

オリゴフルオレンをグラフト鎖とするRod-Coil共重合体の合成と蛍光挙動

遠藤, 敦彦 / ENDO, Atsuhiko

(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. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

63

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2022-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00025286>

オリゴフルオレンをグラフト鎖とする Rod-Coil 共重合体の合成と蛍光挙動

SYNTHESIS AND FLUORESCENCE BEHAVIOR OF ROD-COIL COPOLYMERS
WITH OLIGOFLUORENE UNITS AS GRAFT CHAINS

遠藤敦彦

Atsuhiko ENDO

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

9,9-Dialkyl oligofluorenes end-functionalized with styryl group such as oligo(9,9-dimethylfluorene) (**PF(C1)-St**) and oligo(9,9-didodecylfluorene) (**PF(C12)-St**) were successfully prepared by a Suzuki coupling reaction of (7-bromo-9,9-dimethylfluorene-2-yl) boronic acid and (7-bromo-9,9-didodecylfluorene-2-yl) boronic acid followed by end-capping reaction with 4-bromostyrene, respectively. The resulting oligomers were applied for a radical copolymerization with styrene to synthesize the polystyrenes bearing with oligofluorene graft chains (**PF(Cx)-g-PS**, $x = 1, 12$). Fluorescence spectrum of the **PF(C1)-g-PS** film showed an increase of $0 \rightarrow 0$ transition and a blue shift in comparison with original **PF(C1)-St**, suggesting the relaxation of intermolecular interaction between oligofluorene units. In addition, phase transition from the β -phase to the α -phase was observed for **PF(C12)-g-PS**, indicating the effects of long alkyl chains.

Key Words : Oligofluorene, Graft copolymer, Aggregates, Phase transition, Excimer emission

1. 緒言

青色蛍光物質として知られるポリフルオレンは、その凝集状態によって、蛍光特性が変化することで知られている。その代表的な要因として、2種類の凝集体の存在が挙げられる。まず、ポリマー鎖の距離が離れており、分子内相互作用が支配的な状態を J 凝集体と呼び、 $0 \rightarrow 0$ 遷移に対応する蛍光ピークが観測される。一方、ポリマー鎖同士の接近によって分子内相互作用より分子間相互作用が大きい場合を H 凝集体と呼び、 $0 \rightarrow 1$ 遷移に対応する蛍光ピークは観測されず、 $0 \rightarrow 1$ 遷移が観測される^[1]。さらに、ポリマー鎖の接近（スタッキング）により形成されるエキシマーに起因する長波長のエキシマー発光が生じる^[2]。これらに加えて、ポリフルオレンの相挙動もまた蛍光特性に影響を及ぼす要因となる。フルオレンユニット間のねじれ角に応じて α 相と β 相が形成され、より平坦化された β 相では共役長の長さや秩序度が高まり、 α 相と比べて蛍光波長が長波長側にシフトする^[3]。したがって、蛍光特性を評価することは、ポリフルオレン鎖の凝集状態および分子形態を知る手がかりとなる。

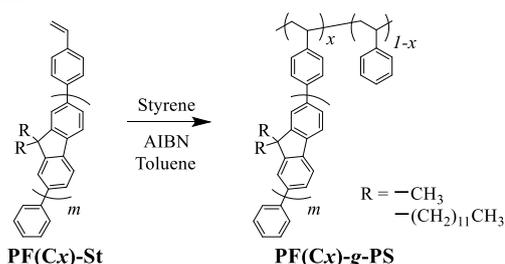
本研究では、オリゴフルオレンの凝集状態を制御するため、オリゴフルオレンを側鎖に有する Rod-Coil 共重合体におけるフルオレン 9 位の置換基に着目した。フルオレン 9 位にアルキル鎖が導入されている場合、直鎖状ポリフルオ

