

令和元年5月21日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H03801

研究課題名(和文) 共役系液状材料の相挙動解明および機能化

研究課題名(英文) Phase Behavior and Functionalization of Liquid Conjugated Molecular Materials

研究代表者

中西 尚志(Nakanishi, Takashi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・グループリーダー

研究者番号：40391221

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,800,000円

研究成果の概要(和文)：光電子機能を司る、共役色素部位を柔軟且つ高い分岐アルキル鎖で被服、安定化させることで、光電子機能に優れた液体分子材料の創成が可能であることを、研究代表者・中西が世界に先駆けて研究展開している。本研究課題では、分子性液体としての物性の深部までの理解と過冷却状態およびエンタルピー緩和現象の制御を行い、新規な液体分子材料設計へフィードバックすることを目指した。

アルキル化アントラセンまたはピレンの液体を用いて、構造対称性、アルキル/πの比、粘性などと速度論的に安定化した液体相の相関を明らかにし、過冷却状態回避の指針を得た。また、発光やスピン機能制御可能な液体分子の設計指針も得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

機能性有機分子の機能分子部位固有の機能を、安定且つ形状に依存せず意図通りに発揮できることで、様々なフレキシブル・ストレッチャブルデバイスの活性層基材としての利用の期待が持てる。そのためには、速度論的に極めて安定な液体であり、且つ光・電子機能も普遍である必要がある。本研究では、アルキル化アントラセンまたはピレンを基材としてこれら課題を首尾良く解決した。

実際、国内外の他の研究グループからは、過冷却液体状態とは認識せず、謝って液体材料として報告している例も散見されるため、本研究で得られた分子設計指針、および過冷却状態の見極め手法は、機能性液体のさらなる発展に大いに役立つ。

研究成果の概要(英文)：We have developed optoelectronically-active pi-conjugated liquid molecules at room temperature. In this system, the functional pi-core is wrapped with soft and bulky branched alkyl chains, therefore the core unit is highly stabilized and could show its intrinsic function.

In this study, we have investigated and found the role of molecular symmetry, alkyl-pi ratio as well as viscosity on creating a kinetically stable liquid molecule utilizing alkyl-anthracene or -pyrene liquid molecules as the model. We have also found that how to obtain highly functional liquids such as liquids with luminescent- and spin-function and their switching.

研究分野：機能性有機材料

キーワード：液体 共役分子 相転移 過冷却液体 エンタルピー緩和

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

物質の状態にはガラスを含む固体、液晶、液体、気体があるが、有機・高分子材料としてこれまで主に開発研究が行われてきたのは前者の二態である。一方、水・有機系溶媒、イオン液体に次ぐ液体材料として、熔融状態の機能性分子を基材とする液体材料の開発が見出されつつある。歴史上の発端は、2006年に申請者らが開発した液状のフラーレン(C₆₀)にある。C₆₀上に長鎖アルキル基を三本ばらばらに配置することで、C₆₀-C₆₀間の相互作用を抑制でき、常温液体として創成された。興味深いことに、導入するアルキル鎖長の増加に伴い粘性は低下し、一般的なアルカン分子の粘性とは全く反対の挙動を示した。一方で、アルキル鎖長がC₁₆以上になると融点は室温に近づく。液体状態であっても、共役コア間およびアルキル鎖間(van der Waals)の相互作用のバランスでその液体物性は決定され、Post組織化により超構造および光導電性の制御が達成できる。

