

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13706

研究課題名(和文) 光応答性スイッチング機能を有するポリマー白色発光体の創成と開発

研究課題名(英文) Synthesis and Development of White Fluorescent Polymer Illuminant bearing Photoresponsive Switching Function

研究代表者

赤木 和夫 (AKAGI, KAZUO)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：20150964

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：光三原色の赤緑青(RGB)の蛍光を有する三種類の芳香族共役ポリマーのそれぞれの側鎖に、光応答性ジチエニルエテン部位を導入した。三種類のポリマーを最適比で混合することにより、RGBのみならず白色の発光と消光を、外部紫外・可視光線の照射によりスイッチング制御することに成功した。次に、三種類のポリマーのひとつを、光応答性側鎖をもたないポリマーに置き換えることにより、白色と各RGB色との間で発光色が可逆的に変わるポリマー混合系を開発した。

研究成果の概要(英文)：We constructed photochemically fluorescent colour-tuneable systems consisting of photoresponsive conjugated polymer nanospheres. Photoresponsive conjugated polymers with red, green, and blue fluorescence were synthesized by introducing photoisomeric dithienylethene moieties in the side chains. A mixture of the red-, green-, and blue-fluorescent polymer nanospheres exhibited photoswitchable white fluorescence between emission and quenching by irradiating external lights in both the nanosphere solution and film state. In addition, reversible change in fluorescent colour between white and RGB was achieved by replacing a photoresponsive polymer with a non-photoresponsive analogue in the mixture. Thus, we demonstrated "photoresponsive polymer illuminant" systems bearing photochemically colour-tuneable white fluorescence.

研究分野：導電性、発光性あるいは液晶性を有する共役系高分子の合成、形態制御および機能発現

キーワード：芳香族共役ポリマー 白色発光 七色発光 光応答性 ジチエニルエテン 光スイッチング ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

$\pi$ 共役芳香族ポリマーは半導体的性質と発光性を有するため近年多くの注目を集めており、次世代光・電子デバイスとして有力な物質と見なされている。特に、外部刺激で光・電子的性質を制御することは高機能化の観点から必須とされている。

2. 研究の目的

芳香族共役ポリマーのナノ粒子からなる光応答性カラー(赤、緑、青、白色)発光体を開発する。(1) 先ず、各ポリマーの側鎖に光応答性部位を導入して、側鎖の開閉環光異性化を利用することで、ポリマーの各蛍光色の発光と消光をスイッチング制御する。(2) 次に、ポリマーの混合系において、光応答性ポリマーのひとつを、光応答性側鎖をもたないポリマーに置き換えることで、白色と各赤緑青色との間で可逆的に発光色が変わるポリマー系を構築する。(3) 七種の芳香族共役ポリマーの側鎖に、光応答性のジチエニルエテン部位を導入し、側鎖のジチエニルエテン部位の開環と閉環により、七色の発光と消光を光照射で制御する。

3. 研究の方法

共役ポリマーナノ粒子からなる光応答性フルカラー発光体を創成・開発する。具体的には次の4項目を実施する。(1) 光の三原色である赤緑青(RGB)の蛍光性を有する三種類の芳香族共役ポリマーを合成する。(2) 次に、各ポリマーの側鎖に光応答性部位を導入して、側鎖の光異性化(開環および閉環)に伴い、各赤緑青(RGB)の蛍光色が発光と消光を繰り返すことを試みる。(3) RGBポリマーのナノ粒子を調製し、それらを最適な組成比で混合して白色蛍光のナノ粒子溶液およびキャストフィルムを得る。これに紫外・可視光を照射することで、白色発光と消光の繰り返しを検討する。(4) ポリマーの混合系において、光応答性ポリマーのひとつを光応答性でない共役ポリマーに置き換えることで、白色とRGBとの間で発光色がスイッチングするかどうか明らかにする。(5) 七種の芳香族共役ポリマーの側鎖に、光応答性部位を導入し、側鎖の光異性化により、主鎖の発光と消光をスイッチングすることを明らかにする。

4. 研究成果

(1) 三種類の芳香族共役ポリマー(P1, P2, P3)を合成した(図1)。P1はフローレンとフェニレンからなるコポリマー誘導体、P2はポリパラフェニレンビニレン誘導体であり、それぞれ青および緑色の蛍光を示した。P3は、フローレン部位と4,7-(2-ジエチル)-2,1,3-ベンゾチアデアゾール部位を含むコポリマー誘導体であり、赤色の蛍光を発現する組成比を最適化した。

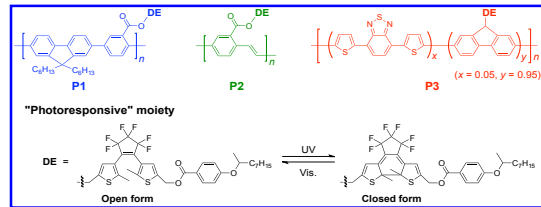


図1 光応答性側鎖をもつ発光性共役ポリマー (P1,P2,P3)

