

有機/無機ハイブリッド蛍光体の
合成とその応用

平成 18 年 度

三重大学大学院工学研究科
博士前期課程 分子素材工学専攻

若 松 洋 平

有機/無機ハイブリッド蛍光体の 合成とその応用



平成18年度
三重大学大学院 工学研究科
博士前期課程 分子素材工学専攻
高分子設計化学講座
若松 洋平

目次

第1章 緒言	1
第2章 実験項	6
合成スキーム	7
2-1 2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene-1,4-dicarbaldehyde (5) の合成	27
2-2 2,7-bis(triphenylphosphoniomethyl)-9,9'-dioctylfluorene dibromide (9) の合成	30
2-3 (5), (9) を利用した Wittig 反応	33
2-4 maltonolactone (12) の合成	34
2-5 蛍光性ポリマー含有球状シリカゲルの合成	35
2-6 球状シリカゲルの表面アミノ化	35
2-7 球状シリカゲル表面への糖付加	35
2-8 1-(2-ethylhexyloxy)-4-methoxy-2,5-xylenebis(triphenylphosphoniumchloride) (16) の合成	36
2-9 (5), (16) を利用した Wittig 反応	37
2-10 (18), (19) を利用した Wittig 反応	38
2-11 2,7-dibromo-9,9-bis[6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl]fluorene (24) の合成	39
2-12 OH 基含有 fluorene-phenylene コポリマー (28) の合成	41
2-13 4,7-Dibromo-2,1,3-naphthoselenadiazole (31) の合成	43
2-14 OH 基含有 fluorene-naphthoselenadiazole コポリマー (34) の合成	45

2-15	OH 基含有 fluorene-bithiophene コポリマー (37) の合成	47
2-16	溶媒の精製	49
2-17	使用した装置	50
	スペクトル	51
第3章	結果と考察	115
第一部	ガン細胞ターゲティング剤を目的としたシリカゲル表面への糖付加	116
3-1	(5), (9)を利用した Wittig 反応	117
3-2	maltonolactone (12) の合成	117
3-3	蛍光性ポリマー (10) 含有球状シリカゲル (13) の合成	118
3-4	球状シリカゲルの表面アミノ化	119
3-5	球状シリカゲル表面への糖付加	120
3-6	表面に糖が導入された蛍光性シリカゲルと細胞との吸着実験	121
第二部	蛍光性シリカゲルの発光材料への応用	122
3-7	(5), (16)を利用した Wittig 反応	123
3-8	(18), (19)を利用した Wittig 反応	123
3-9	OH 基含有 fluorene-phenylene コポリマー (28) の合成	123
3-10	蛍光性ポリマー含有微粒子状シリカゲルの合成	125
3-11	蛍光性シリカゲル含有シリコーンゴムの作成	127

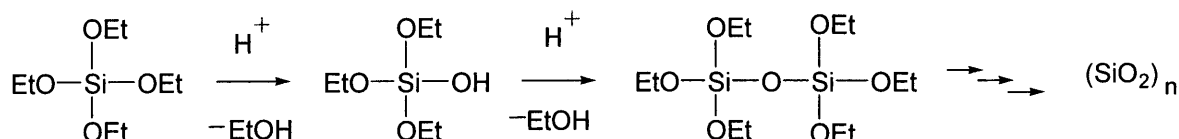
3-12	蛍光性シリカゲルと紫外発光ダイオードを用いた新規白色発光ダイオードの作成	130
第三部	赤色発光ポリマーとシリカとのハイブリッド化	133
3-13	水酸基含有 fluorene-naphthoselenadiazole コポリマー (34) の合成	134
3-14	OH 基含有 fluorene-bithiophene コポリマー (37) の合成	135
3-15	ポリマーとシリカとのハイブリッド化	136
第4章	総括	141
	参考文献	143
	謝辞	144

第 1 章

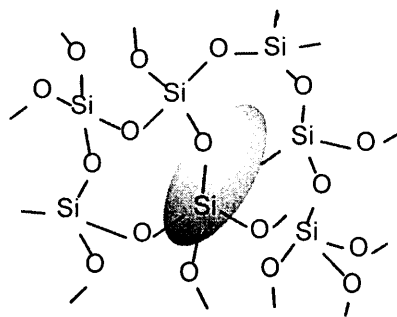
緒言

緒言

近年になって、溶液法（ゾルーゲル法）によるガラス作製技術が発展してきている。ゾルーゲル法は、テトラエトキシシランなどのような液体原料を用いて、ケイ素－酸素結合の加水分解反応と、その結果生じるシラノール官能基間の縮合反応を利用し、最終的に無水ケイ酸へ誘導する反応である¹⁾。



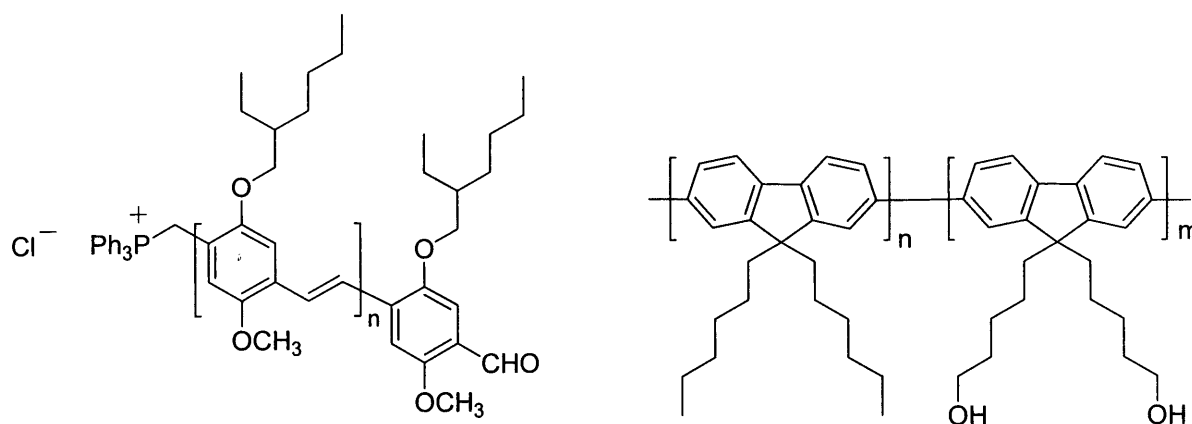
この反応では、比較的低温（200℃以下）でガラスを作製できるので、有機物を分解することなくガラス中に混和することが可能である。したがって、有機/無機ハイブリッドを用いた新しい機能材料の創製という観点から、ゾルーゲル法によるシリカと有機化合物との複合化反応が注目されるようになった。ゾルーゲル反応を、種々の有機分子存在下で行うことで、有機分子ドープガラスとして知られるさまざまなハイブリッドがこれまでに調製され、センサー、色素レーザー、光導波路などへ応用する試みがなされている²⁻⁴⁾。また、球状形態を有するシリカゲルに関しても、生体有機分子（酵素、タンパク質、菌）をシリカゲル中に埋入し、酵素活性の安定化などを目指した研究が発展しつつある⁵⁾。



一方、同じ有機分子ではあっても、巨大分子である有機高分子の場合は、無機ガラスとの親和性が低く、有機高分子同士で会合してしまい、結果として相分離が起こるので、ゾルーゲル法を用いても、均一なハイブリッドを得ることは容易ではない。ポリビニルアルコールなどの高極性高分子以外は、高分子中にシリカと何らかの相互作用を行う官能基を導入することにより、混和性を付与させることが必要である。

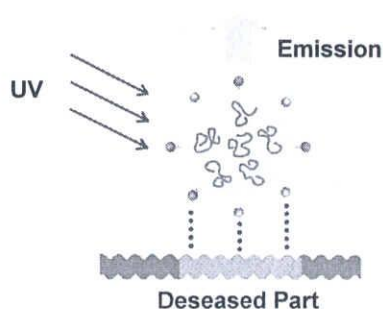
そのような状況下で、当研究室では、電気伝導性、非線形光学特性あるいは電界発光特性を有するポリアリレンビニレンやポリフルオレンに極性官能基を導入することで、シリカとの均一な混和が可能になることを見出した。すなわち、ジアルデヒドとジホスホニウム塩と

の Wittig 反応によって調製された鎖末端にホスホニウム塩部位を有するポリアリレンビニレンや Suzuki カップリングにより調製されたアルキル側鎖に水酸基を有するポリジアルキルフルオレンの存在下でテトラアルコキシシランのゾルーゲル法を行うことで、高分子の析出が観測されない均一なハイブリッドが得られることがわかった。このことは、 π 共役高分子に導入された極性官能基とシラノール官能基との間の静電的な相互作用が発現することで、シリカとの均一なハイブリッド化が可能になることを示唆している^{6,7)}。

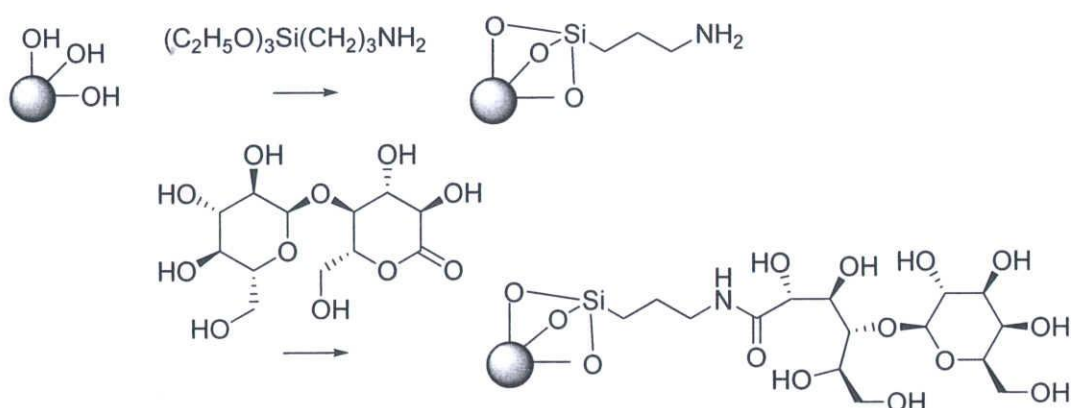


そこで、本研究では、ゾルーゲル法を用いた π 共役高分子とシリカとのハイブリッドを、新規高機能性複合材料としての観点から、種々の応用検討を行うことにした。特に、 π 共役高分子とシリカとの球状微粒子ハイブリッドに着目し、機能材料としての可能性を調べることにした。

まず、本修士論文の第 1 部では、 π 共役高分子とシリカとの球状ハイブリッドの医療用ターゲティング剤としての可能性について検討を行った。その背景にあるのが、ブロック共重合体から成る高分子ミセルを用いた薬物送達システム (DDS) である。親水性高分子と疎水性高分子のブロック共重合体は、ウイルスの大きさに相当するミセルを構成し、その疎水性内部に薬剤を含有できる。何らかの外部刺激でミセル構造を変化させることができれば、薬剤放出が可能になる。一方、多孔質構造であるシリカゲルも、その細孔内部への薬剤埋入が可能である。また、シリカゲルの場合は、ゾルーゲル反応の条件を変えることによって、10 ナノメートルから 100 マイクロメートル程度まで、粒子サイズを変化させることが可能である⁸⁾。さらに、シリカゲルの表面にはシラノール基 (Si-OH) が存在しており、その化学反応性を利用することで、シリカゲルの表面修飾が容易にできる⁹⁾。すなわち、病変部位を特異的に認識する部位をシリカゲル表面に導入することができれば、紫外線を照射しながらその発光を観測することによって、患部の診断が容易となる。すなわち、特定の病変部位を認識するターゲティング機能が発現する。例えば、腫瘍細胞は、一般に、代謝活動が正常細胞に比較して活発であるので、正常細胞よりも速い基質取り込み速度を有していることが知られている。そこで、シリカゲル表面に糖を導入することで、ガンターゲティング剤として機能することが考えられる。



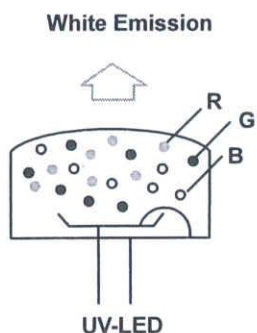
具体的には、蛍光高分子とシリカとの球状微粒子ハイブリッドを調製し、その表面にアミノ基を導入してから、マルトノラクトンと反応させ、マルトースを導入した。



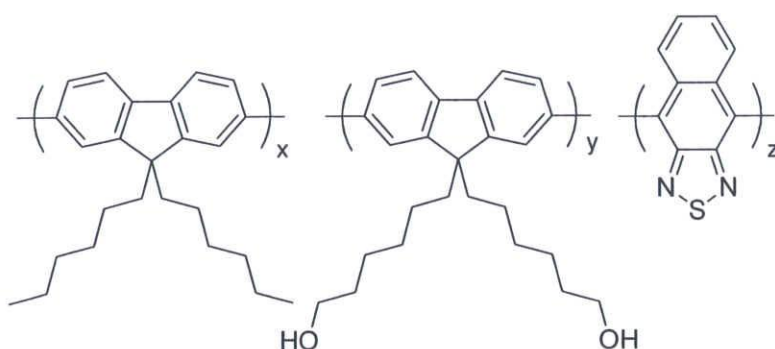
第2部においては、シリカゲルがシリコーン樹脂のフィラーとして用いられていることに着目し、シリコーン樹脂に蛍光性シリカゲルを混和することで、蛍光を有するシリコーン樹脂を作製した。この場合、シリコーン中に分散されたハイブリッド粒子は孤立分散しているので、例えば、RGBの発光高分子を含有するシリコーンに紫外光を照射することで、白色発光が観測されるはずである。さらに、この孤立分散の考え方を応用して、白色発光ダイオードの作製についても検討を行った。

