

（第13回）2017年度・研究助成報告

研究題名	安定分散する有機ナノ微粒子の創成と発光素子への応用
研究期間	2017年4月1日～2019年3月31日
研究機関・所属 研究者名	山口大学大学院 創成科学研究科 物質工学系専攻 鬼村謙二郎

1. 2017（2018）年度研究成果の概要

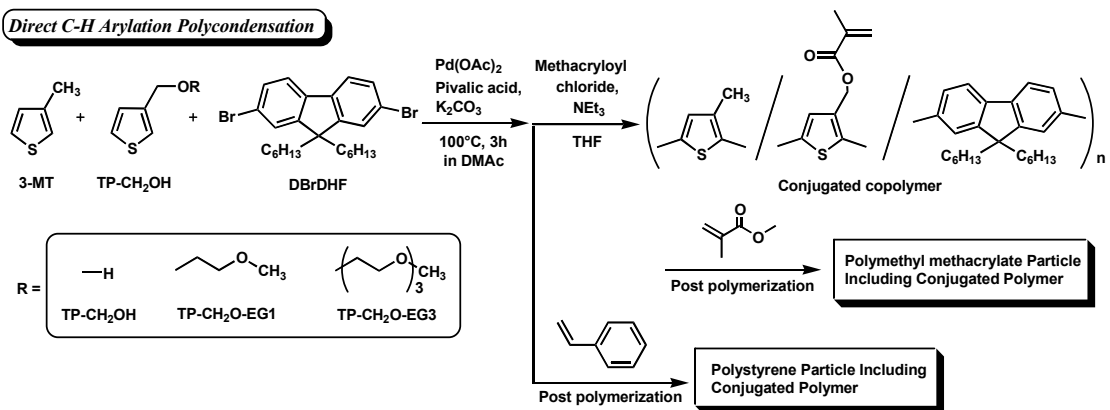
本研究では蛍光発光を示す共役分子を新規に合成し、この分子を内包した微粒子作製した。共役分子の合成は3位にメチル基や親水性置換基としてヒドロキシメチル基やトリエチレングリコール基を有するチオフェン誘導体と 9,9-ジブロモジヘキシルフルオレンを遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応により共役高分子を得た。微粒子の作製にはビニル基を導入した共役高分子とスチレンの乳化重合や *N*-置換マレイミド誘導体及びトリフェニルアミン誘導体を用いた乳化重合により行った。得られた微粒子の粒径は114 nm～1.0 μmであり、その光学特性は通常、蛍光強度は濃度に影響を受けるが微粒子分散液の蛍光強度は高濃度であっても濃度消光は認められなかった。

2. 助成期間内での研究成果の概要

1. はじめに

共役高分子は化学・電気ドーピングによって導電性を示し、固有の電気化学特性や光学特性を持つことから有機ELや有機薄膜太陽電池材料として応用されている材料である。この共役高分子の合成は主に遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応が用いられてきた。これらの反応は適応範囲が広く様々な高分子の合成が可能であるが、一方で複雑な合成行程や有害な副生成物が生じることがある。そこで近年ヘテロアレーンとハロゲン化アリーのクロスカップリング反応において容易な手段である直接的アリール化反応が用いられている。共役高分子の多くは溶液状態における発光強度には濃度依存性があり、濃度が高い場合には消光してしまう。一方、1μm以下の微粒子は光学的な性質が大きく異なることがある。本研究では直接的アリール化反応により共役高分子を合成し、この共役高分子を内包した汎用高分子微粒子の製造法を確立し、得られた微粒子の光学的性質を調査した (Scheme 1)。