C₆₀に代表される共役系ユニットを持つ分子・高分子材料の開発は、光・電子機能応用の観点より、有機-太陽電池、-FET、-LED、-熱電素子用の材料として期待されている。低粘性液体は究極の柔らかさを持ち、微細部まで到達できる毛細管現象、基板の形状や三次元幾何学構造に依存せず、配置・塗布できる加工性を兼ね備えている。申請者らは、発光機能を最大限活用できる分子設計戦略として、蛍光性色素(オリゴフェニレンピレン、アントラセン)をコアに、複数(4~8本)の分岐アルキル鎖を分子外郭に配置することで、色素部位を完全に隔離・孤立させた青色発光性液体を開発した。何れの電子ドナー性青色発光液体も、異なる発光色を持つ電子アクセプター性の色素を液体内に直接溶解(溶媒不要)でき、白色およびフルカラー発光色のインク材料として仕立てることができる。特にアントラセン液体系では、アセン化合物特有の光二量化は完全に阻害され、有機色素材料では不可避とされる光酸化に対しても約10倍の長寿命化が見出された。この耐酸化特性は、液体アントラセンをマトリクスとするアップコンバージョン発光の大気下における観測に、国内他グループですぐさま応用された。一方、有機EL発光および液体半導体の観点からは、発光機能と半導体機能を合わせ持つ種々のアモルファス性液体(カルバゾール、ピレン、トリアリルアミン)が開発されている。

2. 研究の目的

共役系液体の開発過程において、幾つかの分子液体が高分子様の(熱的)相挙動を示すことが予備的知見として得られている。本基盤研究では、以下3つのポイントを重点的に探求し、分子性液体の本質的な物質物性を明らかにする。本理解をフィードバックし、優れた光電子機能を保持する液体材料の開発に活用する。

過冷却液体挙動の理解と制御

熔融液体状態からの降温過程で、結晶化の起こる温度以下においても液体状態のまま保持され、ガラス状へ転移する挙動は過冷却現象と呼ばれ、高分子や低分子が溶解した溶液で時折観察される。また、準安定過冷却状態からの昇温過程や物理刺激(振動)によって発熱結晶化が誘発される。幾つかのアントラセン液体が過冷却状態を示したため、発光特性を伴う相転移として当現象の理解と制御に興味を持たれる。

ガラス転移のエンタルピー緩和の理解と制御

過冷却化された高分子材料では、時に非常に遅い速度で非組織化状態にある「非晶」と一部が組織化した「結晶」の混合相となる。直鎖アルキル基置換PCBM誘導体(BHJ型有機薄膜太陽電池用素材として、組織構造制御を目的として開発)において、エンタルピー緩和に由来すると考えられるDSCピークが観察されており、非晶/結晶混相状態の形成が疑われる。C₆₀ユニットを含む結晶化構造および過冷却現象の理解、制御と光導電性の相関まで検討する。

高分子フルイドの物性理解

液体分子の特異な相挙動を基に、分子性液体からエラストマーとなる高分子フルイドまでのフルイド物性の違いや光電子機能への相関を検討する。液体モノマーにはフルオレンを採用し、オリゴマー化・ポリマー化する。液体分子の異方性(一次元化)による、粘弾性、相状態(準安定、ナノドメイン)に依存した外場応答性、および発光・光導電性への影響を詳細に検討し、材料設計への指針とする。

液体物性を深く探究し、適材適所に応用可能な機能性液体材料の設計戦略を明確にする。

3. 研究の方法

過冷却液体挙動の理解と制御

対象とした液体分子群は、アルキル化アントラセンおよびアルキル化ピレンである。いずれも新規に分子設計・合成し、その熱相転移挙動、レオロジー特性、相転移前後の発光特性、組織構造などを網羅的に解析した。

ガラス転移のエンタルピー緩和の理解と制御

種々のアルキル鎖長の直鎖アルキル基置換PCBM誘導体を合成し、その自己組織化挙動の確認、DSC測定による相変化に関する検討を行った。

高分子フルイドの物性理解

液体モノマーに分岐側鎖を導入したフルオレンを選択し、ホモポリマーの合成、直鎖アルキル側鎖導入のフルオレンまたは無置換のフルオレンと連結させ、その重合体を合成した。それぞれのポリマーの熱相挙動、レオロジー、光物性を比較し、フルオレンユニットの隔離(被服)

