

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410034

研究課題名(和文)ピラジカル種の可逆的相互変換を鍵とする電位応答型二光子吸収スイッチの創製

研究課題名(英文)Two-photon absorption switching based on reversible interconversion of biradical species

研究代表者

武田 貴志 (Takeda, Takashi)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：80625038

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では二光子吸収特性を酸化還元によりスイッチ可能な材料の創製を目指した。その実現のためにキノイド型の化学種に着目し、キノイド構造に酸化還元ユニットを導入した化合物の合成とその光学特性を評価した。具体的にはキナクリドン色素にジシアノメチレン基を導入した化合物およびチオフェン類にジアリールメチレン基を導入した化合物を合成しその酸化還元特性、光学特性を評価した。また、研究過程で熱に応答して結晶がジャンプする材料を見出し、その機構に関して検証を行った。

研究成果の概要(英文)：In this research, we attempted to prepare two-photon absorption switching system based on redox reaction. To achieve this, we focused on quinoidal molecules and prepared those with redox units. Specifically, dicyanomethylenated quinacridone and diarylmethylene substituted thiophene derivatives were prepared and their redox, photophysical properties were examined. During the course of this project, we found some crystal jumping behavior, which mechanism was also examined.

研究分野：構造有機化学

キーワード：酸化還元対 エレクトロクロミズム 動的挙動 サーモサリエント効果

### 1. 研究開始当初の背景

外部刺激に応答して物性を変化させる化合物は機能の最適化により実用可能な材料となることから盛んに研究されてきた。近年では複数の外部刺激を出入力可能とする系や分子ロジックゲートとなる系、新たな出入力を可能とする系へと展開がなされてきた。電位に応じて色調が変化する系はエレクトロミズムとよばれ現在では実用に供されている。

二光子吸収は三次元位置選択的な励起が可能である特徴を有していることから、位置選択的なドラッグデリバリーや薬剤の励起、微細三次元造形、次世代の記憶メディアへの応用が検討されてきた。高い二光子吸収断面積を有する材料の探索が精力的になされ、縮環ポルフィリノイド、拡張環状π共役系化合物、一重項ビラジカル種、push-pull型のπ共役化合物が高い二光子吸収断面積を有することが明らかにされてきた。

二光子吸収の特性を外部刺激に対して変えることができる材料ができれば空間選択的な励起だけではなく時間選択性・励起対象選択性も付与でき、高度な材料の創製及びその利用が可能となると考えられる。電位の入力に対してさまざまな出力を有する応答系が報告されてきたが、二光子吸収特性を電位によって任意にスイッチングできる系は報告例がなかった。

### 2. 研究の目的

本研究ではこれまでに開発されていない二光子吸収特性を電位によって制御する系を開発することを目的とした。

### 3. 研究の方法

二光子吸収活性を有するビラジカル性π共役ユニットの末端に動的酸化還元対を組み込んだ化合物を合成することを立案した。本研究では特にキノイド構造に着目した。酸化還元によってベンゼノイド/キノイド構造をスイッチングすることでビラジカル性を調性し、二光子吸収特性をon/offすることを計画した。研究代表者が行ってきた酸化還元系を用いたエレクトロクロミズム系開発に関する研究の知見をもとに、候補化合物を設計し、有機合成によりそれらの化合物を合成した。その基礎的な物性をUV-Vis、CV、蛍光、NMRなどの各種スペクトル測定により明らかにし、続いて二光子吸収特性を調査した。分子の構造的特徴については単結晶X線構造解析およびDFT計算を行うことで調査した。

### 4. 研究成果

#### (1) キナクリドンを経盤とした酸化還元対

はじめに色素として用いられているキナクリドン骨格に着目し、ジシアノメチレン基

とアルキル基を導入した分子(1)を設計・合成した。1の単結晶X線構造解析の結果、この分子は大きく湾曲した構造をとることが確かめられた。これはジシアノメチレン基まわりの立体障害によると考えられる。溶液中における分子1の動的挙動は温度可変<sup>1</sup>H NMRスペクトル測定により観測することが可能であった。温度可変<sup>1</sup>H NMR測定とDFT計算の結果から、溶液中で観測された分子1の動的挙動は湾曲構造と椅子型構造間の平衡に帰属され、この平衡は非常に速い速度で起きていることが示唆された。分子1を還元すると平面性が高く、かつビラジカル性を有するジアニオン種へ誘導できると期待される。実際、分子1の定電流還元をUV-Visスペクトルで追跡すると、中性体からジアニオン種へと変換する様子が確かめられた。分子1は分子内双極子モーメントの存在に基づく二光子吸収活性を示した。分子1の部分構造を有する比較化合物と比較して大きな二光子吸収活性を有していたことから複雑な分子内双極子相互作用が二光子吸収活性の向上に寄与したと考えられる。

