

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620069

研究課題名(和文) 金属錯体を分子基材とする未踏液体化学の開拓

研究課題名(英文) Development of Unexplored Liquid Chemistry Based on Metal-Ligand Complexes

研究代表者

中西 尚志 (Nakanishi, Takashi)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・独立研究者

研究者番号：40391221

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：機能性分子コアに金属錯体を採用し、その金属錯体を柔軟性側鎖により取り囲むことで、バルク状態において分子固有の光・電子・磁気機能を発揮でき、低粘性、低融点、不揮発性の無溶媒常温液状物質の創製が期待できる。具体的には、白色発光性のIr錯体およびスピ活性かつエレクトロクロミズム機能を有するダブルデッカー型Luフタロシアニン錯体を分岐型アルキル長鎖で化学修飾し、常温液状金属錯体を合成し、それぞれの液体分子物性、光・磁気物性等を詳細に検討した。

研究成果の概要(英文)：The attachment of low viscosity, bulky but flexible alkyl side chains onto a functional metal-ligand complex core unit leads to a production of novel nonvolatile metal complex liquid materials at room temperature. The employed metal-ligand complexes are single molecular white luminescent Ir complex and spin-active, electrochromic double-decker lutetium phthalocyanine. Both cases the intrinsic molecular function can be transferred into the produced bulk liquid materials.

研究分野：化学

キーワード：液体材料 金属錯体 白色発光 エレクトロクロミズム スピン活性

1. 研究開始当初の背景

機能性 π 共役分子間で生じる π - π 相互作用を、低粘性置換基で抑制することで、融点の低下した室温液状物質の創製が可能となり、近年有機半導体や有機 EL 発光材料としての応用が見出されている。我々は、本分野のバイオニア的研究を行っており、1996年にアルキル鎖長の増加と共に粘性が低下する特徴を持つ光導電性の室温液体フラーレン^[1]の開発に成功した。また最近では、このフラーレン液体を媒体とし、CdSe 半導体ナノ粒子を溶かし込んだハイブリッド材料^[2]を創製し、光電変換システム等の構築に成功した。さらには、有機蛍光色素分子を複数の分岐アルキル鎖で取り囲む「コア孤立化」分子設計戦略の基、青色発光液体 OPV^[3]やアントラセン^[4]を創製した。この青色発光液体を溶媒と見立て、発光性固体ドーパントとのコンポジット化による白色およびフルカラー発光インクの開発を行った。

本提案における「金属錯体を分子基材とする液体物質創製へのコンセプト」は、分子コアに前述の π 共役系分子に替えて金属錯体を採用することで、 π 共役系分子群では到達できない様々な光・電子・磁性等の応用機能を兼ね備えた液体材料の創製を目指すものである。これら金属錯体分子固有の機能が、分子凝集による機能低下を起こすことなく、高密度化された媒体・バルク材料として取り扱うことができる。加工・印字・ファブリケーションに揮発性溶媒を必要としないため、環境低負荷であるのみならず、大面積コーティング、微細化(キャピラリーフォースの利用)、超薄層化、ならびに溶媒としてのマトリクス機能も同時に担うことができる。具体的には、「白色発光性の Ir 錯体」を用いたフォールダブル(折りたたみ可)デバイスへの最適活性層媒体としての利用、「磁気・エレクトロクロミズム機能を有するダブルデッカー型 Lu フタロシアニン錯体」を基材に、磁気・カラーメモリ液体としての応用を目指した材料創製に取り組むことを目的とした。