P1とP2は、フェニレン繰り返し単位部位に、P3はフローレン繰り返し単位部位に、それぞれ光応答性ジチエニルエテン[DE]部位を導入した(図1参照)。

(2) 各ポリマーに紫外光および可視光を照射すると、側鎖のDEが閉環および開環し、それに伴い、各赤緑青(RGB)の蛍光色が消光および発光することを明らかにした。紫外・可視光の照射に伴う蛍光の発光と消光の繰り返し耐久性を実証した(図2、左図)。

(3) 各RGBポリマーのナノ粒子を調製した後、これらを最適の組成比で混合して白色蛍光のナノ粒子溶液およびキャストフィルムを調製した。これに紫外・可視光を照射して、白色蛍光の発光と消光をスイッチング制御することに成功した(図2、右図)。

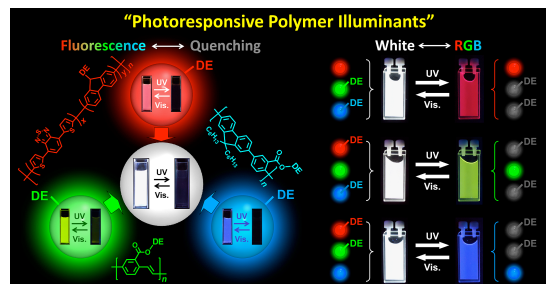


図2 外部紫外-可視光線の照射により、RGB色および白色の発光と消光を繰り返す光応答性ポリマーとその混合系(左図)。外部光照射により、白色と各RGB色間でスイッチングするポリマー混合系(右図)

(4) 三種類の芳香族共役ポリマー(P1, P2, P3)と同じ主鎖骨格を持ち、側鎖には光応答性部位を持たないポリマー(P1', P2', P3')を合成した。RGBポリマーナノ粒子からなる混合系において、ポリマーのひとつを、光応答性部位を持たない(長鎖アルキル基を有する)ポリマーに置き換えることで、白色と各RGB色との間で可逆的に発光色が変わる混合系を調製した。すなわち、混合系(P1', P2, P3)、(P1, P2', P3)、(P1, P2, P3')は全て白色蛍光を示し、これらに紫外光を照射すると、それぞれ赤、緑、青色の蛍光を示し、さらに可視光を照射すると、全て白色蛍光に戻ることを実証した(図2、右図)。

(5) ポリマーナノ粒子からなるキャスト薄膜を調製して、ナノ粒子からなる溶液の場合と同様の実験と評価を行った。これにより、

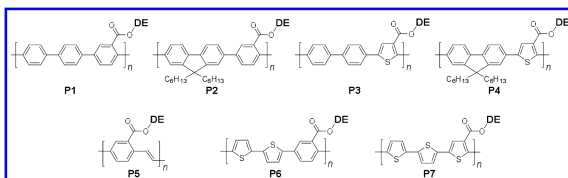


図3 光応答性側鎖をもつ七種の発光性共役ポリマーの分子構造 (P1~P7)

ナノ粒子からなる溶液および薄膜状態での光応答性スイッチング挙動を系統的に明らかにした。

(6) さらに、七種類の芳香族共役ポリマーを合成し、これらのポリマーの側鎖に、それぞれ光応答性ジチエニルエテン部位 (DE) を導入した (図3)。

(7) 各ポリマーに紫外光および可視光を照射することで、側鎖のDEが閉環および開環し、それに伴い、七色の蛍光色が発光および消光することを実証した。また、紫外・可視光の照射を繰り返すことで、蛍光の発光と消光の繰り返し耐久性を明らかにした。

(8) 七色発光のポリマーのナノ粒子を調製した後、ナノ粒子からなる溶液およびキャストフィルムを調製し、七色蛍光の発光と消光をスイッチング制御することに成功した (図4)。

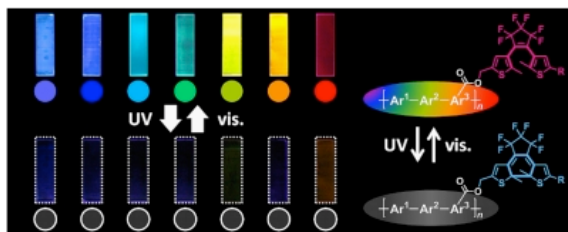


図4 外部紫外-可視光の照射により、七色の発光と消光を繰り返す光応答性共役ポリマーフィルム

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者は下線)

[雑誌論文] (計 18 件, 内査読有 14 件)

① S. Matsushita, Y. S. Jeong, Y. Okada, H. Hayasaka, K. Akagi, Electrochromically and Photochromically Controllable Multifunctional PEDOT Derivatives, *Adv. Funct. Mater.* 2017, in press.

