

ポリフォルオレンセグメントを含むブロック 共重合体の合成と蛍光発光特性

椎橋, 佑太 / SHIIHASHI, Yuta

(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)

58

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2017-03-31

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00014141>

ポリフルオレンセグメントを含むブロック共重合体の合成と蛍光発光特性

SYNTHESIS AND FLUORESCENCE PROPERTY OF BLOCK COPOLYMERS CONTAINING POLYFLUORENE SEGMENT

椎橋祐太

Yuta SHIIHASHI

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

Rod-Coil block copolymers composed of poly(9,9-dihexylfluorene) (**PF**, Rod), polystyrene (**PS**, Coil) were synthesized by a combination of Suzuki coupling polymerization and an atom transfer radical polymerization. Fluorescence property of the resulting block copolymers were studied in the mixed solvent to investigate the aggregation state depending on the segment ratios. Maximum fluorescence wavelength of the resulting block copolymers were observed to exhibit blue shift by increasing the selective solvent, suggesting the formation of *H*-aggregate in **PF** segment.

Key Words : polyfluorene, rod-coil block copolymer, Suzuki coupling polymerization, atom transfer radical polymerization, fluorescence property.

1. 緒言

ポリフルオレンは代表的な π 共役系高分子であり、化学的に安定かつ高い蛍光量子収率で青色蛍光発光を示すことから、有機 EL 材料として実用化に向けた研究が盛んに行われている。なかでもポリフルオレン含有ブロック共重合体である Rod-Coil ブロック共重合体は、ポリフルオレン由来の剛直な骨格(Rod)と、ポリマー主鎖が単結合のみで構成される屈曲な骨格(Coil)から構成されるため、特異的な集合形態が形成されることで大いに興味を持たれている。一方、ポリフルオレンの蛍光発光特性が凝集体の構造に依存することが報告されている¹⁾。励起分子と基底状態分子との相互作用によって、単量体に対して低エネルギー側が許容遷移となる *J*-aggregate および高エネルギー側が許容遷移となる *H*-aggregate を形成し、それぞれ極大吸収波長が Red shift、Blue shift することで知られている。

本研究では、ポリ(9,9-ジヘキシルフルオレン) (**PF**) とポリスチレン(**PS**)から構成される Rod-Coil ブロック共重合体(**PF-*b*-PS**)の合成を行い、溶媒が集合形態に与える影響について蛍光スペクトルから明らかにすることを目的とする。

Pd 触媒を用いた 2-Bromo-9,9-dihexylfluoreneboronic acid の鈴木カップリング重合を行い、4-Bromobenzaldehyde を加えることで、鎖末端にホルミル基を有するポリフルオレン(**PF-CHO**)を合成した。次いで、定量的な官能基変換反応により、末端ホルミル基を α -ブromoエステル基へと変換した(**PF-Br**)。PF-Br をマクロ開始剤とし、CuBr、*N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA)を用いた Styrene の原子移動ラジカル重合(ATRP)により、目的である Poly(9,9-dihexylfluorene)-*b*-polystyrene (**PF-*b*-PS**)を合成した(Scheme 1)。

同様の方法を用いて、分子量の異なる単独重合体 **PF2K**, **PF5K** およびブロック共重合体 **PF2K-PS20K**, **PF5K-PS15K** を合成した(Table 1)。

Table 1. Characterization of polymers

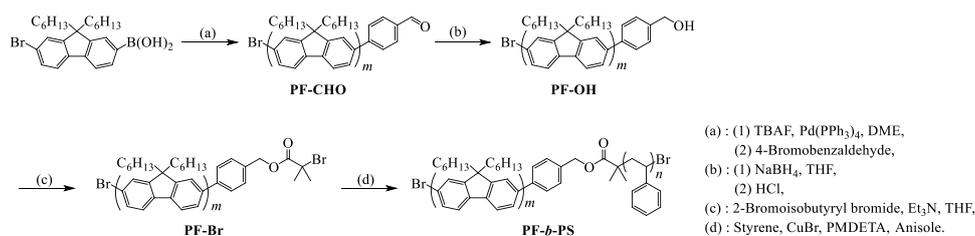
Polymer	$M_n \times 10^{-3}$ (Unit) ^{a)}			M_w / M_n ^{b)}
	PF	PS	Total	
PF2K	2.0 (6)	-	2.0	1.28
PF2K-PS20K	2.0 (6)	19.1 (183)	21.1	1.35
PF5K	5.4 (16)	-	5.4	2.13
PF5K-PS15K	5.4 (16)	13.1 (126)	18.5	1.57

a) Determined by ¹H-NMR, b) Determined by GPC.

