

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 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：25620101

研究課題名(和文)発光特性と機械特性に優れた被覆共役高分子の開発

研究課題名(英文) Synthesis of isolated conjugated polymers with unique photophysical and mechanical properties

研究代表者

杉安 和憲 (Sugiyasu, Kazunori)

独立行政法人物質・材料研究機構・高分子材料ユニット・主任研究員

研究者番号：80469759

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)：高分子主鎖が被覆された共役高分子の効率的な合成法を確立し、その光機能材料としての応用展開を行った。共役系主鎖を立体的に孤立させ、励起状態の無輻射失活を抑制することによって、薄膜状態で高い発光特性有する高分子材料の開発に成功した。これらの高分子は、ブレンド性や機械特性において、一般的な共役高分子とはまったく異なる特性を示した。このような利点を生かして、有機発光デバイスへの応用を展開した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we succeeded in synthesizing structurally isolated conjugated polymers. These new polymers were found to have high fluorescence quantum yields owing to the suppression of non-radiative decay processes of the excited states by the isolation. In addition, we found that these polymers are unique in terms of blendability and mechanical properties. Taking these unique advantages, we have further explored the potential application of these polymers in light emitting devices such as organic light emitting diodes.

研究分野：高分子化学

キーワード：共役系高分子 発光材料 分子ワイヤ

1. 研究開始当初の背景

共役高分子は、高分子主鎖に非局在化した電子を有し、光・電子的に興味深い物性・機能を有する。また、成形・加工のプロセスが容易に行えるため、有機エレクトロニクスにおける基幹材料に位置づけられている。1990年に Friendらは共役高分子を用いた有機ELの作製に成功し注目を集めた(*Nature*, **1990**, 347, 539)。しかしながら、薄膜状態でも高い発光量子収率を示す共役高分子は数少ない。これは、高分子主鎖間の強い分子間相互作用によって無輻射失活過程が促進され、結果として発光効率が低下するためである。

高分子主鎖間の電子的な相互作用が十分に弱ければ、薄膜状態においても高い発光効率を実現できる可能性がある。実際に、共役高分子を被覆するという分子設計が提案されている(総説: Anderson et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1028)。Andersonらはシクロデキストリンを用いたロタキサン構造によって共役系分子を孤立化し、発光効率の高い有機ELの作製に成功した(*Nat. Mater.* **2002**, 1, 160)。寺尾らは、シクロデキストリンを用いた[1]-ロタキサン構造をモノマー分子とする共役高分子の合成に成功し、その優れた発光特性を報告している(*JACS*, **2009**, 131, 16004)。国内外での類似研究は、上記の2つのグループの他には数えるほどしかなく、そのほとんどがロタキサン構造を鍵とするため合成の難易度が高い。

2. 研究の目的

本研究では、高分子主鎖が被覆された共役高分子の効率的な合成法を確立し、その光機能材料としての応用展開を目的とした。共役系主鎖を立体的に孤立させ、励起状態の無輻射失活を抑制することによって、薄膜状態における高い発光特性を実現する。

このような『特殊構造高分子』は、そのユ

ニークな構造に起因して既存の高分子にない新しい機能を有するが、一般的な合成法が確立されておらず多様性に欠ける(それこそが『特殊』と呼ばれる所以であろう)。本研究では、新規モノマー分子を開発し、被覆された共役高分子を多種多様に合成する。固体状態での発光特性(発光色・量子収率)および機械特性(熱可塑性・粘弾性)を系統的に評価する。特性の良い材料については有機ELやレーザーの作製まで展開することを狙った。

3. 研究の方法

我々は以前にポリチオフェン1本を絶縁被覆した分子電気コードの合成に成功している(*JACS*, **2010**, 132, 14754)。本研究では、この分子設計を発展させ、光物性に優れた共役高分子を合成する。

得られた高分子について、吸収スペクトル、蛍光スペクトル、蛍光寿命、蛍光量子収率などを測定し、基礎的な光物性を評価する。特に、被覆高分子と一般的な高分子を詳細に比較し、光物性における被覆の効果を明らかにする。

