

# 分子の並びで発光を制御する

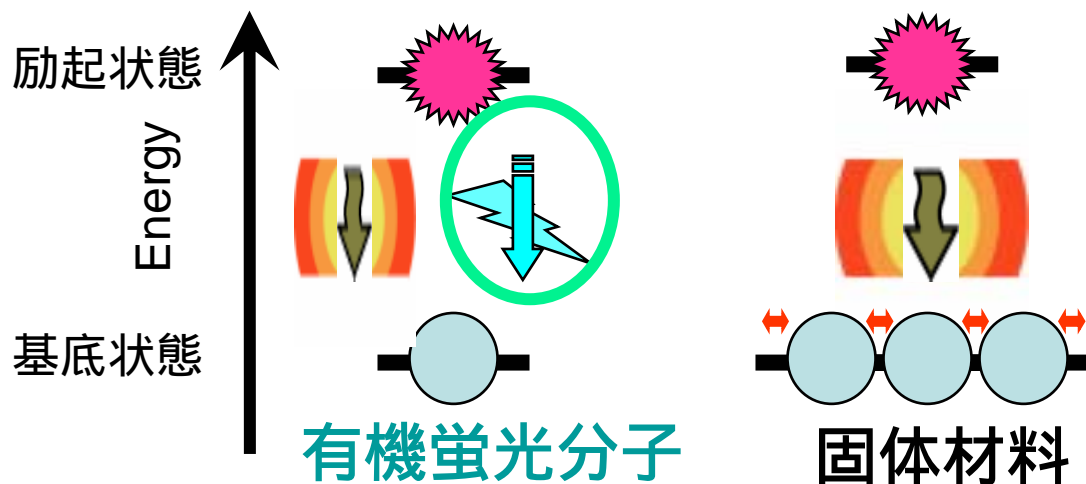
## - 圧力で色が変わる刺激応答性有機発光材料

東京大学生産技術研究所  
物質環境部門  
荒木 孝二

# 有機発光材料の基礎

## 有機蛍光物質

- 一 励起状態から発光で励起エネルギーを放出
  - ・強くて鮮やかな発光
  - ・多彩な色      多様な分子構造
  - ・高感度検出    単分子計測が可能
  - ・固体では、蛍光性を失うことがある



