、化学合成によるカーボンナノチューブセグメント構築への検討を進めた。

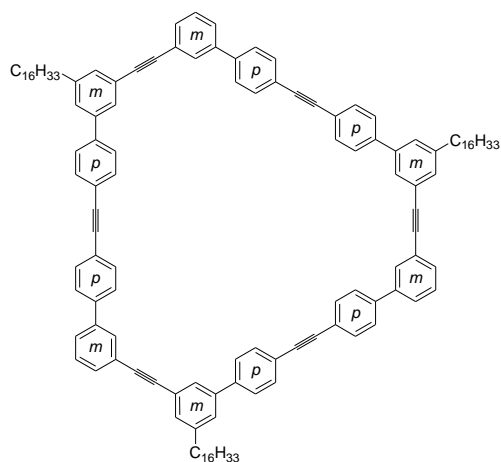


図 8. 酸化還元活性な蛍光性の発色団として、長鎖アルキル基の置換したポリフェニレン骨格構築の鍵となる環状アセチレン化合物の合成

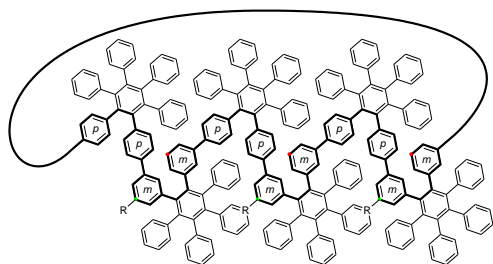


図 9. 酸化還元活性な蛍光性の発色団として、長鎖アルキル基の置換したポリフェニレン骨格の構築

以上のように、電気化学的な応答機能の開発と同時に、熱的な刺激を用いた液晶相への相転移機能との複合化、金属イオンとの超分子構造の生成に基づく光応答性機能との複合化についての検討と、その組み合わせを含めた検討を加えることで新たな分子機能制御を目指した多重入力、多重出力型応答機能

分子の可能性を探求してきた。

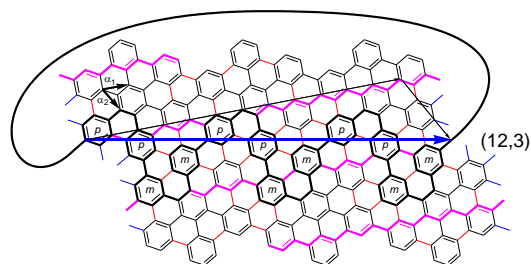


図 10. 酸化還元活性な蛍光性の発色団として、長鎖アルキル基の置換したポリフェニレン骨格構築から、ナノ構造体の形成との複合機能の構築を目指した化学合成によるカーボンナノチューブセグメント構築の検討

研究の成果に挙げた新たな検討結果により、第1の応答機能に電気化学的な応答機能を用いて、また、第2の応答機能として、熱的な刺激に対する応答機能ならびに金属イオンとの超分子構造の形成に基づく光応答機能など、分子物質の応答機能が、第2の応答機能により制御された多重入力、多重出力型応答機能分子構築への道筋が開けたと考えられる。

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4件)

① Shunji Ito, Taku Shoji, Noboru Morita, Recent Advances in the Development of Methods for the Preparation of Functionalized Azulenes for Electrochromic Applications, *Synlett*, 2279-2298 (2011). 査読有

② Kosuke Nakagawa, Takahiro Yokoyama, Kozo Toyota, Noboru Morita, Shunji Ito, Shota Tahata, Mao Ueda, Jun Kawakami, Miho Yokokawa, Yoriko Kanai, Kazuchika Ohta, Synthesis and Liquid Crystalline Behavior of Azulene-based Liquid Crystals with 6-Hexadecyl Substituents on Each Azulene Ring, *Tetrahedron*, 8304-8312 (2010). 査読有

③ Shunji Ito, Takahiro Iida, Jun Kawakami, Tetsuo Okujima, Noboru Morita, Toward the Preparation of Electrochromic Materials with Strong Absorption in the Near Infrared Region: Synthesis and Redox Behavior of Azulene-Substituted Eneidyne Scaffolds Connected by

9,10-Anthracenediyl Spacer, *European Journal of Organic Chemistry*, 5355-5364 (2009). 査読有