現在、市販されている白色発光ダイオードの方式には、青色発光ダイオードと黄色蛍光体の組み合わせを利用する疑似白色発光型と紫外発光ダイオードとRGB蛍光体の組み合わせを利用する真性白色発光型が存在する。疑似白色発光ダイオードの基礎となっているのが、高輝度青色発光ダイオードであり、黄色蛍光体としては、イットリウムアルミニウム酸化物、通称YAG、が用いられている。ただし、この場合は、青色と黄色の発光であるので、赤みがなく、青白い光であるので、照明用の明かりとしては、色の再現能力に劣る欠点を有している。一方、紫外発光ダイオードの出現によって可能となった真性白色発光ダイオードは、色再現性に優れ、蛍光灯や白熱灯に代わる照明として期待されている。また、真性白色発光ダイオードの場合、紫外線を利用するので、封止剤として、エポキシ樹脂ではなく、シリコーン樹脂が用いられている。そこで、シリカゲルとシリコーン樹脂の親和性に着目し、RGBの

発光高分子とシリカゲルとのハイブリッドをシリコン系封止剤に混合し、紫外発光ダイオードにポッティングすることで、有機/無機ハイブリッド蛍光体を用いた白色発光ダイオードが可能となる。しかも、有機高分子から成る発光体は、輝線のないブロードな発光スペクトルを有しており、数種類の蛍光分子との組み合わせを利用することで、太陽光に類似した演色性の高い白色発光を実現することが可能である。



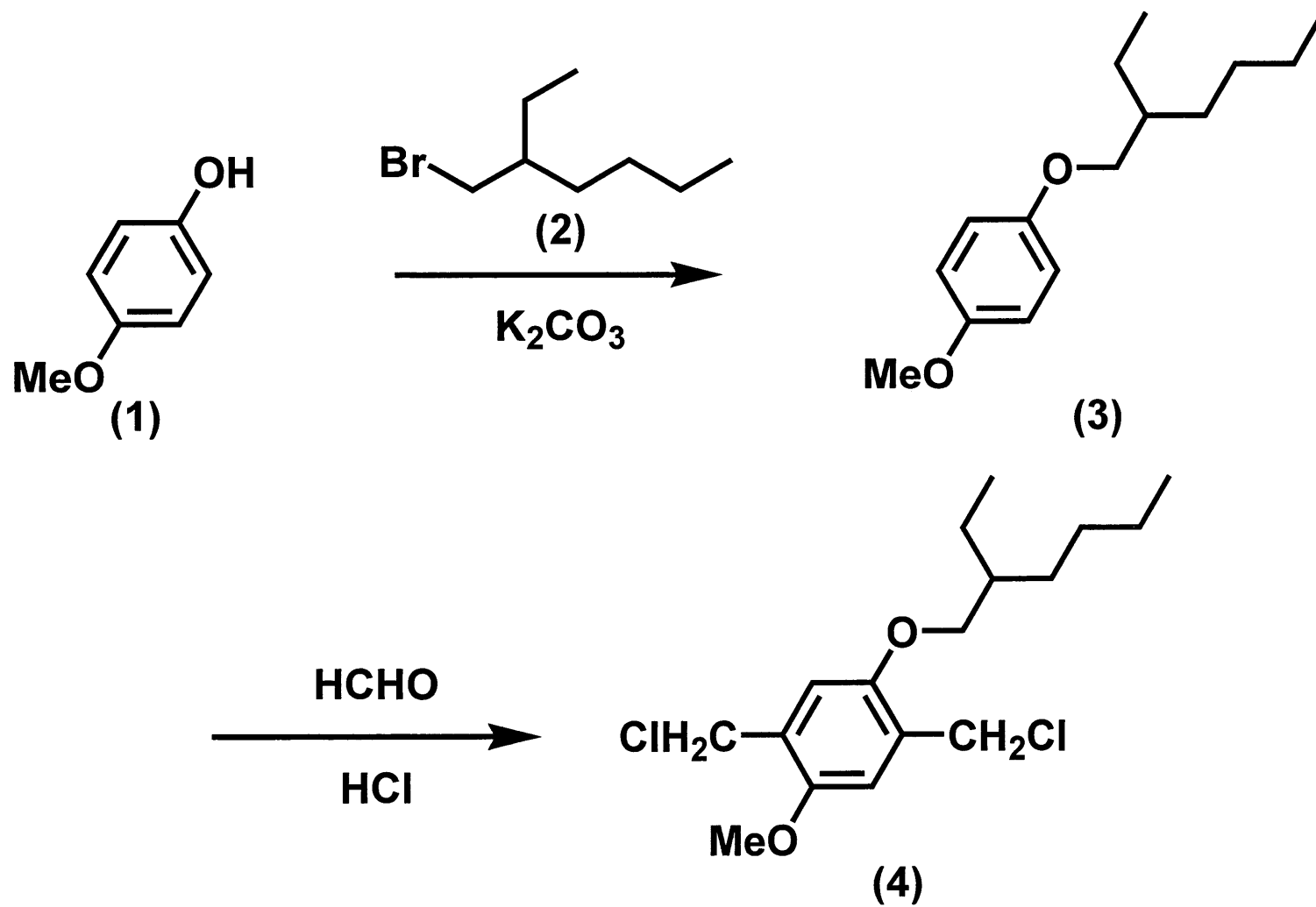
第3部では、より高い演色性を有する白色発光を実現することを目的とし、シリカとの相溶性に優れる新しい高輝度赤色発光ポリマーの合成とそのゾルーゲル反応について検討した。具体的には、赤色発光有機EL高分子として、フルオレンとナフトセレナチアゾール骨格から成る π 共役高分子に着目し、そのアルキル鎖の一部へ水酸基を導入し、その存在下で、テトラエトキシシランのゾルーゲル法を行った。



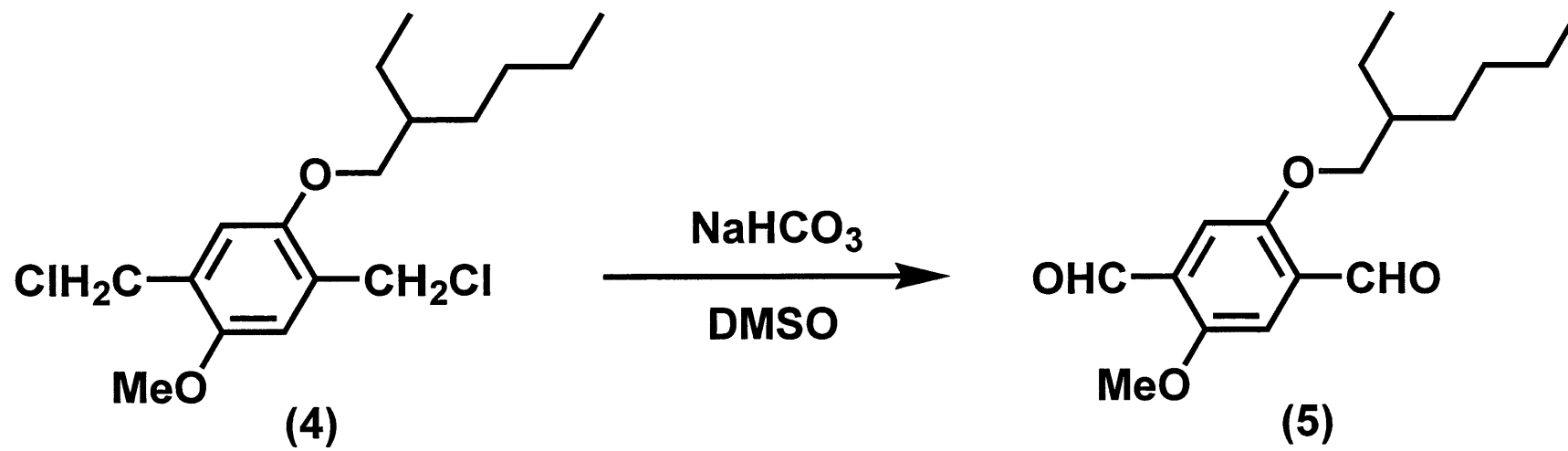
この場合、フルオレン骨格とナフトセレナチアゾール骨格との間のエネルギー移動が、その発光スペクトルに大きく影響する。溶液状態、フィルム、そして、シリカとのハイブリッドの発光スペクトルを比較し、その違いについて考察した。

