

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550037

研究課題名(和文)次世代有機デバイスの構築を目指した熱・光・電子多重応答機能分子の開発

研究課題名(英文)Development of Multi-Response Molecular Materials with Thermal, Photophysical, and Electronic Responses Aimed for the Construction of Organic Devices for the Next Generation

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、双安定性を有する有機酸化還元系に熱的な刺激による相転移挙動および蛍光挙動を初めとする光応答性機能を付加させることで、次世代有機デバイス材料への展開を目指した熱、光、ならびに電気化学的な3つの応答機能を合わせ持つ熱・光・電子多重応答機能分子の開発とその多重応答機能の解明に向けた検討を進めた。また、電気化学的な応答機能に加えて、熱および光に対する応答機能を併せ持つ良好な多段階酸化還元系の実現に基づき、物質の持つ第2、第3の応答機能により、物質の持つ特定の応答機能の制御を可能とする多重入力、多重出力型応答機能の分子制御技術の開発を目指した。

研究成果の概要(英文)：In this research we have explored the development of multi-response molecular materials with thermal, photophysical, and electronic responses by the design concept of the addition of functionalities contributed to the thermal phase transition behavior and the fluorescence property into the multi-step organic redox systems with high-redox stability. Preparation of the multi-response molecular materials will establish the molecular control system which is operated by the external multiple stimuli (inputs). By this research we have tried to create the molecular control system with thermal, photophysical, and electronic responses aimed for the construction of organic devices for the next generation.

研究分野：構造有機化学

キーワード：有機合成化学 有機酸化還元系 電気化学 液晶相転移 光応答機能

### 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）に対して高次の応答機能（出力）を示すことから、多次元の分子記録材料や分子演算素子など次世代型の有機デバイスの構築にその展開に大きな期待が寄せられる。我々の研究グループでは、平成21～23年度の3年間にわたる科学研究費補助金の支援により、「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」を研究課題として電気化学的な応答機能に基づく多段階のエレクトロクロミズム挙動と、第2の応答機能として熱的な刺激に対する液晶相への相転移挙動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、多重出力型の応答機能分子の創出に関する研究を進めてきた。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、これまで培ってきた電気化学的な応答機能、熱的な刺激に対する応答機能、超分子構造の形成に基づく光応答機能など、多重応答機能分子の構築概念をさらに発展させ、双安定性を有する有機酸化還元系に熱的な刺激による相転移挙動および蛍光挙動を初めとする光応答性機能を付加させることで、次世代有機デバイス材料への展開を目指した熱、光、ならびに電気化学的な3つの応答機能を合わせ持つ熱・光・電子多重応答機能分子の開発とその多重応答機能の解明について検討を行った。また、電気化学的な応答機能に加えて、熱および光に対する応答機能を併せ持つ良好な多段階酸化還元系の実現に基づき、物質の持つ第2、第3の応答機能により、物質の持つ特定の応答機能の制御を可能とする多重入力、多重出力型応答機能の分子制御技術の開発を目指した。

### 3. 研究の方法

蛍光挙動等の光応答性機能を有する中心コア骨格の設計、酸化還元活性を担う末端基の選択、相転移挙動を担うアルキル部位の導入の3つのファクターをキーワードとして、分岐型の構造を持った共役鎖の集積の検討を含めて、多重応答機能材料の構築に関する探求を進めた。また、熱、光、ならびに電気化学的な3つの機能を併せ持つ多重応答機能分子の構築により、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る相転移挙動の制御など、その複合化に由来する分子機能制御につながるそれぞれの物性の詳細について検討を行い、次世代有機デバイスの構築を目指した熱・光・電子多重応答機能材料の可能性の探求を行った。

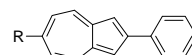
形成された電子機能は電気化学的な特性として、サイクリックボルタメトリー法による酸化還元挙動の検討から、また、分子設計指針から期待されるエレクトロクロミズム挙動についても合わせて検討を加えた。また、熱的な相転移挙動については、DSC測定、X線回折、ならびに偏光顕微鏡観察等から検討を加えた。同様に、蛍光性の発色団により構築された骨格コアに由来する蛍光挙動等の光応答性機能との複合機能についても分子機能制御の観点から検討を加えて行った。