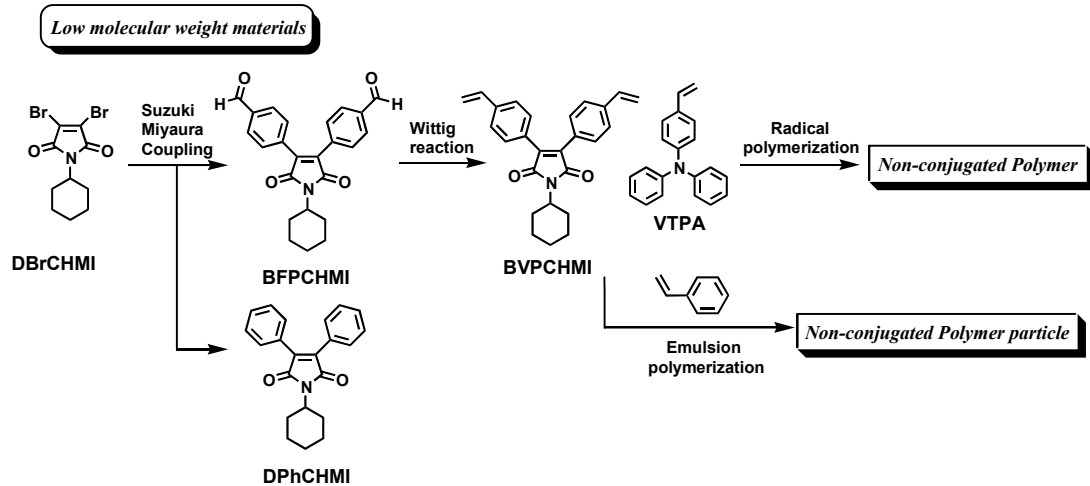
Direct C-H Arylation Polycondensation



Scheme 1 Synthesis of particle including poly(thiophene-*alt*-fluorene) derivative.

一方、有機 EL は、有機材料に電気エネルギーを与えて励起させ、励起状態から失活する際のエネルギーを光として取り出す素子のことである。近年、有機化合物で内部量子効率 100% を達成できる熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料が開発され、TADF 材料としてマレイミド誘導体が報告されており、当研究室でも以前から高い蛍光量子収率を持つマレイミド誘導体を研究している。一方、高分子微粒子は有機溶媒 (メタノール等) に対して分散性を持ち、発光性インクとして振る舞うことができる。そのため有機 EL において高分子微粒子を用いた発光層は下地となる有機層に対する影響が少ない利点がある。本研究では *N*-置換マレイミド誘導体及びトリフェニルアミン誘導体を合成し、それらを用いたラジカル重合による高分子化や乳化重合による微粒子化を行い光学特性について調査した (Scheme 2)。

Low molecular weight materials



Scheme 2 Synthesis of non-conjugated polymer or polymer particle with BVPCHMI.

2. 実験

2-1. 遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応による共役高分子の合成と共役高分子を含む微粒子の作製

3 位に種々の置換基を有するチオフェン誘導体と 9,9-ジブロモジヘキシルフルオレン (DBrDHF)を Pd(OAc)₂、ピバル酸、炭酸カリウム存在下、直接的アリール化重縮合法により共役高分子を合成した。得られた共役高分子は NMR、UV-vis、蛍光スペクトル(PL)、GPC 測定により構造解析を行った。共役高分子を含む微粒子の合成はスチレン、メタクリル酸メチルモノマーに共役高分子を溶解させ、水を用いた懸濁重合により行った。得られた微粒子は平均粒子径、PL、蛍光顕微鏡、SEM 測定を行った。

2-2. N-置換マレイミド誘導体及びトリフェニルアミン誘導体を用いた乳化重合による微粒子の作製

N-置換-2,3-ジブロモマレイミド (DBrRMI) を合成し、鈴木・宮浦カップリング反応によって 2,3-ジフェニルマレイミド誘導体を合成した。その後ホルミル基を有する 2,3-ジフェニルマレイミド誘導体については *n*-BuLi、乾燥 THF、Wittig 試薬を加え、重合性基であるビニル基を導入した。またトリフェニルアミンについてもホルミル化後、Wittig 反応によりビニル基を導入した。得られた低分子材料は ¹H NMR、UV-vis、蛍光スペクトル (PL) 測定により構造解析及び光学特性を調査した。

合成した低分子材料を開始剤 (AIBN) を用いて、ラジカル重合により共重合及び単独重合を行い、得られたポリマーは THF - Hexane 系の再沈殿法により精製し、減圧下で乾燥させた。¹H NMR、UV-vis、PL、GPC 測定により構造解析及び光学特性を調査した。合成した機能性分子 (BVPCHMI, VTPA)を含むポリスチレン微粒子 (PSP) の合成は、スチレンモノマーに機能性分子を溶解させ、水を用いた乳化重合により行った。得られた微粒子は PL, SEM 測定を行った。