DOI: adfm.201700929R1 査読有

② 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

③ 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

④ K. H. Kim, S. Lara-Avila, H. Kang, H. He, J. Eklof, S. J. Hong, M. Park, K. Moth-Poulsen, S. Matsushita, K. Akagi, S. Kubatkin, Y. W. Park, Apparent Power Law Scaling of Variable Range Hopping Conduction in Carbonized Polymer Nanofibers, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 37783 (1-8).

DOI: 10.1038/srep37783 査読有

⑤ B. Yan, S. Matsushita, K. Akagi, Morphology-Controlled Carbon and Graphitic Films Prepared from Helical PEDOT Films as Precursors via Solid-State Carbonization, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 8781-8791.

DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b04355 査読有

⑥ M. Nakamura, J. Suzuki, F. Ota, T. Takada, K. Akagi, K. Yamana, Helically Assembled Pyrene Arrays on an RNA Duplex that Exhibit Circularly Polarized Luminescence with Excimer Formation, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 9121-9124.

DOI: 10.1002/chem.201602043 査読有

⑦ B. A. San Jose, S. Matsushita, K. Akagi, Liquid Crystallinity-Enforced Chirality Transfer from Chiral Monosubstituted Polyacetylene Copolymer to Poly(*para*-phenyleneethynylene), *Macromolecules*, 2016, **49**, 7703-7708.

DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01952 査読有

⑧ S. Matsushita, B. Yan, M. Kyotani, K. Akagi, Morphology-Controlled Carbonaceous and Graphitic Materials Prepared from Conjugated Polymers as Precursors through Solid-State Carbonization, *Synth. Met.*, 2016, **216**, 103-112.

DOI: 10.1016/j.synthmet.2015.09.010 査読有

⑨ B. Yan, S. Matsushita, K. Suda, K. Akagi, Macroscopically Aligned Carbon and Graphite Whiskers Prepared from Poly(*meta*-phenylene) Derivatives with Helicene-like Helical Structures, *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 2973-2980.

DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b00303 査読有

⑩ K. Watanabe, H. Hayasaka, T. Miyashita, K. Ueda, K. Akagi, Dynamic Control of Full-Colored Emission and Quenching of Photoresponsive Conjugated Polymers by Photostimuli, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**, 2794-2806.

DOI: 10.1002/adfm.201500136 査読有

⑪ J. Park, T. Yu, T. Inagaki, K. Akagi, Helical Network Polymers Exhibiting Circularly Polarized Luminescence with Thermal Stability. Synthesis via Photo-Cross-Link Polymerizations of Methacrylate Derivatives in a Chiral Nematic Liquid Crystal, *Macromolecules*, 2015, **48**, 1930-1940.

DOI:10.1021/acs.macromol.5b00063 査読有

⑫ S. Ahn, S. Yamakawa, K. Akagi, Liquid Crystallinity-Embodied Imidazolium-Based Ionic Liquids and Their Chiral Mesophases Induced by Axially Chiral Tetra-Substituted Binaphthyl Derivatives, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 3960-3970.

DOI: 10.1039/c4tc02968b 査読有

⑬ K. Watanabe, Z. Sun, K. Akagi, Interchain Helically  $\pi$ -Stacked Assembly of Cationic Chiral Poly(para-phenylene) Derivatives Enforced by Anionic  $\pi$ -Conjugated Molecules through Both Electrostatic and  $\pi$ - $\pi$  Interactions, *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 2895-2902.

DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b00121 査読有

⑭ S. Matsushita, K. Akagi, Macroscopically Aligned Graphite Films Prepared from Iodine-Doped Stretchable Polyacetylene Films Using Morphology-Retaining Carbonization, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 9077-9087.

DOI: 10.1021/jacs.5b04012 査読有

⑮ 赤木和夫, 麻中の蓬, *高分子*, 2017, **66**, No. 5, 210. 査読無

⑯ 赤木和夫, 多岐亡羊の道, *液晶*, 2017, **21**, No. 2, 91. 査読無

⑰ 渡辺和誉, 赤木和夫, 光で光を制御する - 光応答性白色および虹色カラー発光体の創成, *化学*, 2016, **71**, No.10, 32 - 37. 査読無

⑱ 赤木和夫, 超階層構造制御されたらせん共役ポリマー, *高分子*, 2015, **64**, No. 11, 703-705. 査読無

[学会発表] (計 29 件、内招待講演 14 件)