第 2 章

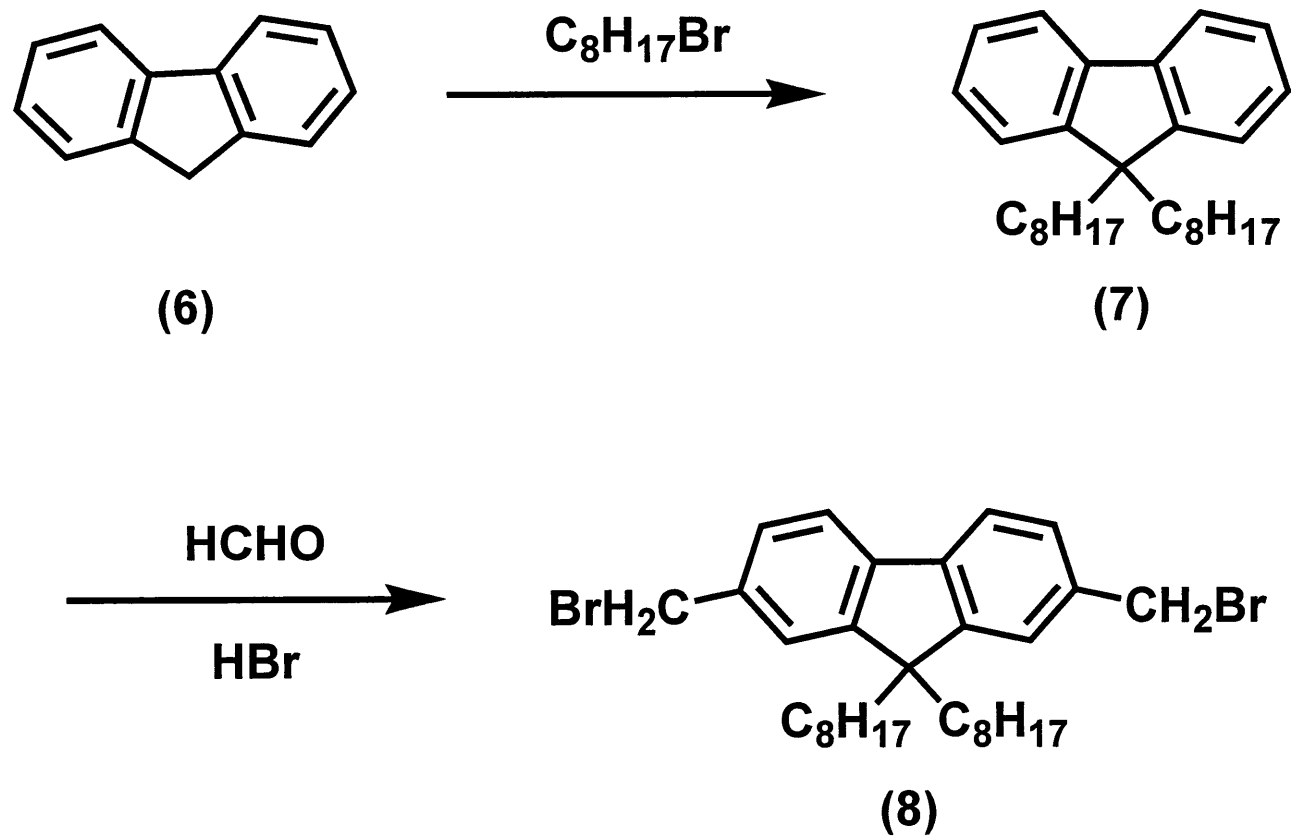
実験項



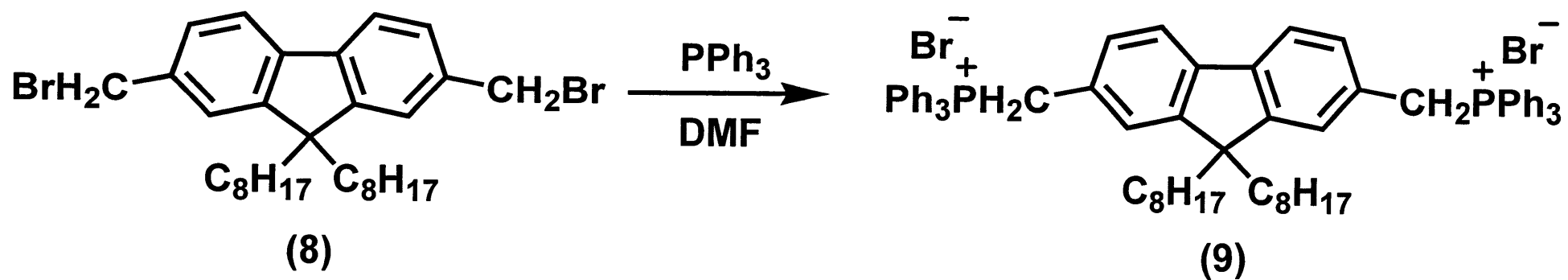
Scheme 1



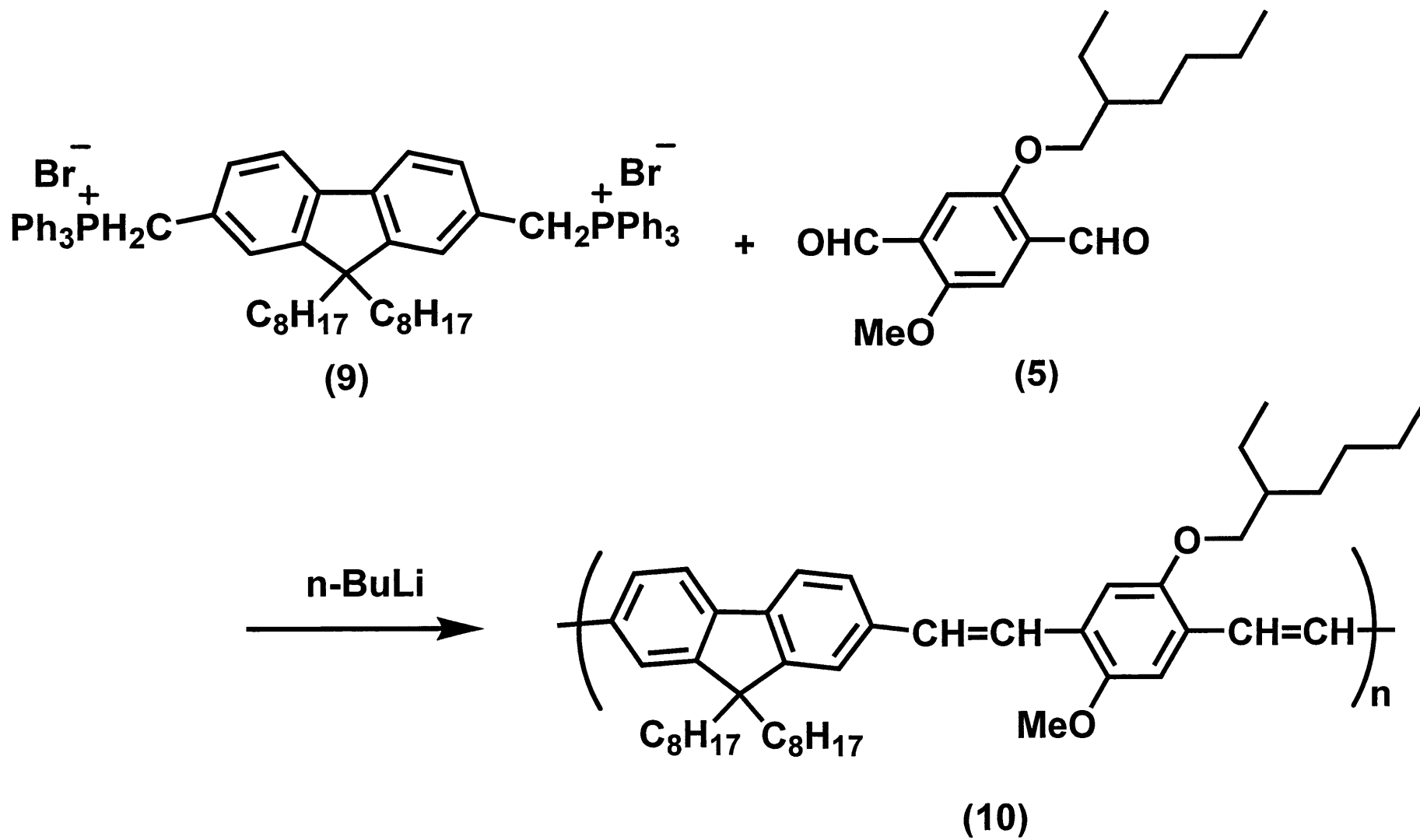
Scheme 2



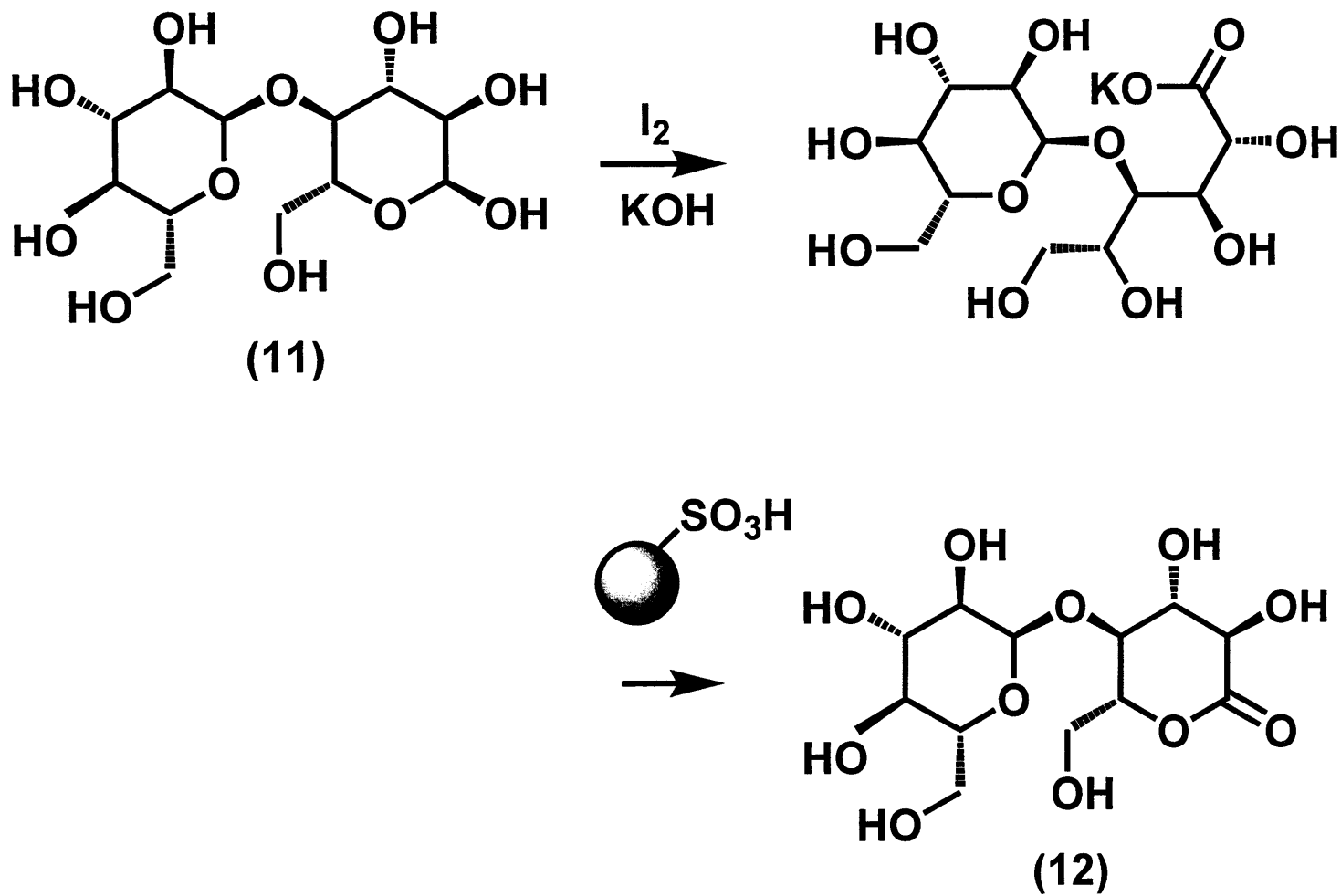
Scheme 3



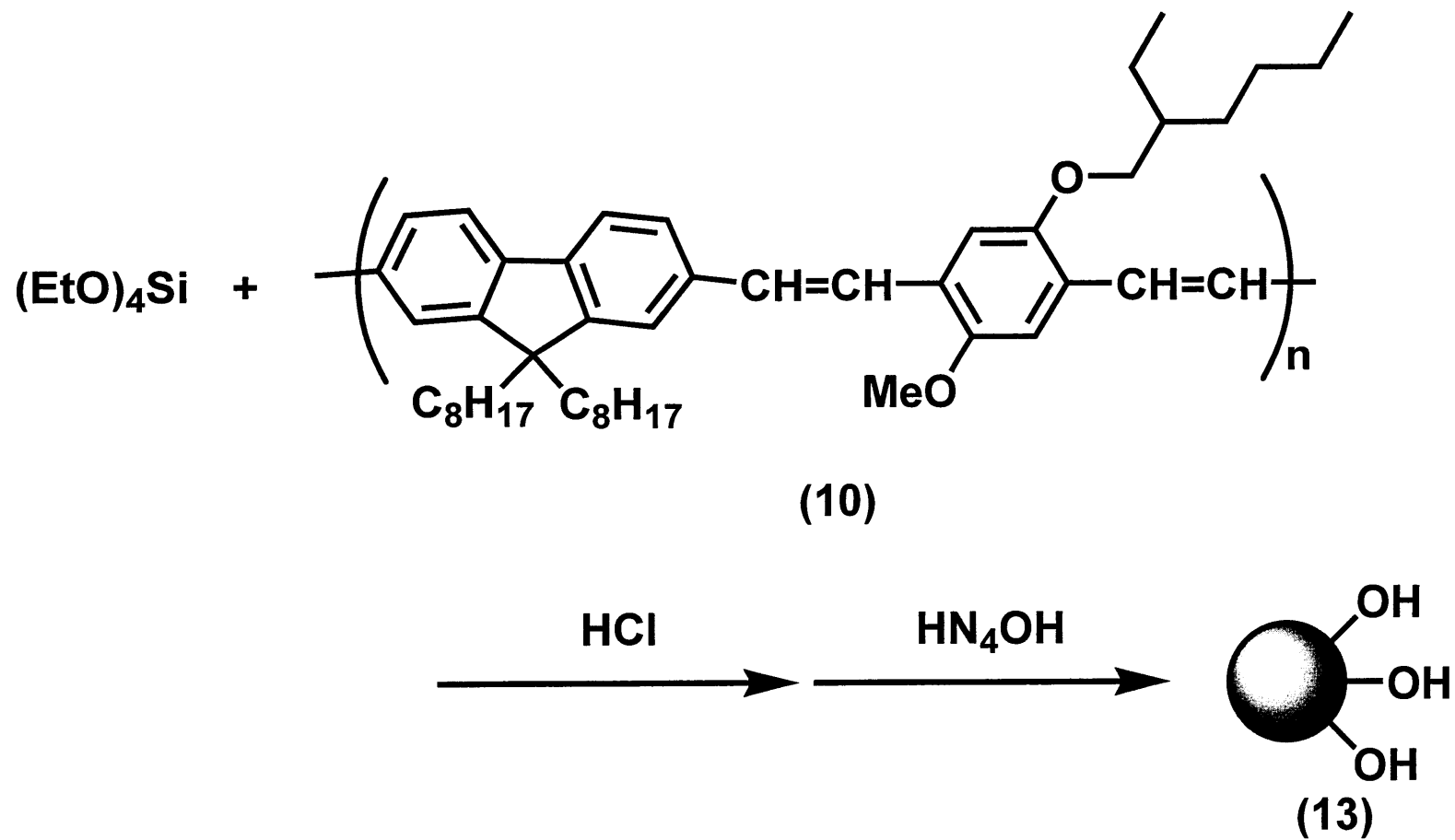