2. 実験

(1) ポリマー合成

Scheme 1



(2) UV-vis および蛍光スペクトル測定

UV-vis スペクトル測定は、Cyclohexane 中で行った。

蛍光スペクトルは、THF / Cyclohexane および Toluene / Cyclohexane 中で行った。混合溶媒の組成は THF / Cyclohexane, Toluene / Cyclohexane = 100 / 0, 75 / 25, 50 / 50, 25 / 75, 0 / 100 とした。サンプル濃度はいずれも PF セグメント濃度が 1.0 μM となるよう調製した。

3. 結果と考察

(1) UV-vis スペクトル測定

Cyclohexane 中における各種ポリマーの UV-vis スペクトルを Fig. 1 に示す。PF2K および PF2K-PS20K の吸収極大波長($\lambda_{\text{Abs max}}$)は 370 nm であったのに対して、PF5K および PF5K-PS15K の $\lambda_{\text{Abs max}}$ は 380 nm で長波長側に $\lambda_{\text{Abs max}}$ が観測された。これは、PF5K および PF5K-PS15K の有効共役長が長いからである。

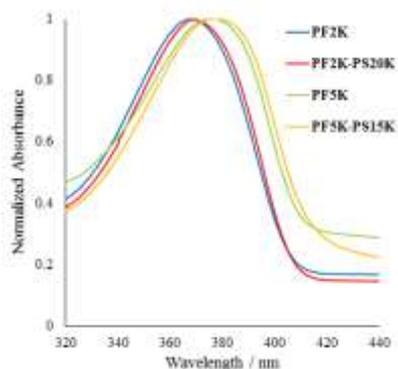


Fig. 1. UV-vis absorption spectra of polymers observed in Cyclohexane.

(2) 蛍光スペクトル測定

THF および Toluene は、PF, PS 両セグメントが可溶性溶媒(共通良溶媒)である。一方、Cyclohexane は、PF セグメントが不溶、PS セグメントが可溶性溶媒(選択溶媒)である。共通良溶媒と選択溶媒の溶媒組成を変化させて測定を行い、蛍光極大波長($\lambda_{\text{Fl max}}$)の変化について検討した。

まず、THF / Cyclohexane 混合溶媒中の蛍光スペクトルを Fig. 2 に示す。Cyclohexane の組成比を増加させることによって、 $\lambda_{\text{Fl max}}$ は短波長側へとシフトした($\lambda_{\text{Fl max}} = 414.5 \sim 410.5$ nm)。続いて、Toluene / Cyclohexane 混合溶媒中の蛍光スペクトルを Fig. 3 に示す。THF / Cyclohexane 混合溶媒中と同様に、Cyclohexane の組成比を増加させることによって、 $\lambda_{\text{Fl max}}$ は短波長側へとシフトした($\lambda_{\text{Fl max}} = 413 \sim 410.5$ nm)。これは、PF セグメントに対して貧溶媒である Cyclohexane の組成比を増加させ

ることによって、PF セグメントの凝集形態がより平行に重なり合う H-aggregate へと変化することで、Blue shift したと考えられる。

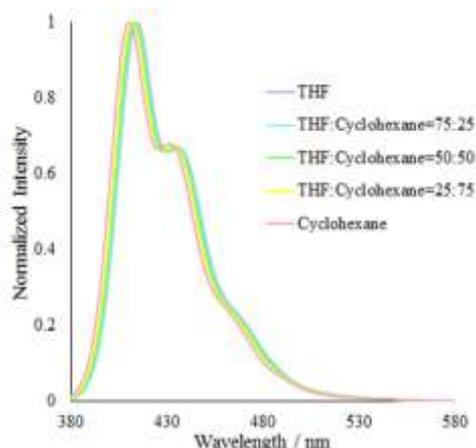


Fig. 2. Fluorescence spectra of PF2K-PS20K observed in THF / Cyclohexane.

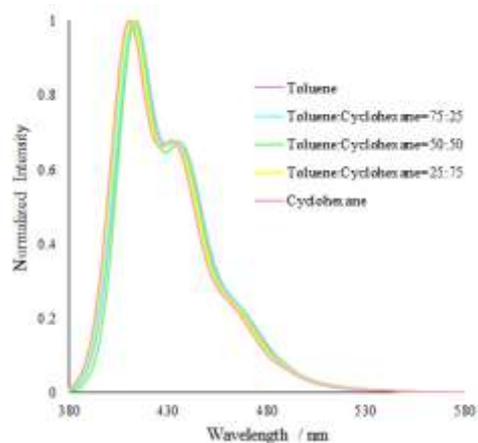


Fig. 3. Fluorescence spectra of PF2K-PS20K observed in Toluene / Cyclohexane.

4. 結言

セグメント比の異なるポリフルオレン含有 Rod-Coil ブロック共重合体 PF-b-PS の合成に成功した。得られたポリマーの極大蛍光波長は、混合溶媒の溶媒組成によって変化した。このことから、溶媒効果によってポリマー形態および蛍光発光特性が変化することが明らかとなった。

参考文献

- 1) Y. C. Tung, W. C. Wu, W. C. Chen, *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, *27*, 1838 – 1844.