度と相挙動、並びに光物性との相関に着目し検討を行った。

4. 研究成果

過冷却液体挙動の理解と制御

アルキル化アントラセン化合物では、分岐アルキル鎖の鎖長を変えることで、固体、速度論的に安定な液体、過冷却液体の3種類の状態を造り分け可能であることが分かった。アルキル鎖が短いと、アントラセンを含む共役ユニット間の相互作用に支配された固体として得られた。一方、分岐アルキル鎖長が長いと、十分に低い粘性で常温液体として得られたかに思われたが、実は時間、また温度制御により固化する、準安定な過冷却液体状態が優位に得られた。唯一、2-C₆C₈の分岐鎖を持つ分子のみ、速度論的に安定で分子合成から数年後の今でも保存状態にかかわらず液体状態であることが確認された。この液体は先の過冷却液体と比較して、粘性が高いことから、結晶化のプロセスに粘度が寄与することが明らかとなった。

一方、アルキル化ピレン化合物では、1置換、2置換、4置換のピレン誘導体の合成が可能であり、分子が非対称となる1置換体では速度論的に安定な液体として得られた。しかしながら、一部アルキル鎖による表面の被覆が少ない1置換体では、エキシマー発光が得られ、液体状態においてもピレン間の相互作用が顕著に存在することが分かった。4置換の誘導体では、粘性が高く、ピレンの被服度合いも高いため、速度論的に安定な液体として得られた。興味深いことに、複数の構造異性体を造り分けられることができる2置換体では、固体、速度論的に安定な液体、過冷却液体の3種類の状態が、分子の対称性、液体の粘性などに応じて得られることが分かった。また、過冷却状態からの結晶化現象が、結晶化速度を議論するのに適当なタイムスケールであることから、種々の結晶化速度の定量解析も可能であった。アルキル化ピレンの結晶化挙動は、結晶性ポリマーの示す熔融状態からの結晶化（マルチスケール階層化）に類似したプロセスで起こっていることが明らかとなった。

比較的単純な共役分子であるアントラセン、ピレンを題材に、分子構造に強く依存したバルクの液体物性の制御を可能とする分子設計戦略を示すことができた。今後、様々な機能性液体分子の開発が進む際には、分子構造とバルク相挙動の相関に関する本知見が有意義な情報を提供できると確信している。

ガラス転移のエンタルピー緩和の理解と制御

アルキル化フラーレン誘導体の相転移挙動で観測されたガラス転移のエンタルピー緩和の理解と制御を検討した。様々なアルキル鎖長のアルキル基置換 PC₆₁BM 誘導体を合成し、加熱アニリング処理後、過冷却液体となった状態での DSC 測定、得られるガラス転移のピーク化（エンタルピー緩和現象）を詳細に調査した。その結果、エンタルピー緩和現象は、特定長以上のアルキル鎖を導入した PC₆₁BM 誘導体では共通の現象であり、フラーレン間の相互作用が導入するアルキル鎖により抑制され、系のエントロピーが増加することに起因すると考察できた。また、過冷却状態からの短時間（数ヶ月単位）スケールの結晶化は観測できず、熱溶解後の高い粘性が結晶化を著しく抑制していることが分かった。

エントロピー（乱雑さ）の増した状態では、光導電性の向上は期待できず、実際に光伝導度を測定し、さらには太陽電池セルでの評価を行ったが、分岐アルキル基置換無しの PC₆₁BM の性能の半分以下となった。従って、乱雑さを積極的に有機薄膜太陽電池へ導入する取り組みは、本結果からは否定された。

高分子フルイドの物性理解

共役ユニットにフルオレンを基材とし、分岐アルキル鎖を導入した液体モノマーとする。そのホモポリマーは熔融ポリマーとなったが、一部直鎖アルキル基に置換することでアルキル鎖の体積割合を減少、更に裸のフルオレンにすることで更に減少させることで、それぞれエラストマー、固体と物質状態を制御できることが分かった。光学機能の変化に関しては、アルキル化フルオレン液体に連結するアクセプター共役ユニットを種々選択することで調整できる。特にエラストマー様となる共役ポリマーは過去に報告例もなく、その未探索物性、自由加工性の面からも極めて興味深い。また、粘性の異なる二種のソフト共役ポリマーを混ぜることで、混相、相分離を機械/速度論的に制御できた。根本的には、これら制御はモノマーのフルオレン表面のアルキル鎖による被服度の違いに起因することから、高分子のバルク相挙動を分子構造レベルから操作できる新たな材料設計指針となる。