Scheme 4



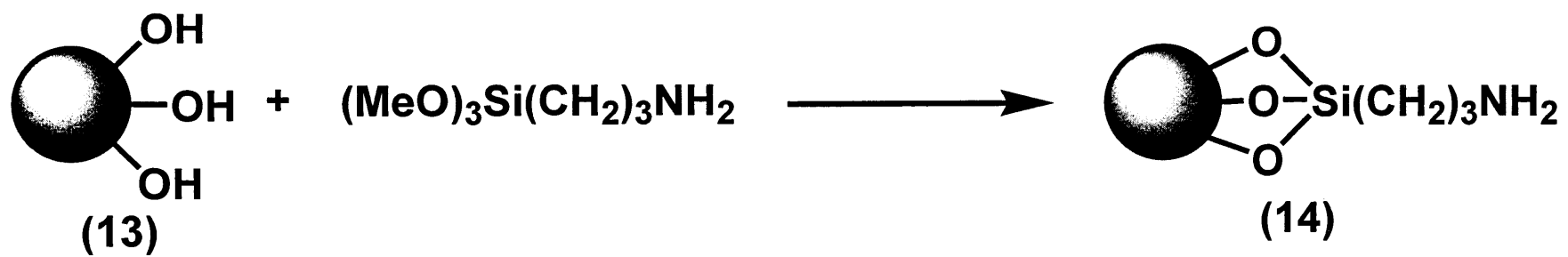
Scheme 5



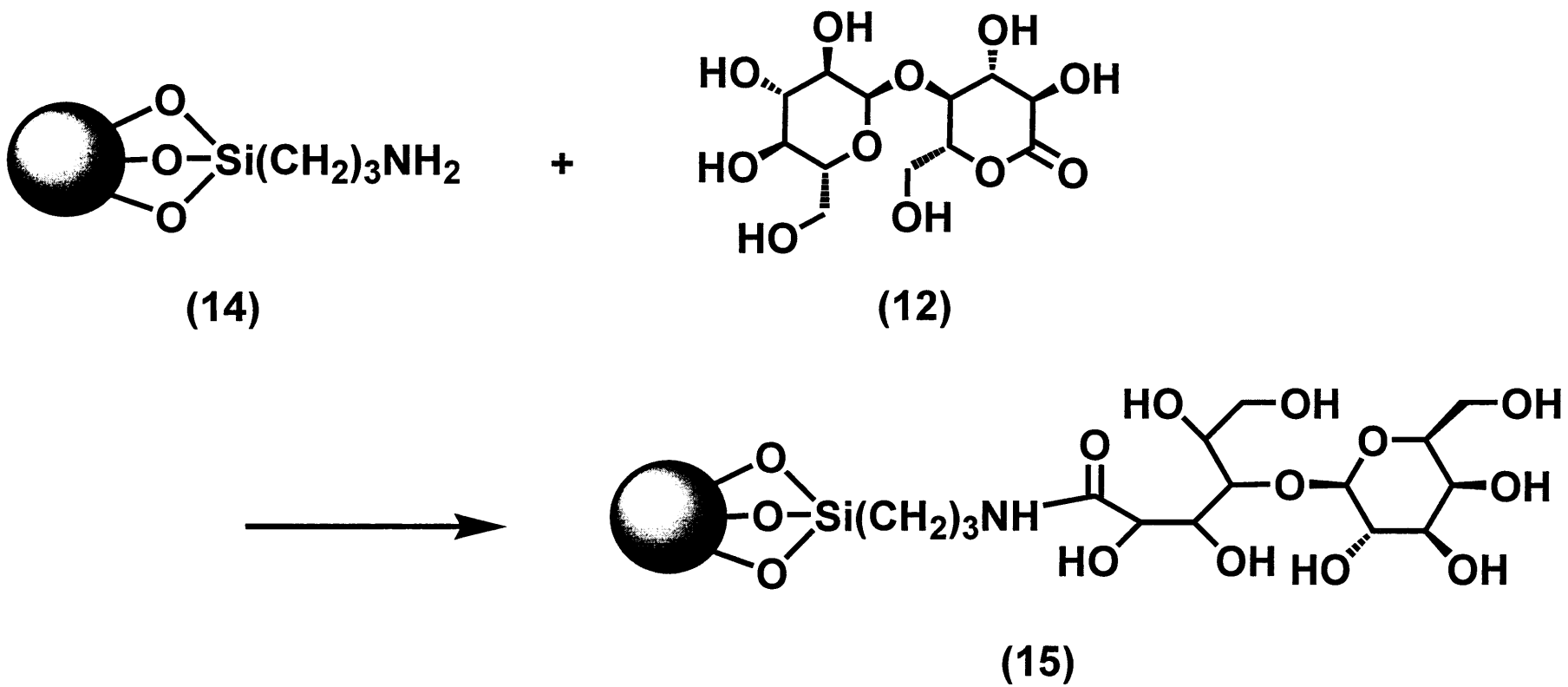
Scheme 6



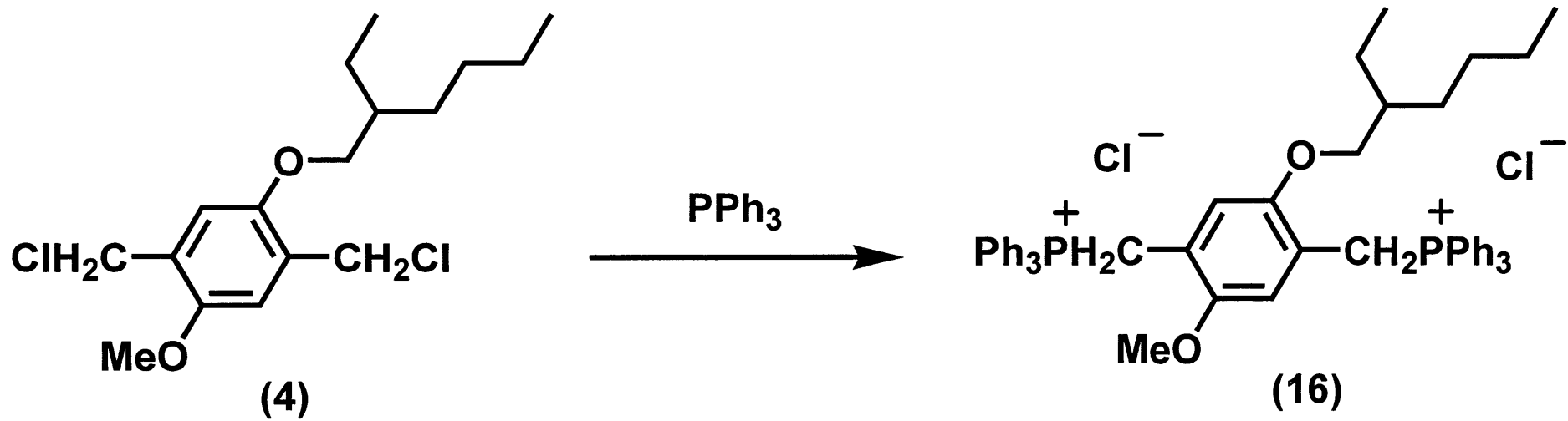
Scheme 7



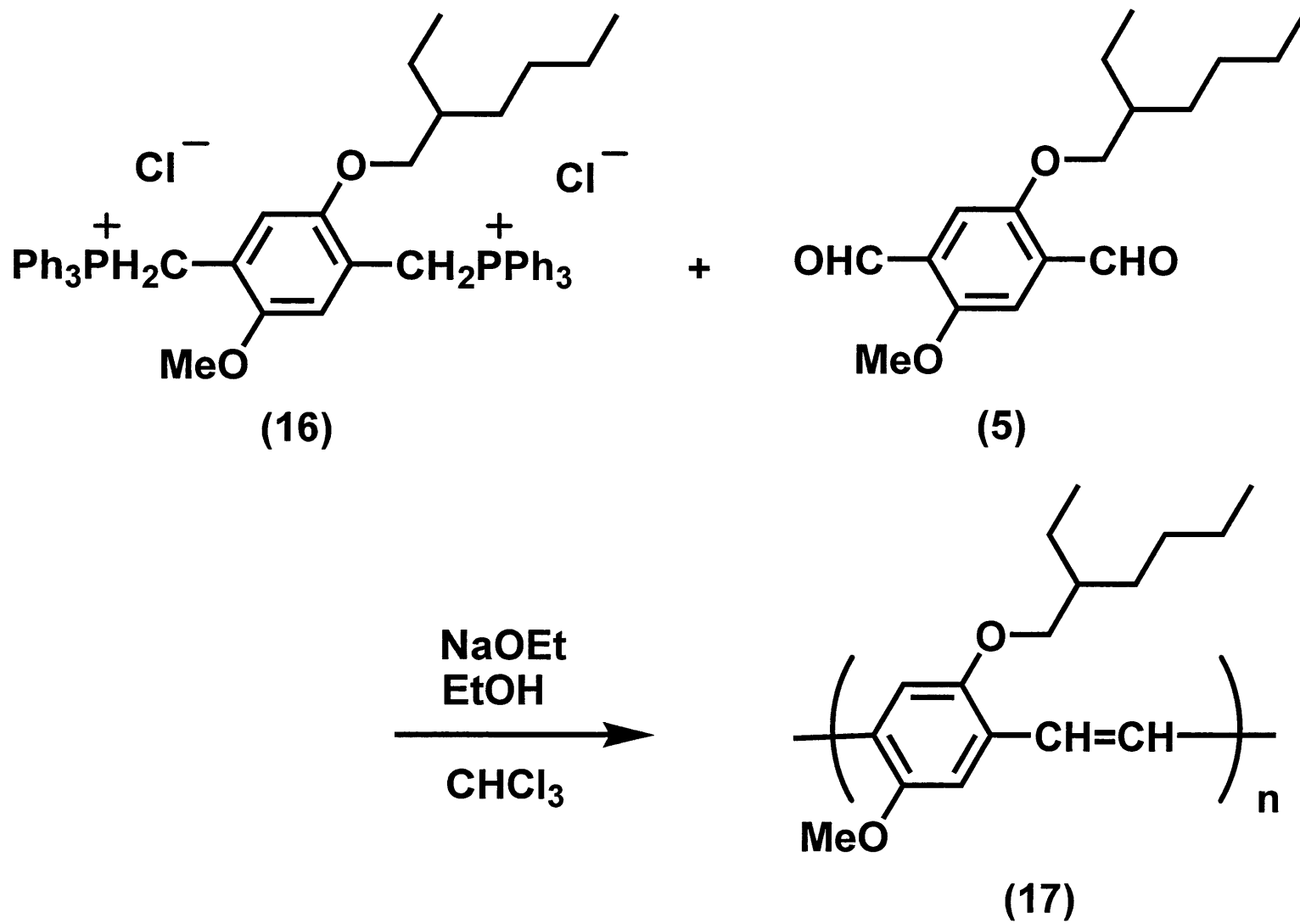
Scheme 8



