

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 OLIGOFUORENE 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*-hexylfluorene-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-modal 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

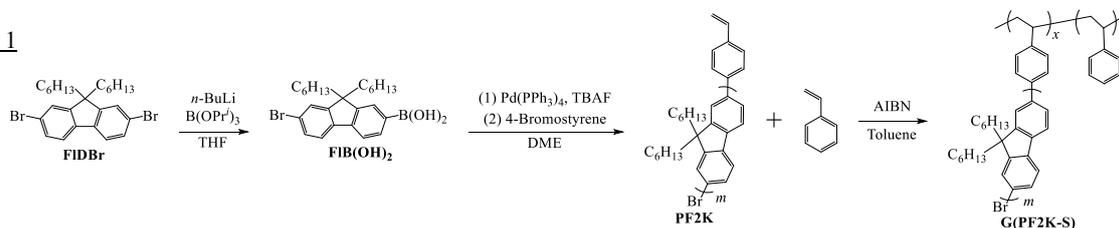
(1) グラフトコポリマーG(PF2K-S)の合成

N₂気流下、AIBNを開始剤とし、Toluene中85℃で24h、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48h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1mgを微量粉末セルに

Scheme 1



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ため、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晚風乾させることで製膜した。その後、130 °C 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 (CH_2-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	$M_n \times 10^{-3}$ ^{a)}	PF2K / St ^{b)} mol / mol	M_w / M_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

a) Determined by GPC, b) Determined by ¹H 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 $\lambda_{Fl\max}$ 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、 $\nu = 0$ 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。ポリマー粉末では、分子が乱雑な状態で近接しており、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。

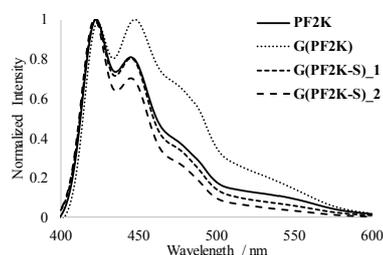


Fig. 1. Fluorescence spectra of polymer films.

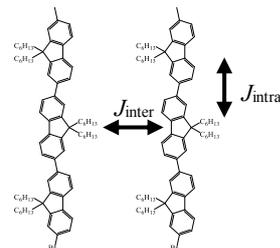


Fig. 2. Oligofluorene dimer, showing relevant intrachain and interchain interactions.

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

- 1) 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
- 3) 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 [nm]	THF solution [nm]	Solid [nm]	Film [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)