① K. Akagi, Conjugated Polymers-Based Multifunctional Materials with Photoresponsive Helical Structures and Chiroptical Properties, Energy Materials Nanotechnology (EMN) Meeting on Smart and Multifunctional Materials June 24-28, 2017, Rome, Italy (基調講演)

② K. Akagi, Helical Structures and Chiroptical Properties of Multifunctional Conjugated Polymers, 29th International Symposium on Chirality (Chirality 2017), July 7-12, 2017,

Tokyo, Japan (招待講演)

③ K. Akagi, Hierarchically Assembled Conjugated Polymers with Photoresponsive Helical Structures and Chiroptical Properties, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2016) June 26-July 1, 2016, Guangzhou, China (招待講演)

④ K. Akagi, Advances in conjugated polymers The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), December 15-20, 2015, Honolulu, Hawaii, USA (招待講演)

⑤ K. Akagi, Recent Progress in Conjugated Polymers, Pacific Polymer Conference 14, December 9-13, 2015, Kauai, Hawaii, USA (招待講演)

⑥ K. Akagi, Hierarchically Assembled Conjugated Polymers with Helical Structures and Chiroptical Properties, Bristol-Heidelberg-Kyoto (BHK) Symposium, November 5-6, 2015, Bristol, UK (招待講演)

⑦ K. Akagi, Recent Progress in Conjugated Polymers, IUPAC 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME 2015), October 18-20, 2015 Yokohama, Japan (招待講演)

⑧ K. Akagi, Progress in Helical Conjugated Polymers, The Kyoto-Bordeaux Symposium, May 22, 2015, Kyoto, Japan (招待講演)

⑨ K. Akagi, Advances in Conjugated Polymers The International Symposium on Carbon Electronics (ISCE) 2015, May 11, 2015, Pusan, Korea (招待講演)

⑩ 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, 2017年3月16日, 慶応大学日吉キャンパス (招待講演)

⑪ 赤木和夫, キラル液晶の選択反射を用いた共役ポリマー発光のキラル分割と熱的スイッチング, 日本化学繊維研究所第74回講演会, 2016年11月10日, 京都大学桂ホール (京都市西京区) (招待講演)

⑫ 赤木和夫, キラル液晶が織りなす捻れの世界 - ヘリカル積層型共役ポリマーの合成とキラル液晶の選択反射による円偏光発光の巻き制御, 日本学術振興会第142委員会, 2016年3月10日, PORTA (ポルタ) (東京都新宿区神楽坂) (招待講演)

⑬ 赤木和夫, キラル液晶が織りなす捻れの

世界, 日本学術振興会・情報科学用有機材料第 142 委員会, 2016 年 3 月 10 日, 東京理科大学神楽坂キャンパス、(東京都新宿区) (招待講演)

⑭ 赤木和夫, 共役ポリマーの円偏光発光における極限的非対称性因子の実現, 日本化学繊維研究所第 73 回講演会, 2015 年 11 月 10 日, 京都大学桂ホール (京都市西京区) (招待講演)

その他の発表 15 件

[図書] (計 2 件)

① S. Matsushita, B. A. San Jose, K. Akagi (分担執筆), “Functional Nanostructured Conjugated Polymers”, In Functional Organic and Hybrid Nanostructured Materials: Fabrication, Properties, and Applications, Ed., Q. Li, Wiley-VCH, (2017), Chapter 14, in press.

② 赤木和夫 (分担執筆), “高分子機能, 電気・電子・磁性”, 「日本の高分子科学技術史第 2 巻」, 高分子学会, 58-61 (2016).

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 有機半導体

発明者: 劉 承訓、朝野剛、赤木和夫

権利者: JX 日鉱日石エネルギー会社

種類: 特許

番号: ZL201280022464.1

出願年月日: 平成 28 年 6 月 1 日

国内外の別: 中華人民共和国

○取得状況 (計 2 件)

名称: 有機半導体 (Organic Semiconductor)

発明者: 劉 承訓、朝野剛、赤木和夫

権利者: JX 日鉱日石エネルギー会社

種類: 特許

番号: US 8,981,120 B2

出願年月日: 平成 25 年 11 月 8 日

取得年月日: 平成 27 年 3 月 17 日

国内外の別: 米国

名称: 光学活性縮合系ポリマー、及びその製造方法

発明者: 赤木和夫、廣井良一

権利者: 京都大学、大塚化学株式会社

種類: 特許証

番号: 第 5921312 号

出願年月日: 平成 24 年 4 月 24 日

取得年月日: 平成 28 年 4 月 22 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ:

<http://www.fps.polym.kyoto-u.ac.jp/research.html>

受賞: 研究代表者 (赤木和夫) 平成 28 年度  
日本化学会賞受賞

6. 研究組織

(1) 研究代表者

赤木和夫 (AKAGI Kazuo)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 20150964

(2) 研究協力者 該当者なし