### 4. 研究成果

本研究課題では、双安定性を有する有機酸化還元系に熱的な刺激による相転移挙動および蛍光挙動を初めとする光応答性機能を付与することで、次世代有機デバイス材料への展開を目指した熱、光、ならびに電気化学的な3つの応答機能を合わせ持つ熱・光・電子多重応答機能分子の開発とその多重応答機能の解明について検討を行ってきた。

(1) 酸化還元活性を担う末端基の選択においては、これまでの研究成果により、両性的な酸化還元挙動が期待されるアズレン類に着目し、さらに、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、熱的な相転移挙動を担う分子設計を合わせて行うことで、相転移挙動を併せ持つ酸化還元活性な多重応答機能分子の構築の検討を進めた。

これまで多重入力、多重出力型応答機能分子の構築において、酸化還元機能を担う基本骨格として着目してきた2-フェニルアズレンの6位に相転移挙動を担う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の合成とエレクトロクロミズム挙動を含めた酸化還元機能の詳細と特異な液晶相の形成に関する詳細については論文発表に至った(図1)〔雑誌論文、  
、  
〕。



R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>  
R = C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>

図1. 論文発表に至ったアズレンの6位に相転移挙動を担う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

(2) 酸化還元機能を担うアズレン類縁体の構築

さらに、適切な電子供与性部位と電子求引性部位を持つ複素環芳香族化合物にも焦点を当て検討を行った。酸化還元機能を担う骨格として着目した複素環縮環型のアズレン誘導体の構築に関しては、蛍光挙動等の光応答機能との複合機能が期待されるクマリン誘導体のベンゼン環部をアズレン環で置き換えた新たな共役系の構築について論文発表に至った(図2)〔雑誌論文、  
〕。

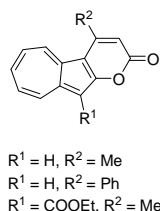


図 2. 論文発表に至った酸化還元機能を担う骨格として着目した複素環縮環型のアズレン誘導体

また、論文として発表に至った酸化還元機能を担う骨格として着目したクマリンのアズレン類縁体の構築概念を発展させ、良好な抗菌活性が認められているトリプタンスリンに焦点をあて新たなトリプタンスリン-アズレン類縁体の高効率な構築とその基本的な性質を明らかにすることができた(図3)。

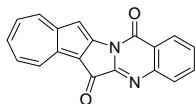


図 3. 合成に成功したトリプタンスリン-アズレン類縁体

(3) 円盤状のヘキサフェニルベンゼン骨格をコアにした新規アズレン系化合物の合成

また、中心コアとなる共役系の分子設計には、奇数の炭素骨格よりなるシアニン系の共役系に限らず、偶数の炭素骨格よりなるピオレン系の共役系を含めて多様な選択肢があり、また、末端基として用いられる共役系を含めるとその選択肢の幅は極めて大きなものとなる。さらに、その集積を含めると広範な検討の余地がある。中心コアに蛍光挙動を有する共役系を用いて適切な末端基との組み合わせにより、双安定性を有する多段階の酸化還元系骨格の分子設計を進めた。蛍光挙動を有する中心コアには、ヘキサベンゾコロネンのような多環式芳香族化合物に着目した。

実際に、酸化還元機能と共に良好な相形成機能が明らかにされてきた長鎖アルキル基の結合したアズレン系化合物を末端基として、蛍光挙動を有する中心コアに多環式芳香族化合物であるヘキサベンゾコロネン骨格を導入する分子設計を行い、2-フェニルアズレン骨格を持った良好な前駆体として期待される円盤状のヘキサフェニルベンゼン骨格がコア中心となる新規アズレン系化合物の合成を進めた(図4)。

その結果、直鎖状の長鎖アルキル基の結合したアズレン系化合物を末端基としたヘキサベンゾコロネン骨格への変換が期待される2-フェニルアズレン骨格を持ったヘキサフェニルベンゼン誘導体の構築に成功はしたものの、ヘキサフェニルベンゼン誘導体の構築において合成中間体の極めて低い溶解

