

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550217

研究課題名(和文) 液晶性金錯体を用いたチューナブル発光材料の開発

研究課題名(英文) Development of tunable luminescent materials consisting of liquid-crystalline gold complexes

研究代表者

堤 治 (TSUTSUMI, OSAMU)

立命館大学・生命科学部・教授

研究者番号：00313370

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではいろいろな物性を制御可能な発光材料の開発を行った。特に本研究では、発光材料として金錯体に着目し、これらに液晶性を付与することで分子凝集構造までを制御して、より高機能材料を創成することを目的とした。いろいろな分子構造の化合物を合成し、液晶性と分子構造の相関を検討した結果、分子長軸と短軸の比を適切に設計することで、室温から幅広い温度範囲で液晶性を発現することを見出した。また、金錯体においては規則性のある凝集状態にあるときに発光効率が增大することや、らせん構造により発光効率が增大するという新現象を見出した。

研究成果の概要(英文)：In this study, luminescent materials with tunable functions have been developed. Especially, gold(I) complexes with liquid crystallinity were and the structure of molecular aggregation in the material was controlled to enhance the functions. It became clear that we can design the materials with liquid crystallinity in wide temperature range by optimization of the aspect ratio of molecules. Furthermore, we found that in this gold complex system the luminescence was enhanced in an order aggregation (Order Enhanced Emission), and that the luminescence was also enhanced in aggregation with helical structure (Helicity Enhanced Emission).

研究分野：材料化学

キーワード：錯体 発光 液晶

### 1. 研究開始当初の背景

有機電界発光 (EL) ディスプレイに代表される発光デバイスが近年注目されており、いろいろな発光材料が開発されている。われわれは、発光材料として分子内に金原子を含む化合物に着目し、合成と物性に関する研究を行っている。金化合物は、Aurophilic interaction (親金相互作用) と呼ばれる相互作用が働くときに強く発光するため、凝集構造を変えることで発光挙動 (強度や色など) も変化する。つまり、素材 (分子) そのものがもつ発光材料としての能力を最大限に利用して、エネルギー利用率の高い発光材料として応用するためには、発光に適した凝集構造をとらせる必要がある。

### 2. 研究の目的

凝集構造を適切に制御する方法の一つとして、われわれは金錯体に液晶性を付与することを着想した。本研究では、液晶性金錯体を開発し、発光デバイス用の材料として応用するための基礎研究を行う。特に、実用的な発光材料を目指して、室温を含む広い温度範囲で液晶性を示す金錯体を設計・合成する。また、液晶の配向状態を外場で変えることで発光色をチューニングし、単一化合物だけでフルカラー表示や白色発光型の照明等へ利用できる材料の開発を行うことも目的とする。

### 3. 研究の方法

まず、液晶性金錯体の分子設計と合成を行う。既存の室温液晶分子の構造を参考にして、室温を含む広い温度範囲で液晶相を示す金錯体を設計する。合成した金錯体については、液晶性や凝集構造を熱分析や X 線回折実験により評価する。また、種々の分光学的手法により、錯体の光物理挙動を観察し、発光機構や発光特性と凝集構造の関係についても考察する。特に、液晶配向場という環境において発現する特異な発光挙動の観察を行い、凝集構造-発光特性相関を検討する。

