

## 分子そろばんの合成:刺激に対し多段階応答する多進法デバイス素子の創出

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2013-01-09 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 徳永, 雄次 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10098/7041">http://hdl.handle.net/10098/7041</a>

平成 23 年度福井大学研究育成経費「競争的資金獲得を目指す研究」  
**分子そろばんの合成：刺激に対し多段階応答する  
 多進法デバイス素子の創出**

研究代表者： 徳永 雄次（工学研究科・教授）

概 要	
	<p>ナノデバイスの新規開拓を目的に、外部刺激に応答したそろばん型分子スイッチの設計と合成に関する基礎研究を実施した。分子そろばんをデバイス素子として利用するには、外部刺激（インプット）に対しアウトプット信号を容易に検出できることが不可欠であり、また超小型デバイスとしての利用を鑑みるとその信号は、低濃度で検出でなければならない。そこで、高感度な吸収・発光スペクトルの変化を期待し、色素や蛍光発光部を有する分子そろばんを合成したところ、刺激に応答した玉の移動等に伴うスペクトル変化を観測しアウトプット信号の増強に成功した。また、刺激の強弱に対し多段階に変化する分子そろばんの合成にも着手し、ある程度の選択性で 5 段階に変化することに成功し、5 進法でアウトプット可能な分子スイッチの可能性を見出した。</p>
関連キーワード	分子スイッチ、分子そろばん、外部応答、デバイス素子

研究の背景および目的

ナノ分野の進歩に伴い、デバイス等の軽量化・小型化が実現しつつあるが、更なる軽量化・小型化が求められている。この課題を解決する方策として、分子レベル（数ナノスケール以下）での配列や動的挙動を外部刺激によってコントロールすることで、デバイス機能を付与する検討も実施されている。しかしながら、これらの研究は理論上可能であるものの、分子レベルでは刺激に対するアウトプット信号が小さく、多くの分子を一つのユニットとして用いることで信号量を増強させる必要があるため、実質的なデバイスの小型化には今のところあまり貢献していない。よりコンパクトなデバイス素子創製を実現するためには、

1. アウトプット信号を増強する
2. デバイス 1 ユニットあたりの信号パターンを多くする（2 進法ではなく多進法）

ことが必要となる。そこで、第一にアウトプット信号の増強に関しては、簡便かつ高感度で信号を観測できるように、可視光吸収の大きな色素類や蛍光発光する部位を分子そろばんの軸部に導入し、‘玉’の移動によって吸収・発光スペクトル変化を与え実現する（図 1 a）。特に、吸収・発光スペクトルの変化をそれぞれの状態変化によって誘起させるため、2 成分間に相互作用を持たせる分子設計を施す。

第二に、多進法を実現するため、複数の玉を有する分子そろばんを合成し、外部からの刺激によって機械的な結合（そろばんの玉と軸のような関係の結合）をスライドさせ、1 分子で複数の状態変化を可逆的に行なう分子システムを構築する（図 1 b）ことで、‘玉’の移動によって吸収・発光スペクトル変化を与え複数の状態変化を観測可能な分子システムとする。

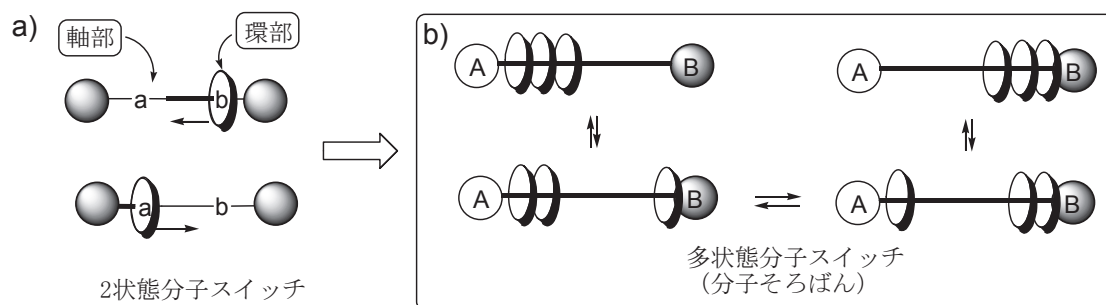


図 1. a) 分子そろばんによる 2 状態スイッチ（二進法）の模式図. b) 多状態スイッチ（多進法）の模式図. 吸収・発光部を B 部に導入し、‘玉’に相当する環部との相互作用により吸収・発光スペクトル変化を与える。

## 研究の内容および成果

○**研究の成果**：上述した目的に伴い、アウトプット信号の増強、アウトプットの多進法化に関する検討を行った。

1. **アウトプット信号の増強**：我々が開発した酸性・中性・塩基性の3状態に応答するそろばん型分子スイッチ(そろばんの玉を1個持つ分子：図2a参照)を基盤に検出部として、①色素と②蛍光発光部位を導入した2種の化合物(1, 2)を合成した。液性変化に伴い、それぞれ極大吸収波長が異なるなどの相違が見られ、また吸光度が従来の化合物に比較し、最大で10倍程度増強されることが見出され、3状態を簡便に検出可能なデバイス素子の合成を達成した(図2b)。

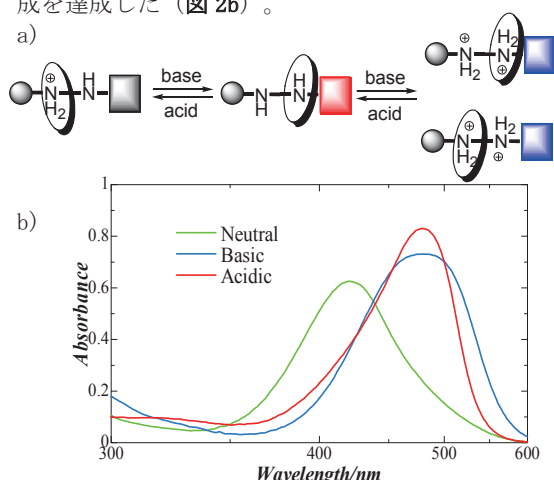


図2. a) 分子そろばん1及び2の液性変化に伴うスイッチング. b) 液性変化に伴う分子そろばん1の吸収スペクトル変化.

2. **アウトプットの多進法化**：以下2法検討した。

①**混合法による多状態システム(2分子システム)**：上記2種のスイッチの混合による多状態システムの基礎検討を行った。特に、上記1と2においては、そろばんの軸と玉の部位間の相互作用を変えるため、異なる玉を用いる分子設計とした。様々な強さの塩基を加え、それぞれの化合物に対するスイッチングの解析を行ったところ、分子スイッチ1ではあまりスイッチングが進行しなかった弱塩基性条件において、2では高い確率でスイッチする可能性を見出した。本結果は、スイッチ1と2が異なる液性でそれぞれ変化できたことになり、2種の分子スイッチを混合させた系においては、液性変化に伴い(塩基性酸性の強弱によって)4段階以上の異なるアウトプットが実現できる可能性を示したことになる。

②**複数の玉を持つシステム(1分子システム：(図3))**：玉を複数持つ分子そろばんを数種合成した。まず、スイッチ部を3個導入した化合物に関しては、刺激の強弱に応じた段階的なスイッチングが効果的に観測されず、現在まで3状態変化を検出できるに留まっている。他の分子そろばん(玉が2個)に関しては4種合成し、そのうち1種に関しては、塩基添加によって段階的にスイッチする化合物を見出した。本結果は、塩基の当量に応じた2段階のアウトプットを達成したことになる。また他の1種では、類似構造を持つものの確率論的による2段階のスイッチングが認められた。これらの相違は、立体構造に基づく電子的な要因に由来しているものと考えられる。

以上、アウトプット信号の増強と多進法化に関する検討し、色素を導入した分子そろばん1及で信号の増強を確認した。また複数の玉を持つ分子そろばんにおいて、ある程度の選択性で多段階にスイッチングするシステムを開拓した。

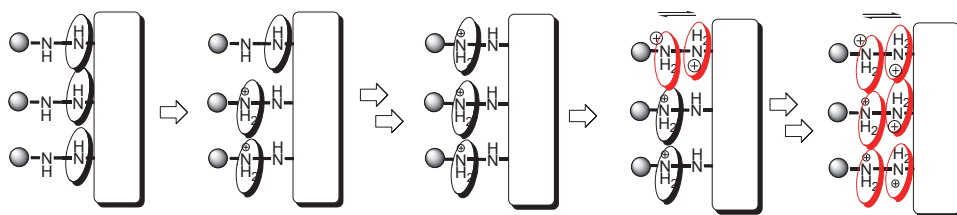


図3. 複数の玉を持つ分子そろばんとインプットの強弱に対する複数のアウトプットに関する模式図.

### 本助成による主な発表論文等、特記事項および競争的資金・研究助成への申請・獲得状況

#### 「主な発表論文等」

学会発表：平成23年度有機合成化学協会北陸セミナー：4件、平成23年度日本化学会北陸地区講演会と研究発表会：4件、論文については、今後作成する予定。

#### 「特記事項」

○招待講演2件(東京理科大学、有機合成薬学シ

ンポジウム(徳島大))

#### 「競争的資金・研究助成への申請・獲得状況」

○科学研究費補助金・基盤研究(C)・平成24年度ー平成26年度・代表者：徳永雄次 採択

○公益財団法人マツダ財団・第27回マツダ研究助成・平成24年度・代表者：徳永雄次 不採択

○今後財団等の申請も行う予定である。