# 有機発光材料の応用

## 有機発光材料

- ・多彩で鮮やかな色
- ・優れた加工性
- ・高感度検出
- ・分子設計による付加機能

表示材料	有機EL素子
照明材料	有機LED
記録材料	蛍光マーカー
計測材料	蛍光トレーサー 蛍光診断薬



# 外部刺激で色が変わる有機材料

## 外部刺激の種類

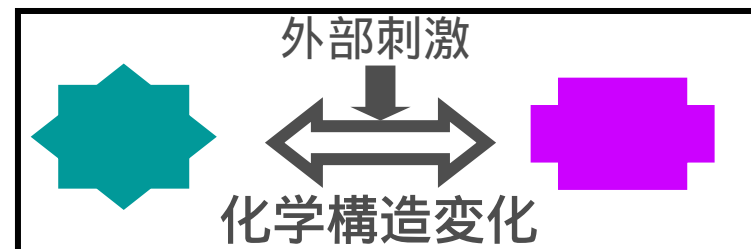
フォトクロミック材料  
エレクトロクロミック材料

サーモクロミック材料  
piezochromic材料

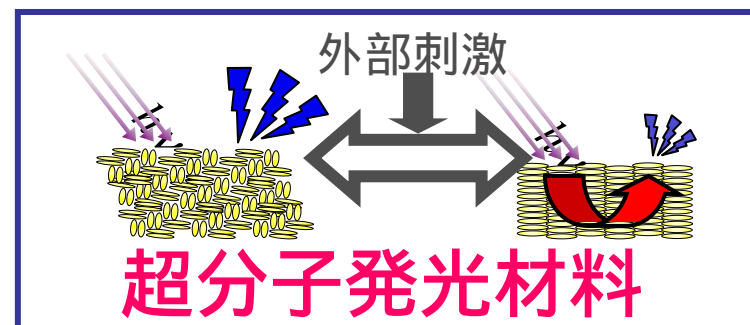
いずれも化学構造変化  
に基づく色の变化

化学結合の組換え

繰返し耐久性が課題



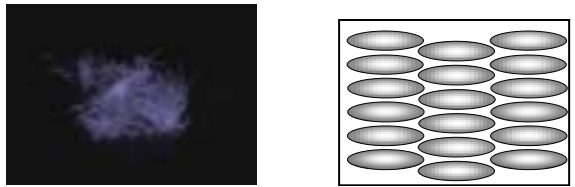
分子の並び方の変化に基づく  
新規な発光スイッチの開発



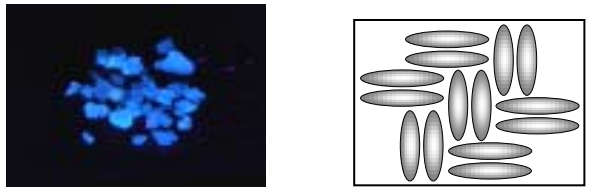
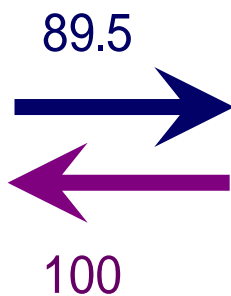
# 分子の並び方の違いを利用した 発光スイッチは実現可能！