### 4. 研究成果

本研究で用いた金錯体の構造および略称を図 1 に示す。本研究では、いろいろな棒状金錯体を合成し、それらの相転移挙動と発光特性について詳細に検討した。

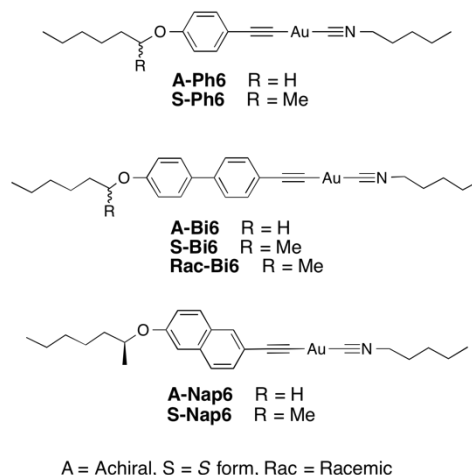


図 1 本研究で用いた棒状金錯体の構造

表 1 合成した金錯体の相転移温度

Sample		Phase transition temperature (°C)
A-Ph6	Heating	Cr 89 N 93 I
	Cooling	Cr 70 N 94 I
S-Ph6	Heating	Cr 42 I
	Cooling	Cr 41 I
A-Bi6	Heating	Cr 146 N 165 Dec.
	Cooling	Cr 117 N 165 Dec.
S-Bi6	Heating	Cr 82 N* 154 I
	Cooling	Cr 41 N* 143 I
Rac-Bi6	Heating	Cr 79 N 152 I
	Cooling	Cr 40 N 145 I
A-Nap6	Heating	Cr 126 N 133 I
	Cooling	Cr 78 N 132 I
S-Nap6	Heating	Cr 63 N* 71 I
	Cooling	Cr 28 N* 67 I

Cr; 結晶相, N; ネマチック相, N\*; キラルネマチック相, I; 等方相, Dec. 分解

偏光顕微鏡 (POM) 観察および示差走査熱量測定 (DSC) により錯体の相転移挙動を観察した結果 (表 1), コア部位にベンゼン環を錯体 **A-Ph6** は比較的狭い温度範囲で液晶相を発現した。また、コア部位を長軸方向に伸長した **A-Bi6** はエナンチオトロピック液晶性を示した。しかしながら、**A-Bi6** は融点が高く、液晶相温度範囲は高温領域に存在した。錯体のコア部位の長軸方向と短軸方向の分子長の比、すなわちアスペクト比を概算すると、アスペクト比と融点、液晶温度範囲との相関が見られた (図 2)。そこで、これらの錯体の中間のアスペクト比を有するナフタレン環を導入した **S-Nap6** が、室温付近かつ幅広い温度範囲で N\*相を発現できる分子骨格だと考えた。実際に、この錯体 **S-Nap6** は、エナンチオトロピック液晶性を示し、降温過程では室温付近まで N\*相を発現した。これらの結果から錯体の相転移挙動はコア部位のアスペクト比と柔軟鎖の構造に強く影響を受けることが明らかとなった。

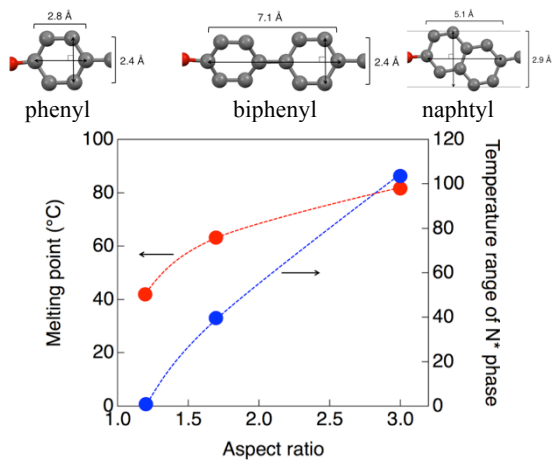


図2 錯体のコア部位のアスペクト比と融点(赤), および液晶温度範囲(降温過程, 青)の関係

次に、錯体の光物理特性について検討した。発光の様子を図3に示す。錯体は結晶相において黄緑色の発光を示し、発光スペクトル測定から **S-Bi6** は 400 nm と 510 nm 付近に、**S-Nap6** は 520 nm 付近に発光帯をもつことがわかった。

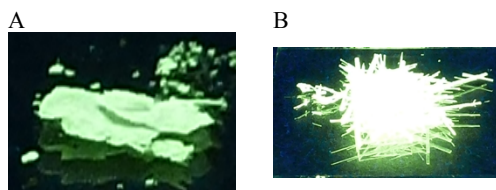


図3 **S-Bi6** (A) と **S-Nap6** (B) の発光の様子 ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ )

発光寿命測定の結果、**S-Bi6** と **S-Nap6** はいずれもマイクロ秒オーダーの発光寿命を示した。この結果から、これらの錯体の発光は三重項励起状態からのリン光発光であると判断した。また、室温・大気中における発光量子収率を測定したところ、**S-Bi6** は 2 %、**S-Nap6** の場合には 15 %であった。一般に、室温でリン光発光を示す材料は寡少である。しかし本研究で開発した金錯体は室温・大気中でリン光発光を示す性質を有しており、この特性は優れた発光デバイスへの応用に期待できる。