レンにおいてアルキル鎖の長さによりスタッキングを制御しエキシマー形成を抑制することが可能となる。そこで、9 位に導入する置換基としてメチル基、ドデシル基を採用し、末端にスチリル基を有するオリゴフルオレン **PF(C1)-St** と **PF(C12)-St** を合成する。さらに、これらをスチレンと共重合することで Rod-Coil 共重合体 **PF(C1)-g-PS** と **PF(C12)-g-PS** を合成し、得られたポリマーの蛍光特性評価を行う。これにより、フルオレン 9 位のアルキル鎖長がオリゴフルオレンをグラフト鎖とする Rod-Coil 共重合体の凝集状態および分子形態へ与える影響について検討する。

2. 実験

(1) PF(Cx)-g-PS の合成

Scheme



N_2 気流下、AIBN を開始剤とし、Toluene 中 85°C で **PF(C1)-St** ($M_n = 888$)、および **PF(C12)-St** ($M_n = 4140$) と

Styrene のラジカル共重合をそれぞれ 2h、3h で行った。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コポリマー **PF(C1)-g-PS**、**PF(C12)-g-PS** をそれぞれ収率 9%、32% で得た。

(2) 蛍光特性評価

溶液試料は THF 溶液とし、サンプル濃度はフルオレンユニット濃度が 1.0 μM となるように調製した。粉体試料は、ポリマー約 1 mg を微量粉末セルに敷き詰めることで測定した。フィルム試料は、ポリマーの 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 $^{\circ}\text{C}$ で 6h、Anneal 処理を行った。なお、励起波長は試料溶液の吸収極大波長に設定した。

3. 結果と考察

(1) PF(Cx)-g-PS の合成

PF(Cx)-g-PS の合成結果を Table 1 に示す。 $^1\text{H NMR}$ スペクトルより、**PF(Cx)-St** のビニル基 (5.82 ppm, 5.29 ppm) に起因するシグナルが消失し、スチレンの芳香環由来のシグナル (7.30–6.20 ppm) が出現したことから、ラジカル共重合の進行を確認し、オリゴフルオレンをグラフト鎖とする Rod-Coil 共重合体 **PF(C1)-g-PS**、**PF(C12)-g-PS** の合成に成功した。

Table 1. Characterization of **PF(Cx)-g-PS**

| Sample | Yield [%] | Segment ratio ^{a)} | | $M_n \times 10^{-3}$ ^{b)} | M_w / M_n ^{b)} |
|---------------------|-----------|-----------------------------|-------------|------------------------------------|---------------------------|
| | | PF / St | [mol / mol] | | |
| PF(C1)-g-PS | 9 | 1.00 / 40.5 | | 2.94 | 1.34 |
| PF(C12)-g-PS | 32 | 1.00 / 25.7 | | 5.13 | 1.44 |

a) Determined by $^1\text{H NMR}$. b) Determined by GPC.

(2) 蛍光特性評価

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

Table 2. Max absorption and fluorescence wavelengths of polymers

| Sample | $\lambda_{\text{Abs max}}$ | $\lambda_{\text{Fl max}}$ | $\lambda_{\text{Fl max}}$ | $\lambda_{\text{Fl max}}$ |
|---------------------|----------------------------|---|---|---|
| | THF solution [nm] | THF solution [nm] | Solid [nm] | Film [nm] |
| PF(C1)-St | 359.5 | 408.0 ^{a)} , 425.0 ^{b)} | 448.0 ^{b)} | 432.5 ^{a)} , 450.0 ^{b)} |
| PF(C1)-g-PS | 363.0 | 409.5 ^{a)} , 429.5 ^{b)} | 430.5 ^{a)} , 447.0 ^{b)} | 417.0 ^{a)} , 435.5 ^{b)} |
| PF(C12)-St | 376.5 | 415.5 ^{a)} , 437.5 ^{b)} | 439.0 ^{a)} , 462.5 ^{b)} , 488.0 ^{c)} | 435.0 ^{a)} , 458.5 ^{b)} , 486.0 ^{c)} |
| PF(C12)-g-PS | 376.0 | 416.5 ^{a)} , 437.5 ^{b)} | 441.5 ^{b)} | 426.5 ^{a)} , 444.0 ^{b)} |

a) 0 \rightarrow 0 transition. b) 0 \rightarrow 1 transition. c) 0 \rightarrow 2 transition.