その他、アルキル化ナフタレン液体の発光挙動に影響を及ぼす構造異性体（分岐アルキル鎖の導入位置：ナフタレンの1-または2-位）の効果を検討した結果、1-置換体ではエキシマー形成が2-置換体より顕著になることが分かった。ニュートニアン液体、粘性の違いも大差無い中、置換基導入位置がナフタレンの電子構造に強く影響し、そのまま液体物性に反映することが明らかとなった。また、ダブルデッカー型ルテチウムフタロシアニン液体を合成した結果、アルキル鎖の長さに寄らず過冷却状態の液体相を形成することが分かった。室温において固体となる液体フタロシアニンにおいても、一度等方相へ加熱処理すると、組織化構造形成に長時間を有することが分かった。特に大きな骨格となるアルキル化フタロシアニンでは、粘性が高く、分子運動性が抑制されるため、ナノ組織構造形成が速度論的に影響を受けることが分かった。一方、ダブルデッカー型ルテチウムフタロシアニン固有の多段階酸化還元能、スピン活性 on-off 性能に関しては、モノマー分子の挙動と遜色なく液体状態においても検出できたことから、アルキル化分子系の高機能化が同分子設計戦略で可能であることを立証した。

以上、共役系液状材料の相挙動解明および機能化を目指し研究を展開したことで新たな方向性を見出すことに成功した。具体的には、嵩高く柔らかいアルキル鎖により隔離された共役部位をコロナ帯電させ、液状の誘電体として取り扱うことで、液体エレクトレット素子へ組み込むことが可能となった。この液体エレクトレットは、圧電素子や周波数を変調可能なアコースティックアクチュエーターとして応用展開が期待できる。同研究の方向性にて、本基盤(B)研究の最終年度は一端終了とし、新たに基盤(A)研究として研究を継続することとなった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 16 件)