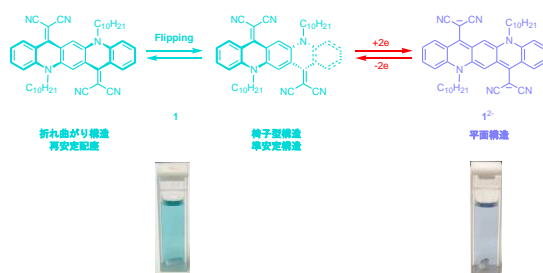


図 1. ジシアノメチレン基が導入されたキナクリドンが示すエレクトロクロミズム

#### (2) チオフェンを基盤とした酸化還元対

次にチオフェンおよびチエノチオフェンの末端に酸化還元ユニットであるジアリールメチレン基を導入した化合物 2,3 の合成及びその物性評価を行った。これらの化合物ではカチオンラジカル/ジカチオンとの相互変換が生じるためジシアノメチレン基を導入したキナクリドンよりもより取り扱いが容易であると考えた。

はじめに標的化合物の汎用性の高い合成法の開発を行った。既報の方法では高温の反応条件もしくは不安定なカチオン種の単離が必要であったが、本改良法ではすべての反応を低温でかつカチオンの単離を行わずに行うことができた。ジオールからのカチオン発生において高極性かつ留去が容易なヘキサフルオロイソプロパノールとルイス酸を用いることで続く還元をin situで行うことができる。また、電子供与性・電子求引性置換基をアリール基に導入可能であることも確かめられた。より強い電子供与基であるアミノフェニル基の導入及び中央のチオフェンユニットの更なる拡張についても検討を行ったが目的物を得ることができなかった。これ

は生成した目的分子が電子供与性の増加のために不安定化し、分解したためと考えられる。

合成した酸化還元対の物性を調査した。スペクトル測定より 500 nm 付近に大きな吸収を有し、発光を示すことが分かった。また、その吸収はアリール基状への置換基の導入によって変調できることも確かめられた。サイクリックボルタンメトリー測定よりこれらは強い電子供与能を有することが分かった。酸化によって生成したジカチオン種は不安定であるが、電子供与基をアリール基に導入することにより安定化できることが分かった。電気化学的に安定な化学種は段階的なエレクトロクロミズムを示すことが確かめられた。

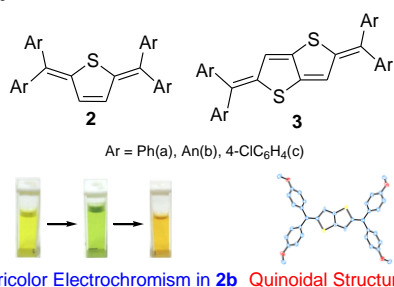


図 2. 化合物 **2,3** の分子構造、**2b** が示す多段階エレクトロクロミズムおよび **3b** の分子構造

### (3) アルキルアクリドンおよびそのジシアノメチレン誘導体を示す結晶ジャンプ

キナクリドンを経典とした酸化還元対検討の過程において比較化合物として合成したジシアノメチレン化されたアクリドン (**5**)、またその出発原料であるアルキルアクリドン (**4**) の単結晶が過熱によって結晶ジャンプを示すことを見出した。熱を物理的な運動に変換する分子性結晶は報告例が限られていたことから、この現象を詳細に調査することとした。

アルキル鎖の異なる化合物を用意しその単結晶を用いて結晶ジャンプの活性を調査したところ、その活性の有無に差が認められた。単結晶 X 線構造解析を行ったところ、アルキル鎖長の変調は分子のパッキング様式に大きく影響を与えていることが分かった。ジャンプ活性のある結晶を用いて温度可変単結晶 X 線構造解析を行ったところ、ユニットセルサイズの異方的な伸長とともに、その伸長方向に対して分子の優先的な運動が起きていることが確かめられた。これらの結果より結晶 **4, 5** で認められた結晶ジャンプは分子の共同かつ異方的な分子振動 (**5**) もしくは  $\pi$  スタッキングの解離 (**4**) によるものであると結論付けることができた。結晶ジャンプを示さない結晶ではそれらの運動モードが分子の積層によって阻害されている、もしくはアルキル鎖の融解がより容易であったため起

きないことも明らかにすることができた。これらの検証結果より、化学合成に基づく系統的な比較・検証は分子性結晶が示す結晶ジャンプの理解に有用であることを示した。

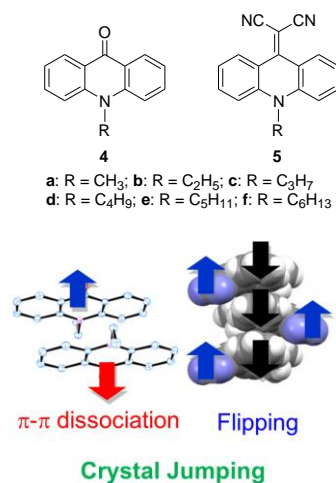


図 3. (上)アルキルアクリドン **4** とジシアノメチレン誘導体 **5** の分子構造。**4b** および **5a,b,d** の結晶が結晶ジャンプを示した。(下) **4b** (左)および **5** で起きる分子運動。

### 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 10 件)

- (1) Takashi Takeda, Tomoyuki Akutagawa, “Anisotropic Dissociation of  $\pi$ - $\pi$  Stacking and Flipping Motion Induce Crystal Jumping in Alkylacridones and their Dicyanomethylene Derivatives” *Chemistry-A European Journal*, 査読有, **2016**, *22*, 7763-7770. DOI: 10.1002/chem.201600794.
- (2) Takashi Takeda, Shunsuke Yamamoto, Masaya Mitsuiishi, Tomoyuki Akutagawa, “Alkylamide Substituted Tetraphenylethylene: Three Modes of Fluorescence Based on Hydrogen-Bonded Excimer” *Organic & Biomolecular Chemistry*, 査読有, **2016**, *14*, 8922-8926. DOI: 10.1039/C6OB01110A.
- (3) Takashi Takeda, Ryosuke Taniki, Asuna Masuda, Itaru Honma, Tomoyuki Akutagawa, “Electron-Deficient Anthraquinone Derivatives as Cathodic Material for Lithium Ion Battery” *Journal of Power Sources*, 査読有, **2016**, *328*, 228-234. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.08.022.
- (4) Kiyonori Takahashi, Norihisa Hoshino, Takashi Takeda, Yasutaka Suzuki, Jun Kawamata, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura, Tomoyuki Akutagawa, “Crystal Design of Polar One-Dimensional

