

発光団集積型かご型シルセスキオキサンの合成と応用

権 正 行*

Synthesis and Application of Luminophores-Integrated Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane

Masayuki GON*

Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) has a cubic structure composed of Si–O bonds. Multiple functions can be loaded by introducing organic groups into the eight vertices of the silica cube. Previously, POSS materials having π -conjugated luminophores connected to the eight vertices of the POSS core were prepared. The luminophores-integrated POSS showed both high thermal stability owing to inorganic scaffold and bright blue emission because of organic substituents even in the solid state by avoiding aggregation of the luminophores. In this research, we focused on the sphere-like and sparse structure of the luminophore-integrated POSS and investigated compatibility with π -conjugated polymers whose luminescence was often reduced in the aggregation state because of the strong π - π interaction. As a result, it was found that the luminophore-integrated POSS effectively exfoliated the π - π interaction and the obtained homogeneous composite films showed much better luminescence performances than the pristine ones.

1. 緒言

有機発光材料は有機分子・高分子の設計の多様性から有機 EL 材料への応用をはじめとしたフルカラー発光や樹脂への複合化、化学センサーとしての利用など、目的やニーズに応じた機能性を持たせることが可能なため、研究開発が盛んに行われている。有機発光材料は応用面で高いポテンシャルを持つ一方で、無機発光材料と比較して耐久性が低いという問題点がある。応用に耐えうる分子が極わずかであるために、肝心の多様性が失われているのが現状である。加えて、一般的な有機発光分子は、材料として応用が容易な固体状態で分子間相互作用のより発光性を大幅に低下させてしまうという問題点も同時に存在し、高輝度固体発光の実現は必要不可欠な課題である。また、この問題点はより凝集力の強い π 共役系高分子において顕著となり、 π 共役系高分子の機能を損ねる結果となっている。

我々は、有機物と無機物を分子レベルで複合化した構造体を設計することにより、有機発光分子の潜在的な問題点である耐久性の低さ、固体状態での発光性の低下を同時に解決することを考えた。加えて、その特殊な分子構造に付随した新奇機能性の発現を目的として研究を進めてきた。具体的には、シリカの立方体構造を有した無機元素ブロック⁽¹⁾であるかご型シルセスキオキサン (POSS) の各頂点に放射状に有機発光分子を配列した「有機-無機ハイブリッド分子」(図 1)を作成することで、有機発光分子の性質はそのままに耐熱性を向上させることに成功した⁽²⁾。また、放射状に有機発光分子を配列した構造に着目すると、外側に向かって疎な球形構造と捉えることができ、凝集力の強い π 共役系でありながらも、お互いに集まりにくい性質を有していることを示唆する結果を得た。そこで、本研究ではこの「集まりにくさ」が同様の構造単位を有する π 共役系高分子に対する分散剤として利用可能ではないかと考え、POSS 誘導体と π 共役系高分子の混合フィルムを作成し、物性検討を行った。

2. 合成および混合フィルムの作成手法

市販品であるオクタフェニル POSS を出発物質とし、フェニル基のヨウ素化を行った後、有機発光色素である π 共役系置換基を菌頭-萩原カップリング法により導入することで **iPrPOSS** の合成を行った (式 1)。また、 π 共役系高分子として **iPrPOSS** と同様の繰り返し構造単位を有する poly(*p*-phenyleneethynylene) (PPE: $M_n=1.3 \times 10^4$, $M_w/M_n=2.5$) を別途合成し利

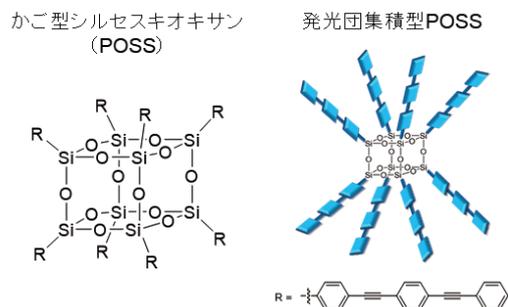
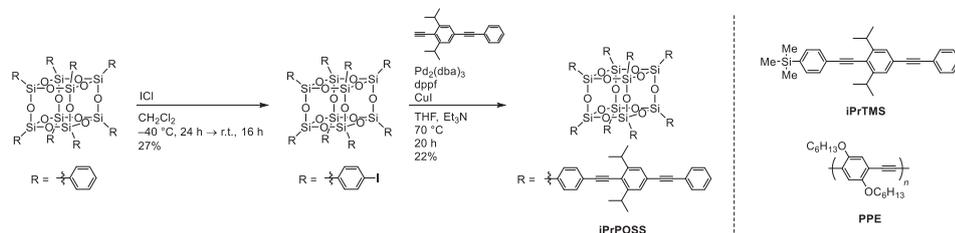


図 1. 無機元素ブロックである POSS の構造と発光団集積型 POSS 誘導体の例

用した。合成した **iPrPOSS** と **PPE** を任意の割合で混合したクロロホルム溶液 (**PPE**: 1.0 mg/300 μ L) を調製し、スピコート法により石英基板上 (1 cm \times 5 cm) に混合フィルムを作成した。**iPrPOSS** と **PPE** の混合重量比は 1:9 (10 wt%) から 9:1 (90 wt%) まで行い、全ての混合比において透明かつ均一な混合フィルムを作成することができた(図 2)。また、放射状に配列した効果を確認するため、**POSS** 骨格を持たない有機発光分子である **iPrTMS** を別途合成した。



