

令和元年6月14日現在

機関番号：34315

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19156

研究課題名(和文)キラル液晶の選択反射・透過による共役ポリマーの発光キラル分割とキラルスイッチング

研究課題名(英文) Chiroptical resolution and thermal switching of chirality in conjugated polymer luminescence using selective reflection and transmission of chiral nematic liquid crystal

研究代表者

赤木 和夫 (Akagi, Kazuo)

立命館大学・総合科学技術研究機構・教授

研究者番号：20150964

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：キラルネマチック液晶が有する選択反射・透過の性質を利用して、ラセミ体二置換ボリアセチレン誘導体の蛍光を光学的にキラル分割して、左右の円偏光発光に変換し、さらに、温度変化により円偏光発光のキラルスイッチングを実現した。

次に、タンデム型三層キラル液晶セルを新たに構築し、白色発光性のアキラル共役コポリマーと組み合わせることで、赤緑青(RGB)三原色の円偏光発光を発現させ、その円偏光性をも制御できるキラルプリズムを構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

キラル液晶の選択反射・透過能を用いて、アキラルまたはラセミ体の共役ポリマーの発光を円偏光発光に変換し、さらに円偏光発光の非対称性因子(gファクター)を理想値の2近くまで増幅させることで、キラル物質の励起状態での構造と挙動に関する学理が進展するとともに、三次元表示ディスプレイや暗号化された光通信などへの応用展開が期待されている。

研究成果の概要(英文)：An optically resolvable and thermally chirality-switchable device for circularly polarized luminescence (CPL) was constructed using a fluorescent conjugated polymer film and a chiral nematic liquid crystal (N*-LC) cell. The double-layered N*-LC cell with opposite handedness at each layer was fabricated by adding each of two types of N*-LCs into each of the cells, and the N*-LCs consist of nematic LCs and chiral dopants with opposite chirality and different mole concentrations. The selective reflection band due to the N*-LC is thermally shifted so that the band wavelength is close to the luminescence band of the racemic conjugated polymer, yielding CPL with opposite handedness and high dissymmetry factor values of 1.1-1.6 at low and high temperatures. The double-layered N*-LC cell bearing the temperature-controlled selective reflection is useful for generating CPLs from racemic fluorescent materials and for allowing thermally chirality-switching in CPLs.

研究分野：化学・複合化学・機能性高分子

キーワード：キラル液晶 選択反射・透過 共役ポリマー 光キラル分割 円偏光発光 キラリティー 温度依存性
キラルスイッチング

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究者は、これまで種々の導電性・発光性共役ポリマーの合成、構造解析、機能発現について総合的に研究を展開してきた。特に、温度や光などの外部摂動に応答するキラル液晶の開発と不斉反応場への適用、主鎖内および主鎖間のらせん構造を有する共役ポリマーと円偏光発光に注力してきた。その中で、両側鎖にアリール基を有する二置換ポリアセチレンが強い発光性を有すること、側鎖の片方に液晶部位、他方にキラル部位を導入した二置換ポリアセチレンは、サーモトロピックあるいはエナンチオトロピックな液晶性を示し、同時に、主鎖がらせん状に積層したヘリカルスタック構造を形成し、円偏光発光 (CPL) を発現することを明らかにした (文献①)。この CPL の強度を表す非対称性因子 (g ファクター) は 10^{-1} オーダーと、脂肪族共役ポリマーとしては最高値であったが、 g ファクターの理想値は 2 であり、さらなる向上が望まれていた。そこで、キラルネマチック液晶の選択反射を利用して、二置換ポリアセチレンの CPL を飛躍的に増幅させることで、高い g ファクター (0.12~0.17) を実現した (文献②)。

しかしながら、CPL を用いた新しい発光デバイスを想定すると、解決すべきいくつかの課題に直面する。(i) キラルポリマーの試料調製にかかるコストと時間を大幅に改善するため、アキラルな共役ポリマーを利用する。(ii) アキラルな共役ポリマーの無偏光発光を円偏光発光に変換する必要がある。(iii) CPL のヘリシティを温度などの外部摂動によって制御する。これらの条件を満たすために、本研究では、温度依存性とキラリティーが異なる二種類のキラル液晶をそれぞれ石英ガラスセルに注入した二層液晶セルを構築して、そのセルの片面にアキラル共役ポリマーのキャストフィルムを塗布した「キラルプリズム」と称すべき新規のデバイスを考案するに至った (図 1)。