3. 結果と考察

3-1.クロスカップリング反応による共役高分子の合成と共役高分子を含む微粒子の作製

直接的アリール化の条件および重合結果を Table 1 にまとめた。3-MT と DBrDHF の重合では良好な収率で共重合体が得られた。3-MT と TP-CH₂OH、DBrDHF の三元系ポリマーは THF への溶解性が低く不溶部があり、メタクリロイル基を導入することができなかった。しかし、TP-CH₂OH と DBrDHF の重合では収率は低くなったが THF への溶解性を示し、重合後メタクリロイル基を導入することができた。チオフェン側鎖にメトキシエチレンオキシ基を導入した TP-CH₂O-EG1 と TP-CH₂O-EG3 との共重合では $M_n=6400$, $M_n=14600$ の共役高分子が得られた。Run 4 で重合したポリマーにメタクリロイル基を導入した Poly(TMMA-*alt*-DHF)の PL スペクトルを Figure 1 に示した。

Table 1 Direct C-H arylation polycondensations of thiophene derivatives and DBrDHF^{a)}

Run	Thiophene derivative	DBrDHF mol ratio ^{b)}	Pd(OAc) ₂ mol% ^{c)}	DMAc mL	Yield ^{d)} %	M _n ^{e)}	M _w /M _n ^{e)}
1	3-MT	-	1.0	5	69	10800	2.0
2	3-MT	TP-CH ₂ OH	4:1:5	8	44	12700	2.6
3	-	TP-CH ₂ OH	0:1:1	8	21	3500	1.1
4	-	TP-CH ₂ OH	0:1:1	16	quant ^{f)}	3500	1.1
5	3-MT	TP-CH ₂ O-EG1	4:1:5	7	52	6400	2.1
6	3-MT	TP-CH ₂ O-EG3	4:1:5	7	60	14600	3.1
7	-	TP-CH ₂ O-EG3	0:1:1	8	85	13600	2.7

a) Conditions: temp:100 °C, time: 3 hr. b) Mol ratio, Thiophene derivative : DBrDHF. c) Based on thiophene derivative and DBrDHF. d) MeOH insoluble part. e) Determined by GPC (eluent; THF) with poly(styrene) standard. f) Without reprecipitating

次に Run 1, 4 および 5 で得られた共役高分子を含むスチレン溶液 (Run 1, 5 in Table 1)、メタクリル酸メチル溶液 (Run 4 in Table 1)の懸濁重合を行い、得られた粒子の粒径、光学特性を Table 2 に示した。

Table 2 Suspension polymerization of styrene or methyl methacrylate monomer including conjugated polymer

Run	Conjugated polymer	Monomer ^{a)}	Particle size nm	λ _{max} nm	Quantum yield %
1	poly(TMMA- <i>alt</i> -DHF) ^{b)}	MMA	114	464.0	18
2	poly(3-MT- <i>alt</i> -DHF) ^{c)}	St	132	483.0	8
3	poly(3-MT- <i>co</i> -TP-CH ₂ O-EG1- <i>alt</i> -DHF) ^{d)}	St	130	471.0	-

a) MMA: methyl methacrylate, St: styrene. b) Run 4 in Table 1. c) Run 1 in Table 1. d) Run 5 in Table 1.

Poly(TMMA-*alt*-DHF)を含むポリメタクリル酸メチル粒子のPL スペクトルを Figure 2 に示した。Figure 1, 2 を比較すると微粒子化後の PL スペクトルでは濃度消光が起きていないことが確認された。

以上の結果からチオフェン誘導体と DBrDHF との直接的アリール化反応により高収率で共役高分子を合成することができ、懸濁重合法によりポリスチレンおよびポリメタクリル酸メチル内部に共役高分子を取り込んだ微粒子を作製することに成功した。

