

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2008 ～ 2009
 課題番号：20750087
 研究課題名(和文) イオン液体可溶型 π 共役高分子の創製と溶液中における物理化学的挙動の解明
 研究課題名(英文) Synthesis of ionic liquid soluble type π -conjugated polymers and elucidation of their physicochemical properties in the solution
 研究代表者
 小久保 尚 (KOKUBO HISASHI)
 国立大学法人横浜国立大学・大学院工学研究院・特別研究教員
 研究者番号：80397091

研究成果の概要(和文)：

代表的な π 共役高分子であるポリチオフェンやポリフルオレンの側鎖にポリエーテルをグラフト化した高分子を合成した。得られた高分子は水や多くの有機溶媒の他にイオン液体にも可溶であった。この高分子溶液の光学的性質は溶媒のドナー性に依存することを見出した。温度応答性を示すポリエーテルを側鎖に導入した π 共役高分子は、相転移温度前後でその蛍光挙動が大きく変化することが可能となった。本研究で得られた知見は機能性高分子材料の設計の指針となるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：

Polyether grafted- π -conjugated polymers were synthesized by polycondensation and anionic polymerization. The obtained polymers were soluble in water, lots of organic solvents and ionic liquids. Optical properties of the polymer solution depended on the donor ability of the solvents. π -Conjugated polymers introducing thermosensitive polyether were found that fluorescence behavior changed at phase transition temperature. This investigation is possible to guide a design for the functional polymer materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード： π 共役高分子、ポリチオフェン、ポリフルオレン、ポリエーテルグラフト高分子、イオン液体、LCST型相挙動、蛍光共鳴エネルギー移動

1. 研究開始当初の背景

独特の光学的・電気化学的性質を有する π 共役高分子は主鎖が剛直なため、ほとんどの

溶媒に対して不溶である。そのためフレキシブルなアルキル基などの側鎖を導入することで、有機溶媒への溶解性を付与することが

可能となる。 π 共役高分子が発見されてから30年が経過した今日では、溶液中での光学的・電気化学的挙動に関する多くの有用な知見が得られてきた。

また近年ではイオン液体と呼ばれる陽イオンと陰イオンのみから構成される室温で液体の物質が注目を浴びている。このイオン液体中での π 共役系分子が独特の光学的物性を示すことが明らかとなっている。さらに一部のメタル系高分子がイオン液体中で低温相溶・高温相分離のLCST型相挙動を示すなど、独特の溶解挙動を示すことが分かっている。しかし π 共役高分子はイオン液体に不溶であるため、イオン液体中での固体状態の性質に関する研究がわずかになされている状態である。すなわち π 共役高分子の溶液状態における光学的性質や溶解挙動に関する知見は皆無であった。

2. 研究の目的

本研究はイオン液体可溶性 π 共役高分子の合成手法の確立を第一の目的に掲げ、主鎖に代表的な π 共役高分子であるポリチオフェンとポリフルオレンを選択した。側鎖にイオン液体可溶性を付与するため、ポリ(エチレンオキシド) (PEO)を選択した。側鎖にPEOを選択した理由として、イオン液体のみならず水や多くの有機溶媒に可溶であるため、幅広い溶媒に溶解可能となり、系統的に溶液中における挙動を調べることが出来るからである。ビニル系高分子や低分子を側鎖に導入することでは達成できない。さらにイオン液体中でLCST型相挙動を示すポリ(エチルグリシジルエーテル) (PEGE)を導入することで温度刺激に対して溶解挙動が変化し、その光学的性質の制御を試みた。

3. 研究の方法

通常、 π 共役高分子に対して他の高分子をグラフト化する場合、リビングラジカル重合

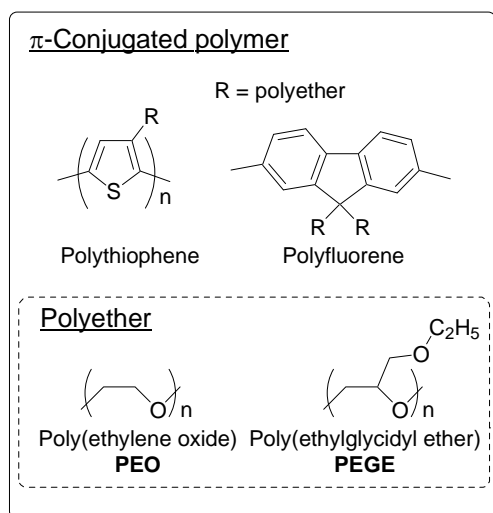


図1 本研究で用いた π 共役高分子とポリエーテル

を用いられているが、本系ではポリエーテルを導入するため、アニオン重合を選択した。主鎖の重合はNiゼロ化錯体を用いた脱ハロゲン重合によって行った。図1に高分子の構造式を示す。ポリチオフェン、ポリフルオレンとともに得られたポリエーテルグラフト型 π 共役高分子は収率良く得られた。得られた高分子を各種溶媒に溶解させ、吸収・蛍光スペクトルを測定し、光学的性質を評価した。また溶液の溶解挙動を調べるために、DLS測定やキャスト膜のAFM測定を行った。