2. 研究の目的

機能性分子コアを柔軟性側鎖により取り囲むことで、バルク状態において分子固有の光・電子・磁気機能を発揮でき、低粘性、低融点、不揮発性の無溶媒常温液状物質の創製と機能開発を行う。機能性コアとして、特定のイリジウム(Ir)錯体を採用することで、単一分子白色発光性の液体材料として仕立て、フォールダブル(折りたたみ可)LED デバイス用発光材料としての応用を目指す。また、金属錯体コアとしてダブルデッカー型ルテシウムフタロシアニン(Lu(Pc)₂)を採用、定常状態においてスピン活性な分子の酸化還元状態を制御し、磁性、色情報を可変できる液体メモリ材料を開発する。無溶媒常温液状金属錯体の基礎物性解析および応用展開を同時に試みることで、本研究提案である未

踏“液体化学”の開拓を行う。

3. 研究の方法

有機液体材料の機能を司る中心(コア)として、金属- π 共役配位子からなる金属錯体、特にイリジウム(Ir)錯体およびダブルデッカー型ルテシウムフタロシアニン(Lu(Pc)₂)を採用した。この金属錯体中心コア周りに、柔軟性があり融点を低下できる分岐アルキル鎖を共有結合的に配置することで、常温液状の金属錯体分子群を創成(有機合成)する。常温液体としての物性機能評価には以下の解析テクニックを使用した。合成分子の同定として、NMR、MALDI-TOF-MS、紫外-可視および赤外吸収スペクトルを用いた。次いで、液体物性の評価には、偏光子付光学顕微鏡、レオロジー、X線回折および小角X線散乱、また熱的特性評価にDSC、TGAを用いた。液状イリジウム(Ir)錯体の発光特性評価に限っては、蛍光スペクトル、絶対量子収率測定、蛍光寿命測定を行った。液状のダブルデッカー型ルテシウムフタロシアニン(Lu(Pc)₂)に関しては、溶液中または薄膜状態での電気化学測定、電気化学 in situ 吸収スペクトル測定(エレクトロクロミック効果評価)、ESR測定を行った。また、大阪大学の佐伯昭紀准教授の協力の下、時間分解マイクロ波伝導度測定(TRMC)を行った。

4. 研究成果

白色発光性の Ir 錯体液体の創成に関しては、二種類の Ir 錯体を合成した。第一世代となる分岐側鎖が2本のみ導入された錯体は、狙った常温液体とはならず、常温において固体となった。そこで第二世代として、分岐側鎖を一分子中に4本導入する分子設計にした結果、常温液状の Ir 錯体を得ることに成功した。この液状 Ir 錯体の発光挙動は、目的とした単一分子白色発光に極めて近い発光色を示すことが分かった。

常温液状金属錯体を得るために、Ir 錯体の場合は配位子が3次元的錯化するために、導入する分岐アルキル鎖によって効率的に錯体間の相互作用を阻害することに成功している。一方、参照金属錯体として二次元性骨格となる白金錯体を同様に分岐側鎖の配位子への導入と共に行った結果、常温液晶となってしまう、錯体コアの幾何学骨格構造がその組織相構造に強く反映することも明らかにした。ちなみにこの白金錯体は黄緑色の発光色を示した。

磁気・エレクトロクロミズム機能を有するダブルデッカー型 Lu フタロシアニン錯体の液体材料の創成に関しては、Lu(Pc)₂周りに配置する分岐アルキル鎖の鎖長の選択により、常温において固体もしくは液体の創り分けが可能となった。何れの系も、希薄溶液分散状態において、固有の分子機能として期待した酸化状態を電気化学的に制御可能であること、それに伴うエレクトロクロミック特

性の確認を行った。常温液体の Lu(Pc)₂ においては、薄膜状態におけるエレクトロクロミック機能も達成された。また、液体、固体の光電子物性の違いとしては、アモルファス液体に比べて結晶性固体の方が高い光電導度を示すことが分かった。また何れの状態においても ESR によるスピン活性の確認も出来ており、今後継続して SQUID などの測定手法により、分子固有（相互作用のないバルク状）の磁気特性の評価を行う予定である。

