

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：24506

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25810079

研究課題名(和文) 水素結合性光配向性高分子液晶複合体におけるメカノクロミズムの発現と配向制御

研究課題名(英文) Emergence of combined of photoalignment and photoluminescent property

研究代表者

近藤 瑞穂 (Kondo, Mizuho)

兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70447564

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：水素結合部位を有する磨砕応答色素を合成し、水素結合によって光配向膜との複合化と、力学的刺激に対する光学特性の変化を調査した。特に分子末端にピリジル基を有する磨砕応答色素において、酸やハロゲン化物との複合化が可能となるだけでなく、凝集状態や電子状態を変化できるために多様な発光色も発現できることを報告した。また、これらの色素を薄膜化する方法として相溶性の低い高分子を分散媒として利用できることも報告した。さらに、これらの材料を申請者がこれまでに研究してきた水素結合性光応答性高分子液晶と複合化することにより、配向のコントロールや発光色の変化についても検討した。

研究成果の概要(英文)：Control of the electron status of  $\pi$ -conjugated materials to optimize their optoelectrical properties by noncovalent bonding such as hydrogen bonding (H-bonding), protonation and halogen bonding has been intensively investigated because these interactions reversibly vary the dynamic features, morphology, processing characteristics and electrooptical properties of the materials without synthetic modification. We have reported the application of such noncovalent bonding to tune the optical properties of mechanochromic luminescent (MCL) compounds. MCL is isothermal changes in solid-state photoluminescent (PL) color in response to mechanical stimuli. We succeeded in controlling the emergence of MCL behavior by acid. We synthesized novel mechano-inert pyridyne terminated luminophore, which could exhibit MCL behavior by combining acid. The dye switched blue shift and red shift change in PL color upon mechanically grinding by changing acid species.

研究分野：発光性液晶

キーワード：水素結合 メカノクロミズム 機械的刺激

### 1. 研究開始当初の背景

熱や光、電気といった外部環境にตอบสนองする刺激応答性化合物は特別な装置を用いることなく外部環境の変化を物性に反映できる。これらの化合物は分子内および分子間における相互作用を利用して巨視的な外部刺激を分子レベルの物性に变换できることから、センサーなどへの応用が期待されている。これまでに申請者は分子末端にピリジル基を有する発光性色素において、水素結合やプロトン化による機能性材料との複合化に伴う発光色制御について研究してきた。これらの分子間相互作用を利用すると化学構造を変化させることなく発光特性を調節でき、単独分子では達成できない新たな発光特性や機能の発現が期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、機械的刺激にตอบสนองして発光波長変化が誘起される性質(MCL)を示す色素に着目した。これまでに液晶や高分子において数多くの MCL 材料が報告されており、分子末端に酸応答性部位であるピリジル基を導入することで、酸と磨砕の二つの刺激にตอบสนองできる MCL 色素も報告されている。複数の刺激による発光波長制御は、MCL のマルチカラー化や閾値の調節などにおいて有用である。また、分子末端にピリジル基を導入することにより、酸応答性を付与できるだけでなく、水素結合やプロトン化を介して種々の機能性高分子と複合化による機能の付与も期待できる。そのため、分子末端に水素結合部位を有し、機械的刺激にตอบสนองする種々の色素を合成し、酸と色素の複合化が液刺激応答性に及ぼす効果について検討した。

### 3. 研究の方法

水素結合やプロトン化を介して種々の機能性高分子と複合化できる色素をデザインし、機械的刺激に対する光学特性の変化を評価した。また、酸やハロゲンと混合した時の光学特性についても調査した。

さらに、これまでに研究してきた軸選択的な光反応と液晶自己組織化による再配向を誘起できる光反応性高分子液晶(PLCP)の研究成果をもとに、末端に水素もしくはイオン結合基を有する MCL 色素のデザインと合成を行い、PLCP への導入・水素結合による分子再配向を行った。

### 4. 研究成果

#### 4-1. 酸応答性を有する MCL 色素

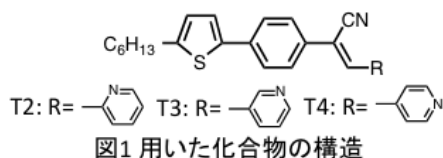


図1に示すように分子末端にピリジル基を導入し、窒素原子の位置が異なる一連の MCL

色素 (T2, T3, T4) を合成し、それぞれの磨砕に伴う発光挙動の変化について検討した。磨砕することで T2、T3 は色の変化はほとんど見られない一方、T4 は黄色からオレンジ色へと変化した。また、これらの粉末に紫外光を照射すると、いずれの結晶も青色発光を示したが、磨砕により T2 ではわずかに長波長シフトし、T3 では緑色、T4 では黄緑色へと発光色が変化した。また、これらの粉末を熱処理すると T2 と T4 は初期と同じ青色発光を示し、T3 では発光色は磨砕後と同じ緑色発光を示した。