## 分子集積構造の違いに基づく発光スイッチ

ヒートモードによる発光のon/off  
スイッチングを初めて実現

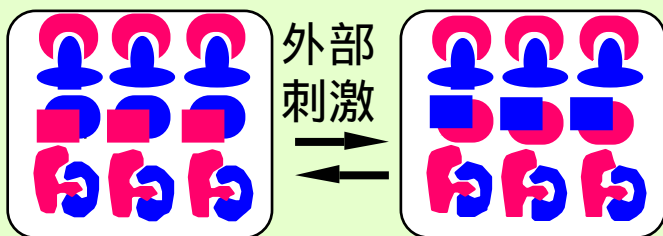


針状結晶  
非常に弱い発光



板状結晶  
強い青色発光

# 超分子材料とは？



**超分子材料**

↑ 空間配向・配列制御  
システム化



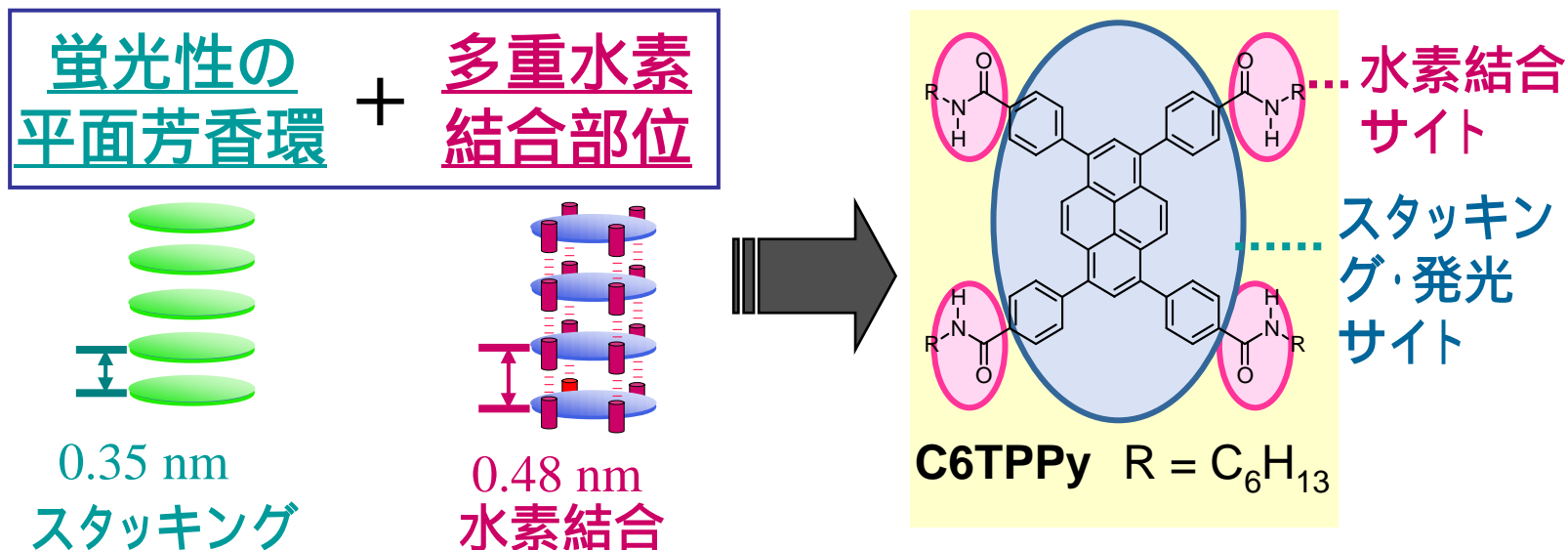
## 超分子機能

- ・システム化による高度機能
- ・動的な構造・機能制御能

# 発光スイッチを分子設計する

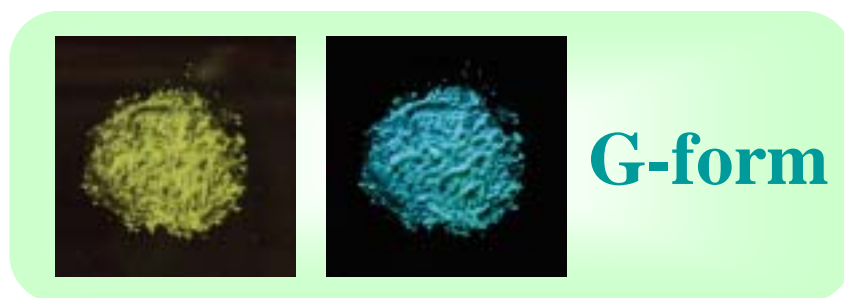
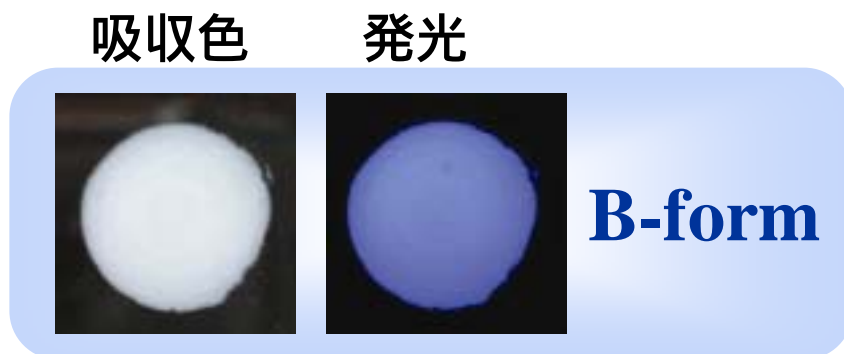
## 分子間相互作用に基づく超分子材料の分子設計