その他取り組んでいる金属錯体分子群としては、常温液状ポルフィリンもある。さらには、金属錯体との対比として、機能性コア部位をπ共役分子群とする系に関する継続的に分子性液体材料の創成を行っている。これら研究成果は、一部学術論文として発表済みであるが、多くの成果に関しては、これから細部までの評価を確認後、公表していく予定である。

以上、発光機能、エレクトロクロミック、磁性・光導電性を持つ常温液体金属錯体分子材料の創成を行い、本研究課題の大半の目的は達成出来た。今後は、金属錯体分子性液体モノマーからなる高分子材料の創成や、光・電場・磁気応答に留まらず、特異な有機合成・触媒反応の反応場としての応用の可能性も検討し、次世代のソフト材料としての礎を早急に確立したい。また、企業との共同研究も開始されており、本科研費研究で培った知見を基に、高付加価値を見出すことの可能な金属錯体分子液体材料を開発していく。

<引用文献>

Tsuyoshi Michinobu, Takashi Nakanishi, Jonathan P. Hill, Masahiro Funahashi, Katsuhiko Ariga, Room Temperature Liquid Fullerenes: An Uncommon Morphology of C₆₀ Derivatives, J. Am. Chem. Soc., 128 巻, 2006, 10384-10385
Theodore J. Kramer, Sukumaran Santosh Babu, Akinori Saeki, Shu Seki, Junko Aimi, Takashi Nakanishi, CdSe Nanocrystal/C₆₀-liquid composite material with enhanced photoelectrochemical performance, J. Mater. Chem., 22 巻, 2012, 22370-22373
Takashi Nakanishi et al., Solvent-Free Luminescent Organic Liquids, Angew. Chem. Int. Ed., 51 巻, 2012, 3391-3395
Takashi Nakanishi et al., Nonvolatile liquid anthracenes for facile full-colour luminescence tuning at single blue-light excitation, Nature Communications, 4 巻, 2013, 1969 (8pp)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

Fengniu Lu, Takashi Nakanishi, Alkyl-engineering in state control toward

versatile optoelectronic soft materials, Sci. Technol. Adv. Mater., 査読有, 16 巻, 2015, 014805 (20pp)
DOI:10.1088/1468-6996/16/1/014805

Martin J. Hollamby, Maciej Karny, Paul H. H. Bomans, Nico A. J. M. Sommerdijk, Akinori Saeki, Shu Seki, Hiroyuki Minamikawa, Isabelle Grillo, Brian R. Pauw, Paul Brown, Julian Eastoe, Helmut Moehwald, Takashi Nakanishi, Directed assembly of optoelectronically active alkyl-*n*-conjugated molecules by adding *n*-alkanes or -conjugated species, Nature Chemistry, 査読有, 6 巻, 2014, 690-696
DOI:10.1038/nchem.1977

Yanfei Shen, Takashi Nakanishi, Fullerene assemblies toward photo-energy conversions, Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有, 16 巻, 2014, 7199-7204
DOI:10.1039/c4cp00221k

Takashi Nakanishi, Room Temperature Liquid Formulation by Attaching Alkyl Chains on -Conjugated Molecules, J. Synth. Org. Chem., Jpn., 査読有, 72 巻, 2014, 1265-1270
DOI:10.5059/yukigoseikyokaiishi.72.1265

Agnieszka Zielinska, Marcin Leonowicz, Hongguang Li, Takashi Nakanishi, Controlled self-assembly of alkylated- compounds for soft materials - Towards optical and optoelectronic applications, Current Opinion in Colloids & Interface Science, 査読有, 19 巻, 2014, 131-139
DOI:10.1016/j.cocis.2014.03.007

中西尚志, 新奇な常温液状有機材料の開発, 科学と工業, 査読無, 88 巻, 2014, 376-383
<http://osakaira.com/kagaku.html>

中西尚志, Order from Disorder: 系-アルキル「液体」分子を基材に自己組織化、新学術領域研究「柔らかな分子系」ニュースレター、査読無、(12)巻、2014、54-54
http://www.yawaraka.org/letter/NL12_1408.pdf