コア部位にビフェニル骨格またはナフタレン環を有する錯体は、温度変化により液晶相を発現するサーモトロピック液晶である。そこで温度を変化させ、各相における発光を観察した。特に熱安定性にすぐれていた **S-Nap6** の発光スペクトルを図4に示す。**S-Nap6** は Cr 相, 再凝固 Cr 相, N\*相で発光を示したが、等方相では発光が完全に消失した。一般的な AIE 材料は、分子が固体として凝集することで分子内運動が規制されて無輻射失活が抑制されることで強い発光を示す。

す。しかし、本錯体は流動性が高く分子内運動が可能な N\*液晶相においても発光を示した。一方で、配向秩序のない等方相では発光が完全に消失したことから、本研究で合成した錯体は単純な AIE 特性ではなく、規則的な凝集によって発光強度が増強する新現象 (Order Enhanced Emission) を示すことを発見した。

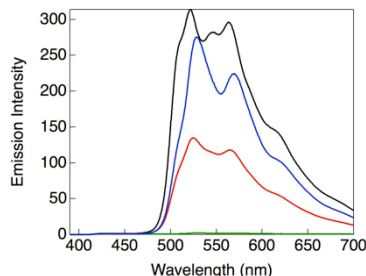


図4 **S-Nap6** の熱相転移に伴う発光スペクトルの変化 ( $\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$ ): 黒, Cr (30 °C); 赤, N\* (65 °C); 緑, I (75 °C); 青, Cr' (30 °C)

本研究で合成した棒状金錯体は液晶性と発光性の両方を持ち合わせた材料である。しかし、凝集構造や相転移温度は錯体ごとに大きく異なるため、錯体の分子構造・凝集構造と発光挙動の相関を詳細に検討するためには、全ての錯体を同一条件下で比較する必要があると考えた。そこで本研究では、室温液晶をホスト液晶、金錯体をゲストとし、これにキラルドーパントを添加することで液晶相温度範囲とらせんピッチを精密に制御し物性を比較した (図5)。混合液晶のホストとしては、室温・大気中において強い発光を示し、さらに比較的低温で液晶相を発現するアキラルな **A-Ph6** とキラルな **S-Nap6** を採用した。

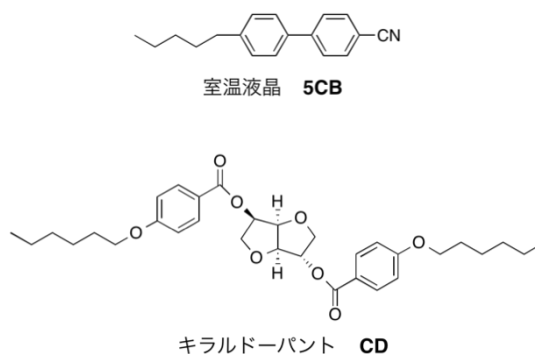


図5 混合系に用いた室温液晶とキラルドーパントの構造

調製した混合液晶は全て室温で N\*相を発現した。また、**5CB/S-Nap6/CD** 系と **5CB/A-Ph6/CD** 系はいずれも、**CD** を 4 mol% 以上ドーピングすると 40 °C 付近でブルー相 (BP 相) が観察された。次に、Cano くさび法によ

り N\*相のらせんピッチの測定を行った。その結果、CD 添加することでナノメートルオーダーらせんピッチとなることが分かった。

らせんピッチがナノメートルオーダー（可視光の波長と同程度）であった、**5CB/S-Nap6/CD** 混合系と **5CB/A-Ph6/CD** 混合系の透過スペクトルと反射スペクトル測定を行った。**5CB/A-Ph6/CD** 混合系では、CD を 3~4 mol% ドープすると、可視光領域に選択反射帯をもつことがわかった。全ての系において透過バンドと反射バンドがほぼ一致することも確認した（図 6）。

