

側鎖にフルオレンユニットを有するブロック 共重合体の合成と蛍光特性評価

小林, 英史 / KOBAYASHI, Hidefumi

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

57

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2016-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00013397>

側鎖にフルオレンユニットを有するブロック共重合体の合成と蛍光特性評価

SYNTHESIS AND FLUORESCENT PROPERTY OF BLOCK COPOLYMERS BEARING WITH FLUORENE UNITS

小林英史

Hidefumi KOBAYASHI

指導教員 杉山賢次

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Block copolymers composed of polystyrene and poly[4-(9,9-dialkylfluorene-2-yl)styrene] ($R = \text{CH}_3$ and C_6H_{13}) were precisely synthesized by a living anionic polymerization. Fluorescent properties are studied in comparison with the corresponding homopolymers. Interestingly, the fluorescent spectra of the block polymer ($R = \text{CH}_3$) film casted from selective solvent showed characteristic aggregation/excimer emission originated from the π - π stacking of 9,9-dimethylfluorene units within microphase domains.

Key Words : block copolymer, living anionic polymerization, fluorene, fluorescent property

1. 緒言

ポリフルオレンは代表的な π 共役系ポリマーであり、化学的に安定かつ青色の高い蛍光量子効率を示すことから、有機 EL 材料としての応用を期待され研究が行われている。特に、フルオレンの 9 位の炭素には置換基の導入が容易に行え、アルキル基等の導入による溶解性の向上や発光挙動の制御が数多く報告されている。

本研究室ではこれまでに、 π 共役系ポリマーと汎用ポリマーとのブロック共重合体の合成を目的とし、種々のフルオレン含有ポリマーの精密合成を試みてきた。その中で、主鎖型と比較して重合制御が容易である側鎖型に着目し、フルオレンユニットを有するスチレン誘導体のリビングアニオン重合により、目的とするフルオレン含有ブロック共重合体の精密合成に成功している。

ブロック共重合体は構成成分の体積分率や相互作用パラメータに応じたマイクロ相分離構造を形成する。

しかしながら、相分離構造がフルオレン含有ポリマーの発光挙動に与える影響に関する報告はわずかである。

本研究では、9 位に異なるアルキル鎖を導入した側鎖型フルオレン含有ビニルモノマーに着目し、リビングアニオン重合法によって構造の制御された単独重合体、及びブロック共重合体を合成する。得られたポリマーの UV-vis スペクトル測定、及び蛍光発光スペクトル測定により、アルキル鎖長や、ブロックポリマーの自己集合に起因するフルオレンの蛍光発光に与える影響を検討する。

2. 実験

(1) モノマー合成

9 位のアルキル鎖がメチル基、ヘキシル基の 2-bromofluorene のボロン酸合成をそれぞれ行い、*p*-bromobenzaldehyde の Wittig 反応により得た *p*-bromostyrene との Suzuki coupling により、モノマーである **M1** を通算収率 45% で、**M2** を 50% で得た (**Fig. 2**)。

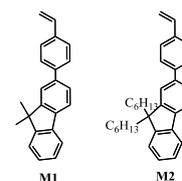


Fig. 2. Chemical structures of **M1** and **M2**.

(2) ポリマー合成

高真空下、THF 中、 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ で *s*-BuLi を開始剤とし、**M1** のホモポリマー(**H1**)、**M2** のホモポリマー(**H2**)をリビングアニオン重合法によって得た。

同様に styrene と **M1** から成るブロックポリマー(**B1**)、styrene と **M2** から成るブロックポリマー(**B2**)を合成し、計 4 種類のポリマーを得た。結果を **Table 1** に示す。

Scheme 1

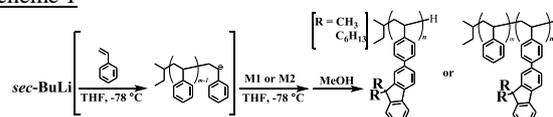


Table 1. Propaty of polymers.

| Polymer | $M_n \times 10^{-3}$ | | M_w / M_n ^{a)} | yield [%] |
|-----------|----------------------|-------------------------------------|---------------------------|-----------|
| | GPC | ¹ H NMR | | |
| H1 | 6.65 | 8.88 | 1.18 | 72 |
| H2 | 43.5 | - | 1.04 | - |
| B1 | 13.7 | 13.9 (PSt : 10.7, H1 : 3.20) | 1.28 | 81 |
| B2 | 12.4 | 12.8 (PSt : 10.3, H2 : 2.50) | 1.12 | 98 |

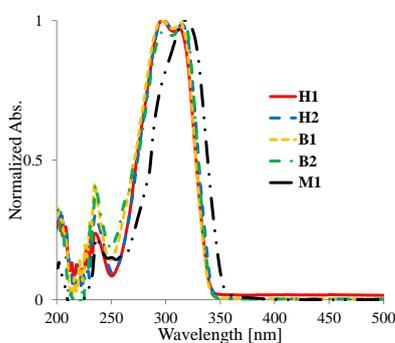
a) Determined by GPC.