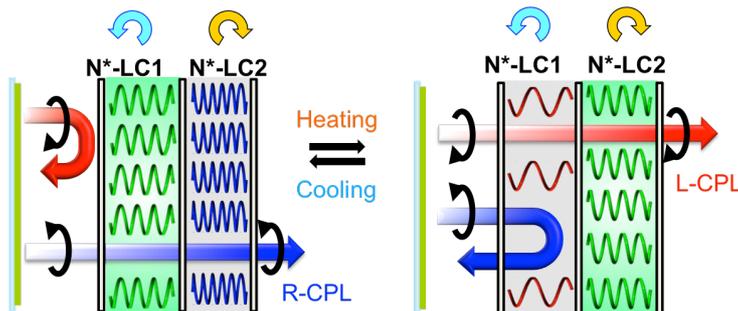


図 1 キラルネマチック液晶 (N*-LC) の選択反射と透過機能を用いて、共役ポリマーの発光を光学的にキラル分割し、円偏光発光(CPL)のキラリティーを温度によりスイッチングする「キラルプリズム」。

2. 研究の目的

本研究は、キラルネマチック液晶が有する選択反射・透過の性質を利用して、ラセミ体二置換ポリアセチレン誘導体の蛍光を光学的にキラル分割して、左右の円偏光発光に変換し、さらに、温度変化により円偏光発光のキラルスイッチングを実現する。

次に、タンデム型三層キラル液晶セルを新たに構築し、白色発光性のアキラル共役コポリマーと組み合わせることで (文献③)、赤緑青 (RGB) 三原色の円偏光発光を発現させ、その円偏光性をも制御できるキラルプリズムを構築することを目的とする。

3. 研究の方法

ラセミ体共役ポリマーを対象として、その発光を左右の円偏光にキラル分割する。同時に、CPL の円偏光性を温度によって可逆的にスイッチングする。そのため、新たに温度変化に応答するキラル液晶を合成し、キラル液晶の選択反射・透過を利用して光のキラル分割を行う。

4. 研究成果

(1) 低温および高温でそれぞれネマチック液晶相を有する二種類の液晶を合成した (図 2 右上)。低温液晶はフェニルシクロヘキシル部位をメソゲンコアとする化合物であり、高温液晶は、フェニルシクロヘキシル部位とフェニルエステル部位が連結した化合物を用いた。低温および高温液晶を最適な割合で混合し、低温 (60°C) から高温 (120°C) までの広範囲でネマチック相を示す液晶を調製した。

(2) 次に、液晶との相溶性を確保するため、ピナフチル環の 4 つの位置に液晶基を導入した

四置換軸不斉ピナフチル誘導体を合成した (図 2 右下)。これをキラルドーパントとしてネマチ

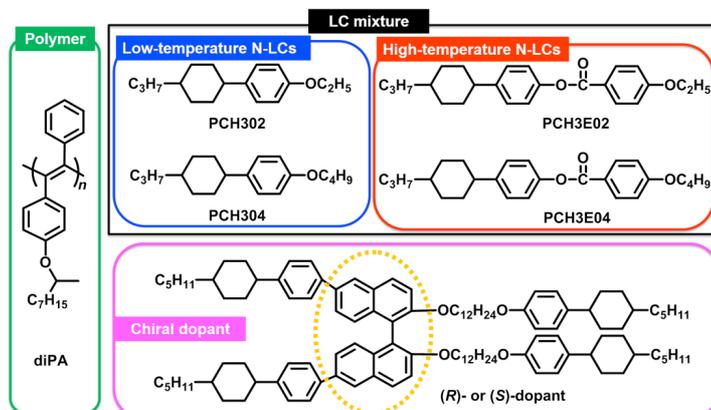


図 2 低温および高温でネマチック相を示す二種類の液晶、軸不斉四置換ピナフチル誘導体、および発光性二置換ポリアセチレン誘導体

ック液晶に添加してキラルネマチック液晶を調製した。

(3) 発光性二置換ポリアセチレン誘導体を合成した。このポリマーを発光源として、光キラル分割に供した (図 2 左)。

(4) キラリティーとキラル強度がともに異なる二種類のキラルネマチック液晶を二層石英セルの各セルにそれぞれ注入し、次にこの二層液晶セルの片面に、発光性アキラル共役系ポリマーをキャストリングして、面発光フィルムを作成した。