a) PF(C1)-St から構成されるポリマー

フィルムの場合、**PF(C1)-g-PS** では、417 nm に 0 \rightarrow 0 遷移に対応する主ピーク、435.5 nm 付近に 0 \rightarrow 1 遷移に対応する副ピークが観測され、**PF(C1)-St** と比べて、全体的に短波長側へシフトした。これは、**PF(C1)-g-PS** におけるスチレンの割合が高く (PF : St = 1 : 40.5)、0 \rightarrow 0 遷移と 0 \rightarrow 1 遷移のピーク強度比 (0 \rightarrow 0 / 0 \rightarrow 1) が **PF(C1)-St** より大き

いことから、ポリマーが配向した際、オリゴフルオレン鎖間の距離が大きく離れたため、分子間相互作用の寄与が少ない溶液類似の蛍光特性を示したと考えられる。

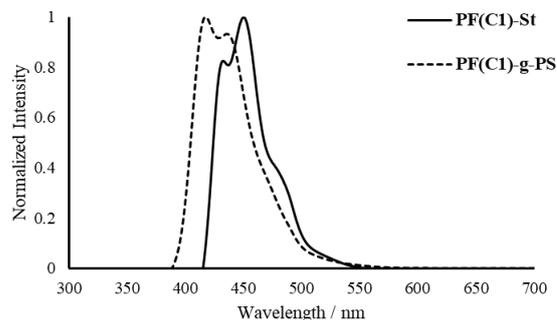


Fig. 1. Fluorescence spectra of polymer films containing **PF(C1)-St**.

b) PF(C12)-St から構成されるポリマー

粉体の場合、**PF(C12)-St** の蛍光ピークが 439 nm (0 \rightarrow 0 遷移)、462.5 nm (0 \rightarrow 1 遷移)、488 nm (0 \rightarrow 2 遷移) に観測された。これらのピークは、オリゴフルオレンの β 相で見られるピークと概ね一致することから、**PF(C12)-St** において β 相が発現することが示された。さらに、**PF(C12)-g-PS** では、0 \rightarrow 1 遷移に対応するピークが 441.5 nm と、**PF(C12)-St** よりも短波長側に観測されたことから、グラフト化することでフルオレンユニット間のねじれ角が減少し、平坦化された β 相が減少し、 α 相が主として形成されたと推定される。

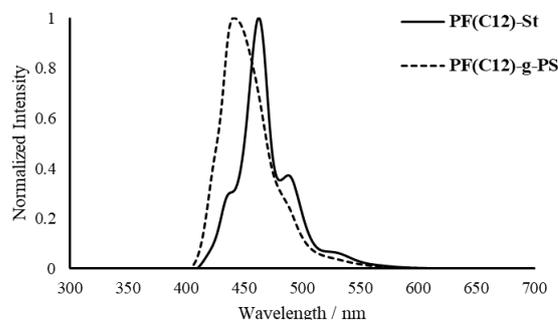


Fig. 2. Fluorescence spectra of polymers containing **PF(C12)-St** in solid state.

4. 結言

オリゴフルオレン誘導体の蛍光特性はフルオレン 9 位のアルキル鎖長に強く依存していることがわかった。また、グラフト化することにより、オリゴフルオレン鎖の凝集状態および分子形態が変化することが示唆された。

参考文献

- 1) H. Yamagata, F. C. Spano, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 184901-184914.
- 2) I. Prieto, et al., *J. Phys. Chem. A*. **2001**, *105*, 520-523.
- 3) D. Lu, et al., *J. Phys. Chem. C*. **2016**, *120*, 184901-184914.