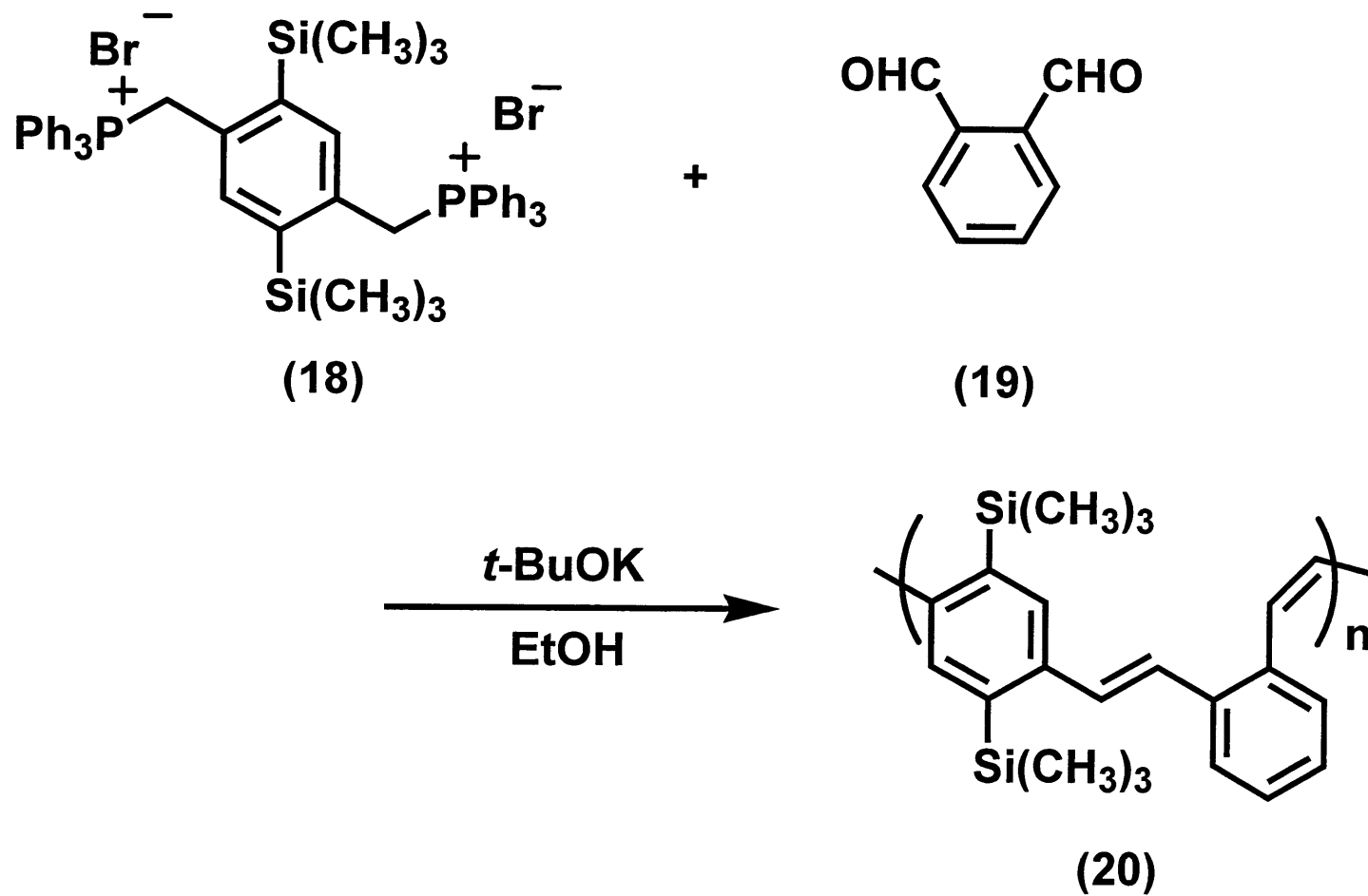
Scheme 9



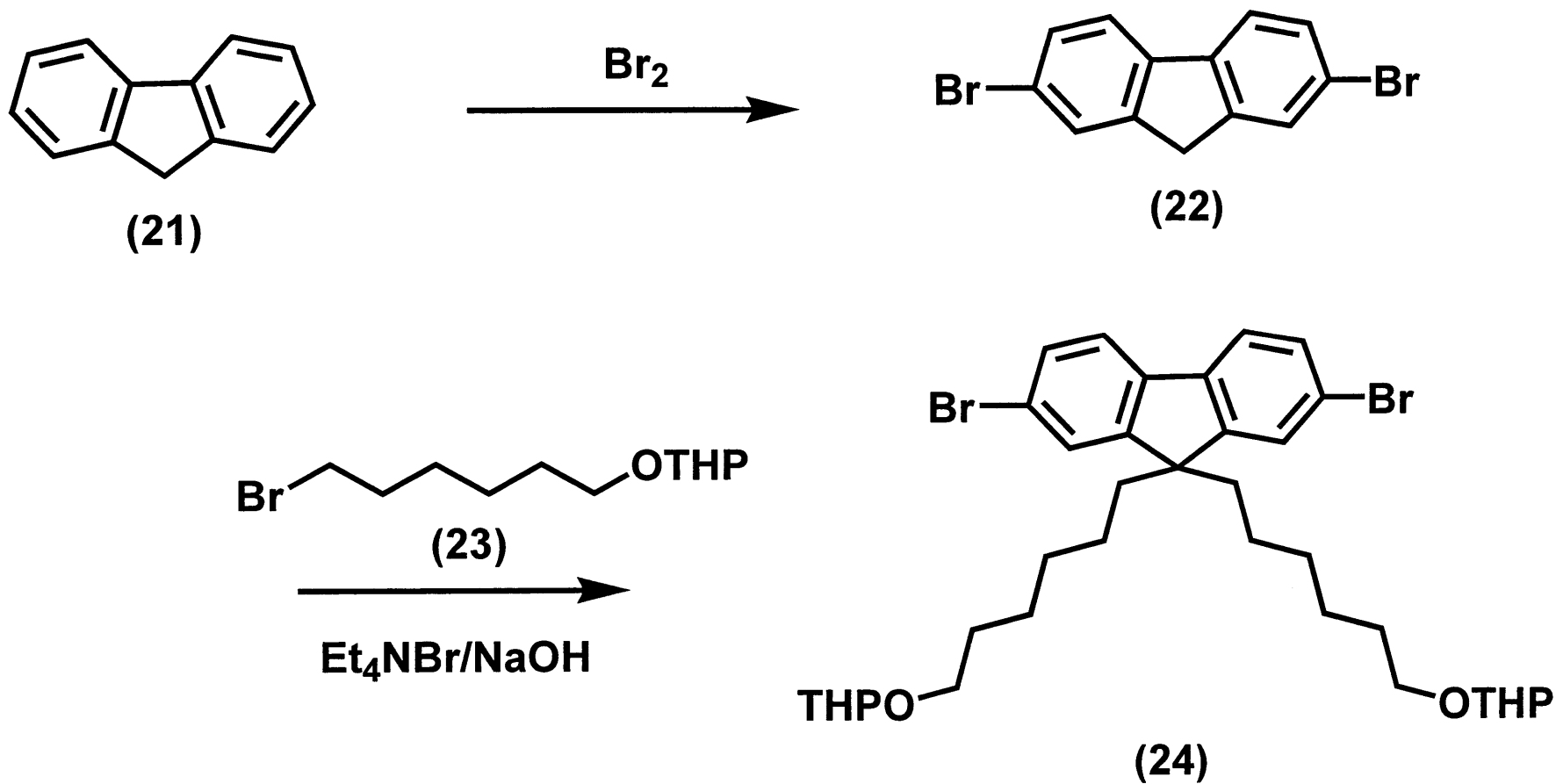
Scheme 10



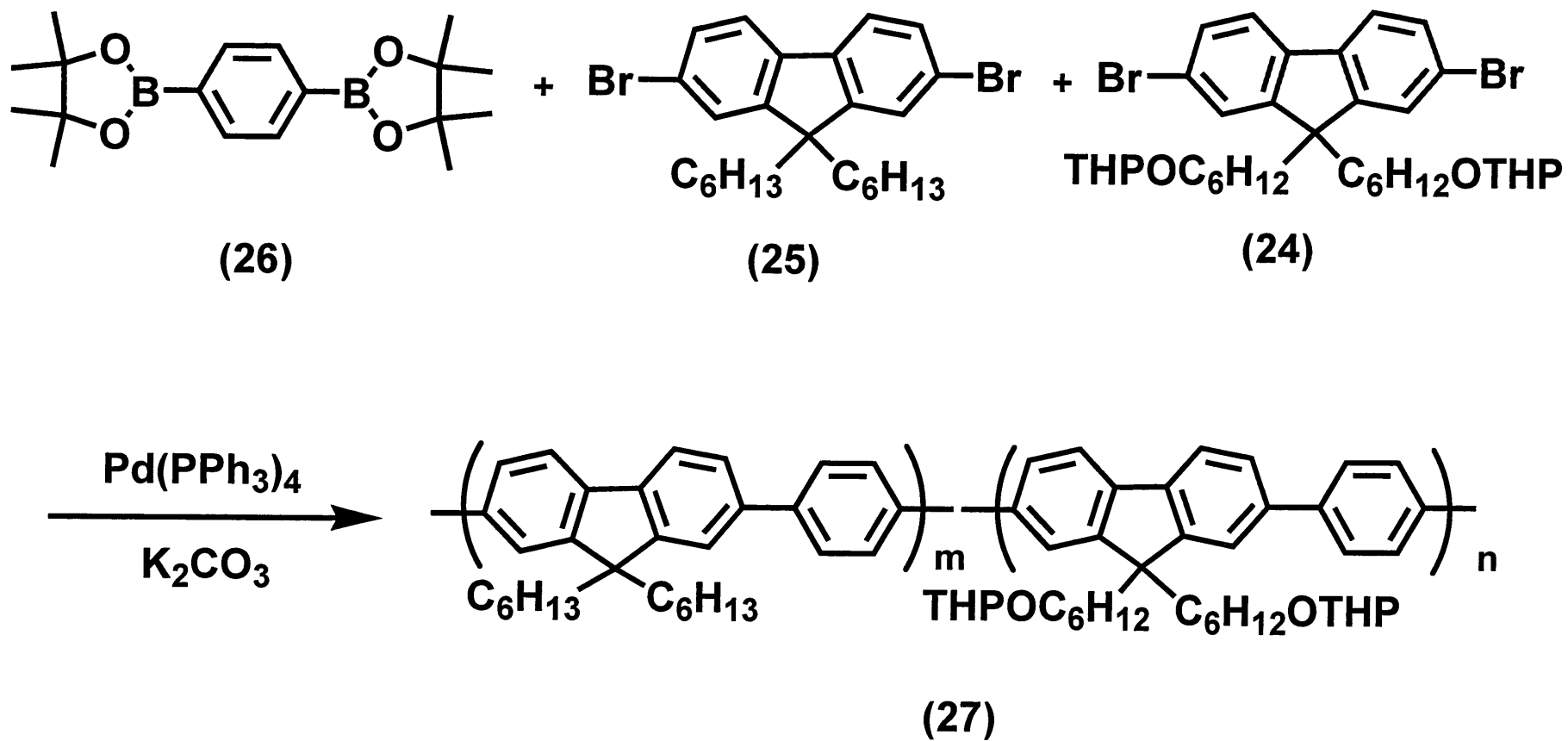
Scheme 11



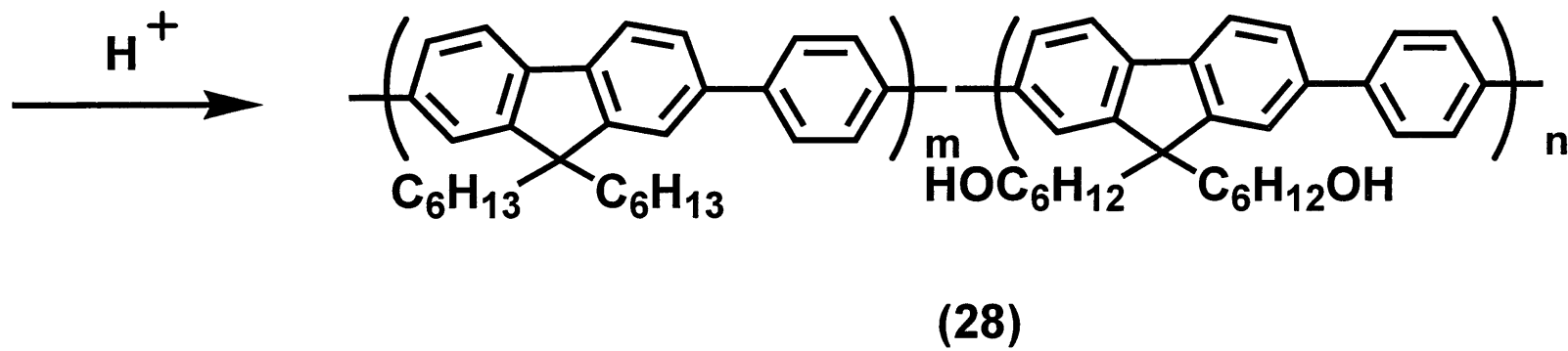
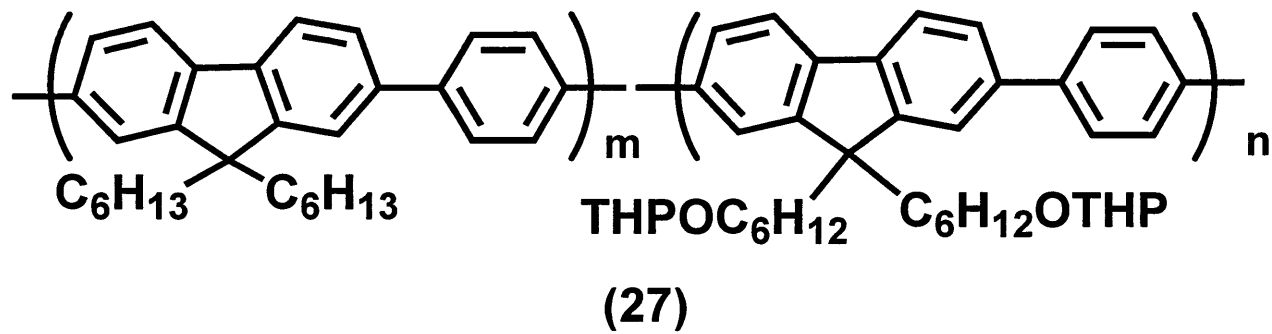
Scheme 12