- ・対象： 圧力を外部刺激とする発光スイッチ  
(発光piezokromizm)
- ・設計： 圧力により異なる(準)安定状態の発現



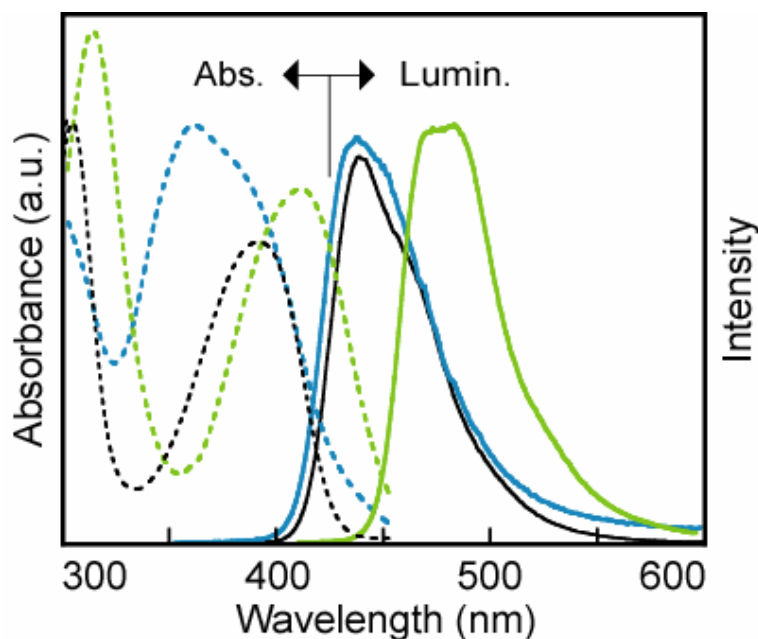
# 発光piezokロミズムの発現

- ・圧力を加えると青色発光が緑色に変化
- ・軽く押しつけるだけで、その部分の発光が緑色に





# 発光特性の解析



**Fig. Absorption and luminescence spectra of C6TPPy in chloroform ( $1.0 \times 10^{-5}$  M, black) and in the **B-form (blue)** and the **G-form (green)** solids.**

**Table Absorption and luminescence of C6TPPy ( $\lambda_{ex} = 337$  nm)**

	$\lambda_{ab}/\text{nm}$	$\lambda_{em}/\text{nm}$	$\Phi (\tau/\text{ns})$
in $\text{CHCl}_3$	<b>392</b>	<b>439</b>	<b>0.7 (1.3)</b>
<b>B-form</b>	<b>360</b>	<b>435</b>	<b>0.3 (3.1)</b>
<b>G-form</b>	<b>409</b>	<b>472</b>	<b>0.3 (3.2)</b>

青色、緑色、いずれも強い発光  
高感度記録が可能

# 分子集積構造の解析

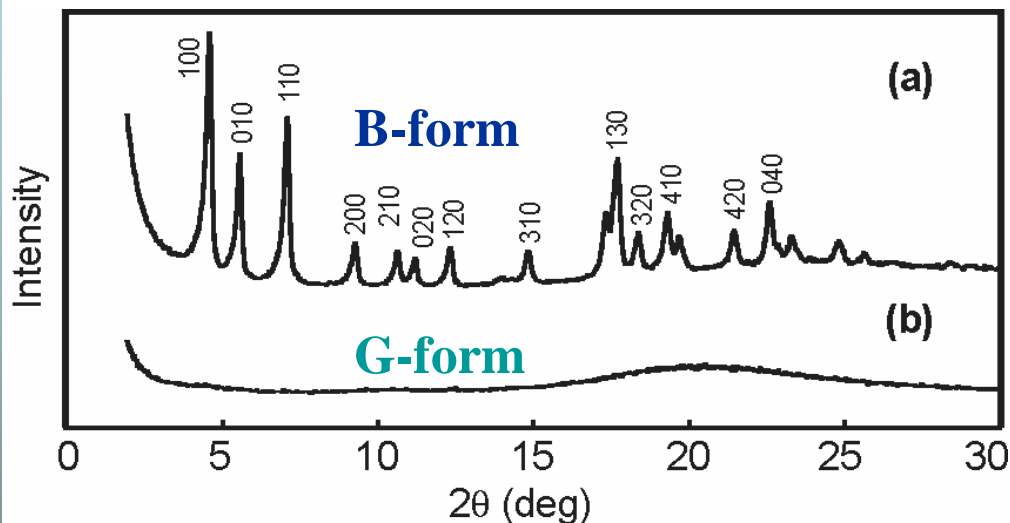


Fig. The XRD patterns of C6TPPy in the B-form (a) and the G-form (b)

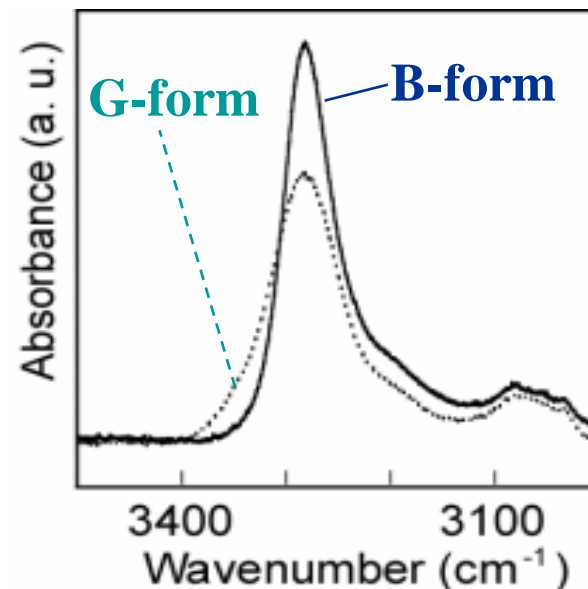


Fig. NH stretching at  $3282 \text{ cm}^{-1}$  of the B-form (solid line) and the G-form (dotted line) normalized to their CH stretching at  $2922 \text{ cm}^{-1}$