また、これらの高分子の構造的な特徴として、
- スタッキングできないことがあげられる。すなわち、結晶性が低く、熱成形性(Thermoformability)を期待できる。熱成形が可能な共役高分子はほとんど知られていないが、有機デバイスへの応用へ向けて極めて重要な基礎物性となる。示差走査熱量測定(DSC)や粉末X線回折(PXRD)の測定から、材料のアモルファス性を評価する。

以上のように多角的な測定から、『発光特性と機械特性に優れたプラスチック』としての物性を評価する。

デバイスの作製・評価は共同研究によって行った。

4. 研究成果

我々が以前に報告している絶縁被覆ポリチオフェン (*JACS*, **2010**, *132*, 14754) の分子設計をベースとして、環状側鎖を有する蛍光性の共役ポリマーを合成した (図 1)。薄膜状態においても主鎖が孤立化されており、光励起状態の無輻射過程が低減されるため、これらの高分子の薄膜は良好な発光量子収率 (0.12~0.44) を示した (図 1b)。また、高分子主鎖間の相互作用が阻害されているため、結晶性が低く、容易にプロセスできることが分かった。例えばポリマー 1 のガラス転移温度は 22 °C であり、共役系高分子のそれとしては異常に低い。ナノインプリンティング法によって、容易にパターンニングすることができた (図 1c)。現在、得られた周期構造を利用してレーザー発振などへの応用を検討中である。

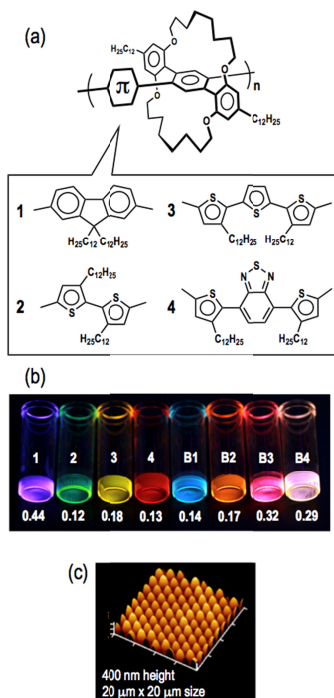


図 1 (a) 蛍光性の被覆共役系高分子, (b) 薄膜の写真 (UV 照射下): B1~B4 は 1~4 のブレンド膜。それぞれのブレンド比(1/ 2/ 3/ 4)は、B1 (100/ 10/ 0/ 0), B2 (0/ 0/ 100/ 5), B3 (100/ 0/ 0/ 5), B4 (200/ 0/ 3/ 1)。

非常に興味深いことに、このようにして設計された共役ポリマーは互いに相分離することなく任意に混和した。このような高分子ブレンド中での光物理挙動を調べるために、青色発光性共役ポリマー (ドナー, 1) と黄色発光性共役ポリマー (アクセプター, 3) からなるポリマーブレンドを用いて、蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) プロセスを詳細に評価した。その結果、図 2 に示すように、この被覆共役ポリマーブレンドにおいては、効率的な FRET と、アクセプターポリマーの希釈効果によって、全体としての発光量子収率が向上されることがわかった。高分子ブレンドの観点から、新しい材料創製へとつながる可能性がある。

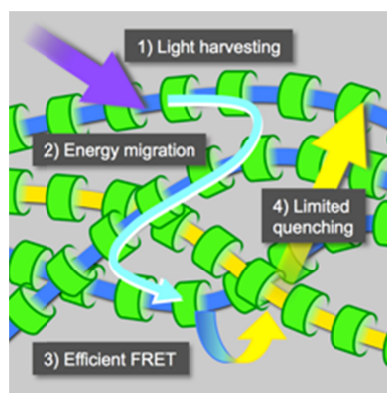


図 2 発光性の被覆共役系高分子ブレンド中における光物理過程。

本研究のコンセプトをさらに推進するために、被覆共役系高分子と一般的な共役系高分子のブロックコポリマーの合成も行った。被覆の有無によって共役系高分子の物性が大きく異なることは先の研究で明らか通りである。ブロックコポリマー化によって、これら 2 種類の対照的な共役系高分子を薄膜中で相分離させ、まったく異なる機能を内在する高分子材料の創成を狙った。

