

## 研究成果報告（概要）

## 1. 研究課題

和文 環境調和型有機エレクトロニクス材料の合成とその機能化
英文 Synthesis and Functionalization of $\pi$ -Conjugated Liquid with a Low Environmental Load

## 2. 申請者名(代表研究者)

氏名 磯田 恭佑	ローマ字表記 Kyosuke ISODA
所属大学・機関名 香川大学創造工学部創造工学科	英訳表記 Faculty of Engineering and Design, Kagawa University
研究科専攻名・部課名等 先端マテリアル科学コース	英訳表記 Advanced Materials Science
役職名 講師	英訳表記 Lecturer

## 3. 研究について

本申請は、本研究室で開発した世界でも報告例の少ない室温発光性液体を用いることで、環境調和型有機 EL 発光デバイスの構築および新規刺激応答性材料の創製を目指す。近年、有機エレクトロニクス発展に伴い、様々な骨格を有する機能性  $\pi$  共役分子の開発が行われている。しかし、これらの材料は固体材料での開発が中心に行われている。固体材料は、薄膜形成時に得られる状態二依存した発光色を発現してしまうため、再現性の観点から問題点があると考えられる。一方、アモルファス材料や液体状態は無秩序であるため、薄膜作成方法によらずに均一で再現性の高い状態を作り出すことが可能である。しかし、 $\pi$  共役分子は非常に硬く、溶解性が低いため、液体状態を作り出すことが困難である。しかし、本研究グループでは分子骨格を設計することで室温での  $\pi$  共役液体を開発する技術を有する。そこで、本研究では、有機 EL 発光デバイスを指向した様々な液体材料の開発を行い、その中で発見した液体の外部刺激応答能について調べ上げたので、報告する。

はじめに、様々な酸基質を利用した  $\pi$  共役液体の発光色変化について研究を行った。本液体材料は、図 1 に示すような thiophene 環が 1 つまたは 2 つ導入された分子構造である。これらの分子は、thiophene 環の導入数により、その発光色が若干ではあるが異なる (1: 水色、2: 青色) (図 1)。また、図にあるようにガラスペンにより、文字を書くなど、液体材料自体をインクとして使用することが可能である。従来のインクは有機用剤等に染料や顔料が分散されている状態であるが、本材料は有機溶媒を使用しない環境低負荷型のインクである。

これらの液体は、右に示すような様々な酸との複合化によりその発光色が青色から、緑色、橙色へと変化させることが可能である。例えば、液体 1 では、酸 a との複合化により橙色のインクに、酸 b との複合化においては緑色へと変化する。一方で、thiophene 環が二つ導入された 2 においては、a との複合化においてはその発光色が橙色へと変化した、b および c との複合化においては、その発光色は大きく変化することがなかった。これは、酸基質を認識する imino-N 部位の置かれる環境に依存するためである。液体 1 に関しては、thiophene 環が 1 つであるため、酸を認識する imino-N 部位のサイトが一つ空いているため、容易に酸を認識することが可能である。一方、2 に関しては imino-N 部位にはそれぞれ thiophene 環が存在しているため、酸との相互作用がやや困難な状況となっている。これらの分子設計により液体 1 および 2 は異なる酸認識能を有し、さらにその発光色が大きく変化することになった。本研究は、Chemistry An Asian Journal への掲載および cover feature に採択された (図 2)。

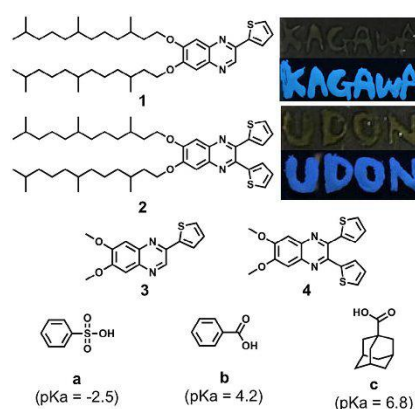


図 1 液体材料 1 と 2 の分子構造



図 2 採択された cover feature

$\pi$  共役骨格部位を dibenzophenazine に替えた **3** においては、非常に興味深い結果が得られた (図 3)。**3** についても、**1** および **2** と同様に、酸に対する応答性が確認できた。また、その時の発光色は、水色から橙色へと変化することが確認された。また、**3** においては発光色の変化だけでなく、粘弾性、粘度の変化が確認された。つまり、力学的な強度が大きく変化したことを示唆する結果である。この変化を解明するために、塩酸蒸気曝露を行いながら、顕微鏡および偏光顕微鏡観察を行った (図 4)。