また、色素と親和性が低いポリビニルアルコール (PVA) を分散媒として使用し、色素を PVA フィルム内に結晶状態で固定することにより、局所的な磨砕による発光のパターニングや、結晶状態の変化についても評価した。作製したフィルムは UV 光下でいずれも結晶と同じ青色発光を示し、これらを磨砕することで力学的刺激を与えた部分のみで発光色が変化した (図2)

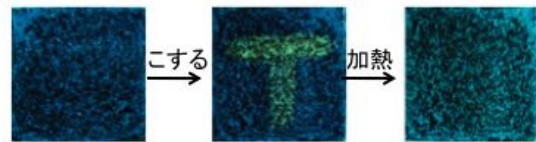
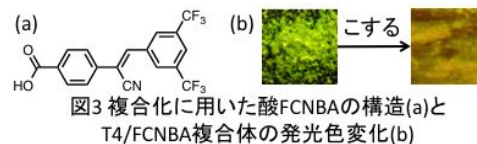


図2 T4/PVA複合フィルムの発光写真

#### 4-2. 異種分子と結合した MCL 複合体

分子末端のピリジル基を用いて図3(a)に示すカルボン酸 FCNBA と複合化させ、MCL 特性を検討した。T4 と FCNBA と 1 : 1 のモル比で混合することにより、発光波長が緑色に長波長シフトし、さらに磨砕により黄色発光を示し、酸複合体においても MCL 特性が発現できることが明らかとなった(図3(b))。



続いて、図4(a)に示す PLCP との複合化による配向制御及び MCL 特性の発現を検討した。予め光配向させた PLCP 上に T4 を製膜し、熱処理後の偏光 UV-vis 吸収スペクトルを測定

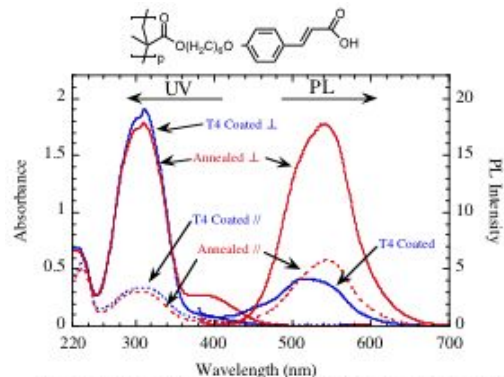


図4 用いた水素結合型光配向性高分子液晶の構造(上)と偏光 UV-vis 吸収スペクトルおよび PL スペクトルの変化(下)

すると平行方向の 400 nm 付近の吸収が増加した。これは、高分子配向膜中に T4 が浸透し、高分子配向膜と水素結合を形成するためと考えた。偏光 UV-vis 吸収スペクトルにおいて、T4 をスピコート後、T4 の融点以上で熱処理することで配向膜の配向方向えられる。偏光 PL スペクトルにおいて、配向膜の配向方向と平行方向の発光強度が大きく、偏光発光を示した。

また、ピリジル基を導入した分子では水素結合のみならず酸やハロゲン化物との複合化が可能となり、凝集状態や電子状態を変化できるために多様な発光色も発現できる。図 5 に示すように、T4 と類似した構造を有する色素にハロゲン及び強酸を作用させることにより、低分子単体とは異なる MCL を示すことが明らかとなった。

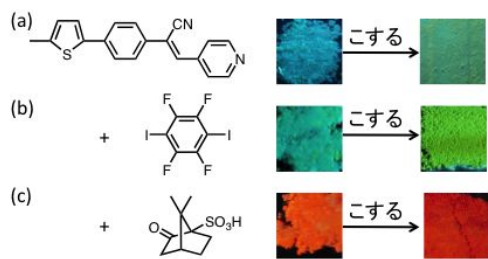


図5 複合化に用いた色素 (a)と複合体のMCL特性(b)(c)