Martin J. Hollamby, Takashi Nakanishi, The power of branched chains: optimizing functional molecular materials, J. Mater. Chem. C, 査読有, 1 巻, 2013, 6178-6183
DOI:10.1039/c3tc31381f

Sukumaran Santhosh Babu, Takashi Nakanishi, Nonvolatile functional molecular liquids, Chem. Commun., 査読有, 49 巻, 2013, 9373-9382
DOI:10.1039/c3cc45192e

中西尚志、アルキル鎖によって誘導される共役系有機ソフト材料の開発、表面、査読有、51巻、2013、378-379
なし

〔学会発表〕(計 29 件)

中西尚志、共役分子の常温液状化：発光機能と自己組織化制御、光材料講演会(招待講演)、2015年3月4日、横浜国立大学化学棟、横浜市

Agnieszka Zielinska, Mercin Leonowicz, Takashi Nakanishi、Controlling Self-assembly of Spin-active Molecules towards Multifunctional Soft-materials、MANA International Symposium 2015、2015年3月11日、Epochal Tsukuba, Tsukuba (Japan)

Takashi Nakanishi、-Conjugated Molecule Based Room Temperature Liquid Materials、MANA International Symposium 2015、2015年3月11日、Epochal Tsukuba, Tsukuba (Japan)

中西尚志、アルキル化共役分子「液体」の化学、学習院大学理学部セミナー(招待講演)、2015年1月16日、学習院大学南7号館、東京都豊島区目白

中西尚志、精密分子設計による光応答を指向した超分子材料の開拓、柔らかな分子系第2回公開シンポジウム、2014年11月29日、大阪大学会館、大阪府豊中市

Takashi Nakanishi、Room Temperature Functional Organic Liquids、第11回 JGFoS シンポジウム、2014年11月16日、タワーホール船堀、東京都江戸川区船堀

中西尚志、次世代ソフトマテリアル：機能性「液体」の設計指針、第4回 CSJ 化学フェスタ 2014(招待講演)、2014年10月16日、学習院大学南7号館、東京都豊島区目白

中西尚志、機能性有機液体の自己組織化、第63回高分子討論会(招待講演)、2014年9月24日、長崎大学文教キャンパス、長崎市文教町

Takashi Nakanishi、Novel directed assembly technique toward soft materials based optoelectronic applications、5th WUT-NIMS-HHT Joint Seminar (Invited Talk)、2014年9月18日、Warsaw University of Technology、Warsaw (Poland)

Takashi Nakanishi、Ultimate-soft-Molecular Liquid Materials、2nd V4-JST Workshop on Advanced Materials (Invited Talk)、2014年9月17日、Warsaw University of Technology、Warsaw (Poland)

Agnieszka Zielinska, Mercin Leonowicz, Takashi Nakanishi、Multifunctional Soft-materials Based on Controlled Self-assembly of Spin-active Molecule、

EMRS 2014、2014年9月15日、Warsaw University of Technology、Warsaw (Poland)

中西尚志、Martin James Hollamby、アルキル-型両親媒性液状分子からの分子集合体形成、第65回コロイドおよび界面化学討論会、2014年9月4日、東京理科大学神楽坂校舎、東京都新宿区神楽坂

Takashi Nakanishi、Self-Assemblies of Alkylated Fullerenes toward Photo-energy Conversions、The 15th IUMRS International Conference in Asia、2014年8月25日、Fukuoka University、Fukuoka (Japan)

Takashi Nakanishi、Functional Organic Liquid Materials、Samsung Advanced Institute of Technology Seminar (Invited Talk)、2014年8月20日、Seoul (Korea)

Takashi Nakanishi、Ken Okamoto、An Exotic Liquid Matter: Functional Organic Liquids、MASA 2014、2014年7月18日、WPI-MANA、National Institute for Materials Science、Tsukuba (Japan)