またポリフルオレンは主鎖にアクセプター性が高いユニットを導入することで、条件によっては蛍光共鳴エネルギー移動が発現することが知られているため、図2のようにポリフルオレン主鎖にベンズチアジアゾールを導入しランダム共重合体を得た後、アニオン重合によってPEGEを側鎖に導入した。

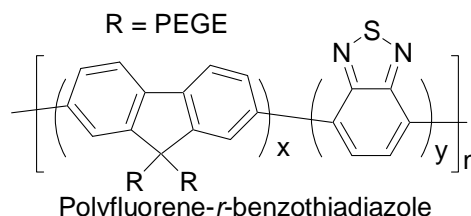


図2 ポリフルオレン/ベンズチアジアゾール共重合体の構造

4. 研究成果

(1) ポリチオフェン-*g*-PEO

得られた高分子は水やほとんどの有機溶媒、イオン液体に可溶であった。図3に示すように、溶媒によって様々な発光色を示した。水溶液は完全に溶解しておらず、固体状態の物性が反映されたが、その他の溶媒中では溶媒のドナー性に影響を受けることが分かった。

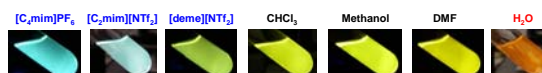


図3 PEOグラフト型ポリチオフェンの蛍光の溶媒依存性

(2) ポリチオフェン-*g*-PEGE

この高分子の水やイオン液体溶液はLCST型相挙動を示した。特に水溶液は相転移温度以上では蛍光を全く示さなかった。種々の検討より、温度応答する側鎖が主鎖に対して直接結合していることから、このような珍しい現象が見出されたものと考えられた。

さらに、この性質を利用して蛍光強度が温度刺激に対して応答するゲル膜の創製を試みた。この水溶液中でアクリルアミドをゲル化させた結果、ゲル薄膜が作製された。相転移温度以上で、図4のように得られたゲル薄膜は半透明から完全に白濁した。さらに相転移温度以下では青色蛍光を示していたが、相転移温度以上では完全に消光した。これは水

溶液中での溶解挙動・光学的性質が反映されたものである。

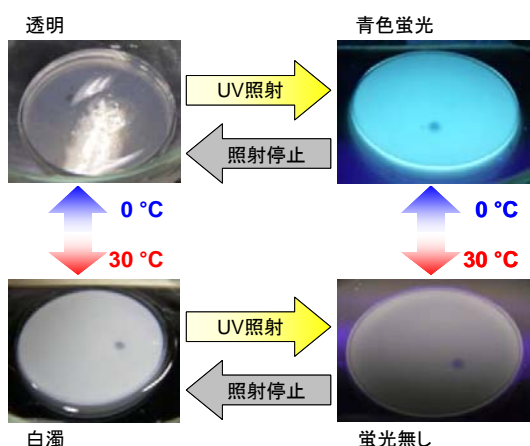


図4 PEGE グラフト型ポリチオフェンゲル膜の蛍光の温度応答挙動

(3) ポリフルオレン-g-PEO, PEGE

得られた高分子は種々の溶媒に可溶であった。特に PEGE グラフト型ポリフルオレンはイオン液体中で LCST 型相転移現象が見出された。このとき、液-液相分離であったので相分離をしても蛍光は観測された。しかし主鎖間距離が狭まったため濃度消光が観測された。(図5)

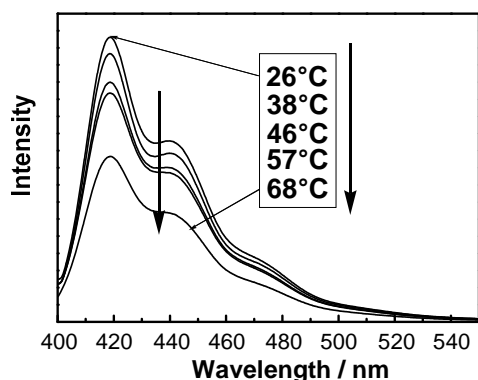


図5 PEGE グラフト型ポリフルオレン/イオン液体溶液の蛍光スペクトルの温度依存性

(4) ポリフルオレン-g-PEGE のエネルギー移動現象

ベンズチアジアゾールユニットが主鎖のうち 22 mol% の場合、溶解性に寄与する側鎖の割合が減少したため、各種溶媒への溶解性が低下した。THF 溶液ではフルオレン由来の青色蛍光に加え、弱いながらもベンズチアジアゾール由来の緑色蛍光が重なり合い、白色に近い蛍光として観測された。このキャスト膜は溶液と異なり、青色蛍光が低下し、緑色蛍光の相対強度が向上したため、緑色の蛍光として観測された(図6)。貧溶媒を添加した系などの検討により、薄膜状態では濃度消光の