④ Shunji Ito, Noboru Morita, Creation of Stabilized Electrochromic Materials by Taking Advantage of Azulene Skeletons, *European Journal of Organic Chemistry*, 4567-4579 (2009). 査読有

[学会発表] (計 14 件)

- ① 浅井伸太郎・工藤 俊・沼田雅幸・伊東俊司・川上 淳、「環状ポリフェニレン化合物を経たカーボンナノチューブセグメント構築への合成化学的アプローチ」、日本化学会第 92 春季年会 (2012)、平成 24 年 3 月 26 日、慶応義塾大学日吉・矢上キャンパス
- ② 浅井伸太郎・工藤 俊・沼田雅幸・伊東俊司・川上 淳、「カーボンナノチューブセグメント構築を目指した環状ポリフェニレン化合物の合成」、日本化学会第 92 春季年会 (2012)、平成 24 年 3 月 28 日、慶応義塾大学日吉・矢上キャンパス
- ③ 小橋力也・上田真央・伊東俊司・川上 淳、「熱・光・電子応答機能を示すアズレン誘導体の合成」、日本化学会第 92 春季年会 (2012)、平成 24 年 3 月 28 日、慶応義塾大学日吉・矢上キャンパス
- ④ 小橋力也・伊東俊司・川上 淳、「アズレンの特性を利用した熱・電子機能分子の開発」、平成 23 年度化学系学協会東北大会、平成 23 年 9 月 18 日、東北大学川内北キャンパス
- ⑤ 上田真央・小橋力也・伊東俊司・川上 淳、「液晶相を示すアズレン誘導体の合成」、平成 23 年度化学系学協会東北大会、平成 23 年 9 月 17 日、東北大学川内北キャンパス
- ⑥ 工藤 俊・浅井伸太郎・沼田雅幸・伊東俊司・川上 淳、「キラル型カーボンナノチューブセグメント構築を目指した環状アセチレン化合物の合成」、平成 23 年度化学系学協会東北大会、平成 23 年 9 月 17 日、東北大学川内北キャンパス
- ⑦ 浅井伸太郎・工藤 俊・沼田雅幸・伊東俊司・川上 淳、「アームチェア型カーボンナノチューブセグメント構築を目指した環状アセチレン化合物の合成」、平成 23 年度化学系学協会東北大会、平成 23 年 9 月 17 日、東北大学川内北キャンパス
- ⑧ 上田真央・黒滝貴史・伊東俊司・川上 淳、「液晶相を示すアズレン誘導体の合成」、日本化学会第 91 春季年会 (2011)、平成 23 年 3 月、紙上及び Web 上
- ⑨ 工藤 俊・浅井伸太郎・亀山 唯・伊東

- 俊司・川上 淳、「カーボンナノチューブセグメント構築を目指した環状アセチレン化合物の合成」、日本化学会第 91 春季年会 (2011)、平成 23 年 3 月、紙上及び Web 上
- ⑩ 工藤 俊・浅井伸太郎・亀山 唯・伊東俊司・川上 淳、「カーボンナノチューブセグメント構築を目指した環状アセチレン化合物の合成」、平成 22 年度化学系学協会東北大会、平成 22 年 9 月 25 日、岩手大学工学部
- ⑪ 上田真央・黒滝貴史・伊東俊司・川上 淳、「Smectic E 相を示すアズレン誘導体の合成」、平成 22 年度化学系学協会東北大会、平成 22 年 9 月 26 日、岩手大学工学部
- ⑫ 伊東俊司・高橋 慧・工藤 俊・川上 淳、「カーボンナノチューブセグメント構築への合成化学的アプローチ」、日本化学会第 90 春季年会 (2010)、平成 22 年 3 月 27 日、近畿大学
- ⑬ 伊東俊司・川上 淳・高橋 慧・伊藤祐輔・工藤 俊、「カーボンナノチューブセグメント構築への合成化学的アプローチ」、第 20 回基礎有機化学討論会、平成 21 年 9 月 28 日、群馬大学
- ⑭ 伊東俊司・川上 淳・高橋 慧・伊藤祐輔・工藤 俊、「カーボンナノチューブセグメント構築への合成化学的アプローチ」、平成 21 年度化学系学協会東北大会、平成 21 年 9 月 21 日、日本大学工学部

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