式 1. 発光団集積型 POSS (**iPrPOSS**) の合成法と **iPrTMS** および **PPE** の分子構造

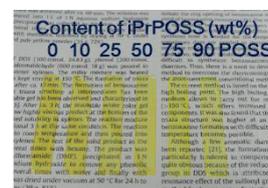


図 2. 混合フィルム

3. 結果と考察

調製したフィルムの光学測定の結果を図 3 および表 1 に示す。**iPrPOSS** の重量比が増加すると、図 3(A)より 450 nm 付近の **PPE** 吸収極大波長が短波長側にシフトすること、図 3(B)より発光極大波長も短波長側にシフトすることが分かった。また表 1 より、混合フィルムにおいて **iPrPOSS** の重量比の増加に伴い、絶対蛍光量子収率 (Φ_{PL}) の値が増加することが確認された。これらの結果は、**iPrPOSS** が **PPE** 鎖間に挿入されることによって、高分子鎖の分子間相互作用が抑制されたためであると考えられる。また、**iPrPOSS** の有機発光置換基に相当するモデル化合物 **iPrTMS** を同様に **PPE** に混合したところ、**iPrTMS** が結晶化することで相分離を起こし、均一な混合フィルムを得ることはできなかった。また、比較としてポリスチレンを **PPE** に混合しても発光量子収率の増加はわずか (Φ_{PL} = 7% (0 wt%) \rightarrow 15% (90 wt%)) であり、**iPrPOSS** の時のような連続した吸収スペクトルの短波長化は観測されなかった。さらに、図 3(B)に着目すると、325 nm の光で **iPrPOSS** を励起し、**iPrPOSS** の重量比が増加しているのにも関わらず、**iPrPOSS** 由来の発光がほとんど観測されることが分かった。これは、**iPrPOSS** 中の放射状に配置された置換基が光捕集ユニットとして働き、吸収した光エネルギーが **PPE** 鎖に高効率でエネルギー移動したことを示している (図 4)。興味深いことに 90 wt% フィルムに対し、450 nm の光で **PPE** を選択的に励起したところ発光量子収率は Φ_{PL} = 27% であり、325 nm の光で **iPrPOSS** を励起した場合の方が大きな値を示した (Φ_{PL} = 33%)。これは、エネルギー捕集効果を利用し、**PPE** の性能を向上させることに成功したと言える。結果として、**PPE** の単独フィルムに比べ、発光の強さにして約 28 倍の増加を確認することができた。一般的に、高効率なエネルギー捕集効果は複雑な分子修飾により達成させるものであることから、単なる混合によりこのような結果を得たことの意義は大きい。また、耐熱性の観点からも **iPrPOSS** を混合させることにより、空气中 200 $^{\circ}$ C という条件においても発光性を保持可能であり、**PPE** の耐熱性の向上に寄与することが分かった。

以上、無機元素ブロックを利用することで放射状に π 共役系を配列するという特殊な集合体を実現することが可能であり、凝集力の強い π 共役系高分子を均一に分散させる効果を持つことを示すことができた。さらに、 π 共役系高分子の大幅な性能の向上を達成し、本分子設計は産業的にも有用な結果であると期待している。

以上、無機元素ブロックを利用することで放射状に π 共役系を配列するという特殊な集合体を実現することが可能であり、凝集力の強い π 共役系高分子を均一に分散させる効果を持つことを示すことができた。さらに、 π 共役系高分子の大幅な性能の向上を達成し、本分子設計は産業的にも有用な結果であると期待している。

REFERENCES

- (1) (a) Y. Chujo, K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, 88, 633. (b) M. Gon, K. Tanaka, Y. Chujo, *Polym. J.* **2018**, 50, 109.
- (2) M. Gon, K. Sato, K. Tanaka, Y. Chujo *RSC Adv.* **2016**, 6, 78652.

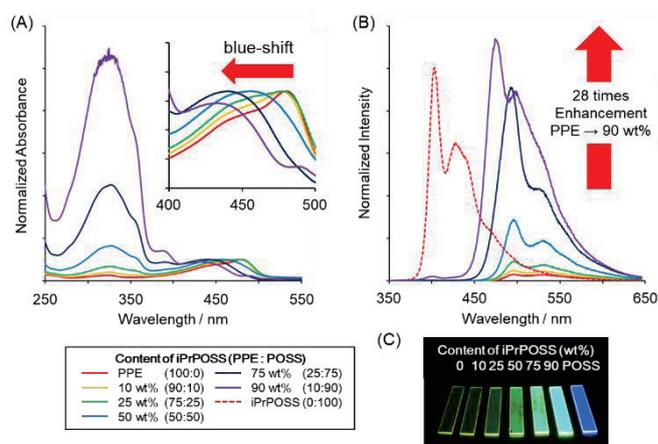


図 3. 混合フィルムの (A) 紫外・可視吸収スペクトル, (B) 発光スペクトル, (C) 発光性の写真 (励起波長: 328 nm)

表 1. 混合フィルムの絶対蛍光量子収率

Content of iPrPOSS	PPE (0 wt%)	10 wt%	25 wt%	50 wt%	75 wt%	90 wt%
Φ_{PL} / %	7	9	12	18	25	33

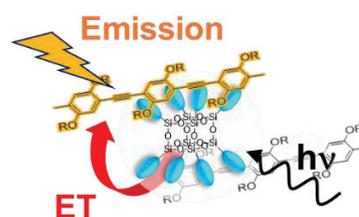


図 4. 発光メカニズムの模式図