法政大学学術機関リポジトリ HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-12-27

側鎖にオリゴフルオレンを有するグラフトポ リマーの合成と蛍光特性

HASHIMOTO, Risa / 橋本, 理沙

(出版者 / Publisher)
法政大学大学院理工学研究科
(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
(巻 / Volume)
61
(開始ページ / Start Page)
1
(終了ページ / End Page)
2
(発行年 / Year)
2020-03-24
(URL)
https://doi.org/10.15002/00022775

側鎖にオリゴフルオレンを有する グラフトポリマーの合成と蛍光特性

SYNTHESIS AND FLUORESCENCE PROPERTY OF GRAFT POLYMERS BEARING WITH OLIGOFLUORENE UNITS

橋本理沙 Risa HASHIMOTO 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

End-functionalized oligofluorene with styryl group was prepared by a Suzuki coupling reaction of 2-bromo-9,9-di-*n*-hexylfluoren-7-ylboronic acid followed by an end-capping reaction with 4-bromostyrene. The resulting oligomer was applied for a radical copolymerization with styrene in order to synthesize the polystyrene derivative bearing with oligofluorene graft chains. The resulting graft copolymer films showed the multi-model fluorescent peaks corresponding to the intrachain coupling which promotes *J*-like behavior, the interchain coupling which promotes *H*-like behavior, and the interchain coupling originated from the excimer complex, depending on the number of oligofluorene graft chains in the polymers.

Key Words : Oligofluorene, Graft copolymer, Fluorescence property

1. 緒言

ポリフルオレン(**PF**)は高い蛍光収率と優れた青色発光 を示すことがよく知られており、高分子有機 EL 材料と して精力的に研究が行われ、すでに表示用デバイスとし て実用化されている。一方、学術研究分野において、側 鎖にターフルオレンを有するポリスチレン誘導体が、直 鎖型ポリフルオレンに匹敵する蛍光特性を示すことが見 出されている。しかし、側鎖フルオレンのユニット数を 厳密に制御するためには多段階の反応が必要であり、合 成上困難を伴うことが課題であった^[1]。筆者は以前、フ ルオレンのオリゴメリゼーションを利用することで簡便 に側鎖のオリゴフルオレン鎖を合成することに成功し、 グラフトポリマーの基本的性質を報告した^[2]。

本研究では、末端にスチリル基を有するオリゴフルオ レンを鈴木カップリング反応により合成した後、これを マクロモノマーとするラジカル重合を行うことでグラフ トポリマーを合成する。さらに、オリゴフルオレンとス チレンの共重合体を合成することで、グラフトポリマー の分子量の増加を期待する。これにより、ポリマー鎖の 相互作用が蛍光発光特性に及ぼす影響を検討するととも に、緑色の波長領域に現れるエキシマー発光を抑えなが ら直鎖型ポリマーに匹敵する蛍光発光特性を示すことが 期待される。

2. 実験

(1) グラフトコポリマーG(PF2K-S)の合成

N₂気流下、AIBN を開始剤とし、Toluene 中 85 ℃ で 24 h、PF2K (*M*_n = 1500)と Styrene (St) の共重合を行った。 再沈殿操作後、Benzene 溶液から凍結乾燥を行うことで 淡黄色粉末固体であるグラフトポリマーG(PF2K-S)_1 を 収率 17%で得た。また、反応時間を 48 h に延長し、 G(PF2K-S)_2 を収率 30%で得た。

(2) 蛍光発光挙動

溶液試料は THF 溶液とし、サンプル濃度は PF ユニット濃度が 1.0 μM となるように調製した。ポリマー粉末の 蛍光スペクトル測定では、試料約 1 mg を微量粉末セルに



敷き詰めることで測定した。フィルムの蛍光スペクトル 測定の試料は、0.1 wt% THF 溶液を調製し、カバーガラ ス上で溶媒キャスト法にて一晩風乾させることで製膜し た。その後、130 ℃ で 6 h、Anneal 処理を行った。なお、 励起波長は溶液中での吸収極大波長に設定した。

3. 結果と考察

(1) グラフトコポリマーG(PF2K-S)の合成

結果を Table 1 に示す。¹H NMR スペクトルより、ビニ ル基由来のシグナル (CH₂-CH, 6.81, 6.75, 5.81, 5.29 ppm) が消失し、スチレンの芳香環のシグナル (Ar-H, 7.24-6.30 ppm) が出現した。さらに、GPC カーブは原料のマクロ モノマーである PF2K で見られた M_n < 1000 の低分子量 成分が減少し、高分子量成分が増加していた。以上より、 PF2K のラジカル重合が進行し、スチレンをコモノマー とするオリゴフルオレン含有グラフトコポリマー G(PF2K-S)が得られた。

Table 1.	Characterization	of G	PF2K-S)

Sample	$M_{\rm n} imes 10^{-3}$ a)	PF2K / St ^{b)} mol / mol	$M_{\rm w} / M_{\rm n}^{\ \ a)}$		
G(PF2K-S)_1	2.50	1.00 / 6.52	1.39		
G(PF2K-S)_2	4.10	1.00 / 8.01	1.84		
) Determined by CDC b) Determined by ¹ U NMP					

a) Determined by GPC, b) Determined by 'H NMR.