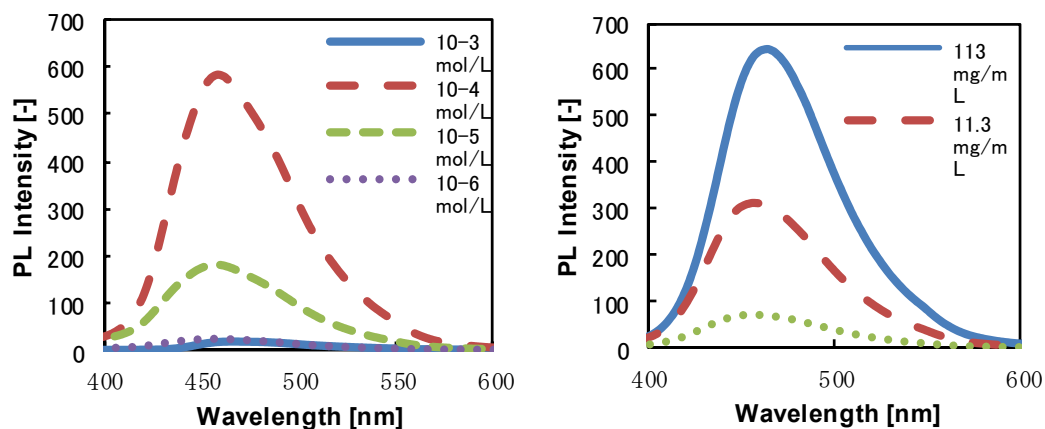
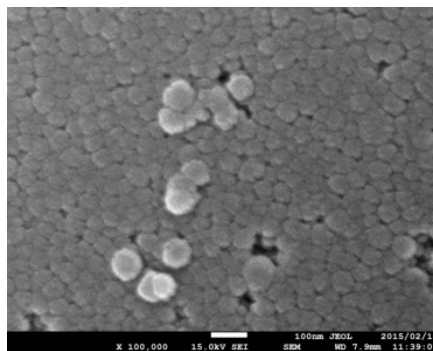


Figure 1 PL spectra of (a) poly(TMMA-*alt*-DHF) (Run 4 in Table 1) in THF and (b) PMMA particle including poly(TMMA-*alt*-DHF) (Run 1 in Table 2) in water (concentration based on monomeric units, excitation : 363.5 nm).



×100000

Figure 2 SEM image of PMMA particle including poly(TMMA-*alt*-DHF) (Run 1 in Table 2).

3-2. *N*-置換マレイミド誘導体及びトリフェニルアミン誘導体を含む微粒子の作製とその光学特性

Wittig 反応によってビニル基を有するマレイミド誘導体及びトリフェニルアミン誘導体をおよそ 60 %の収率で得ることができた。またそれぞれの化合物の UV-vis、PL 測定を行った結果、マレイミドの *N* 置換基 (シクロヘキシル基、ドデシル基)のの違いによる波長の違いは見られず、ビニル基を導入した BVPCHMI はビニル基を持たない DPhCHMI よりも吸収・蛍光波長ともに 30 nm レッドシフトした。また全ての化合物で濃度消光が確認された。

Figure 3 に BVPCHMI の吸収スペクトルと VTPA の蛍光スペクトルの比較を示す。Figure 3 より 350 ~ 470 nm 付近で吸収波長と蛍光波長の重なりが確認できることから、BVPCHMI と VTPA 間ではエネルギー移動が生じると考えられる。

VTPA をラジカル重合によって高分子量の単独重合体 ($M_n = 6000$) 及び BVPCHMI との共重合体 ($M_n = 16500$)を得ることができた。Figure 4 に poly(BVPCHMI-*co*-VTPA)の吸収・蛍光波長の比較を示す。Figure 4 よりトリフェニルアミンユニットの最大吸収波長である 300.5 nm を励起波長として照射した結果、トリフェニルアミン由来の蛍光ピークは見られ

ず、マレイミドユニット由来の蛍光ピークが確認された。よってトリフェニルアミンユニットからマレイミドユニットへのエネルギー移動 (FRET : Fluorescence resonance energy transfer) が生じていることが確認できた。