- 1) Fengniu Lu, Keita Hagiwara, Michito Yoshizawa, Kazuhiko Nagura, Shinsuke Ishihara, Takashi Nakanishi, "Luminescence tuning with excellent colour homogeneity and steadiness using fluorescent molecular liquids", *J. Mater. Chem. C*, 査読有, 7(9), 2577-2582 (2019). DOI: 10.1039/c8tc06254d
- 2) Fengniu Lu, Keumhee Jang, Izabela Osica, Keita Hagiwara, Michito Yoshizawa, Masashi Ishii, Yoshiaki Chino, Kazuchika Ohta, Kinga Ludwichowska, Krzysztof Jan Kurzydłowski, Shinsuke Ishihara, Takashi Nakanishi, "Supercooling of functional alkyl-p molecular liquids", *Chem. Sci.*, 査読有, 9(33), 6774-6778 (2018). DOI: 10.1039/c8sc02723d
- 3) Agnieszka Zielinska, Atsuro Takai, Hiroya Sakurai, Akinori Saeki, Marcin Leonowicz, Takashi Nakanishi, "A Spin-Active, Electrochromic, Solvent-Free Molecular Liquid Based on Double-Decker Lutetium Phthalocyanines Bearing Long Branched Alkyl Chains", *Chem. Asian J.*, 査読有, 13(7), 770-774 (2018). DOI: 10.1002/asia201800175
- 4) Bhawani Narayan, Kazuhiko Nagura, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata, Akira Shinohara, Hideyuki Shinmori, Hao Wang, Quan Li, Xiaofeng Sun, Hongguang Li, Shinsuke Ishihara, Takashi Nakanishi, "The effect of regioisomerism on the photophysical properties of alkylated-naphthalene liquids", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 20(5), 2970-2975 (2018). DOI: 10.1039/C7CP05584F
- 5) Fengniu Lu, Naoki Kitamura, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata, Takashi Nakanishi, Yuki Kurashige, "Experimental and theoretical investigation of fluorescence solvatochromism of dialkoxyphenyl-pyrene molecules", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 20(5), 3258-3264 (2018). DOI: 10.1039/C7CP06811E
- 6) Martin J. Hollamby, Catherine F. Smith, Melanie M. Britton, Ashleigh E. Danks, Zoe Schnepf, Isabelle Grillo, Braian R. Pauw, Akihiro Kishimura, Takashi Nakanishi, "The aggregation of an alkyl-C₆₀ derivative as a function of concentration, temperature and solvent type", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 査読有, 20(5), 3373-3380 (2018). DOI: 10.1039/C7CP06348B
- 7) Avijit Ghosh, Takashi Nakanishi, "Frontier of solvent-free functional molecular liquids", *Chem. Commun.*, 査読有, 53(75), 10344-10357 (2017). DOI:10.1039/C7CC05883G
- 8) Yoshiaki Chino, Avijit Ghosh, Takashi Nakanishi, Nagao Kobayashi, Kazuchika Ohta, Mutsumi Kimura, "Stimuli-responsive Rheological Properties for Liquid Phthalocyanines", *Chem. Lett.*, 査読有, 46(10), 1539-1541 (2017). DOI:10.1246/cl.170672
- 9) Fengniu Lu, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata, Izuru Kawamura, Akinori Saeki, Masashi Ishii, Kazuhiko Nagura, Takashi Nakanishi, "A Guide to Design Functional Molecular Liquids with Tailorable Properties using Pyrene-Fluorescence as a Probe", *Sci. Rep.*, 査読有, 7, 3416 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-03584-1
- 10) Takashi Nakanishi, "Room Temperature Functional Liquid Materials", *EKISHO*, 査読有, 20, 175-181 (2016). URL: <http://jlc.s.jp/2016/08/9084>

[学会発表](計 64 件)

- 1) 中西尚志, "Supercooling of Alkylated- Luminescent Molecular Liquids", 第28回日本MRS年次大会(北九州国際会議場, 北九州市, 2018年12月19-20日)
- 2) Takashi Nakanishi, "Alkylated- Functional Molecular Liquids: Liquid Physical Properties and Printed Electronics Applications", The 10th Singapore International Chemistry Conference (National University of Singapore, Singapore, December 16-19, 2018)
- 3) Takashi Nakanishi, "Alkyl- Optoelectronically-Active Molecular Liquids", The 12th SPSJ International Polymer Conference (International Conference Center Hiroshima, Hiroshima, Japan, December 5-7, 2018)
- 4) Takashi Nakanishi, "Novel Soft Matter/Materials; Optoelectronically-Active Alkyl-Molecular Liquids", Tsukuba Global Science Week Symposium (EPOCHAL TSUKUBA, Tsukuba, Japan, September 22, 2018)