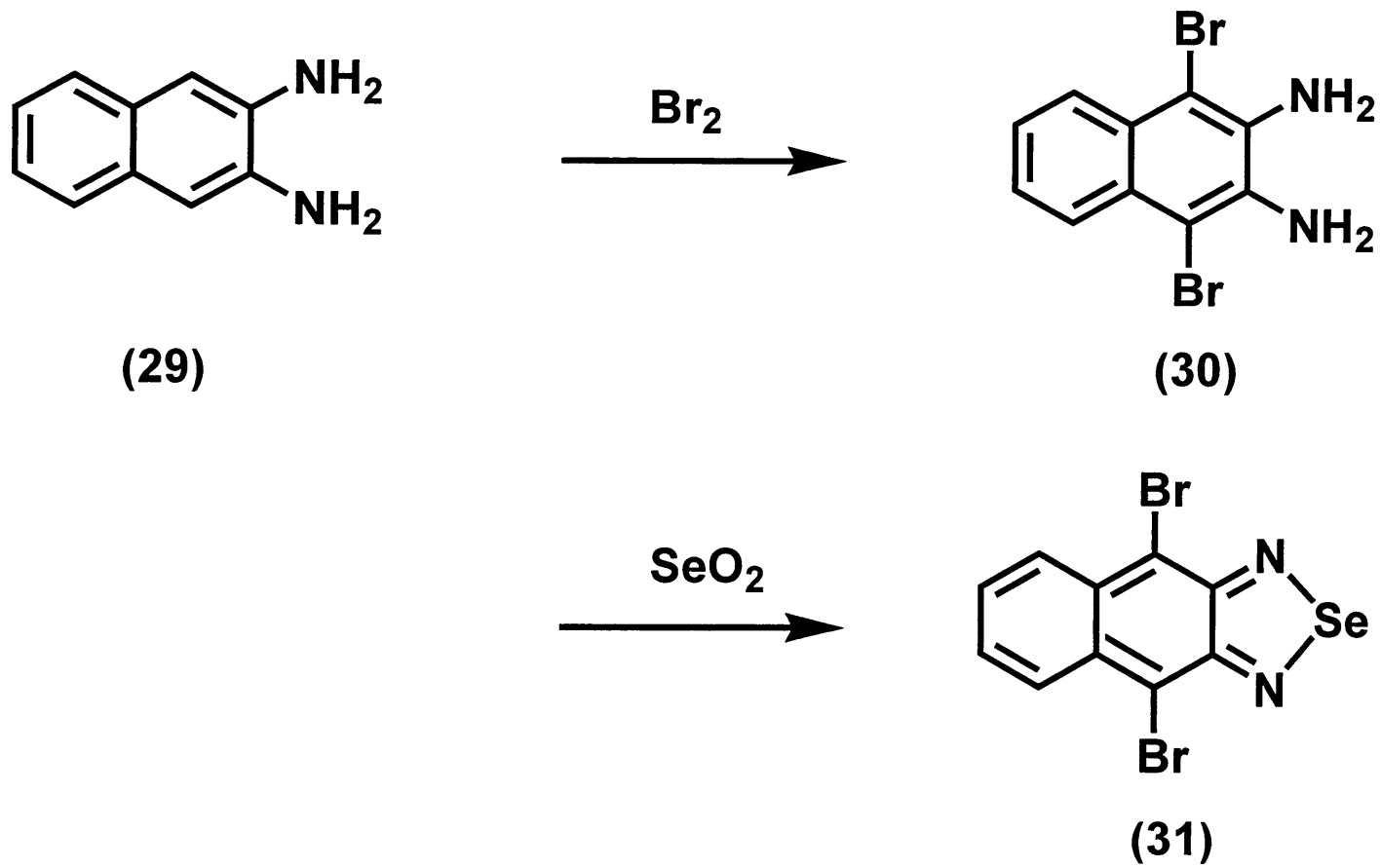
Scheme 13



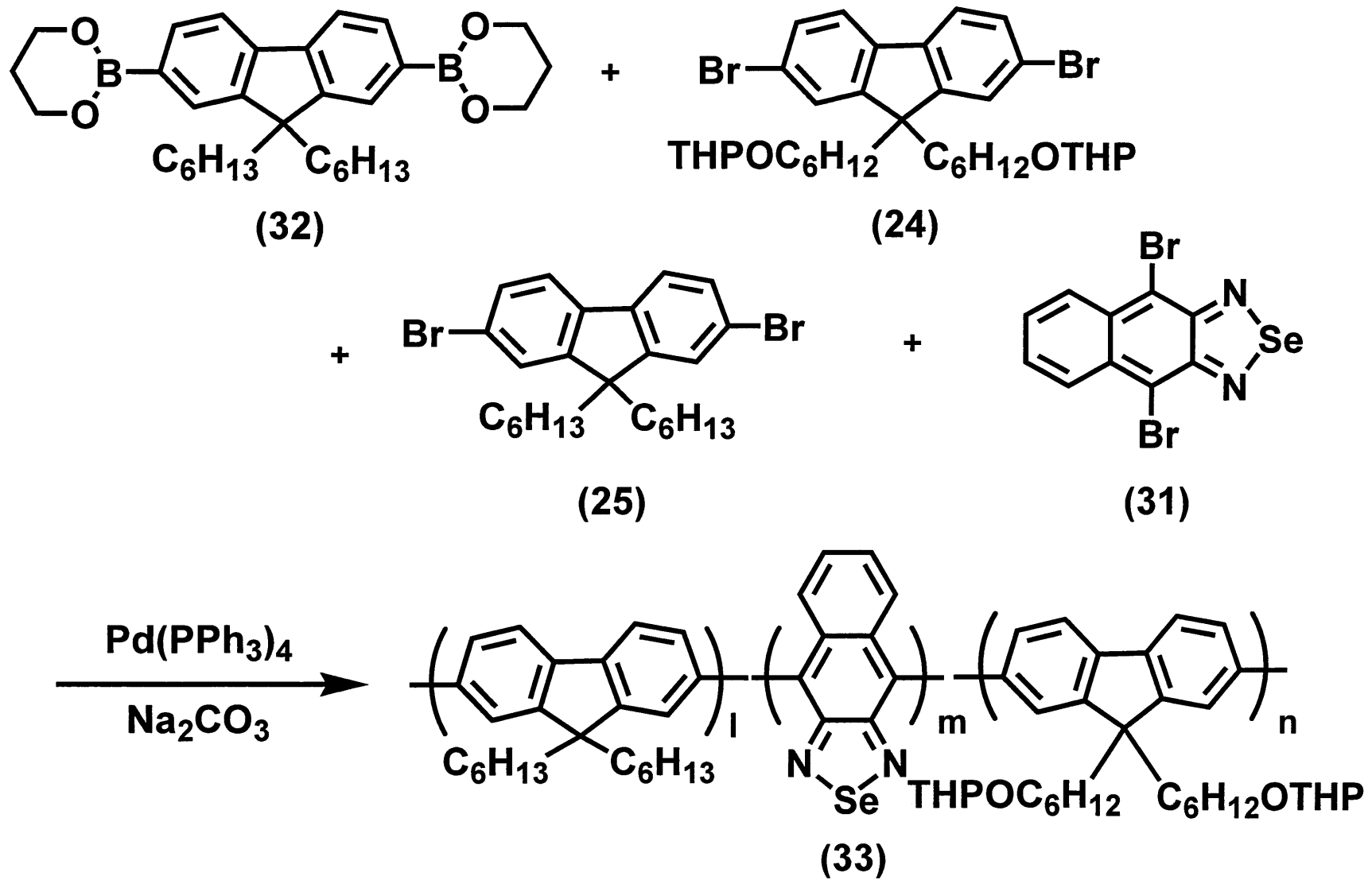
Scheme 14



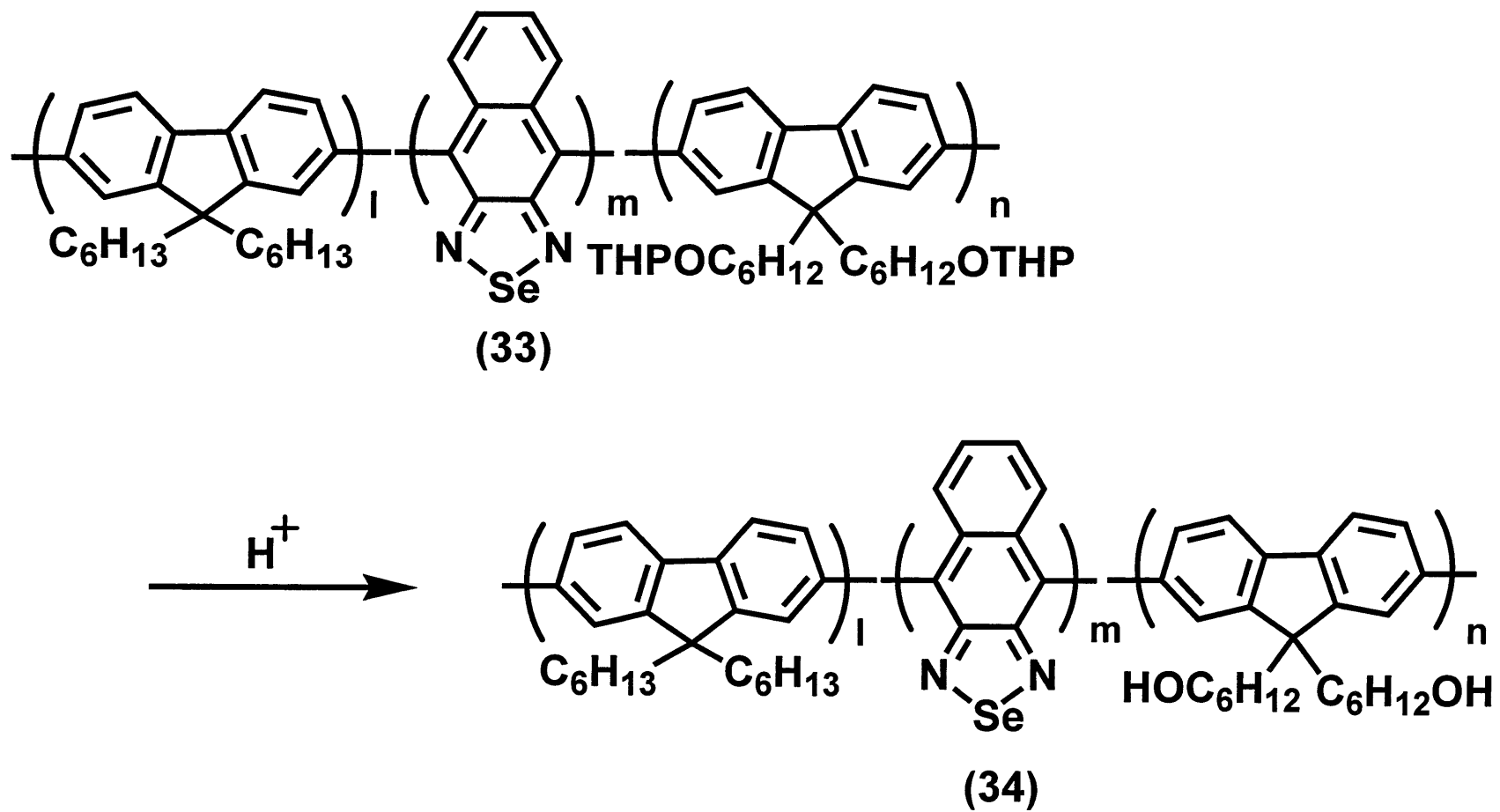
Scheme 15



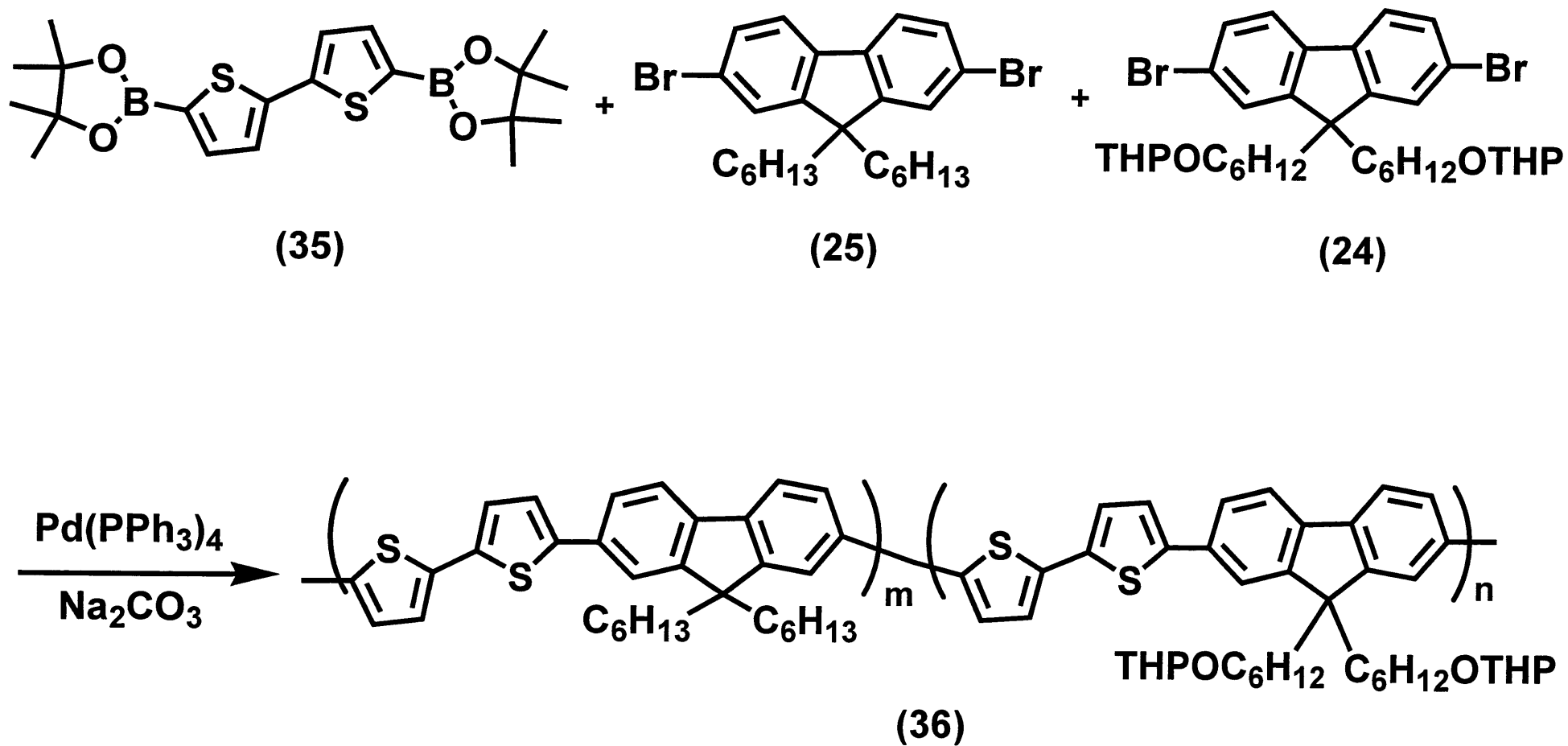
Scheme 16



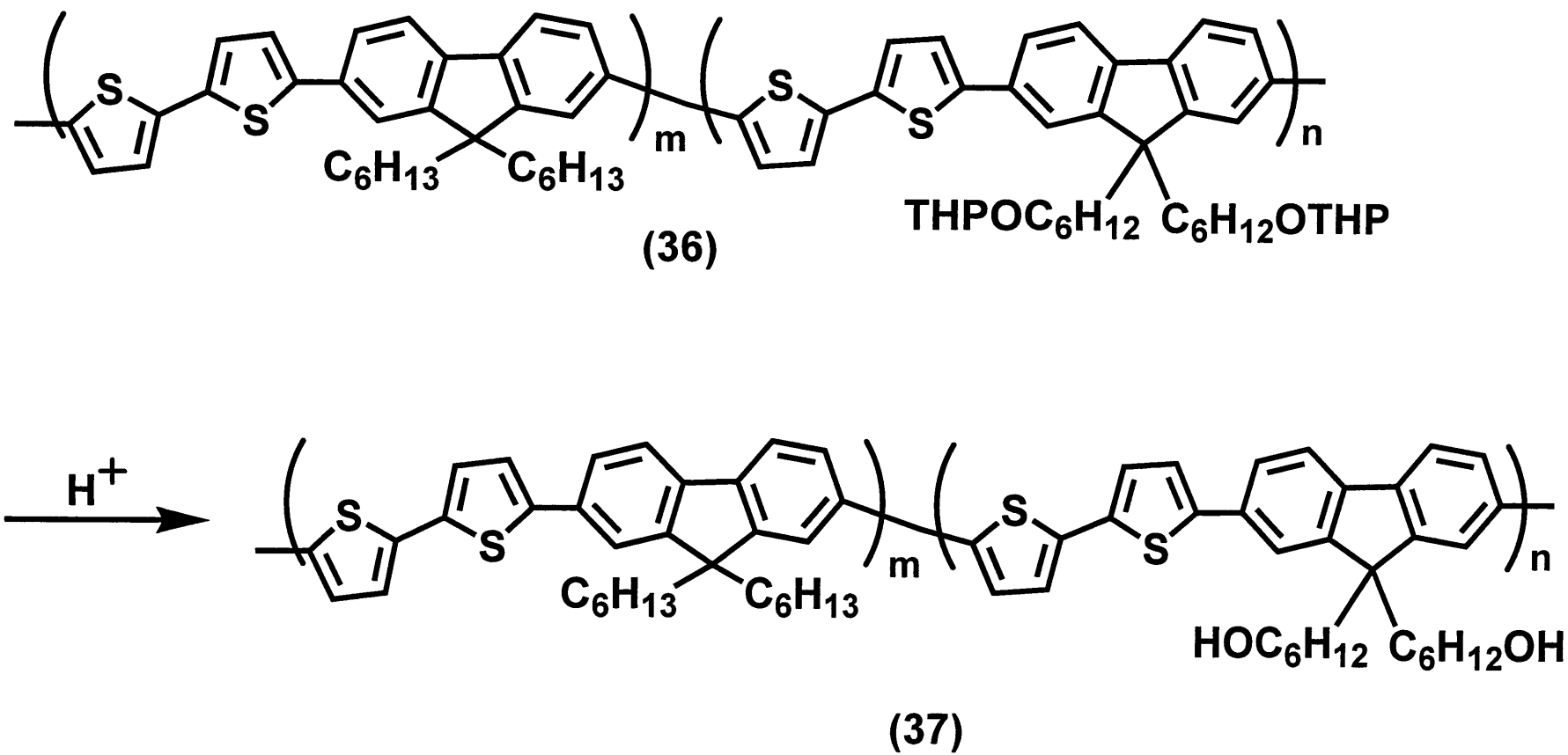
Scheme 17



Scheme 18



Scheme 19



Scheme 20

2-1 2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene-1,4-dicarbaldehyde (5) の合成

2-1-1 4-(2-ethylhexyloxy)anisole (3) の合成¹⁰⁾ (Scheme 1)

ジムロート冷却器、マグネティックスターラー、塩化カルシウム管を備え付けた 200 ml ナスフラスコに hydroquinone monomethyl ether (1) 8.89 g (71.6 mmol)、1-bromo-2-ethylhexane (2) 13.8 g (71.6 mmol)、炭酸カリウム 24.7 g (179 mmol)、*N,N*-dimethylformamide (DMF) 42 ml を加え、60°C で 20 時間攪拌した。放冷後、酢酸エチルを加え水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去して得られた淡桃色透明液体をシリカゲルカラム (CH₂Cl₂) により精製し無色透明液体として (3) を分取した。

Yield 11.8 g (70%)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 1)

6.83	(s, 4H)
3.78	(d, <i>J</i> = 5.6 Hz, 2H)
3.76	(s, 3H)
1.8-1.7	(m, 1H)
1.6-1.3	(m, 8H)
1.0-0.9	(m, 6H)

IR (NaCl) cm⁻¹ (Fig. 2)

2928	(ν _{C-H})
1509	(ν _{C=C})
1238, 1043	(ν _{COC})

2-1-2 1,4-bis(chloromethyl)-2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene (**4**) の合成⁶⁾ (Scheme 1)

ジムロート冷却器、マグネティックスターラーを備え付けた 200 ml ナスフラスコに 4-(2-ethylhexyloxy)anisole (**3**) 11.8 g (49.9 mmol)、conc.HCl 49 ml、37% HCHOsoln. 34 ml、dioxane 38 ml を加え、78 時間加熱還流を行った。放冷後、酢酸エチルを加え蒸留水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し溶媒を減圧留去して得られた黄色油状液体をシリカゲルカラム (CH₂Cl₂) にかき、エタノールで再結晶することにより白色針状結晶 (**4**) を得た。

Yield 5.55 g (33%)

mp 59-60°C (lit. 67-68)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 3)

6.92	(d, <i>J</i> = 3.3 Hz, 2H)
4.64	(s, 4H)
3.88	(d, <i>J</i> = 5.6 Hz, 2H)
3.85	(s, 3H)
1.8-1.7	(m, 1H)
1.6-1.3	(m, 8H)
1.0-0.9	(m, 6H)

IR (KBr) cm⁻¹ (Fig. 4)

2932	(ν _{C-H})
1514	(ν _{C=C})
1223, 1040	(ν _{COC})
606	(ν _{C-Cl})

2-1-3 2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene-1,4-dicarbaldehyde (**5**) の合成⁶⁾ (Scheme 2)

ジムロート冷却器、マグネティックスターラーを備え付けた 200 ml ナスフラスコに 1,4-bis(chloromethyl)-2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene (**4**) 4.10 g (12.3 mmol) と炭酸水素ナトリウム 5.17 g (61.6 mmol)、Dimethyl Sulfoxide (DMSO) 99 ml を加え、125°C で 3 時間加熱還流を行った。放冷後、塩化メチレンを加え水洗し、シリカゲルカラム (CH₂Cl₂) にかけて、アセトニトリルで再結晶することにより蛍光黄色針状結晶 (**5**) を得た。

Yield 1.13g (31%)

mp 52-55°C

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 5)

10.53	(s, 1H)
10.50	(s, 1H)
7.45	(s, 2H)
3.98	(d, J = 5.4 Hz, 2H)
3.94	(s, 3H)
1.8-1.7	(m, 1H)
1.6-1.3	(m, 8H)
1.0-0.9	(m, 6H)

IR (KBr) cm⁻¹ (Fig. 6)

2958, 2868	(ν _{C-H})
1680	(ν _{C=O})

2-2 2,7-bis(triphenylphosphoniomethyl)-9,9'-dioctylfluorene dibromide (8) の合成

2-2-1 9,9-dioctylfluorene (7) の合成¹¹⁾ (Scheme 3)

滴下ロート、マグネティックスターラー、セラムキャップを備え付けた 300 ml 三口フラスコに fluorene (6) 5.12 g (30.8 mmol)、THF 72 ml を加え、窒素雰囲気下で均一になるまで攪拌した。反応容器を -78°C まで冷やし、1.6 *N* n-BuLi 40.4 ml (64.6 mmol)をシリンジでゆっくり加え 45 分間攪拌した。次に、滴下ロートで n-octylbromide 13.7 g (70.8 mmol)、THF 15 ml をゆっくり加え、室温で 3 時間攪拌した。反応終了後、エーテルを加え蒸留水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去後、未反応の n-octylbromide を減圧蒸留で除去し、黄色油状物質として (7) を分取した。

Yield 11.3 g (94%)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 7)

7.69	(d, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H)
7.4-7.2	(m, 6H)
2.0-1.9	(m, 4H)
1.3-1.0	(m, 20H)
0.81	(t, <i>J</i> = 6.9 Hz, 6H)
0.7-0.6	(m, 4H)

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 8)

150.7	119.6	29.1
141.1	55.0	29.2
126.9	40.3	23.7