度が大きな課題となった。その克服に分岐型の長鎖アルキル基を導入した新規アズレン系化合物の合成を検討し、分岐型の長鎖アルキル基を持った新規アズレン系化合物の新たな合成法の確立に至った。

分岐型の長鎖アルキル基の導入による合成中間体の溶解度の克服の成果を受けて、円盤状のヘキサフェニルベンゼン骨格をコア中心にした新規アズレン系化合物の合成に至った。その結果、目的のヘキサベンゾコロネン誘導体への変換ならびに熱的な相転移挙動や光応答機能等の複合機能の検討に目途が付いた。

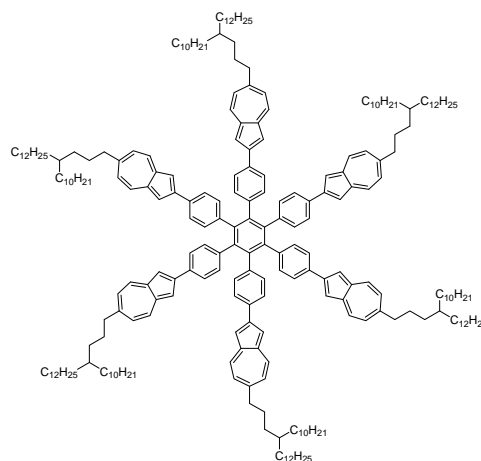


図 4. 分岐型の長鎖アルキル基が導入された円盤状のヘキサフェニルベンゼン骨格をコア中心にした新規アズレン系化合物

(4) テトラシアノプタジエン骨格を基本単位とした多段階の酸化還元系の構築

さらに、これまでの研究成果において良好な酸化還元機能が明らかにされてきたテトラシアノプタジエン骨格を基本単位として、共役鎖を分岐型の構造をもって集積する分子設計指針に則った酸化還元系の耐久性の向上と熱ならびにエレクトロクロミズム機能等の光応答機能との多重応答機能の構築を目指して研究を進めた。

その結果、テトラシアノプタジエン骨格の集積のために課題となった予想外のアニリン誘導体に導入されたアルキル基の脱離反応をジメチル誘導体化することにより克服できることを明らかにした。

また、合成中間体のジメチル誘導体化で解決された課題の克服を基に、テトラシアノプタジエン骨格の集積のためのもう一つの反応性の向上の課題の克服を進め、チオフェン末端基の導入の検討を行った。残念ながら、期待したチオフェン末端基の導入による反応性の十分な向上には至らなかったものの新たな末端基を持った類縁体の合成を達成した(図5)。

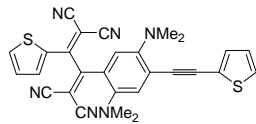


図 5. テトラシアノブタジエン骨格の集積のために期待が持たれる基本単位の構築

(5) ポリフェニレン骨格の構築と光応答機能と熱的な相転移機能の多重応答機能

また、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た長鎖アルキル基の置換したカーボンナノチューブセグメント構築への検討を進め、いくつかの合成に有望視される環状のフェニレンアセチレン化合物(図6)ならびに環状のポリフェニレン化合物(図7)の合成に至った。

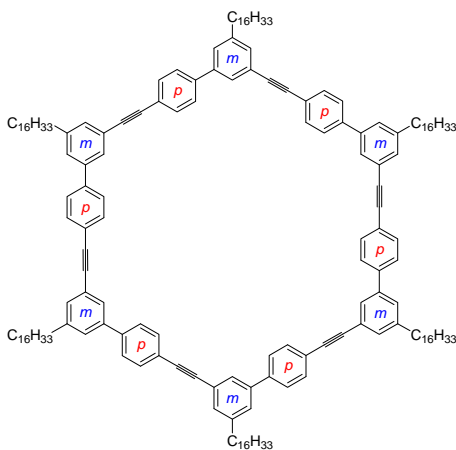


図 6. 論文発表に至った環状のフェニレンアセチレン化合物

また、いくつかの合成に成功した巨大な環状のポリフェニレン化合物を基に、有機固体発光材料としての機能ならびに相転移挙動等、熱・光・電子多重応答機能材料としての可能性を探索可能な段階に至った〔雑誌論文〕。