(5) キラルネマチック液晶がもつ選択反射と透過の機能を利用して、ポリマーの発光を光学的にキラル分割して、円偏光発光を発現させた。同時に、温度を変えることで、円偏光発光のキラリティーを逆転させ、温度変化によるキラルスイッチングすることを可能とした。この二層キラル液晶セルと共役ポリマーとの組み合わせを最適化して、発光の非対称性因子を 1.1~1.6 の高い値を達成した。

(6) 白色発光のラセミ体共役コポリマーを合成した。三層液晶セルの片面に共役コポリマーのキャストフィルムを作成し、このポリマーフィルムを無偏光の白色発光源とした (図 3)。

(7) 軸不斉ビナフチルドーパントの添加量を変えることで、ヘリカルピッチの異なる三種類のキラルネマチック液晶を調製した。これをそれぞれ石英セルに注入して三層キラル液晶セルを構築した。キラルネマチック液晶はらせんピッチが異なるため、異なる波長領域で選択反射・透過が可能となることを分光学的に確認した (図 4)。

(8) 三層キラル液晶セルと白色発光共役コポリマーを組み合わせること

で、RGB の円偏光発光にキラル分割する「キラルプリズム」デバイスを構築した。左右の円偏光が RGB の発光色を示すため、このキラルプリズムを駆使することで、8 通りの円偏光発光を発現させることができた。また、発光の非対称性因子は最高で 1.94 と理想値の 2 に近い値を得た。本成果により、新規の超高密度の光学メモリーへの応用が期待される。

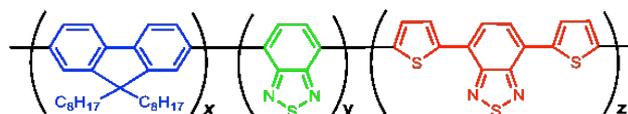


図 3 赤緑青(RGB)色の発光セグメントからなる白色発光共役コポリマー

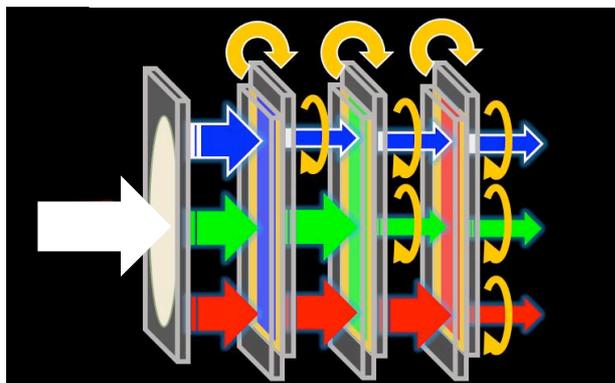


図 4 三層キラル液晶セルの選択反射・透過を用いた白色発光のキラル分割と RGB 円偏光発光。左端のセルは白色発光のポリマーフィルム、青、緑、赤の右円偏光のみを選択的に透過させるキラル液晶を注入したセルが三層に重ね合わされている。左右の円偏光と色の組み合わせにより、8 通りの円偏光発光を取り出すことができる。

<引用文献>

- ① B. A. San Jose, S. Matsushita, K. Akagi, Lyotropic Chiral Nematic Liquid Crystalline Aliphatic Conjugated Polymers Based on *Di*-Substituted Polyacetylene Derivatives that Exhibit High Dissymmetry Factors in Circularly Polarized Luminescence, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 19795–19807.
- ② B. A. San Jose, J. Yan, K. Akagi, Dynamic Switching of the Circularly Polarized Luminescence of Disubstituted Polyacetylene by Selective Transmission through a Thermotropic Chiral Nematic Liquid Crystal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 10641–10644.
- ③ J. Bu, K. Watanabe, H. Hayasaka, K. Akagi, Photochemically Colour-Tuneable White Fluorescence Illuminants consisting of Conjugated Polymer Nanospheres, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 3799–3806.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 14 件)

- ① K. Akagi, Interdisciplinary Chemistry Based on Integration of Liquid Crystals and Conjugated Polymers - Development and Progress, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2019, in press.
DOI:10.1246/bcsj.20190092 査読有
- ② S. Yamakawa, K. Wada, M. Hidaka, T. Hanasaki, K. Akagi, Chiral Liquid-Crystalline Ionic Liquid Systems Useful for Electrochemical Polymerization that Affords Helical Conjugated Polymers, *Adv. Funct. Mater.*, 2019, **29**, 1806592–1806608.
DOI: 10.1002/adfm.201806592 査読有

- ③ B. Yan, S. Matsushita, S. Suzuki, S. Kitamura, T. Kaiho, K. Akagi, Low-Density Graphite Films Prepared from Iodine Doped Enzymatically Synthesized Amylose Films as Carbonization Precursors, *Carbohydr. Polym.*, 2018, **196**, 332–338.
DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.05.050 査読有
- ④ S. Matsushita, B. Yan, T. Matsui, J. D. Kim, K. Akagi, Conjugated Polymer-based Carbonaceous Films as Binder-free Carbon Electrodes in Supercapacitors, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 19512–19523.
DOI: 10.1039/C8RA00267C 査読有
- ⑤ M. Nakamura, F. Ota, T. Takada, K. Akagi, K. Yamana, Circularly Polarized Luminescence of Helically Assembled Pyrene π -Stacks on RNA and DNA Duplexes, *Chirality*, 2018, **30**, 602–608.
DOI: 10.1002/chir.22838 査読有
- ⑥ K. H. Kim, S. L.-Avila, H. He, H. Kang, S. J. Hong, M. Park, J. Eklöf, K. M.-Poulsen, S. Matsushita, K. Akagi, S. Kubatkin, Y. W. Park, Probing Variable Range Hopping Lengths by Magneto Conductance in Carbonized Polymer Nanofibers, *Sci. Rep.*, 2018, **8**, 4948–4955.
DOI:10.1038/s41598-018-23254-0 査読有
- ⑦ 赤木和夫, らせん状共役系高分子の創成と開拓, *Science Academy of Tsukuba*, 2018, No. 33, 13–14. 査読無
- ⑧ M. Kyotani, K. Hiratani, T. Okada, S. Matsushita, K. Akagi, Preparation of 2D Carbon Materials by Chemical Carbonization of Cellulosic Materials to Avoid Thermal Decomposition, *Global Challenges*, 2017, **1**, 1700061–1700068.
DOI: 10.1002/gch2.201700061 査読有
- ⑨ S. Matsushita, Y. S. Jeong, Y. Okada, H. Hayasaka, K. Akagi, Electrochromically and Photochromically Controllable Multifunctional OligoEDOT Derivatives, *Adv. Funct. Mater.*, 2017, **27**, 1700929–1700936.
DOI: 10.1002/adfm.201700929 査読有
- ⑩ B. Yan, S. Matsushita, K. Akagi, Aligned Carbon and Graphite Fibers Prepared from Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Single Crystals Synthesized by Solid-State Polymerization and Their Supercapacitor Performance, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 3823–3829.
DOI: 10.1039/c7tc00709d 査読有
- ⑪ J. Yan, F. Ota, B. A. San Jose, K. Akagi, Chiroptical Resolution and Thermal Switching of Chirality in Conjugated Polymer Luminescence via Selective Reflection using a Double-Layered Cell of Chiral Nematic Liquid Crystal, *Adv. Funct. Mater.*, 2017, **27**, 1604529–1604539.
DOI: 10.1002/adfm.201604529 査読有
- ⑫ 赤木和夫, 覧古考新の賜物 キラル液晶からヘリカルグラファイトまで, *化学と工業*, 2017, **70**, No. 8, 719–721. 査読無
- ⑬ 赤木和夫, 麻中の蓬, *高分子*, 2017, **66**, No. 5, 210. 査読無
- ⑭ 赤木和夫, 多岐亡羊の道, *液晶*, 2017, **21**, No. 2, 91. 査読無

〔学会発表〕(計 17 件)

- ① K. Akagi, Hierarchical Structures and Chiroptical Properties of Helical Conjugated Polymers, *International Symposium on Circularly Polarized Luminescence and Related Phenomena*, 2019 (招待講演)
- ② 吉田悟, 日高将智, 森川陽太, 金子喜三好, 花崎知則, 赤木和夫, 光応答性キラル液晶場での共役ポリマーの合成とそのヘリカル構造の光制御, 第 68 回高分子学会年次大会, 2019
- ③ 赤木和夫, 液晶とポリマーの融合, *有機機能材料化学特論セミナー*, 2019 (招待講演)
- ④ 赤木和夫, 共役ポリマーを前駆体とするヘリカルグラファイトの創製, *黒鉛化合物研究会*, 2019 (招待講演)

- ⑤ K. Akagi, Helical Structures and Chiroptical Properties of Conjugated Polymers, *International Symposium on Advanced Display Materials and Devices (ADMD 2018)*, 2018 (招待講演)
- ⑥ K. Akagi, Conjugated Polymers-Based Multifunctional Materials with Stimuli-Responsive Helical Structures and Chiroptical Properties, *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2018)*, 2018 (招待講演)
- ⑦ K. Akagi, Helical Carbon and Graphite Films Prepared from Helical Conjugated Polymers, *The KAST Int. Workshop on Carbon Nanoelectronics*, 2018 (招待講演)
- ⑧ K. Akagi, Conjugated Polymers with External Stimulus-Responsive Helical Structures and Chiroptical Properties, *International Workshop on Chirality in Soft Matter*, 2017 (招待講演)
- ⑨ K. Akagi, Helical Structures and Chiroptical Properties of Multifunctional Conjugated Polymers, *2nd. International Conference and Exhibition on Polymer Chemistry*, 2017 (基調講演)
- ⑩ 赤木和夫, 電子・光機能性ポリマーおよびナノカーボンの合成と物性, 生命環境科学研究・特別セミナー, 2017年 (招待講演)
- ⑪ K. Akagi, Helical Structures and Chiroptical Properties of Multifunctional Conjugated Polymers, *29th International Symposium on Chirality (Chirality 2017)*, 2017 (招待講演)
- ⑫ 楠 賢, 稲垣拓也, 赤木和夫, キラル液晶場での光カチオン重合によるヘリカルネットワークポリマーの合成とその円偏光発光特性, 第66回高分子学会年次大会, 2017年
- ⑬ 日高将智, 閻柏如, 松下哲士, 赤木和夫, キラル置換型ポリメタフェニレンエチニレン誘導体の凝集状態でのキラル反転, 第66回高分子学会年次大会, 2017年
- ⑭ 原田恭佑, 野津賢祐, 赤木和夫, 多重分子間相互作用を利用したキラルおよびアキラル芳香族共役系ポリマー間でのキラリティ転写, 第66回高分子学会年次大会, 2017年
- ⑮ 和田浩平, 山川勝平, 赤木和夫, キラルネマチック相を示す液晶性イオン液体の合成と不斉電解重合への応用, 第66回高分子学会年次大会, 2017年
- ⑯ 赤木和夫, ソフト材料としての共役ポリマーの合成, 構造, および電子・光機能, 第2回ソフトロボット・メカニカル材料シンポジウム, 2017年 (招待講演)
- ⑰ 赤木和夫, 液晶と共役ポリマーとの融合化学の開拓と展開, 日本化学会第97春季年会, 2017年 (受賞講演)

[図書] (計4件)

- ① K. Akagi (分担執筆), *Encyclopedia of Polymers and Composites*, Ed. S. Palsule, Springer Nature, Heidelberg, Germany, 2019, in press.
- ② 赤木和夫 (分担執筆), 新訂版・21世紀 薄膜作製応用ハンドブック, 第4編第7章第2節, π 共役高分子薄膜, 第1項階層制御, ポリマー, エヌ・ティー・エス, 2019, in press.
- ③ K. Akagi (分担執筆), *Handbook of Conducting Polymers, Fourth Edition, Two-Volume Set*, Ed. B.C. Thompson, J. R. Reynolds, T. A. Skotheim, CRC Press, Taylor & Francis, 2019, Chap. 13, 517-545.
- ④ S. Matsushita, B. A. San Jose, K. Akagi (分担執筆), *Functional Organic and Hybrid Nanostructured Materials: Fabrication, Properties, and Applications*, Ed., Q. Li, Wiley-VCH, 2018, Chap. 15, 547-574.

[その他]

ホームページ: http://www.ritsumei.ac.jp/~akagi/akagi_hp_2014_ritsumei/research.html

特記事項: 高分子学会フェロー表彰 (2017年9月21日), 日本化学会フェロー表彰 (2018年3月21日)