126.6	31.8	22.6
122.8	30.0	14.0

IR (NaCl) cm⁻¹ (Fig. 9)

3064, 2930	(ν _{C-H})
1450	(ν _{C=C})

2-2-2 2,7-bis(bromomethyl)-9,9'-dioctylfluorene (8) の合成¹²⁾ (Scheme 3)

ジムロート冷却器、マグネティックスターラーを備え付けた 200 ml ナスフラスコに 9,9-dioctylfluoren (7) 11.3 g (28.9 mmol)、para formaldehyde 8.69 g (289 mmol)、25% 臭化水素・酢酸溶液 104 g を加え、60°C で 24 時間攪拌を行った。放冷後、蒸留水を加え塩化メチレンで抽出し、蒸留水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去後、シリカゲルカラム（ヘキサン）により精製し黄色油状物質として (8) を分取した。

Yield 11.7 g (70%)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 10)

7.65	(d, <i>J</i> = 8.4 Hz, 2H)
7.35	(d, <i>J</i> = 6.8 Hz, 2H)
7.34	(s, 2H)
4.61	(s, 4H)
2.0-1.9	(m, 4H)
1.3-1.0	(m, 20H)
0.83	(t, <i>J</i> = 7.6 Hz, 6H)
0.7-0.5	(m, 4H)

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 11)

151.7	120.0	29.9
140.7	55.1	29.1
136.9	40.0	23.7
128.0	34.4	22.6
123.7	31.7	14.1

IR (NaCl) cm⁻¹ (Fig. 12)

2928, 2856,	(ν _{C-H})
1464	(ν _{C=C})
1215	(δ _{C-H})
740	(ν _{C-Br})

2-2-3 2,7-bis(triphenylphosphoniomethyl)-9,9'-dioctylfluorene dibromide (9) の合成 (Scheme 4)

ジムロート冷却器、マグネティックスターラーを備え付けた 500 ml ナスフラスコに 2,7-bis(bromomethyl)-9,9'-dioctylfluorene (8) 11.7 g (20.2 mmol)、トリフェニルホスフィン 15.9 g (60.6 mmol)、*N,N*-dimethylformamide (DMF) 207 ml を加え、12 時間加熱還流を行った。放冷後、エーテルを加え吸引ろ過を行い、エタノール/ヘキサンで再結晶をすることにより白色固体 (9) を得た。

Yield 9.95 g (45%)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm (Fig. 13)

7.8-7.6	(m, 30H)
7.38	(d, $J = 7.9$ Hz, 2H)
7.06	(d, $J = 7.9$ Hz, 2H)
6.97	(s, 2H)
5.46	(d, $J = 14.5$ Hz, 4H)
1.5-1.4	(m, 4H)
1.3-1.1	(m, 20H)
0.83	(t, $J = 6.9$ Hz, 6H)
0.20	(s, 4H)

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ ppm (Fig. 14)

151.1	54.7
140.3	39.7
134.9	31.6
134.1	30.9
130.6	29.8
130.0	29.3
125.9	29.2
125.0	23.8
120.2	22.4
118.1	13.9

IR (KBr) cm^{-1} (Fig. 15)

2926	($\nu_{\text{C-H}}$)
1442	($\nu_{\text{C=C}}$)

2-3 (5), (9) を利用した Wittig 反応¹³⁾ (Scheme 5)

マグネティックスターラーを備え付けた 50 ml ニロナスフラスコに 2,7-bis(triphenylphosphoniomethyl)-9,9'-dioctylfluorenedibromide (9) 0.32 g (0.34 mmol)、2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene-1,4-dicarbaldehyde (5) 0.098 g (0.34 mmol)、THF 4.0 ml、dimethyl sulfoxide (DMSO) 3.0 ml を加え攪拌しながら n-BuLi 0.40 ml (0.64 mmol) をゆっくり加え、窒素雰囲気下、室温で 12 時間攪拌し続けた。反応終了後、溶媒を濃縮しエタノールで再沈殿することにより黄色固体 (10) を得た。

Yield 0.108 g (47%)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 16)

IR (KBr) cm⁻¹ (Fig. 17)

UV-vis (THF) nm (Fig. 18)

$$\lambda_{\max} = 444$$

PL (THF) nm (Fig 19)

$$\lambda_{\max} = 537$$

GPC

M_n = 4400 (ポリスチレン換算)

2-4 maltonolactone (12) の合成⁽¹⁴⁾ (Scheme 6)

ジムロート冷却器、100 mL 滴下ロート、マグネティックスターラーを備え付けた 300 mL 三口ナスフラスコにヨウ素 2.88 g (11.3 mmol)、メタノール 40 mL を加え、40 °C にし、加熱して蒸留水 1.5 mL に溶解した maltose-1-hydrate (11) 2.0 g (5.5 mmol) をメタノール 4.2 mL とともに加えた。次に、滴下ロートで 4% KOH メタノール溶液 67 mL を 30 分かけて滴下した。その後、氷浴で冷やし、吸引ろ過を行い、メタノール、ジエチルエーテルで洗浄した。再結晶 (メタノール/H₂O) することにより精製した白色粉末を蒸留水に溶かし、イオン交換樹脂 (DOWEX 50WX8-200 ION-EXCHANGE RESIN) に通した。水を減圧留去し、メタノールとエタノールを加えて溶媒の減圧留去を数回繰り返すことにより脱水させ白色の結晶 (12) を得た。

Yield 1.8 g (96%)

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm (Fig. 20)

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm (Fig. 21)

IR (KBr) cm⁻¹ (Fig. 22)

3200-3500 (ν_{O-H})

2931 (ν_{C-H})

1740 (ν_{C=O})

2-5 蛍光性ポリマー (10) 含有球状シリカゲル (13) の合成^{9,15)} (Scheme 7) (Table 1)

2-5-1 TEOS オリゴマーの調製

ジムロート冷却器、マグネティックスターラーを備え付けた 50 ml ナスフラスコに蛍光性ポリマー (10)、Dioxane、Tetraethyl Orthosilicate (TEOS)、エタノールを加え、攪拌しながら 1.0N HCl aq をゆっくりと滴下し加熱還流を行った。反応終了後、溶媒を減圧留去した。