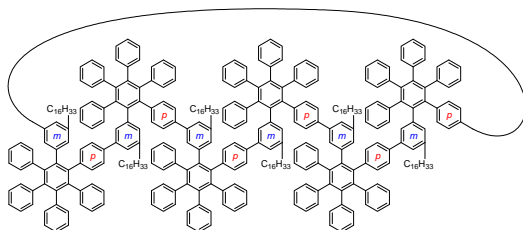


図 7. 論文発表に至ったシクロペンタジエノンとのDiels-Alder反応により誘導された環状のポリフェニレン化合物

研究の成果に挙げた新たな検討結果は、共役鎖を分岐型の構造をもって集積することにより、耐久性が向上された電気化学的な応答機能の発現を示唆し、また、適切な長鎖アルキル基の置換した末端基の導入により、期待した液晶相への相転移挙動の付加、ならび

に中心コア部分の分子設計により、蛍光等の光応答機能の発現を示唆するものであり、熱・光・電子多重応答機能分子の構築への道筋を開くものと考えている。

## 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 5 件)

Ryuta Sekiguchi, Kei Takahashi, Jun Kawakami, Atsushi Sakai, Hiroshi Ikeda, Aya Ishikawa, Kazuchika Ohta, Shunji Ito, Preparation of a Cyclic Polyphenylene Array for a Zigzag-Type Carbon Nanotube Segment, *J. Org. Chem.*, **80**, 5092-5110 (2015). 査読有  
DOI: 10.1021/acs.joc.5b00485

Shunji Ito, Shohei Yamazaki, Shun Kudo, Ryuta Sekiguchi, Jun Kawakami, Masayuki Takahashi, Takashi Matsushashi, Kozo Toyota, Noboru Morita, Synthesis and Redox Behavior of 1,2-Dihydro-1-oxabenz[a]azulen-2-ones, *Tetrahedron*, **70**, 2796-2803 (2014). 査読有  
DOI: 10.1016/j.tet.2014.02.073

Takuya Adachi, Hideki Saitoh, Yasuhisa Yamamura, Mafumi Hishida, Mao Ueda, Shunji Ito, Kazuya Saito, Universality of Molten State of Alkyl Chain in Liquid-Crystalline Mesophases: Smectic E Phase of 6-Alkyl-2-phenylazulene, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 1022-1027 (2013). 査読有  
DOI: 10.1246/bcsj.20130122

Shunji Ito, Mao Ueda, Ryuta Sekiguchi, Jun Kawakami, Efficient Synthesis and Redox Behavior of A Series of 6-Alkyl-2-phenylazulenes, *Tetrahedron*, **69**, 4259-4269 (2013). 査読有  
DOI: 10.1016/j.tet.2013.03.084

Takuya Adachi, Yasuhisa Yamamura, Mafumi Hishida, Mao Ueda, Shunji Ito, Kazuya Saito, Comprehensive Characterization of the E Phase of 6-Octyl-2-phenylazulene, *Liq. Cryst.*, **39**, 1340-1344 (2012). 査読有  
DOI: 10.1080/02678292.2012.716458

〔学会発表〕(計 28 件)

関口龍太・今井佳奈江・柴田菜緒・三浦正義・川上 淳・伊東俊司、「アームチェア型カーボンナノリボン構築への有機合成化学的アプローチ」、日本化学会第 95 春季年会(2015)、平成 27 年 3 月 28 日、日本大学理工学部船橋キャンパ