(2) 蛍光発光挙動

UV-Vis スペクトル測定、および蛍光発光スペクトル測定 (THF 溶液、粉末、フィルム)の結果を Table 2 に示す。

THF 溶液の蛍光測定では、分子の運動性が高いため、 ポリマーの構造に依存せず、極大蛍光波長 λ_{FImax} の主ピー クは 415 nm 付近、副ピークは 435 nm 付近に観測された。 これらは励起された電子が核振動エネルギー準位の異な る基底状態へ遷移するため、それぞれ 0→0 遷移、0→1 遷移に対応している。

粉末の場合、いずれのポリマーも 445 nm 付近に 0→1 遷移に対応する $\lambda_{Fl max}$ の主ピークが観察され 0→0 遷移は 観測されなかった。PF のような π 共役系ポリマーにおい て、ポリマー鎖の相互作用が、蛍光特性に影響を与える ことが報告されている^[3]。ポリマー鎖内での相互作用が 強い場合は J凝集体、ポリマー鎖間の相互作用が強い場 合は H凝集体が形成される。H凝集体が形成された場合、 励起された電子は、v=0の核振動エネルギー準位への遷 移が禁制となるため、蛍光スペクトルに 0→0 遷移は観測 されないと考えられる。ポリマー鎖間の相互作用が強い ため、H凝集体を形成し、0→1 遷移に対応するピークが 主ピークになったと考えられる。

これに対し、ポリマーフィルムの場合、粉末とは異な り、425 nm 付近の 0→0 遷移に対応するピークが極大と なり、445 nm 付近のピークは、ポリマーの構造によって 相対強度が異なった。PF2K の相対強度 0.83 を基準に比 較すると、くし型ポリマーG(PF2K)ではより強い 1.00、 グラフトコポリマーの G(PF2K-S)ではより弱い 0.70 と 0.80 である。これは、ポリマー鎖間が近い G(PF2K)では、 H凝集体を形成しやすく、スチレンにより空間的に余裕 が出来た G(PF2K-S)では J凝集体を形成しやすいためだ と考えられる (Fig. 2)。また、475 nm 以降に現れている エキシマー発光も 445 nm 付近のピークと同様に、スチレ ンの割合が増加するほど減少しているため、ポリマー鎖 間の相互作用が軽減していることが示唆された。





Fig. 2. Oligofluorene dimer, showing relevant intrachain and interchain interactions.

4. 結言

オリゴフルオレンとスチレンのグラフトポリマー G(PF2K-S)の合成に成功した。また、スチレンと共重合 させることでオリゴフルオレン鎖間の相互作用を制御す ることが出来た。

参考文献

- K. Sugiyama, A. Hirao, J. C. Hsu, Y. C. Tung, W. C. Chen, *Macromolecules*, 2009, 42, 4053-4062.
- 2) R. Hashimoto, Y. Shiihashi, K. Sugiyama, *Polym. Prepr.*, Jpn., 2018, 67, 3Pb008
- H. Yamagata, F. C. Spano, J. Chem. Phys., 2012, 136, 184901-184914.

Table 2. Max absorption and fluorescence wavelengths of polymers					
Sample	$\lambda_{Abs max}$	$\lambda_{Fl max}$	$\lambda_{Fl max}$	$\lambda_{Fl max}$	
	THF solution	THF solution	Solid	Film	
	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	
PF2K ($M_n = 1500$)	368	413.5 (1.00), 431(0.69)	448.5 (1.00), 475(0.43)	422.5 (1.00), 445(0.83)	
$G(PF2K) (M_n = 2700)^{[2]}$	372	414.5 (1.00), 435(0.69)	447.5 (1.00), 475(0.53)	423.5(0.98), 447.5 (1.00)	
$G(PF2K-S)_1 (M_n = 2500)$	370	413.5 (1.00), 434(0.71)	425(0.58), 445(1.00), 475(0.42)	422.5 (1.00), 445(0.80)	
$G(PF2K-S)_2 (M_n = 4100)$	369	414.5 (1.00), 436(0.68)	425(0.76), 445 (1.00), 475(0.40)	421.5 (1.00), 445(0.70)	