- Hydrogen-Bonded Copper Coordination Complexes” *Dalton Transactions*, 査読有, **2016**, 45, 3398-3406.  
DOI: 10.1039/C5DT04865F.
- (5) Takashi Takeda, Tomoyuki Akutagawa, “Preparation, Structure and Redox Behavior of Bis(diarylmethylene)dihydrothiophene and Its  $\pi$ -Extended Analogues” *The Journal of Organic Chemistry*, 査読有, **2015**, 80, 2455-2461.  
DOI: 10.1021/acs.joc.5b00021.
- (6) Yasuto Uchimura, Takashi Takeda, Ryo Katoono, Kenshu Fujiwara, Takanori Suzuki, “New Insights into the Hexaphenylethane Riddle: Formation of an  $\alpha$ , $\omega$ -Dimer” *Angewandte Chemie, International Edition*, 査読有, **2015**, 54, 4010-4013.  
DOI: 10.1002/anie.201500122.
- (7) Hayato Anetai, Yoshifumi Wada, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, Shunsuke Yamamoto, Masaya Mitsuishi, Taishi Takenobu, Tomoyuki Akutagawa, “Fluorescent Ferroelectrics of Hydrogen-Bonding Pyrene Derivative” *Journal of Physical Chemistry Letters*, 査読有, **2015**, 6, 1813-1818.  
DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b00703.
- (8) Takashi Takeda, Jun-ya Tsutsumi, Tatsuo Hasegawa, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura, Tomoyuki Akutagawa, “Electron-deficient Acene-based Liquid Crystals: Dialkoxycyanopyrazinoquinoxalines” *Journal of Materials Chemistry C*, 査読有, **2015**, 3, 3016-3022.  
DOI: 10.1039/C5TC00022J.
- (9) Takashi Takeda, Hiroyuki Sugihara, Yasutaka Suzuki, Jun Kawamata, Tomoyuki Akutagawa, “Dynamic Behavior, Electrochromism, and Two-Photon Absorption of Dicyanomethylenated Quinacridone” *The Journal of Organic Chemistry*, 査読有, **2014**, 79, 9669-9677.  
DOI: 10.1021/jo501800g
- (10) Yuya Yoshii, Norihisa Hoshino, Takashi Takeda, Hiroki Moritomo, Jun Kawamata, Takayoshi Nakamura, Tomoyuki Akutagawa, “The Formation of Organogels and Helical Nanofibers from Simple Organic Salts” *Chemistry-A European Journal*, 査読有, **2014**, 20, 16279-16285.  
DOI: 10.1002/chem.201404043.
- [学会発表] (計 14 件)
- (1) 武田 貴志, 野呂 真一郎, 鈴木 康孝, 川俣 純, 中村 貴義, 芥川 智行 「アリーールスルホンアミド基を有するアントラキノン: 特異な電子状態と溶媒吸着能を有する結晶構造」第 10 回分子科学討論会、2016 年 9 月 14 日、神戸ファッションマート(神戸市)
- (2) 武田 貴志, 芥川 智行 「アリーールスルホンアミド基を有するアントラキノン: 特異な電子状態と溶媒吸着能を有する結晶構造」第 27 回基礎有機化学討論会、広島、2016 年 9 月 3 日、広島国際会議場(広島市)
- (3) 武田 貴志, 芥川 智行 「分子運動と分子間相互作用の変調に基づくアクリドン誘導体の結晶ジャンプ」第 27 回基礎有機化学討論会、2016 年 9 月 2 日、広島国際会議場(広島市)
- (4) T. Takeda “Development of Functional Materials Based on Simple Aromatic Compounds: Fluorescent Ferroelectrics and Crystal Jumping” Workshop on New  $\pi$ -Electronic Systems: Theory and Experiments, 2016 年 4 月 25 日、大阪大学(豊中市)
- (5) 武田 貴志, 野呂 真一郎, 川俣 純, 中村 貴義, 芥川 智行 「スルホンアミド基を有するアントラキノンの電子物性、結晶構造と溶媒吸着挙動」日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 25 日、同志社大学(京田辺市)
- (6) 武田 貴志 「シンプルな縮環芳香族化合物を基盤とした電子材料の開発」附置研究所間アライアンス第三回若手研究交流会、2015 年 11 月 16 日、九州大学(春日市)
- (7) 武田 貴志, 芥川 智行 「アザアセンを基盤とした電子受容性液晶の開発」第二回東北大&GREEN 合同シンポジウム、2015 年 10 月 30 日、東北大学(仙台市)
- (8) 武田 貴志, 芥川 智行 「ジアルコキシジシアノピラジノキノキサリン誘導体の液晶性と電子物性」第 26 回基礎有機化学討論会、2015 年 9 月 24 日、愛媛大学(松山市)
- (9) T. Takeda, J. Tsutsumi, T. Hasegawa, S. Noro, T. Nakamura, T. Akutagawa “Electron-deficient Acene-based Liquid Crystal: Dialkoxycyanopyrazinoquinoxalines” 16th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 2015 年 7 月 7 日、Madrid, Spain.
- (10) 武田 貴志, 姉帯 勇人, 芥川 智行 「長鎖アミド基を有するテトラフェニルエチレンの液晶性・光物性・誘電物性」日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26 日、日本大学(船橋市)
- (11) 武田 貴志 「強誘電性および電子活性を有する液晶性化合物の創製」構造有機化学若手研究者 研究会・ミニシンポジウム 2014、2014 年 9 月 27 日、北海道大学(札幌市)
- (12) 武田 貴志, 芥川 智行 「キノイド構造を有する電子受容体及び電子供与体の合成・構造とエレクトロクロミズム」第 8 回分子科学討論会、2014 年 9 月 22 日、広島大学(東広島市)

- (13) 武田 貴志、姉帯 勇人、宍戸 勇太、星野 哲久、芥川 智行「アレーンオリゴアミドが示す自己集積挙動と強誘電体物性」第25回基礎有機化学討論会、2014年9月9日、東北大学（仙台市）
- (14) T. Takeda, T. Akutagawa “Structure, dynamic behavior, and electrochromism of quinacridone derivatives” International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2014, 2014年7月3日, Turku, Finland.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

武田 貴志 (TAKEDA, Takashi)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：80625038

### (2) 連携研究者

芥川 智行 (AKUTAGAWA, Tomoyuki)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：60271631

川俣 純 (KAWAMATA, Jun)

山口大学・創成科学研究科・教授

研究者番号：40214689

鈴木 康孝 (SUZUKI, Yasutaka)

山口大学・創成科学研究科・准教授

研究者番号：30634753