顕微鏡観察では、はじめは何も観察されなかったが、塩酸蒸気を曝露することで、すぐに界面においてリンクル構造の形成が確認された。さらに、曝露を続けるとリンクル構造から凝集体の形成が確認された。この凝集体は、偏光顕微鏡観察により複屈折が確認されたことから、異方性を有する分子集合体の形成が示唆される結果である。したがって、塩酸蒸気という刺激をインプットすることで、「無秩序-秩序相転移」が誘起されたことを意味し、その結果、発光色や粘弾性などの物理化学的な強度が変化したことから、一つの刺激で複数の特性が変化する、これまでに報告例のない刺激応答性液体であることがわかった。本研究は、ACS Applied Materials & Interfaces への掲載および supplementary journal cover に採択された。(図 5)

今後は、得られた知見を元に、様々な液体材料の開発を行うとともに、有機 EL デバイスへの応用を行う予定である。さらに、これらの機能性インクによる偽造防止システムを導入したドキュメントの作成などを行えたらと考えている。

研究業績：

1. Y. Sato, **K. Isoda\*** *et al.*, "Tuning Electronic Properties and Acid-Responsive Behavior of N-Heteroacene-based  $\pi$ -Conjugated Liquids by Changing The Number of  $\pi$ -Conjugated Substituents", *Chemistry -An Asian Journal* (WILEY-VCH), **2018**, *13*, 2619-2625. *Selected as a Cover Feature.*

2. **K. Isoda\***, A. Ikenaga, "Synthesis of Furan-Substituted N-Heteroacene-Based Liquid Material and Its Acid-Recognizing Behavior" *Crystals* (MDPI) **2019**, *9(1)*, 51.

[5] **K. Isoda\***, *et al.*, "Stimuli-Responsive Room Temperature N-Heteroacene Liquid: In situ Observation of Self-Assembling Process and Its Multiple Properties", *ACS Applied Materials and Interface* (ACS Publications), **2019**, *11*, 12053-12062. *Selected as a Supplementary Journal Cover.*

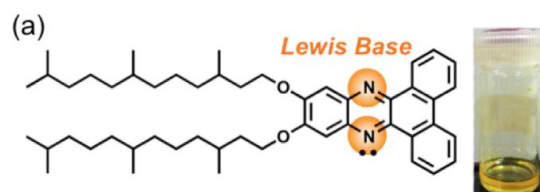


図 3 液体 **3** の構造

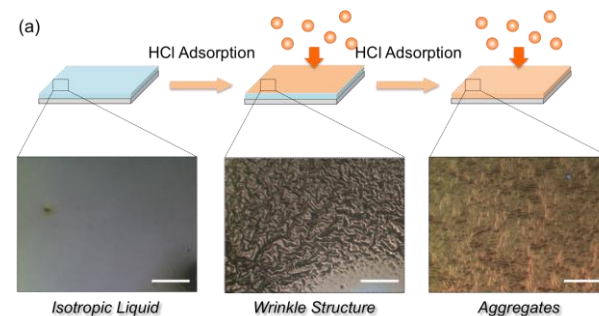


図 4 **3** に塩酸蒸気を曝露した時の顕微鏡観察

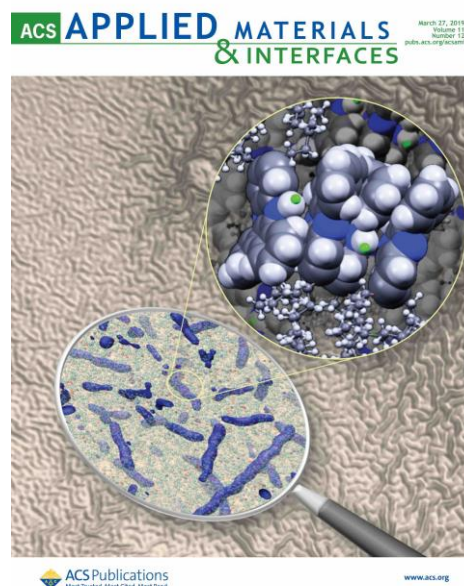


図 5 採択された supplementary journal cover