#### 4-3. 超分子液晶における MCL 特性

MCL 色素が複合体を形成できることから、超分子液晶への展開を検討した。これまでに異種の複数の分子が方向性を保った分子間相互作用により液晶分子に類似した構造(超分子液晶)を形成し、液晶相を形成できることが知られている。超分子液晶は温和な条件下で形成可能であり、可逆的かつ動的・柔軟な凝集構造の制御などが期待できる。そこで図 6(a)に示すように、T4 に類似した構造を有する TA を合成した。TA は単体では液晶性も MCL 特性も示さないが、酸と複合化させたところ、110 から 105 まで液晶相を発現した。また、この複合体を磨砕したところ、黄緑色から緑色に発光色が変化した。さらに、色素と酸を化学的に結合した色素では、類似した液晶相と MCL 特性を示すことがわかった(図 6(b))。これは、MCL 特性が超分子液晶と同様に、分子構造の類似性によって発現できることを示唆している。一方、FCNBA の構造異性体 FBCNA(図 6(c))を複合化させた場合は青緑色から緑色に変化し、複合化させる酸によって発光色変化を反転することに成功し、酸と複合化することで MCL 特性を調節できる色素であることを見いだした。また、同一の色素から異なる方向に発光波長がシフトできる超分子が形成できたことから、発光波長がシフトする現象は色素の共役構造とは独立した現象であることに加え、分子構造によって長波長・短波長シフトいずれも誘起できるメカニズムによることが示唆された。

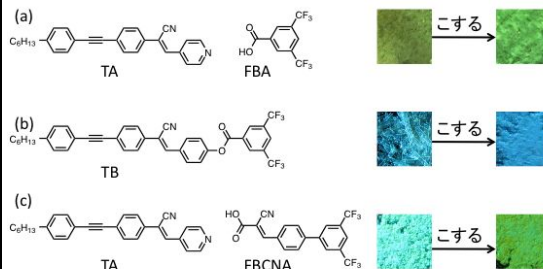


図6 色素/酸複合体 (a) 複合体と同等の構造を持つ分子(b)色素/FBCNA 複合体のMCL特性

#### 4-4. 液晶性メカノクロミック色素

棒状液晶においてMCL特性が発現できたため、液晶性を利用した MCL の機能制御を試みた。

これまでにさまざまな分子構造のメカノクロミック色素が報告されており、液晶性を示すメカノクロミック色素も報告されている。液晶は外部刺激によって分子集合構造を大きく変化できるため、感度の向上に加えて凝集状態に対応した多色発光や発光色変化の伝搬制御といった従来の色素にはない機能も付与できる。また、液晶は応力によって分子配向することから、偏光特性の付与された発光色変化など異方的応答性も期待できる。そこで図 7(a)に示す液晶性メカノクロミック色素 CCT26 とメカノクロミズムを示さない重合性モノマーから合成した発光性液晶高分子 P2TMe を用いて複合フィルムを製作し、発光特性および磨砕応答性を検討した。図 7(b)に熱処理後の CCT26/P2TMe フィルムに T 字状の磨砕をし、偏光板を通した発光状態を示した。複合フィルムは磨砕した部分のみがオレンジ色に発光し、磨砕方向と平行方向に直線偏光発光を示すことが分かった。

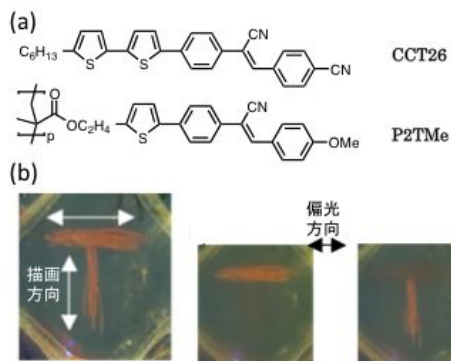


図7 複合化に用いた材料の分子構造(a)と複合膜の偏光発光(b)

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 4 件)

Synthesis of Phenylenevinylene Oligothiophene Derivatives with and without Cyano Side Substitution and Evaluation of Optoelectronic Characteristics

M. Kondo, Y. Inoue, Y. Koezuka, M. Funahashi, A. Heya, N. Matsuo, N. Kawatsuki  
Chem. Lett., 査読有, Vol. 44, pp. 1010-1012.

(2015) DOI:10.1246/cl.150274

Mechanochromic luminescence characteristics of pyridine terminated chromophores in the solid-state and in a poly(vinyl alcohol) matrix  
M. Kondo, K. Okumoto, M. Hashimoto, N. Kawatsuki

Chem. Asian J. 査読有, Vol. 9, pp. 3188-3195 (2014) DOI:10.1002/asia.201402739

Mechanoresponsive change in photoluminescent color of rodlike liquid-crystalline compounds and control of molecular orientation on photoaligned layer

M. Kondo, S. Miura, K. Okumoto, M. Hashimoto, R. Fukae, N. Kawatsuki, Proc SPIE 査読無, Vol. 9182, 91820A (2014) DOI: 10.1117/12.2060552

Enhancement of mechanical stability in hydrogen-bonded photomobile materials with chemically modified single-walled carbon nanotubes

T. Ozawa, M. Kondo, J. Mamiya T. Ikeda J. Mater. Chem. C, 査読有, Vol. 2, pp. 2313-2315 (2014) DOI: 10.1039/c3tc32585g [学会発表](計 12 件)

Patterning of mechanoinduced change in photoluminescent color on side chain liquid-crystalline polymer containing low molecular weight liquid-crystalline mechanochromic compound

M. Kondo, T. Nakanishi, S. Miura, N. Kawatsuki The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Hawaii (Hawaii Convention Center), USA, December, 15-21

Effect of thermal treatment on photoluminescent behavior of acid and mechanoresponsive compounds

M. Kondo, M. Hashimoto, S. Miura, S. Minami N. Kawatsuki

The 19th International Symposium on Advanced Display Materials and Devices (ADMD 2015) Gyeongju (The K-Hotel), Korea, October, 22-25, 2015

Photoluminescent behavior of polymerizable mechanochromic compound

M. Kondo, T. Nakanishi, A. Heya, N. Matsuo, N. Kawatsuki

The 19th International Symposium on Advanced Display Materials and Devices (ADMD 2015) Gyeongju (The K-Hotel), Korea, October, 22-25, 2015

Molecular Alignment Control of Pentacene Molecules Deposited on a Photocrosslinkable Liquid-Crystalline Polymer Film with Various Thicknesses

M. Kondo, T. Nakanishi, A. Heya, N. Matsuo, N. Kawatsuki

the 22nd International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices -TFT Technologies and FPD Materials-(AM-FPD '15) Ryukoku University Avanti

Kyoto Hall (京都府)2015 年 7 月 2 日

Mechanochromic luminescent behavior in hydrogen bonded liquid-crystalline complex  
M. Kondo, S. Miura, M. Hashimoto, N. Kawatsuki

12th International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems (F $\pi$ -12), Seattle(University of Washington), USA, July 19-24, 2015,

液晶の化学

近藤瑞穂

液晶小サマースクール

香川大学工学部(香川県高松市), 2015 年 7 月 11-12 日

トリアゾール環を有する水素結合型色素の合成及び磨砕応答の評価

奥本健太郎・三浦成矢・中西孝夫・近藤瑞穂・川月喜弘

2014 年日本液晶学会討論会, くにびきめっせ (島根県松江市), 2014 年 9 月 10 日

Mechanoresponsive change in photoluminescent color of rodlike liquid-crystalline compounds and control of molecular orientation on photoaligned layer

Mizuho Kondo

SPIE Optics + Photonics 2014

San Diego(USA)2014 年 8 月 17 日

Molecular Alignment Control of Pentacene Molecules Deposited on a Photocrosslinkable Liquid-crystalline Polymer Film

Mizuho Kondo, Takao Nakanishi, Akira Heya, Naoto Matsuo and Nobuhiro Kawatsuki

The 18th International Symposium on Advanced Display Materials and Devices (ADMD 2014)

東北大学(宮城県仙台市) 2014 年 7 月 24 日

水素結合を利用した色素-光配向性高分子複合体フィルムの蛍光制御

橋本真由子・近藤瑞穂・川月喜弘

第 63 回高分子学会年次大会,名古屋国際会議場(愛知県名古屋市), 2014 年 5 月 28 日,

非対称オリゴチオフエンを用いた発光性材料の合成と液晶有機半導体および圧力・酸応答性色素への応用

近藤瑞穂

第 4 回「光・電子材料科学における現状と展望」研究会, 香川大学工学部(香川県高松市), 2013 年 7 月 12 日

分子末端に水素結合部位を有する色素の機械的刺激による発光波長変化

近藤瑞穂・橋本真由子・川月喜弘

第 17 回液晶化学研究会シンポジウム, 産総研(茨城県つくば市)2013 年 6 月 13 日

[その他]

ホームページ等

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/group/group35/Kawatsuki/index.html>

6 . 研究組織

近藤 瑞穂 (KONDO Mizuho)

兵庫県立大学・工学研究科・助教

研究者番号 : 70447564