次に合成した BVPCHMI と VTPA を用いて、スチレンと乳化重合により機能性分子を含むポリスチレン粒子 poly(BVPCHMI-co-ST) を作製した。Figure 5 に SEM 画像を示す。SEM 画像から粒子の形状が確認できた。また粒径は 0.1 ~ 1.0 μm であった。Figure 6 に poly(BVPCHMI-co-ST) PSP の水分散液の蛍光測定の結果を示す。Figure 6 より濃度消光が起きていないことから、微粒子化によって濃度消光が起こりにくくなったと考えられる。また微粒子化前後で BVPCHMI 由来の蛍光ピークがシフトしていないことから、BVPCHMI の蛍光特性が粒子の合成・精製過程で保護されていることが示唆された。

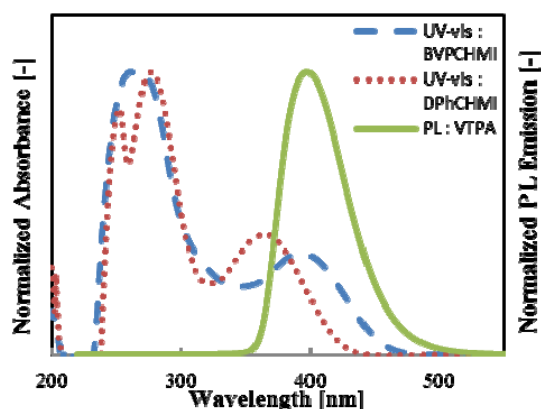


Figure 3 UV-vis absorption spectra of maleimide derivatives and comparison of PL spectrum of VTPA in THF (1.0×10^{-4} mol/L).

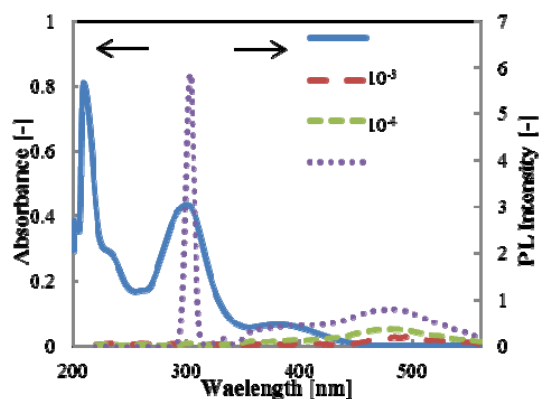


Figure 4 UV-vis absorption spectrum and comparison of PL spectra of poly(BVPCHMI-co-VTPA) in THF (excitation : 300.5 nm).



Figure 5 SEM image of poly(BVPCHMI-co-ST)

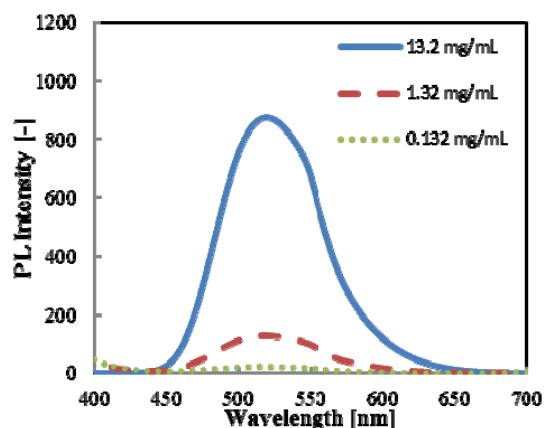


Figure 6 PL spectra of suspension of poly(BVPCHMI-co-ST) PSP in water (excitation : 379.5 nm).

4.まとめ

本研究では親水性置換基を有する高分子型共役分子や低分子型共役分子を架橋剤として用いた微粒子を乳化重合法により得るができた。また得られた微粒子の粒径は 114 nm ~ 1.0 μm であり、水中でも安定に分散していた。さらに微粒子分散液の光学特性は濃度に影響は小さく、高濃度であっても濃度消光は認められなかった。

最後に本研究を行うにあたり粉体工学情報センターの支援に感謝いたします。

3. 研究発表

Kenjiro Onimura, Akira Horiuchi, Manato Suzuki, and Kazuhiro Yamabuki, Synthesis of Nano-particles Consisting of Thiophene-Fluorene Copolymers and Their Fluorescence Properties, 投稿準備中