

整理番号	H29-J-148	報告者氏名	磯田 恭佑
------	-----------	-------	-------

研究課題名

特異な挙動を示す刺激応答型機能性薄膜材料の創製

<代表研究者> 機関名：香川大学創造工学部（旧工学部） 職名：講師 氏名：磯田恭佑

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、特異な挙動を示す刺激応答型機能性薄膜材料の創製を目的としている。その中でも、本報告書においては、発光性液体材料の開発について報告する。

本研究にて開発した液体材料は、N-heteroacene 骨格からなり、置換基としては分子に流動性を与えるために分岐鎖を有する長鎖アルキル基を、 $\pi$ 共役部位にはチオフェン環を一つまたは二つを導入している。今回合成した二つの液体材料は、 $\pi$ 共役骨格内にLewis塩基性である imino-N を有するため、酸などのLewis酸に対して反応し、その $\pi$ 共役部位の電子状態が大きく変化するため、その発光色が大きく変化する。図1にあるように、チオフェンの数によりその発光色は、異なる青色を示すことがわかっている。さらに、今回合成した二つの液体材料は、置換されたチオフェン環の数により、imino-N 部位の酸への応答性が大きく変化することが確認された。その結果、様々な発光色を示す状態を形成することができることがわかった。これは、チオフェンにより imino-N が立体障害を受けることで添加した酸へのアプローチできる能力が異なるためであると考えている。また、pKa の高い酸においては、二つにチオフェンを有する液体の方は、ほぼ反応をしないことが確認された。これらの結果より、チオフェンの置換数により、N-heteroacene の酸認識能を制御できることがわかった。

本研究は、編集者および査読者より高い評価を得たため、Chemistry-An Asian Journal の Cover Feature に採択されました。



図1. 研究内容と論文の cover

## &lt; 研究発表 (口頭、ポスター、誌上別) &gt;

## ○口頭発表

## 1. 第 22 回液晶化学研究会シンポジウム (招待講演)

「流動性を有する含窒素型  $\pi$  共役分子の開発」 (2018.5.12. お茶の水大学)

## 2. 第 34 回若手研究者のための化学道場 (招待講演)

「含窒素  $\pi$  共役分子からなる硬い、柔らかい機能性材料」 (2018.9.13-14. サンピアシリーズ (高知市高須砂地 155) )

## 3. 第 67 回高分子討論会 (2018.9.12-14. 北海道大学) (地震により中止であるが、認定されています)

## 1. 佐藤結香、磯田恭佑「酸応答性室温発光性液体化合物の合成と性質」

## 2. 磯田恭佑「刺激応答型発光性 N-Heteroacene の発光色とレオロジー制御」

## ○ポスター発表

## 第 27 回有機結晶シンポジウム (2018.10.27-28. 近畿大学東大阪キャンパス 11 月ホール)

1. 池永歩美、磯田恭佑「円偏光発光特性を有する発光性  $\pi$  共役液体の開発」 P-47

## ○論文

1. Yuika Sato, Yuichiro Mutoh, Daisuke Matsukuma, Makoto Nakagawa, Takeshi Kawai, **Kyosuke Isoda\***, "Tuning Electronic Properties and Acid-Responsive Behavior of N-Heteroacene-based  $\pi$ -Conjugated Liquids by Changing The Number of  $\pi$ -Conjugated Substituents"

*Chemistry-Asian Journal* (WILEY-VCH), **2018**, *13*, 2619.

2. **Kyosuke Isoda\***, Ayumi Ikenaga, (Invited)

"Synthesis of Furan-Substituted N-Heteroacene-Based Liquid Material and Its Acid-Recognizing Behavior"

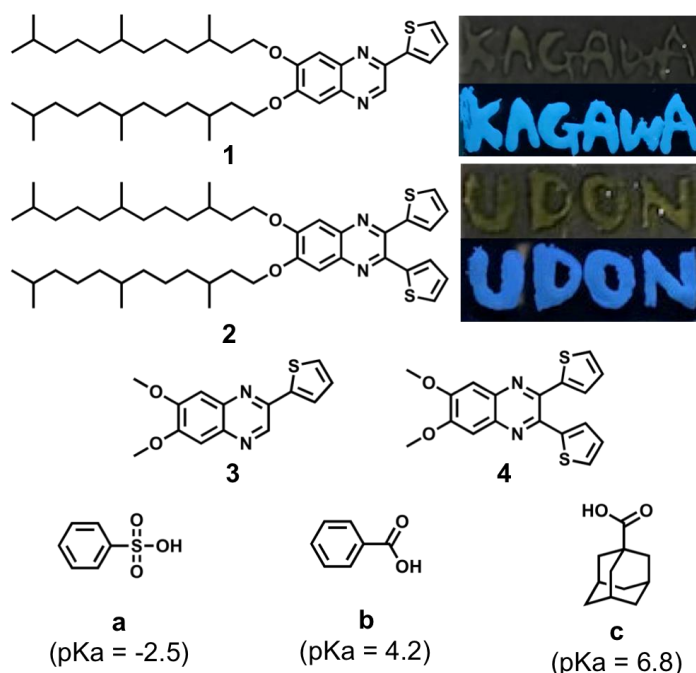
*Crystals*, **2019**, *9*(1), 51.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

本研究では、特異な挙動を示す刺激応答型機能性薄膜材料の創製を目的としている。これまでに、上記にあるように刺激応答型発光性液体で特にチオフェン環を有するものについての研究を行ってきたので、詳細を報告する。

申請者が開発してきた液体材料は、1 および 2 である。これらの分子は、N-heteroacene 骨格に対して、分岐鎖のアルキル部位が導入されている。この部位は、分子に流動性を与えるため、分子を固体から液体への変態することを手助けする部位となる。その他に、分子全体の機能性を担う部位である N-heteroacene にチオフェンを一つまたは二つ導入した。これにより、液体自体の電子状態が変化するため、その発光色は変化する。(Figure 1) さらに、1 および 2 の特性評価の比較を行ったところ、N-heteroacene 部位の酸応答性にも大きな影響を与えることがわかった。

はじめに、これらの材料が室温にて液体であることを証明するために、DSC、XRD、偏光顕微鏡観察および粘弾性測定を行った。DSC 測定結果より(Figure 2a)、これらの液体は異なるガラス転移点を有することがわかった。さらに、1 および 2 はともに室温よりも低い温度にて転移点を示すことから、室温にて液体であることが確認された。また、室温における XRD 測定(Figure 2b)においても集合構造に由来するピークが確認されなかったこと、さらには 20 °付近においてアルキル部位の流動性に由来する halo のブロードなピークのみが確認された。さらに、Figure 2c の粘弾性測定においても貯蔵弾性率が損失弾性率よりも低い値を示したことから、これらの材料は室温で液体であることが確認された。また、興味深いことに、骨格が少し異なるだけではあるが、1 の方が高い粘弾性を有することが分かった。これは、2 ではチオフェン環が二つ存在しているために、それらが互いに立体的にぶつかり合うことで、分子間相互作用を抑制する。その結果、本来有している  $\pi$ - $\pi$  相互作用が弱まることで、低い粘性を有することになったと考えられる。一方で、1 に関しては平面性が保持されるために、2 よりも分子間相互作用が起りやすくなったことで、高い粘性をしてしたので



1-4 including acid substances a-c (mol)

1a (1:a = 1:1); 1b (1:b = 1:1); 1c (1:c = 1:1)

2a (2:a = 1:1); 2b (2:b = 1:1); 2c (2:c = 1:1)

3a (3:a = 1:1); 3b (1:b = 1:1); 3c (1:c = 1:1)

4a (2:a = 1:1); 4b (2:b = 1:1); 4c (2:c = 1:1)

Figure 1. 1 および 2 の分子構造

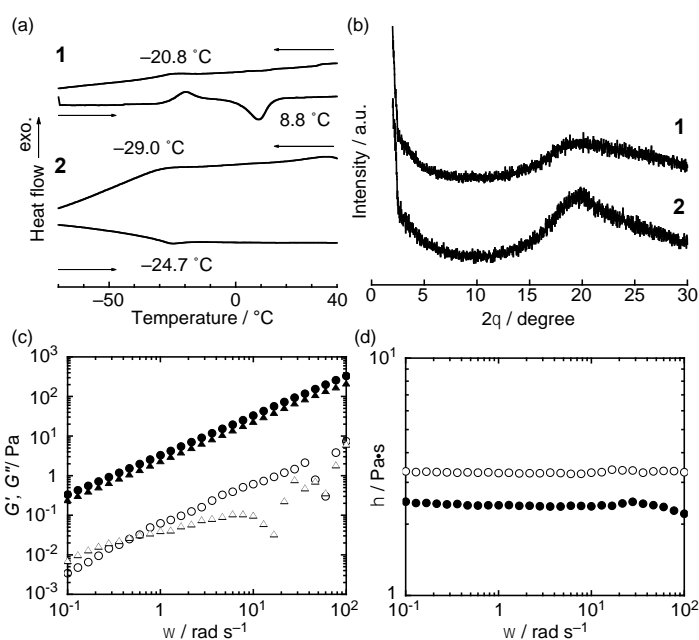


Figure 2. 1 および 2 の DSC 測定(a)、XRD 測定(b)、粘弾性測定(c) (1:●(損失)、○(貯蔵)、2:▲(損失)、△(貯蔵)) および粘性測定(d) (1:○、2:●)。