Takashi Nakanishi、Alkyl-Liquid Systems: Uncommon But Attractive Organic Soft Materials、Frontier Molecular Science Forum (Invited Talk)、2014年7月17日、Institute for Molecular Science、Okazaki、Aichi (Japan)

Agnieszka Zielinska, Mercin Leonowicz, Takashi Nakanishi、Self-assembly Control of Spin-active Molecule Towards Soft-materials、NIMS Conference 2014、2014年7月2日、Epochal Tsukuba, Tsukuba (Japan)

中西尚志、分子材料創製：自己組織化および非組織化戦略、理研セミナー(招待講演)、2014年6月20日、理研フロンティア中央研究棟、埼玉県和光市

Takashi Nakanishi、Functional Macromolecular Liquids as A New Type of Liquid Matter、6th International Symposium on Polymer Chemistry (Invited Talk)、2014年6月5日、Shanghai (China)

中西尚志、精密分子設計による光応答を指向した超分子材料の開拓、新学術領域「柔らかな分子系」第3回全体合宿会議、2014年6月3日、八ヶ岳ロイヤルホテル、山梨県北杜市

⑲ 中西尚志、共役分子常温液体、日本化学会第94春季年会(招待講演)、2014年3月30日、名古屋大学東山キャンパス、名古屋

⑳ Takashi Nakanishi、Functional Organic Molecular Liquids、CEMS International Symposium on Supramolecular Chemistry and Functions、2013年12月16日、

Takeda Hall, The University of Tokyo
(Japan)

- ②③ 中西尚志、非組織化機能性材料、第 23 回日本 MRS 年次大会、2013 年 12 月 10 日、横浜市開港記念会館、横浜
- ②④ 中西尚志、未踏機能性分子“液体”の探索 - 自己組織化から非組織化へのパラダイムシフト -、新化学技術推進協会先端化学・材料技術部会新素材分科会講演会(招待講演)、2013 年 9 月 27 日、新化学技術推進協会、東京都千代田区
- ②⑤ 中西尚志、自己組織化制御に基づく巨視的分子材料: モスアイ様構造体および発光性液体、第 62 回高分子討論会(招待講演)、2013 年 9 月 12 日、金沢大学角間キャンパス、金沢市角間町
- ②⑥ 中西尚志、分子材料創製に向けた自己組織化 vs. 非組織化、第 2 回エキゾチック自己組織化材料シンポジウム(招待講演)、2013 年 9 月 10 日、名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリ、名古屋
- ②⑦ Takashi Nakanishi、Nonvolatile, Room Temperature Functional Organic Liquids、WUT-NIMS-HHT 4th Joint Seminar (Invited Talk)、2013 年 7 月 3 日、Epochal Tsukuba、Tsukuba (Japan)
- ②⑧ 中西尚志、光・電子機能性分子材料の自己組織化メカニズムと応用展開、サイエンス&テクノロジー技術セミナー(招待講演)、2013 年 6 月 27 日、大田区産業プラザ (PiO)、東京都大田区
- ②⑨ Takashi Nakanishi、Just Kicked-off Room Temperature Functional Liquid Chemistry、Norway-NIMS Workshop on Advanced Materials and Nanotechnology (Invited Talk)、2013 年 5 月 29 日、MANA-WPI, National Institute for Materials Science、Tsukuba (Japan)

〔図書〕(計 2 件)

Takashi Nakanishi et al.、Springer、Fullerenes and Other Carbon-Rich Nanostructures、2014、257(1-22)

中西尚志 他、シーエムシー出版、フラーレン誘導体・内包技術の最前線、2014、247(211-220)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

http://samurai.nims.go.jp/NAKANISHI_Takashi-j.html

<http://www.nims.go.jp/macromol/nakanishi/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中西 尚志 (NAKANISHI, Takashi)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・独立研究者

研究者番号: 40391221