**B-form : 水素結合によるカラム状構造**

**G-form : 水素結合の乱れで組織性のない状態**

# 分子集積構造の可逆的変換

加熱すると元の青色発光を示す構造に戻る

- 熱で消去できる

加圧-加熱で可逆的に交互変換できる

- 再記録可能な材料

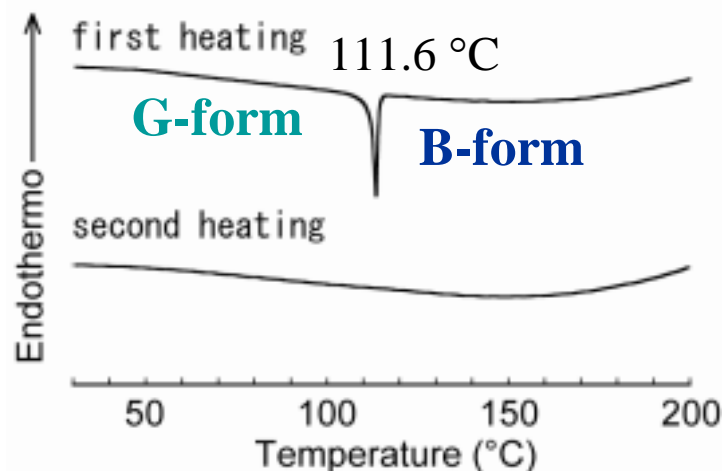
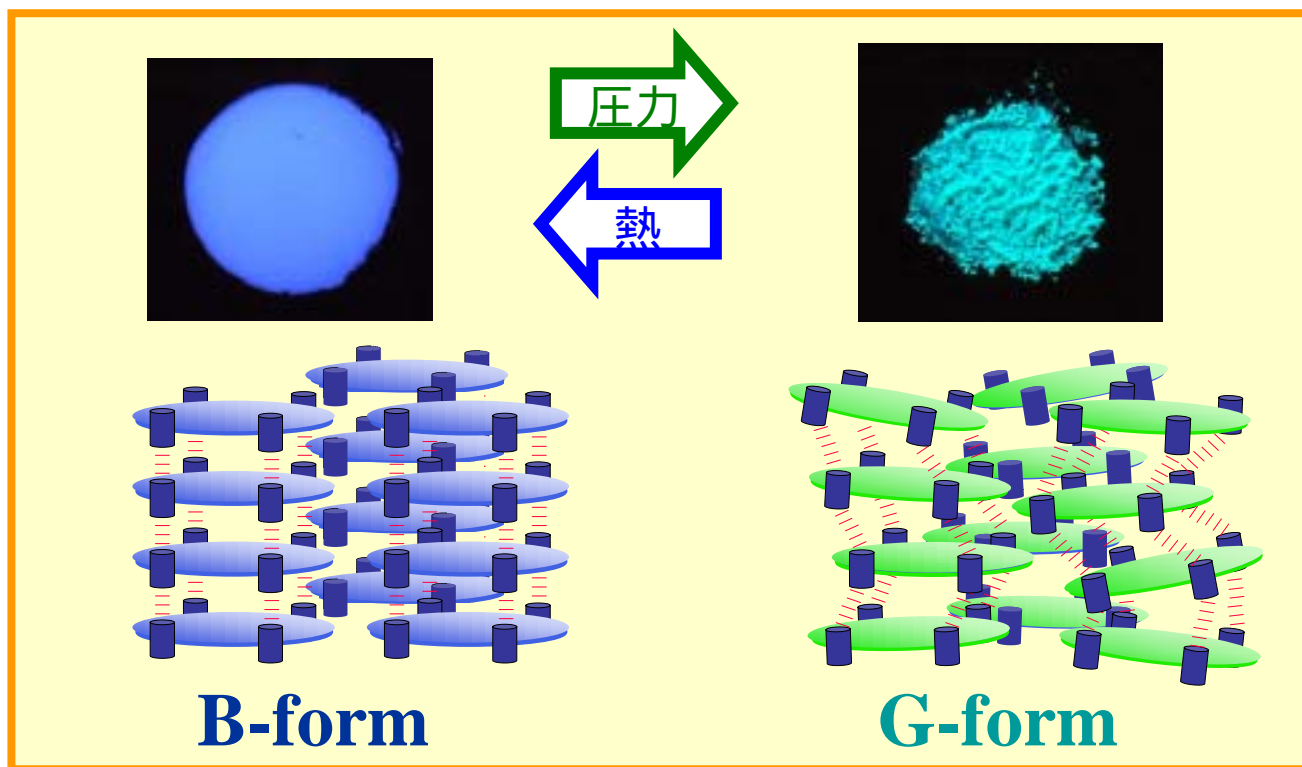