ス(船橋市)  
中西大地・関口龍太・川上 淳・伊東俊司、「長鎖アルキル基を置換したアズレン誘導体の集積に基づく新規円盤状化合物の合成と物性」, 日本化学会第 95 春季年会(2015)、平成 27 年 3 月 28 日、日本大学理工学部船橋キャンパス(船橋市)  
中西大地・藤原明日香・関口龍太・川上 淳・伊東俊司、「分岐型長鎖アルキル基を置換したアズレン誘導体の合成と円盤状化合物合成への展開」, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014、平成 26 年 10 月 16 日、タワーホール船堀(東京都)  
関口龍太・酒井敦史・池田 浩・石川彩・太田和親・川上 淳・伊東俊司、「環状ポリフェニレン骨格を有する新規大環状 共役系化合物の光学特性と相転移挙動」, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014、平成 26 年 10 月 14 日、タワーホール船堀(東京都)  
中西大地・藤原明日香・山崎翔平・関口龍太・川上 淳・伊東俊司、「アズレン縮環型クマリン及びトリプタンスリン類縁体の合成と性質」, 平成 26 年度化学系学協会東北大会、平成 26 年 9 月 21 日、山形大学米沢キャンパス(米沢市)  
中西大地・藤原明日香・関口龍太・川上 淳・伊東俊司、「分岐型長鎖アルキル基を置換したアズレン誘導体の合成と円盤状化合物合成への展開」, 平成 26 年度化学系学協会東北大会、平成 26 年 9 月 21 日、山形大学米沢キャンパス(米沢市)  
関口龍太・柴田菜緒・今井佳奈江・三浦正義・川上 淳・伊東俊司、「ポリフェニレン化合物を経たアームチェア型グラフェンナノリボンの合成研究」, 平成 26 年度化学系学協会東北大会、平成 26 年 9 月 21 日、山形大学米沢キャンパス(米沢市)  
関口龍太・酒井敦史・池田 浩・石川彩・太田和親・川上 淳・伊東俊司、「特異な光学特性、及び熱的応答性を示す新規環状 共役系化合物の合成」, 平成 26 年度化学系学協会東北大会、平成 26 年 9 月 21 日、山形大学米沢キャンパス(米沢市)  
三浦正義・関口龍太・今井佳奈江・川上 淳・伊東俊司、「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指向した大環状ポリフェニレン化合物の合成」, 平成 26 年度化学系学協会東北大会、平成 26 年 9 月 21 日、山形大学米沢キャンパス(米沢市)  
関口龍太・酒井敦史・池田 浩・石川彩・太田和親・川上 淳・伊東俊司、「環状ポリフェニレン骨格を有する新規大環状  $\pi$  共役系化合物の分光学的特性と相転移挙動」, 第 25 回基礎有機化学討論会、平

成 26 年 9 月 8 日、東北大学川内キャンパス(仙台市)  
関口龍太・工藤 俊・川上 淳・伊東俊司、「キラル型カーボンナノチューブセグメントのボトムアップ合成を目指した環状ポリフェニレン化合物の合成と物性」, 日本化学会第 94 春季年会(2014)、平成 26 年 3 月 27 日、名古屋大学東山キャンパス(名古屋市)  
関口龍太・酒井敦史・池田 浩・川上 淳・伊東俊司、「ジグザグ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ポリフェニレン化合物の合成と物性」, 日本化学会第 94 春季年会(2014)、平成 26 年 3 月 27 日、名古屋大学東山キャンパス(名古屋市)  
関口龍太・酒井裕紀・渡邊 岳・三浦正義・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」, 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013、平成 25 年 10 月 23 日、タワーホール船堀(東京都)  
Ryuta Sekiguchi, Yuki Sakai, Gaku Watanabe, Masayoshi Miura, Shunji Ito, Jun Kawakami, Synthesis and Properties of Cyclic Polyphenylene Compounds Aimed for the Construction of Zigzag-Type Carbon Nanotube Segment, International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 2013 年 9 月 28 日, Tohoku University (Sendai)  
Gaku Watanabe, Ryuta Sekiguchi, Yuki Sakai, Masayoshi Miura, Shunji Ito, Jun Kawakami, Construction of a Straw-like  $\pi$ -Conjugated System Using Hexabenzocoronene, International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 2013 年 9 月 28 日, Tohoku University (Sendai)  
Yuki Sakai, Ryuta Sekiguchi, Gaku Watanabe, Masayoshi Miura, Shunji Ito, Jun Kawakami, Synthesis of a Cyclic Acetylene Derivative Aiming for the Construction of an Extended Armchair-Type Carbon Nanotube Segment, International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 2013 年 9 月 28 日, Tohoku University (Sendai)  
関口龍太・酒井裕紀・渡邊 岳・三浦正義・伊東俊司・川上 淳、「ジグザグ型カーボンナノチューブセグメントのボトムアップ合成を目指した環状ポリフェニレン化合物の合成と性質」, 第 24 回基礎有機化学討論会、平成 25 年 9 月 5