ため蛍光強度が弱まったが、分子間のエネルギー移動(蛍光共鳴エネルギー移動; FRET)のためフルオレン由来の相対蛍光強度が低下したものと考えられる。

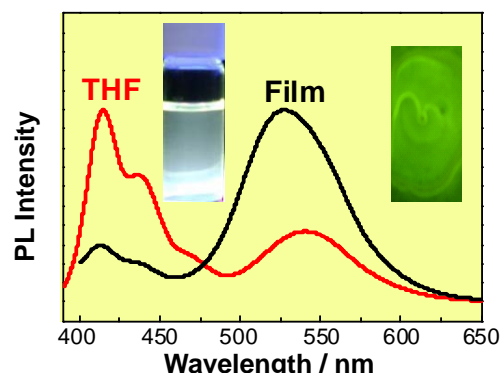


図6 PEGE グラフト型(ポリフルオレン-ベンズチアジアゾール)共重合体の THF 溶液と薄膜の蛍光スペクトル。

(5) まとめ

本研究ではポリエーテルグラフト型π共役高分子を合成することに成功した。π共役主鎖に対してポリエーテルをグラフト重合する例はほとんど無いため、合成化学的にも有意義な結果と考えられる。得られた高分子は一般的に合成されるπ共役高分子では報告されていないほど多くの溶媒に対して可溶であったため、溶液の光学的性質について系統的に調べることが可能であった。

側鎖高分子の LCST 型相挙動を利用してπ共役高分子の蛍光の ON/OFF にも成功した。さらに主鎖の構造を選択することでエネルギー移動を生じさせる系も発展的に開発することが出来た。

以上の結果は、溶液の基礎的性質から、光学的性質を利用した材料開発まで幅広く行ったものであり、重要な知見が得られたものと確信している。

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)

[学会発表] (計 15 件)

- 1) 小久保 尚 「FRET を示すポリエーテルグラフト型ポリフルオレンの合成とその蛍光挙動」第 59 回高分子学会年次大会、平成 22 年 5 月 27 日、パシフィコ横浜
- 2) 青木 大祐 「ポリエーテルを側鎖に有するポリ(フルオレン-ベンズチアジアゾール)共重合体の合成と溶液中での溶解・光学的挙動」日本化学会第 90 春季年会、平成 22 年 3 月 27 日、近畿大学
- 3) 小久保 尚 「イオン液体可溶性π共役高分

- 子の創製と機能化 (招待講演)」第 27 回高分子学会関東支部千葉地域活動若手セミナー、平成 22 年 3 月 17 日、千葉大学
- 4) 小久保 尚「側鎖にポリエーテルを有するポリチオフェンの光学的物性制御」第 58 回高分子討論会、平成 21 年 9 月 17 日、熊本大学
 - 5) 青木 大祐「種々の溶媒に可溶なポリエーテルグラフト型ポリフルオレンの合成と溶解挙動、および光学的性質」日本化学会第 3 回関東支部大会、平成 21 年 9 月 4 日、早稲田大学 (学生講演賞受賞)
 - 6) 小久保 尚「共役系高分子を用いた新たな光・電子機能の創生 (依頼講演)」高分子学会関東支部第 47 回湘北地区懇話会、平成 21 年 6 月 26 日、横浜国立大学
 - 7) 小久保 尚「Synthesis, Optical and Solution Properties of Polyether-Grafted Polythiophenes Dissolved in Ionic Liquids」COIL-3 (3rd International Congress on Ionic Liquids)、平成 21 年 6 月 2 日、Cairns, Australia
 - 8) 青木 大祐「Synthesis and Characterization of Ionic Liquid-Soluble π -Conjugated Polymers」COIL-3 (3rd International Congress on Ionic Liquids)、平成 21 年 6 月 2 日、Cairns, Australia
 - 9) 小久保 尚「温度応答性ポリエーテルグラフト型ポリチオフェンの蛍光強度制御」第 58 回高分子学会年次大会、平成 21 年 5 月 29 日、神戸国際会議場
 - 10) 青木 大祐「LCST 型相挙動を示すポリエーテルグラフト型ポリフルオレンの合成と物性評価」第 58 回高分子学会年次大会、平成 21 年 5 月 27 日、神戸国際会議場
 - 11) 小久保 尚「ポリエーテルグラフト型ポリチオフェン類の合成と光学的物性、及び蛍光の温度応答制御」日本化学会第 89 回春季年会、平成 21 年 3 月 28 日、日本大学
 - 12) 青木 大祐「イオン液体可溶型 π 共役高分子の合成とキャラクターゼーション」第 58 回高分子討論会、平成 20 年 9 月 26 日、大阪市立大学
 - 13) 古屋 光教「 π 共役高分子のイオン液体中での吸収発光特性」第 58 回高分子討論会、平成 20 年 9 月 24 日、大阪市立大学
 - 14) 青木 大祐「イオン液体可溶性ポリフルオレンの溶解状態における発光挙動」第 57 回高分子学会年次大会、平成 20 年 5 月 28 日、パシフィコ横浜
 - 15) 古屋 光教「イオン液体可溶性ポリチオフェンの光学的物性」第 57 回高分子学会年次大会、平成 20 年 5 月 28 日、パシフィコ横浜

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小久保 尚 (KOKUBO HISASHI)
 国立大学法人横浜国立大学・大学院工学研究院・特別研究教員
 研究者番号：80397091

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：