Fig. First and second heating curves in the DSC profile of the G-form solid.

# 発光ピエゾクロミズムの発現機構



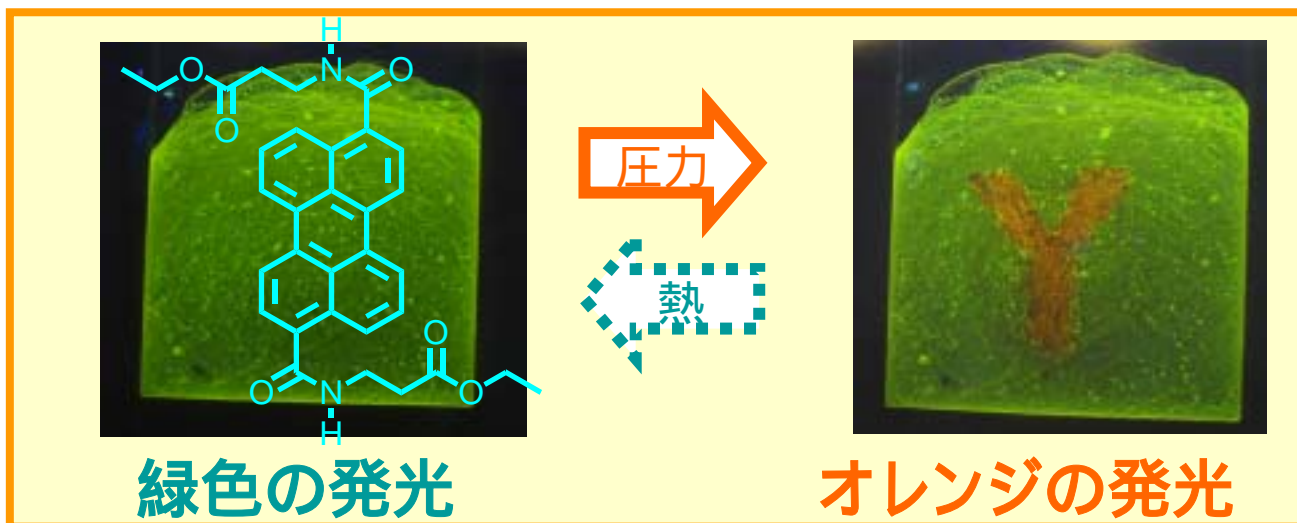
*J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 1520 (2007)

# 発光スイッチの分子設計の汎用性は？

- 分子設計
- ・ 平面性の高い蛍光性芳香環
  - ・ 多重水素結合部位



## 汎用性のある感圧性発光材料の分子設計



# 圧力で色が変わる有機発光材料

## 有機発光材料の特徴

高感度検出

多彩で鮮やかな色

優れた加工性

分子設計による付加機能

## 圧力で色が変わる新しい有機発光材料

記録材料

再記録可能な感圧記録材料

計測材料

圧力センサー

応力分布の可視化・記録

材料疲労のマーカー・記録