立体構造を造り込んだモノマー分子とし

て *m*-ターフェニル基を3位に有する新たなチオフェンモノマーを設計し、触媒移動型連鎖縮合重合 (CTP) を利用した新規な孤立化共役ポリマー (P3FT) の合成を行った (図3)。導入されたターフェニル基は、主鎖のポリチオフェンをフェンスのように孤立化するのみならず、ヘリンボーン型にかみ合うことによってポリチオフェン主鎖を平面化する。得られた P3FT が head to tail 型の立体規則性を有すること、重量平均分子量と数平均分子量の比が 1.2 未満であることを明らかとした。P3FT の薄膜状態の吸収および発光スペクトルはクロロホルム溶液のものと類似しており、P3FT は薄膜状態でも発達した共役系と孤立した主鎖を有することが明確に示された。

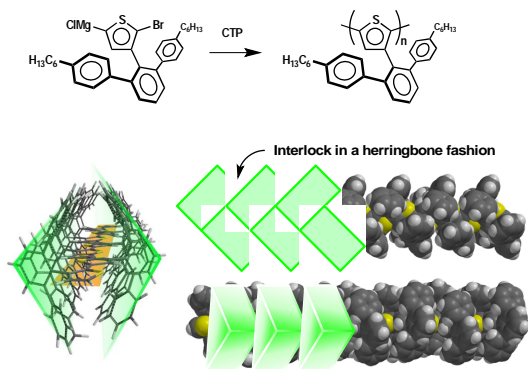


図3 ピケットフェンスポリチオフェンの合成。下はそのモデル図。

CTP を利用して孤立化部位 (P3FT) と非孤立化部位 P3HT を併せ持つ共役系ブロックコポリマーを合成し、薄膜におけるマイクロ相分離構造の評価を行った (図4)。非孤立化部位は、 π -スタッキングによって自己集合する。その結果、ブロックコポリマー系に特有のマイクロ相分離構造が形成された。単一の共役ポリマーフィルムにおいて、孤立鎖とスタッキング鎖という対照的な性質を併せ持つ相分離構造を達成する新たな分子デザインとして、新しい有機材料の創製に貢献するものと思われる。

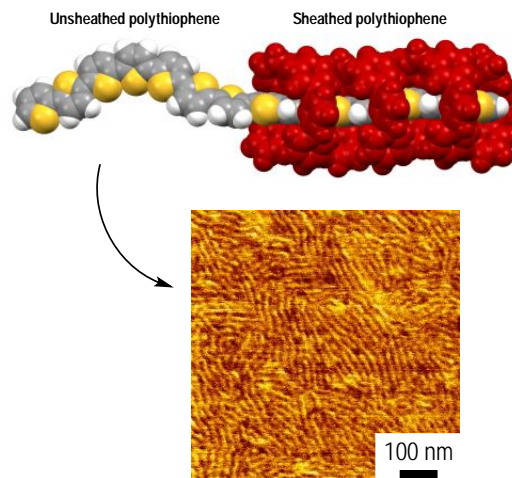


図4 一般的なポリチオフェンと被覆ポリチオフェンのブロックコポリマーとその相分離構造 (AFM 像)

以上のように本研究から、共役系高分子を被覆することによって新しい発光材料の創成が可能であることを示した。得られた高分子のいくつかは、共同研究によって有機 EL などのデバイス作製を進めている。

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)

[雑誌論文] (計7件)