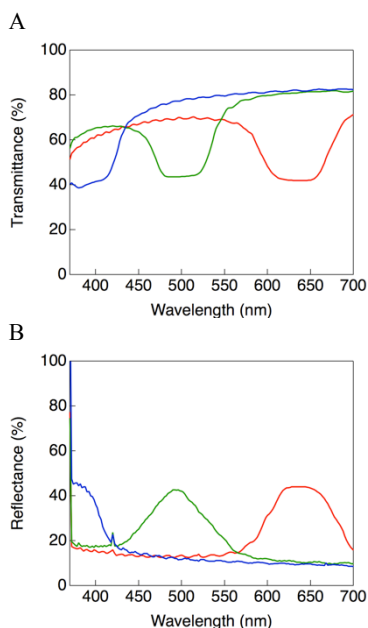


図 6 **5CB/S-Nap6/CD** の透過スペクトル (A) と反射スペクトル (B) : [CD] = 2 mol%, 赤; 3 mol%, 緑; 4 mol%, 青

調製した **5CB/A-Ph6/CD** 混合系の N\*相における発光挙動を観察した（図 7）。**5CB/A-Ph6/CD** 混合系では、CD 濃度を増加するとそれとともに発光強度も増大した。一方、金錯体 A-Ph6 を含まない **5CB/CD** 混合系では CD を変化させても発光強度に変化はなかったため、**5CB/A-Ph6/CD** 混合系において観察された CD 濃度の増加にともなう発光強度の増大はらせん構造により誘起される新しい現象（Helicity Enhanced Emission）であると判断した。

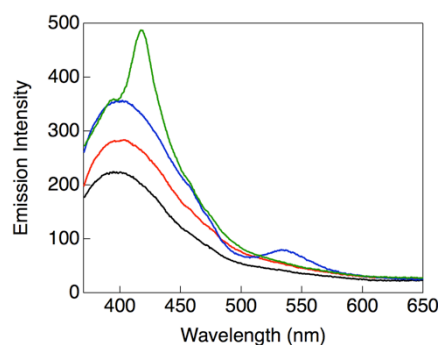


図 7 **5CB/A-Ph6/CD** 混合系の発光スペクトル ( $\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$ ): [CD] = 0 mol%, 黒; 2 mol%, 赤; 3 mol%, 青; 4 mol%, 緑

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 10 件）

- Effects of molecular structure and aggregated structure on photoluminescence properties of liquid-crystalline gold(I) complexes with various aromatic rings, Osama Younis, Yuki Rokusha, Nana Sugimoto, Kaori Fujisawa, Shigeyuki Yamada, Osamu Tsutsumi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press (2015). 査読有
- Hierarchical Self-Assembly of Oxomolybdate Monomers into a Stable Polyoxomolybdate Crystal with an Ordered Nanochannel Array, Ryohei Watanabe, Kenjiro Uno, Makoto Muto, Shigeyuki Yamada, Osamu Tsutsumi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press (2015). 査読有
- Tuning the photoluminescence of condensed-phase cyclic trinuclear Au(I) complexes through control of their aggregated structures by external stimuli, Kaori Fujisawa, Shigeyuki Yamada, Yukihiko Yanagi, Yasunori Yoshioka, Ayumi Kiyohara, Osamu Tsutsumi, *Sci. Rep.*, **5**, 79341-79347 (2015), DOI: 10.1038/srep07934. 査読有
- Reversible thermal-mode control of luminescence from liquid-crystalline gold(I) complexes, Kaori Fujisawa, Yuki Okuda, Yuichi Izumi, Akira Nagamatsu, Yuki Rokusha, Yusuke Sadaike, Osamu Tsutsumi, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 3549-3555 (2014), DOI: 10.1039/C3TC31973C. 査読有
- Photoluminescent Gold(I) Complex with Biphenyl Acetylene Ligand Showing Stable Nematic Liquid-Crystalline Phase, Nana Sugimoto, Sho Tamai, Kaori Fujisawa, Osamu Tsutsumi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **601**, 97-106 (2014), DOI: 10.1080/15421406.2014.940510. 査読有
- Synthesis, liquid-crystalline behavior, and