3. 結果と考察

(1) UV-vis スペクトル測定

各ポリマーと **M1** を THF に溶解させ、UV-vis スペクトル測定を行った(**Fig. 3**)。すべてのポリマーに対して良溶媒である THF 中での吸収ピークは、ほぼ同様の形状を示しており、極大吸収波長 ($\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$) は 298 nm であった。

この値は各物質が最も効率よく光を吸収する波長域であると考え、蛍光スペクトル測定の励起波長とした。

**Fig. 3.** UV-vis spectra of polymers and **M1**.

(2) 蛍光スペクトル測定

a) THF 溶液中

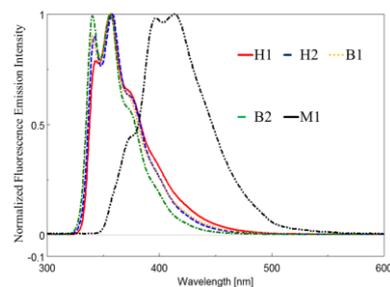
ポリマーの THF 溶液の蛍光発光スペクトル測定を行ったところ、極大蛍光波長 ($\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$) は、342 nm と 358 nm であり、375 nm に肩が存在した(**Fig. 4**)。342 nm のピーク強度は **B2**, **B1**, **H2**, **H1** の順で高く、375 nm の肩の強度は **H1**, **H2**, **B1**, **B2** の順で高くなっていった。

励起された電子は、振動エネルギー準位の異なる基底状態に遷移することが知られており、342 nm と 358 nm のピークは、それぞれフルオレンユニット由来の 0-0 遷移、0-1 遷移の発光である。すなわち、フルオレンユニットが凝集し、電子の振動エネルギーが影響を受けたことで、フルオレンユニット由来の 0-0 遷移の発光強度が減少し、375 nm の 0-2 遷移に対応する発光強度が増加したと推定している。アルキル鎖長の短い **H1**, **B1** は **H2**, **B2** と比較してフルオレンユニットのスタッキングの間隔が短いことが遷移状態に影響を与えたと考えられる。

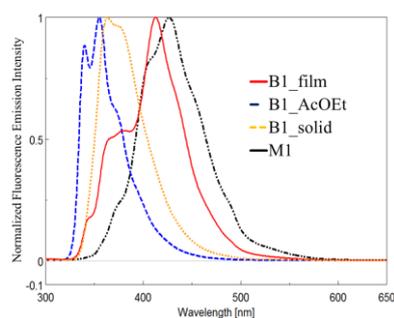
さらにブロックコポリマーである **B1**, **B2** は PSt セグメントがフルオレンユニットの凝集を妨げることから、**H1**, **H2** と比較して短い λ_{fl} を示したと考えられる。

なお、モノマーである **M1** の極大蛍光波長は 370, 414 nm であり、ポリマーよりも長波長側であった。これは励

起され、基底状態に戻る際に、分子運動性の高いモノマーは運動、熱エネルギー損失をしているためである。

**Fig. 4.** Fluorescence spectra of **B1** and **M1** in THF solutions.

b) **B1** の状態別蛍光スペクトル

**Fig. 5.** Fluorescence spectra of **B1** and **M1**.

B1 を用い、3 状態で蛍光スペクトル測定を行った(**Fig. 5**)ところ、溶液、固体粉末、フィルム順で極大蛍光波長が徐々に長波長域へとシフトした。特に **B1** の 18 wt% 酢酸エチル溶媒から製膜したフィルムに興味深い結果が得られた。フィルム状態では、固体粉末状態のピークと同様の波長域に肩を残しつつ、413 nm 極大蛍光波長が見られ、状態変化が同物質の蛍光発光スペクトルに影響を与えたことが示された。

恐らく、マイクロ相分離構造が形成された事で、フルオレンユニットを有するセグメントのみで構成されたドメイン内でフルオレンユニットが凝集し、蛍光発光スペクトルを変化させたと思われる。

4. 結言

リビングアニオン重合法を用いた側鎖型ポリフルオレンの単独重合体、及びブロック共重合体の精密合成に成功した。フルオレンユニットの 9 位のアルキル鎖長や、ブロックコポリマーの PSt セグメントが蛍光発光に与える影響を明らかにした。また、ブロックポリマーの状態別の蛍光発光から、フィルム状態では何らかのマイクロ相構造を形成していることが示唆された。

参考文献

K. Sugiyama, A. Hirao, Jung-Ching Hsu, Yi-Chih Tung, and Wen-Chang Chen, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4053-4062