- 5) Takashi Nakanishi, "Functional Molecular Liquids towards Liquid Electret Applications", MANA International Symposium 2018 (EPOCHAL TSUKUBA, Tsukuba, Japan, March 5-7, 2018)
- 6) Takashi Nakanishi, "Functional Molecular Liquids: Alkylated- Molecular Design, Liquid Physical and Optoelectronic Properties", GSS & AMLS Seminar (Hokkaido University, Sapporo, Japan, November 8, 2017)
- 7) Takashi Nakanishi, "Functional Molecular Liquids: Toward Liquid Electret Devices", Japanese-Canadian Frontiers of Science Symposium (OIST, Japan, November 2-5, 2017)
- 8) 中西尚志, "脱 XX 色がモチベーションとなった液状系分子材料の創出", 第 32 回高分子学会関東支部茨城地区若手の会交流会 (つくばセミナーハウス, つくばみらい市, 2017 年 10 月 30-31 日)
- 9) 中西尚志, "ソフトクロモフォア特性を有す液体ポルフィリン", 第 66 回高分子討論会 (愛媛大学, 松山市, 2017 年 9 月 20 - 22 日)
- 10) Takashi Nakanishi, "Novel Liquid Architectonics: Alkylated- Functional Molecular Liquid", IIT Madras Special Seminar (IIT Madras, Chennai, India, January 23-26, 2017)
- 11) Takashi Nakanishi, "Uncommon Liquid Matter: Functional Alkylated- Molecular Liquids", 第 13 回日独先端科学(JGFoS)シンポジウム (Steigenberger Hotel Sanssouci, Potsdam, Germany, October 6-9, 2016)
- 12) Takashi Nakanishi, "Solvent-free Functional Molecular Liquids", The 26th International Liquid Crystal Conference (Kent State University, Kent, Ohio, USA, July 31 - August 5, 2016)
- 13) Takashi Nakanishi, "Solvent-free Functional Molecular Liquids with Alkylated- Engineering Concept", International Symposium on Polymer and Related Materials (Harbin Engineering University, Harbin, China, July 9-12, 2016)
- 14) Takashi Nakanishi, "Alkylated- Functional Molecular Liquids: Frontier of Fluids", 信州大学繊維学部講演会 (信州大学繊維学部, 長野県上田市, 2016 年 6 月 10 日)
- 15) 中西尚志, "光電子機能の精密制御を可能とする柔らかなアルキル- 分子系の創成", 日本化学会第 96 春季年会 (同志社大学京田辺キャンパス, 京田辺市, 2016 年 3 月 24 - 27 日)
- 16) Takashi Nakanishi, "Solvent-free Molecular Liquids with Opto-electronic Properties", The 1st Int. Symp. On COE for Innovative Mat. Sci. Based on Supramolecules (しいのき迎賓館, 金沢市, March 10, 2016)
- 17) 中西尚志, "アルキル- エンジニアリングによるエキゾチック分子材料の創成", 第 16 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム (NIMS, つくば市, 2015 年 10 月 26 - 27 日)
- 18) Takashi Nakanishi, "Alkyl- Engineered Solvent-free Liquid Materials with Optoelectronic Functions", 13th European Conference on Molecular Electronics (UNISTRA-CNRS, Strasbourg, France, September 1-5, 2015)

〔図書〕(計 4 件)

- 1) Akira Shinohara, Chengjun Pan, Takashi Nakanishi (章著), "Ultra-Flexible, Fluidic, Optoelectronically-Active Molecular/Polymeric Materials", Hiroko Yamada, Shiki Yagai eds., Light-active functional organic materials, Pan Stanford Publishing, 2019, in press.
- 2) Bhawani Narayan, Takashi Nakanishi (章著), "Room-Temperature Liquid Dyes", Takashi Nakanishi ed., Functional Organic Liquids, Wiley-VCH, 2019, Chapter 1, pp. 1-20.
- 3) Ghosh Avijit, Takashi Nakanishi (章著), "Liquids Based on Nanocarbons and Inorganic Nanoparticles", Takashi Nakanishi ed., Functional Organic Liquids, Wiley-VCH, 2019, Chapter 9, pp. 151-168.
- 4) 中西尚志, "アルキル- エンジニアリング: 自己組織化と非組織化", 編集代表; 中西尚志, フロンティア出版, 自己組織化マテリアルのフロンティア, 2015, pp.188-196.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

名称: ホルムアルデヒド検知センサ、および、それを用いたシステム

発明者: 石原 伸輔, ラブタ ヤン, 中西 尚志

権利者: 物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2017-172699

出願年月日: 2017 年 9 月 8 日

国内外の別: 国内

名称：電子装置
発明者：吉田学，末森浩司、中西尚志，ゴッシュ アビジット
権利者：産業技術総合研究所，物質・材料研究機構
種類：特許
番号：特願 2017-124302
出願年月日：2017 年 6 月 26 日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

http://www.nims.go.jp/func_t_mol_g/

https://samurai.nims.go.jp/profiles/nakanishi_takashi?locale=ja

6 . 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。