- 1) M. Kiguchi, T. Ohto, S. Fujii, K. Sugiyasu, S. Nakajima, M. Takeuchi, H. Nakamura "Single Molecular Resistive Switch Obtained via Sliding Multiple Anchoring Points and Varying Effective Wire Length" *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 7327.
- 2) C. Pan, K. Sugiyasu, J. Aimi, A. Sato, M. Takeuchi "Picket-Fence Polythiophene and its Diblock Copolymers that Afford Microphase Separations Comprising a Stacked and an Isolated Polythiophene Ensemble" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 8870.
- 3) D. Sahoo, K. Sugiyasu, Y. Tian, M. Takeuchi,

- I. G. Scheblykin “Effect of Conjugated Backbone Protection on Intrinsic and Light-Induced Fluorescence Quenching in Polythiophenes” *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4867.
- 4) C. Pan, K. Sugiyasu, M. Takeuchi “Blending Conjugated Polymers without Phase Separation for Fluorescent Colour Tuning of Polymeric Materials through FRET” *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11814.
- 5) 杉安和憲 “孤立化された 共役系高分子の物性と機能” *高分子* **2014**, *63*, 227.
- 6) K. Sugiyasu, S. Ogi, M. Takeuchi “Strapped Porphyrin-Based Polymeric Systems” *Polymer J.* **2014**, *46*, 674.
- 7) C. Pan, K. Sugiyasu, Y. Wakayama, A. Sato, M. Takeuchi “Thermoplastic Fluorescent Conjugated Polymers: Benefits of Preventing π - π Stacking” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10775.
- Stacked and Isolated Polythiophene Ensemble” CURO- π (2014年10月19日～21日) Kyoto University
- 5) 杉安和憲, 竹内正之 “孤立化された p 共役系高分子の物性と機能” 第60回高分子研究発表会 (2014年7月24日～25日) 兵庫県民会館
- 6) C. Pan, K. Sugiyasu, A. Sato, J. Aimi, M. Takeuchi “Picket Fence Polythiophene and its Diblock Copolymers that Afford Microphase Separations Comprising a Stacked and Isolated Polythiophene Ensemble” NIMS Conference 2014 (2014年7月1日～3日) つくば国際会議場
- 7) C. Zhao, K. Sugiyasu, M. Takeuchi “Twisting Polythiophene Backbone through Cyclopolymerization of Gemini Thiophene Monomer” NIMS Conference 2014 (2014年7月1日～3日) つくば国際会議場
- 8) 杉安和憲 “超分子化学的に精密設計された高分子 and vice versa” 高分子若手研究会・夏の講演会 (2014年6月27日) 北九州八幡ロイヤルホテル
- 9) 杉安和憲 “超分子化学的に精密設計された高分子 and vice versa” 第14回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム (2014年3月19日-20日) 九州大学
- 10) 杉安和憲 “共役系分子まわりの精密空間設計” 教室セミナー (2013年12月6日) 九州大学
- 11) K. Sugiyasu, M. Takeuchi “Synthesis of Single Straight Polythiophene Wire to Unveil the Conduction Mechanism of Polythiophenes” ISNA-15 (2013年7月28日～8月2日) Howard Civil Service International House 台湾
- 〔学会発表〕(計 11件)
- 1) 杉安和憲, C. Pan, 竹内正之 “ピケットフェンスポリチオフェンとそのジブロックコポリマー” 日本化学会第95春季年会 (2015年3月26日～29日) 日本大学船橋キャンパス
- 2) K. Sugiyasu “Conjugated Polymers Sheathed within Their Own Cyclic Sidechains” The 10th SPSJ International Polymer Conference (2014年12月2日～5日) つくば国際会議場
- 3) 杉安和憲 “超分子化学的に精密設計された高分子 and vice versa” 静岡大学理学部セミナー (2014年11月7日) 静岡大学
- 4) C. Pan, K. Sugiyasu, J. Aimi, A. Sato, M. Takeuchi “Picket Fence Polythiophene and its Diblock Copolymers that Afford Microphase Separations Comprising a
- 〔図書〕(計 0件)
- 〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/macromol/>

6．研究組織

(1)研究代表者

杉安 和憲（Sugiyasu Kazunori）

独立行政法人物質・材料研究機構

高分子材料ユニット・主任研究員

研究者番号：80469759

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし