

プログラム名：超薄膜化・強靱化「しなやかなタフポリマー」の実現

P M 名：伊藤 耕三

プロジェクト名：分子結合制御の新手法開発プロジェクト

委 託 研 究 開 発

実 施 状 況 報 告 書 (成 果)

平成 27 年度

研究開発課題名：

キノイド・芳香族開殻種の双安定性をもつ新規クロミズム分子の開発と可視化技術への応用

研究開発機関名：

国立研究開発法人理化学研究所

研究開発責任者：

瀧宮 和男

I 当該年度における計画と成果

1. 当該年度の担当研究開発課題の目標と計画

本研究開発は、高分子材料の疲労や劣化を可視化するための新規材料分子の開発を目的とし、研究開発責任者が独自に見出した拡張π電子系キノイド化合物が二つの極限構造（中性キノイド構造と芳香族開殻構造）の双安定性を

もち、わずかな刺激により劇的に変色する現象の応用を試みるものである。具体的には、双安定性を持つ分子群の開発とその変色機構の解明、材料の一般化、さらに、実際の高分子材料の疲労の可視化への応用を検討する。

本研究では、有機合成を基盤とした材料の開発が鍵となるため、初年度の27年度は材料の設計、合成、及びクロムズムの評価を中心に検討を進める。既に顕著なクロムズム現象を示す分子（リード化合物、図1）を見出しているため、関連する縮合多環系の拡張チエノキノイド系をコアとして、また異なる末端基を用いて、同様の特性が発現するのか検討する（図1）。

また、リード化合物（図1）を中程度のスケール（～1g）で合成し、種々の外部刺激に対しどのような応答を示すのか、さらに実際に高分子材料中に分散するなど、より現実的な系における応答についても検討も実施する。以上の目標を達成するために、表1の二課題（および、具体的な検討項目）を設定した。

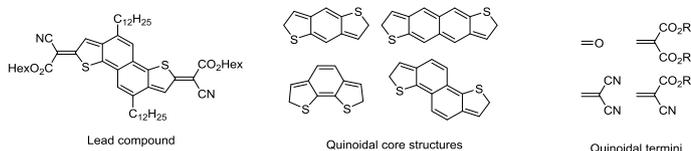


図1. リード化合物の分子構造、及び、本年度材料探索におけるコアと末端基。

2. 当該年度の担当研究開発課題の進捗状況と成果

2-1 進捗状況

今年度の進捗状況を表1に示す。新規クロミズム分子の開発に関して、骨格（1.1）、末端基（1.2）の検討は来年度も含めた2年間で実施することを計画しており、本年度は図1に記載の骨格すべて、末端基については、カルボニル基、ジシアノメチレン基について検討を加えた。また、計算を用いた開殻構造種の安定性についてのシミュレーションから、可能性のあるキノイド骨格を新たに提案すること

表1. 計画と進捗状況

| 研究開発課題及び項目 | 平成27年度 | 平成28年度 |
|--------------------|--------|--------|
| 1. 新規クロミズム分子の開発 | | |
| 1-1 種々の拡張π電子系骨格の検討 | ←———→ | ←———→ |
| 1-2 末端基の検討 | ←———→ | ←———→ |
| 1-3 計算化学による構造探索 | ←———→ | ←———→ |
| 2. 可視化技術への展開 | | |
| 2.1 外部刺激に対する応答の検討 | ←———→ | ←———→ |
| 2.2 劣化の可視化技術への検討 | ←———→ | ←———→ |

実線矢印：進捗状況、破線矢印：計画

ができたので、実際の合成に着手し、来年度の早い時期に材料物性の検討に移る予定である。

一方、リード化合物（図 1）のグラムスケールでの合成を完了し、今年度後半より、これを用いて外部刺激に対する応答の検討を開始した。また、劣化の可視化技術への展開を見据え、汎用高分子であるポリスチレン中への分散にも着手した。

2-2 成果

材料開発における成果は、

1. 末端基としてカルボニル基を有する一連の新規チエノキノイド分子を合成し、既知のジシアノメチレン誘導体と合わせて、物性検討を行った。これらの終端基と骨格の組み合わせでは、クロミズム現象は確認できなかった。
2. 比較的 low cost な手法である密度汎関数法を用いた計算により、開殻構造の安定性についてシミュレーションを行った。その結果、リード化合物の骨格が開殻構造を安定化できることが示唆され、実験結果と矛盾しないことが明らかとなった。そこで、多数の骨格について計算を行い、より構造が簡単なベンゾ[1,2-b:4,3-c]ジチオフェン系が有望であることが示された。

また、可視化技術への展開について、

1. リード化合物をグラムスケールで合成し、状態によるクロミズムの再現性を確認するとともに、自立膜の形成、薄膜の加熱による変色現象など、外部刺激に応答することを確認できた。
2. ポリスチレンとの混合溶液から作製した膜においてもクロミズムが確認できたことから、可視化技術への応用の可能性が確認できた。
3. 変色機構の解明の中で、分子間での弱い共有結合の形成が関与していることが示唆された。

の成果を得た。

材料開発について、カルボニル誘導体に関する成果を論文として発表の準備を行っている。また、クロミズムの機構の解明についても、今年度後半の学会で発表するとともに、論文投稿の準備を進めている。

2-3 新たな課題など

リード化合物を用いて種々の環境下でのクロミズム現象について検討することができ、中でも、ポリスチレン中に分散した状態において同様のクロミズムが確認されたことは、可視化材料への展開の可能性があること示す重要な結果であると考えている。一方で、このような検討を広範に行うためにも、より合成が容易な材料の開発が必要であることを痛感しており、来年度、新規化合物の開発に注力したい。一方、クロミズムの機構を検討する中で、開殻構造の安定化により、分子間で“弱い共有結合”が形成されることが原因であることが、示唆されている。このような現象が一般的であるのかどうか、また、このような現象発現のための分子構造的要因がどのようなものであるのか、といった詳細は解明するに至っていない。来年度以降、クロミズムの分子構造的要因を明らかにするとともに、材料開発と可視化技術への応用に注力していきたい。

3. アウトリーチ活動報告

該当なし