ではないかと考えている。

次にこれらの液体材料の酸応答性を確認するために、Figure 1の酸種類の酸 a-c との複合化を行った。チオフェン環が一つしか置換されていない1は、それぞれの酸を認識することで、UV-vis 吸収スペクトルに変化があったことが分かった(Figure 3)。さらに、発光色においては大きな変化があることが確認された。1aにおいては橙色、1bは緑色、1cは薄青色であることが分かった。これらの違いは使用した酸の pKa に依存している。例えば、pKa が一番小さい a との複合化においては UV-vis および蛍光スペクトル、どちらも大きく変化していることが分かった。一方で、1b および 1c に関しては UV-vis 吸収スペクトルに関しては大きな変化が確認されなかった。一方で、蛍光スペクトルではわずかであるがそれぞれが異なるスペクトルをしまった。つまり、これは励起状態において大きな変化を有することを示す結果である。次に、チオフェン環が一つのみでの2に関して複合化を行ったが、これらの結果は1とは異なる結果を示した。2aにおいては、pKa の低い a のおかげで大きな変化を示すことがわかった。これは、a の pKa が低いためにプロトンがよく解離しているために、imino-N がアプローチをしやすかったためであると考えている。一方で、他の酸においては pKa が大きいため、またチオフェンが立体的に阻害しているために、imino-N 部位が塩基として働けず、酸認識を行えなかったと考えられる。その結果、2b-c は UV-vis 吸収および蛍光スペクトルにおいて2とほとんど変化がなかったのではないかと考えられる。これらの結果より、N-heteroacene の imino-N 部位の性質を置換基の立体障害により制御できることが確認された。

さらに、1a および 2a に関しては、液体状態から液晶状態へと変化した。それらの結果を Figure 4 に示す。1a に関してはヘキサゴナルカラムナー液晶相の形成が確認された。一方で、2a に関しては1aとは異なり、ラメラ状のスメクチック液晶相の形成が確認された。これらの違いは、チオフェン環の数により決定されていることが分かった。

上記のように、これまではチオフェン環を有する刺激応答型発光性液体材料の開発を行ってきた。また、他にもチオフェンに変わりフラン環の液体材料(研究業績、論文の2)に関しても学術論文誌に報告している。今後は、これらのシリーズ化を行っていくとともに、分子それぞれの特性を発見して、論文および学会での発表を行っていく。

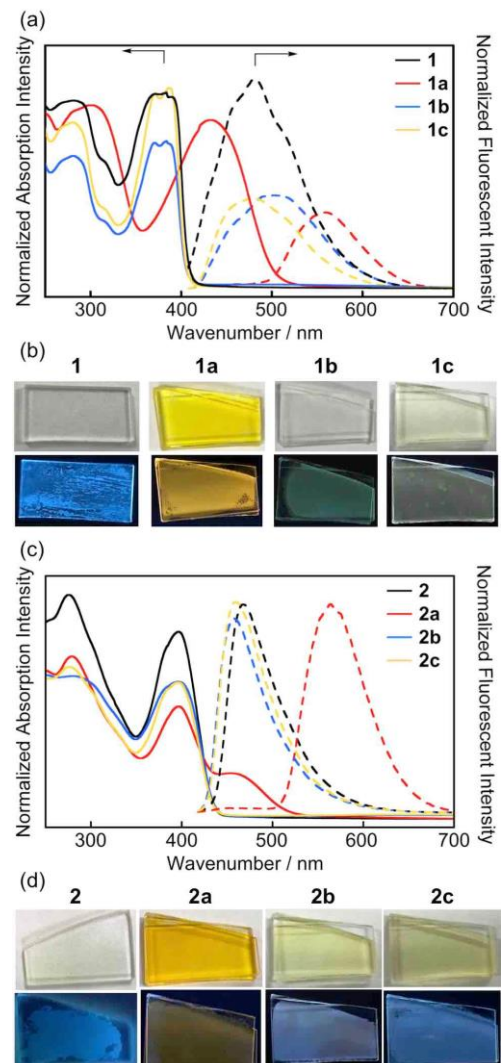


Figure 3. 1(a)および2(b)のUV-vis 吸収および蛍光スペクトル

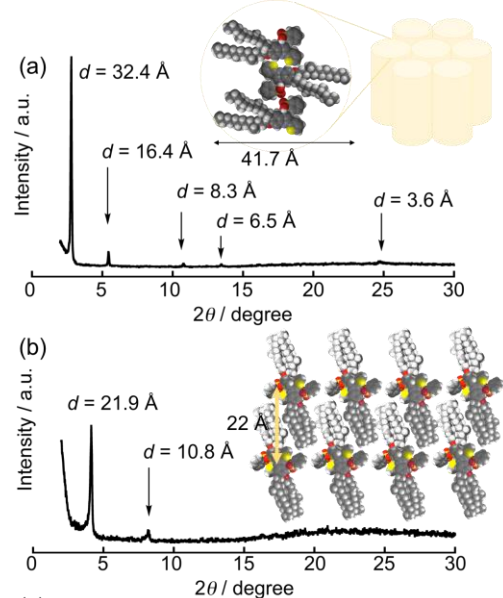


Figure 4. 1a(a)および2a(b)のXRD 測定結果