- photoluminescence properties of novel Au(I) complex with naphthalene ring in a mesogenic core, Yuki Rokusha, Nana Sugimoto, Shigeyuki Yamada, Osamu Tsutsumi, *Proc. SPIE*, **9182**, 9182061–9182069 (2014). 査読有
- 7) Morphological Control of Gold Nanoparticle Aggregates via Photoisomerization of Azobenzene Liquid Crystals, Kaori Fujisawa, Asuna Kuranari, Koji Ota, Osamu Tsutsumi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **583**, 21–28 (2013), DOI: 10.1080/15421406.2013.843817. 査読有
  - 8) Photoluminescent Properties of Liquid Crystalline Gold(I) Isocyanide Complexes with a Rod-Like Molecular Structure, Kaori Fujisawa, Naoya Kawakami, Yusuke Onishi, Yuichi Izumi, Sho Tamai, Nana Sugimoto, and Osamu Tsutsumi, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 5359 – 5366 (2013), DOI: 10.1039/C3TC31105H. 査読有
  - 9) Crystal Structure and Phase Transition Behavior of Dioctadecyldimethylammonium Chloride Monohydrate, Kenjiro Uno, and Osamu Tsutsumi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **563**, 58-66 (2012), DOI: 10.1080/15421406.2012.688616. 査読有
  - 10) Liquid-Crystalline Behavior and Photoluminescence Properties of Gold(I) Complex with Isocyanide Ligand: Relationship between Aggregation Structure and Properties, Kaori Fujisawa, Yuichi Izumi, Akira Nagamatsu, Kenjiro Uno, and Osamu Tsutsumi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **563**, 50-57 (2012), DOI: 10.1080/15421406.2012.688615. 査読有
- [学会発表] (計 24 件)
- 1) 棒状金錯体の相転移に伴う発光特性変化, 川野亮, 山田重之, 堤治, 日本化学会第 95 回春季年会, 日本大学船橋キャンパス (千葉県), 2015 年 3 月 28 日
  - 2) Luminescence of Polymer Liquid Crystals Containing Mesogenic Au Complexes, Osama Younis, Shigeyuki Yamada, Osamu Tsutsumi, 日本化学会第 95 回春季年会, 日本大学船橋キャンパス (千葉県), 2015 年 3 月 28 日
  - 3) Color-Tunable Photoluminescence from Liquid-Crystalline Gold Complexes, Osamu Tsutsumi, LG 化学セミナー, 大田 (韓国), 2015 年 3 月 17 日
  - 4) キラルネマチック液晶性を利用した棒状金錯体の発光制御, 杉本菜々, 堤治, 2014 年日本液晶学会討論会, 松江くにびきメッセ (島根県), 2014 年 9 月 9 日
  - 5) Controllable Multicolor Emission From Liquid-Crystalline Gold Complexes in Condensed Phases, Osamu Tsutsumi, Masakazu Tamaru, Osama M. Younis, Sho Tamai, Nana Sugimoto, Kaori Fujisawa, 6<sup>th</sup> International Symposium on Functional Materials, Singapore, August 6, 2014.
  - 6) White-Color Emission from Polymer Liquid Crystals Containing Rod-Like Gold Complexes in Side-Chain, Osama Mohamed Younis, Sho Tamai, Osamu Tsutsumi, 第 63 回高分子学会年次大会, 名古屋国際会議場 (愛知県), 2014 年 5 月 29 日
  - 7) 液晶性棒状金錯体のキラルネマチック相における発光特性, 杉本菜々, 堤治, 第 63 回高分子学会年次大会, 名古屋国際会議場 (愛知県), 2014 年 5 月 29 日
  - 8) White-Color Emission from Single Material: Photoluminescence Behavior of Polymer Liquid Crystals with Gold(I) Complexes as a Mesogen, Younis Osama, 堤治, 日本化学会第 94 回春季年会, 名古屋大学東山キャンパス (愛知県), 2014 年 3 月 28 日
  - 9) 光駆動液晶材料のアクチュエータへの展開, 堤治, 第 1 回調和ナノマイクロシステム技術研究会, キャンパスプラザ京都 (京都), 2013 年 12 月 18 日
  - 10) Reversible Control of Luminescent Color from Liquid-Crystalline Gold(I) Complexes, Osamu Tsutsumi, 2013 International Symposium on Nano Science and Technology, Southern Taiwan University of Science and Technology, 台南, Taiwan, November 16, 2013.
  - 11) キラル液晶性金錯体の相転移挙動と発光特性, 杉本菜々, 堤治, 錯体化学会第 63 回討論会, 琉球大学千原キャンパス (沖縄県), 2013 年 11 月 2 日
  - 12) 金錯体をメソゲンとする側鎖型高分子液晶の白色発光特性, 玉井翔, 堤治, 錯体化学会第 63 回討論会, 琉球大学千原キャンパス (沖縄県), 2013 年 11 月 2 日
  - 13) キラル部位を有する棒状金錯体の液晶挙動と発光特性, 杉本菜々, 堤治, 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013, タワーホール船堀 (東京都), 2013 年 10 月 21 日
  - 14) 棒状金錯体を導入した側鎖型高分子液晶の白色発光挙動, 玉井翔, 堤治, 第 62 回高分子討論会, 金沢大学角間キャンパス (石川県), 2013 年 9 月 11 日
  - 15) Full-Color Luminescence from Liquid Crystalline Gold Complexes: Reversible Control of Luminescent Color, Osamu Tsutsumi, Masakazu Tamaru, Sho Tamai, Nana Sugimoto, Kaori Fujisawa, International Workshop on Soft and Flexible Micro/Nano Systems Technology (SF-MINAS2013), Gold Coast, QLD, Australia, July 12, 2013.