- 日、学習院大学目白キャンパス(東京都)  
浅井伸太郎・関口龍太・伊東俊司・川上淳、「ストロー状カーボンナノチューブセグメントのボトムアップ合成を目指した環状ポリフェニレン化合物の合成と性質」、日本化学会第 93 春季年会(2013)、平成 25 年 3 月 23 日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス(草津市)  
浅井伸太郎・関口龍太・伊東俊司・川上淳、「カーボンナノチューブのボトムアップ合成を目指した無置換環状ポリフェニレン化合物の合成と性質」、日本化学会第 93 春季年会(2013)、平成 25 年 3 月 22 日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス(草津市)  
関口龍太・浅井伸太郎・伊東俊司・川上淳、「環状ポリフェニレンを経たジグザグ型カーボンナノチューブセグメント構築への有機合成化学的アプローチ」、日本化学会第 93 春季年会(2013)、平成 25 年 3 月 22 日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス(草津市)
- ②① 浅井伸太郎・関口龍太・伊東俊司・川上淳、「カーボンナノチューブセグメントのボトムアップ合成を目指した環状ポリフェニレン化合物の合成」、第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012、平成 24 年 10 月 16 日、東京工業大学大岡山キャンパス(東京都)
- ②② 浅井伸太郎・関口龍太・伊東俊司・川上淳、「カーボンナノチューブセグメントの自在合成を目指した環状ポリフェニレン化合物の合成」、第 23 回基礎有機化学討論会、平成 24 年 9 月 20 日、京都テルサ(京都市)
- ②③ 小橋力也・伊東俊司・川上 淳、「アズレンの特性を利用した熱・電子応答機能分子の合成と性質」、第 23 回基礎有機化学討論会、平成 24 年 9 月 20 日、京都テルサ(京都市)
- ②④ 小橋力也・伊東俊司・川上 淳、「アズレンの特性を利用した熱・電子応答機能分子の合成と性質」、平成 24 年度化学系学協会東北大会、平成 24 年 9 月 16 日、秋田大学手形キャンパス(秋田市)
- ②⑤ 伊東俊司、「特異な構造および物性を持った  $\pi$  共役系化合物の創出」、平成 24 年度化学系学協会東北大会(有機化学コロキウム)、平成 24 年 9 月 15 日、秋田大学手形キャンパス(秋田市)
- ②⑥ 浅井伸太郎・関口龍太・伊東俊司・川上淳、「アームチェア型カーボンナノチューブのボトムアップ合成を目指した環状ポリフェニレン化合物の合成」、平成 24 年度化学系学協会東北大会、平成 24 年 9 月 15 日、秋田大学手形キャンパス(秋田市)
- ②⑦ 酒井裕紀・渡邊 岳・浅井伸太郎・関口龍太・伊東俊司・川上 淳、「ストロー状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 24 年度化学系学協会東北大会、平成 24 年 9 月 15 日、秋田大学手形キャンパス(秋田市)

- ②⑧ 関口龍太・浅井伸太郎・伊東俊司・川上淳、「ジグザグ型カーボンナノチューブのボトムアップ合成を目指した環状ポリフェニレン化合物の合成」、平成 24 年度化学系学協会東北大会、平成 24 年 9 月 15 日、秋田大学手形キャンパス(秋田市)

〔図書〕(計 0 件)

〔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