- 16) Color-Tunable Photoluminescence Emitted from Liquid Crystalline Gold Complexes, Osamu Tsutsumi, Masakazu Tamaru, Sho Tamai, Nana Sugimoto, Kaori Fujisawa, The 17th International Symposium on Advanced Display Materials and Devices (ADMD2013), Shanghai, China, June 28, 2013.
- 17) キラル液晶相における金錯体の発光特性, 杉本菜々, 玉井翔, 藤澤香織, 堤治, 第62回高分子学会年次大会, 京都国際会館 (京都), 2013年5月31日
- 18) メソゲンとして棒状金錯体を導入した側鎖型高分子液晶の発光挙動, 玉井翔, 藤澤香織, 堤治, 第62回高分子学会年次大会, 京都国際会館 (京都), 2013年5月31日
- 19) ソフト・ハード融合材料の階層的構造制御による高機能化, 堤治, 資源研セミナー, 東京工業大学資源化学研究所 (神奈川県), 2012年11月26日
- 20) 単一化合物で白色発光を示す高分子液晶性金錯体, 玉井翔, 藤澤香織, 堤治, 第2回CSJ化学フェスタ2012, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京都), 2012年10月15日
- 21) 単一化合物でフルカラー発光を示す液晶性金錯体, 田丸雅一, 藤澤香織, 堤治, 第2回CSJ化学フェスタ2012, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京都), 2012年10月15日
- 22) Tunable Full-Color Luminescence from Liquid-Crystalline Gold Complexes, Osamu Tsutsumi, Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires (PPSM) Seminar, École Normale Supérieure de Cachan, France, September 21, 2012.
- 23) Liquid-Crystalline Gold Complexes as a Full-Color Luminescent Material, Osamu Tsutsumi, UDS-IPCMS-JSPS Joint Seminar, Université de Strasbourg, France, September 14, 2012.
- 24) Full Color Luminescence from a Single Material: Photoluminescence Behavior of Liquid-Crystalline Gold Complexes, Osamu Tsutsumi, Masakazu Tamaru, Sho Tamai, Kaori Fujisawa, XXV International Conference on Organometallic Chemistry (XXV ICOMC), Lisbon, Portugal, September 6, 2012

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)  
 名称: 光応答性液晶組成物  
 発明者: 堤治, 林駿平  
 権利者: 学校法人立命館  
 種類: 特許

番号: 特願2014-219144  
 出願年月日: 2014年10月28日  
 国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

- 1) [http://www.ritsumei.ac.jp/lifescience/achem/tsutsumi/Tsutsumi\\_Group/Top.html](http://www.ritsumei.ac.jp/lifescience/achem/tsutsumi/Tsutsumi_Group/Top.html)
- 2) <http://www.soft-hard-ritsumei.jp>

その他

- 1) 単一材料でフルカラー発光を示す液晶性金錯体, イノベーション・ジャパン 2013, 東京ビッグサイト (東京都), 2013年8月29日~30日
- 2) 単一材料で白色発光を示す高分子液晶, イノベーション・ジャパン 2013, 東京ビッグサイト (東京都), 2013年8月29日~30日
- 3) 新聞報道「高分子一種で白色 LED」, 日経産業新聞, 2013年9月2日

6. 研究組織

(1)研究代表者

堤 治 (Osamu Tsutsumi)  
 立命館大学・生命科学部・教授  
 研究者番号: 00313370