2-5-2 sol-gel 反応

メカニカルスターラーを備え付けた 300 mL セパラブルフラスコに Triton X-45、Tris(hydroxymethyl)methylammonium dodecyl sulfate、エタノール、蒸留水を加え、55°Cで 30 分間攪拌した。そこに TEOS オリゴマートルエン溶液を加え、攪拌しながら 28% アンモニア水をゆっくりと滴下した。反応終了後、吸引ろ過を行い蒸留水、メタノールで洗浄した。

2-6 球状シリカゲルの表面アミノ化¹⁶⁾ (Scheme 8) (Table 2)

ジムロート冷却器を備え付けた 50ml ナスフラスコに 2-5 で得られたゲル (13) とトルエンを加え、3-aminopropyltrimethoxysilane をゆっくり滴下し 2 時間加熱還流を行った。反応により生成したメタノールを減圧留去し、さらに 1 時間加熱還流を行った。放冷後、吸引ろ過を行い、トルエンで洗浄した。

2-7 球状シリカゲル表面への maltonolactone (12) 付加¹⁷⁾ (Scheme 9) (Table 4)

ジムロート冷却器を備え付けた 50ml ナスフラスコに 2-6 で得られたゲル (14) とメタノールを加え、メタノールに溶解した maltonolactone (12) をゆっくり滴下し 2 時間加熱還流を行った。放冷後、吸引ろ過を行い、メタノールで洗浄した。

2-8 1-(2-ethylhexyloxy)-4-methoxy-2,5-xylenebis(triphenylphosphoniumchloride) (16)の合成¹⁸⁾

(Scheme 10)

ジムロート冷却器、マグネティックスターラーを備え付けた 200 ml ナスフラスコに 1,4-bis(chloromethyl)-2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene (4) 1.79 g (5.3 mmol)と triphenyl phosphane 4.24g (16.1 mmol)、エタノール 34ml、クロロホルム 34mlを加え、室温で 20 時間攪拌した。反応終了後、吸引ろ過を行い、ベンゼンで再結晶することにより白色針状結晶 (16)を得た。

Yield 2.47g (55%)

mp 180-183°C (lit.218-219°C)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 23)

7.7-7.6	(m, 30H)
6.83	(s, 1H)
6.69	(s, 1H)
5.37	(d, J = 5.4 Hz, 4H)
2.90	(m, 5H)
1.23	(t, J = 7.0 Hz, 4H)
1.1-1.0	(m, 5H)
0.90	(t, J = 6.9 Hz, 3H)
0.69	(t, J = 6.9 Hz, 3H)

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 24)

150.6	116.2	29.8
134.5	115.7	28.6
133.8	114.8	23.0
129.7	70.4	22.5
118.2	54.8	13.8
117.0	38.5	10.7

IR (KBr) cm⁻¹ (Fig. 25)

3055, 2954	(ν _{C-H})
1436	(ν _{P-Ph})
1510	(ν _{C=C})
1220, 1030	(ν _{COC})

2-9 (5), (16) を利用した Wittig 反応¹³⁾ (Scheme 11)

マグネティックスターラーを備え付けた 50 ml ニロナスフラスコに (16) 0.720 g (0.86 mmol)、(5) 0.250 g (0.86 mmol)、CHCl₃ 1.0 ml、を加え、EtOH 2.5 ml に溶解したナトリウム 0.08 g (3.48 mmol) を攪拌しながらゆっくり加え、窒素雰囲気下、室温で 12 時間攪拌し続けた。反応終了後、溶媒を濃縮しメタノールで再沈殿することにより赤色固体 (17) を得た。

Yield 0.341 g (77%)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 26)

IR (KBr) cm⁻¹ (Fig. 27)

UV-vis (THF) nm (Fig. 28)

$$\lambda_{\max} = 426$$

PL (THF) nm (Fig 29)

$$\lambda_{\max} = 559$$

GPC

$$M_n = 4500 \text{ (ポリスチレン換算)}$$

2-10 (18), (19) を利用した Wittig 反応¹³⁾ (Scheme 12)

マグネティックスターラーを備え付けた 50 ml ニロナスフラスコに 2,5-bis(trimethylsilyl)-1,4-xylenebis(triphenylphosphoniumbromide) (18) 4.69 g (5.02 mmol)、benzene-1,2-dicalbaldehyde (19) 0.68 g (5.02 mmol)、CHCl₃ 60 ml、を加え、EtOH 50 ml に溶解した *t*-BuOK 2.6 g (23mmol) を攪拌しながらゆっくり加え、窒素雰囲気下、室温で 48 時間攪拌し続けた。反応終了後、溶媒を濃縮しメタノールで再沈殿することにより淡黄色固体として (20) を得た。

Yield 0.85 g (49%)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 30)

IR (KBr) cm⁻¹ (Fig. 31)

UV-vis (THF) nm (Fig. 32)

$$\lambda_{\max} = 340$$

PL (THF) nm (Fig 33)

$$\lambda_{\max} = 482$$

GPC

$$M_n = 2900 \text{ (ポリスチレン換算)}$$

2-11 2,7-dibromo-9,9-bis[6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl]fluorene (24) の合成⁷⁾

2-11-1 2,7-dibromofluorene (22) の合成 (Scheme 13)

滴下ロート、マグネティックスターラーを備え付けた 200 mL ナスフラスコに、fluorene (21) 5.00 g (30.1 mmol)、クロロホルム 75 mL、塩化鉄(III) 85 mg、ヒドロキノン 150 mg を加えた後、ナスフラスコをアルミ箔で覆い、-78°C で攪拌した。臭素 17.1 g (107 mmol) を滴下ロートにより加え、室温で 24 時間攪拌した。反応終了後、蒸留水、チオ硫酸ナトリウムで洗浄し、さらにクロロホルムで洗浄した。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、溶媒を減圧留去した後、淡黄色結晶 (22) を得た。

Yield 6.90g (71 %)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig 34)

7.7-7.5 (m, 6H)

3.87 (s, 2H)

2-11-2 2,7-dibromo-9,9-bis[6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl]fluorene (**24**) の合成 (Scheme 13)

ジムロート冷却器、マグネティックスターラーを備え付けた 100 mL ナスフラスコに、(**22**) 2.50 g (7.72 mmol)、2-(6-Bromo-hexyloxy)-tetrahydropyran (**23**) 4.91 g (18.5 mmol)、トルエン 10 mL、Et₄NBr 243 mg、水酸化ナトリウム水溶液 (50 wt %) 3.8 mL を加えて 90 °C で 48 時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチル、蒸留水で洗浄し、有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラム (ヘキサン→酢酸エチル) にかき、得られた黄色液体を再結晶 (エタノール) し、白色固体 (**24**) を得た。

Yield 2.40 g (45%)

mp 90-91°C

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 35)

7.4-7.6	(m, 6H)
4.50	(s, 2H)
3.8-3.2	(m, 8H)
1.9-1.1	(m, 28H)
0.59	(m, 4H)

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 36)

152.5	55.8
139.9	40.1
130.4	31.0
126.2	29.9
121.6	26.0
121.1	26.0
98.9	25.8
67.8	23.9

IR (KBr) cm⁻¹ (Fig. 37)

2940	(ν _{C-H})
1120	(ν _{COC})

2-12 OH 基含有 fluorene-phenylene コポリマー⁷⁾ (28) の合成

2-12-1

poly[(1,4-phenylene)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-(1,4-phenylene)-2,7-(9,9-bis(6-(2-tetrahydropyran-nyloxy)hexyl)fluorene)] (27) の合成 (Scheme 14)

マグネティックスターラーを備え付けた 10 mL ナスフラスコに、2,7-dibromo-9,9-dihexylfluorene (25) 0.200 g (0.606 mmol)、1,4-bis(tetramethyleneborate)benzene (26) 0.239 (0.484 mmol)、(24) 0.0841 g (0.121 mmol) 加え、THF 6mL、2M K₂CO₃水溶液 1mL を脱気した後に加えてセラムキャップで密閉した。溶液を 10 分間脱気し、系内を窒素雰囲気下にした後、THF 3 mL に溶かした Pd (PPh₃)₄ 30 mg を脱気後に加え、55 °C で 48 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム、蒸留水で洗浄し、有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧留去し、再沈殿 (クロロホルム/メタノール) により精製し、灰色粉末状固体 (27) を得た。

Yield 0.256 g

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 38)

IR (KBr) cm⁻¹ (Fig. 39)

UV-vis (THF) nm (Fig. 40)

$$\lambda_{\max} = 366$$

PL (THF) nm (Fig 41)

$$\lambda_{\max} = 411$$

GPC

$$M_n = 2400 \text{ (ポリスチレン換算)}$$

2-12-2 (27) の脱保護反応 (Scheme 15)

マグネティックスターラーを備え付けた 50ml ナスフラスコにポリマー (27) 50mg、THF 5 mL を加え、1N HCl 水溶液 1 mL をゆっくり加え、室温で 24 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルムを加え、蒸留水で洗浄し、メタノールで再沈殿することにより脱保護されたポリマー (28) を得た。

Yield 0.020 g

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm (Fig. 42)

IR (KBr) cm^{-1} (Fig. 43)

UV-vis (THF) nm (Fig. 44)

$$\lambda_{\text{max}} = 365$$

PL (THF) nm (Fig 45)

$$\lambda_{\text{max}} = 409$$

2-13 4,7-Dibromo-2,1,3-naphthoselenadiazole¹⁹⁾ (31) の合成

2-13-1 1,4-Dibromo-2,3-diaminonaphthalene (30) の合成 (Scheme 16)

滴下ロート、マグネティックスターラーを備え付けた 100 mL ナスフラスコに 2,3-diaminonaphthalene (29) 0.62 g (3.92 mmol)、氷酢酸 19 mL を加えた後、臭素 1.5 g と氷酢酸 12 mL の溶液を滴下ロートで加え、室温で 1 時間攪拌した。反応終了後、吸引ろ過を行い、固体を氷酢酸、2 wt %炭酸ナトリウム水溶液、水で洗浄した。シリカゲルカラム (CH₂Cl₂) にかき、得られた白色固体をヘキサンで再結晶し淡黄色針状結晶 (30) を得た。

Yield 1.05 g (84%)

mp 158-160°C

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 46)

8.0	(m, 2H)
7.4	(m, 2H)
4.30	(s, 4H)

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 47)

134.36
127.50
125.43
124.56
105.63

IR (KBr) cm⁻¹ (Fig. 48)

3350,3379	(ν _{N-H})
3065	(ν _{C-H})
1649	(δ _{N-H})

Elemental analysis

	H(%)	C(%)	N(%)
found	2.31	37.75	8.78
calcd	2.55	38.01	8.87

2-13-2 1,4-Dibromo-2,1,3-naphtoselenqadiazole (31) の合成 (Scheme 16)

ジムロート冷却器、マグネティックスターラーを備え付けた二口 100 ml ナスフラスコに (30) 0.2g (0.62 mmol) とエタノール 50 mL を加え 70 °C に加熱した。蒸留水 2.5 ml に溶解した SeO₂ 0.085 g (0.77 mmol) を滴下し、二時間攪拌を続けた。室温に戻して 12 時間攪拌し、析出した紫色の固体を吸引ろ過により回収した。酢酸エチルにより再結晶し紫色固体 (31) を得た。

Yield 0.163 g (67%)

Elemental analysis

	H(%)	C(%)	N(%)
found	1.11	30.89	7.21
calcd	1.03	30.72	7.17

2-14 OH 基含有 fluorene-naphthoselenadiazole コポリマー (34) の合成

2-14-1

poly[2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-2,7-(9,9-bis(6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl)fluorene)-co-4,7-(2,1,3-naphthoselenadiazole)] (33) の合成 (Scheme 17)

ジムロート冷却器、マグネティックスターラーを備え付けた 50 mL ニロナスフラスコに、2,7-dibromo-9,9-dihexylfluorene (25) 0.0924 g (0.20 mmol)、9,9-dihexylfluorene-2,7-bis(trimethylen eborate) (32) 0.2010 (0.40 mmol)、(31) 0.0556 g (0.12 mmol)、(24) 0.0470 g (0.08 mmol) 加え、toluene 30 mL、2M K₂CO₃ 水溶液 16 mL を脱気した後に加えてセラムキャップで密閉した。溶液を 10 分間脱気し、系内を窒素雰囲気下にした後、温度を 90 °C に上げ、反応物質を溶解させた。toluene 3 mL に溶かした Pd (PPh₃)₄ 30 mg を脱気後に加え、90 °C で 168 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルムを加え、蒸留水で洗浄し、有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。溶媒を濃縮し、メタノールに注いで析出した固体をアセトンで 24 時間洗浄し、再沈殿 (メタノール) することにより紫色粉末状固体 (33) を得た。

Yield 0.16 g

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 49)

IR (KBr) cm⁻¹ (Fig. 50)

UV-vis (THF) nm (Fig. 51)

$$\lambda_{\max} = 371$$

PL (THF) nm (Fig 52)

$$\lambda_{\max} = 418,698$$

GPC

$$M_n = 11000 \text{ (ポリスチレン換算)}$$

2-14-2 (33)の脱保護反応 (Scheme 18)

マグネティックスターラーを備え付けた 50ml ナスフラスコにポリマー (33) 100mg、THF 20 mL を加え、1N HCl 水溶液 2 mL をゆっくり加え、室温で 24 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルムを加え、蒸留水で洗浄し、メタノールで再沈殿することにより脱保護されたポリマー (34) を得た。

Yield 0.030 g

^1H NMR (CDCl_3) δ ppm (Fig. 53)

IR (KBr) cm^{-1} (Fig. 54)

UV-vis (THF) nm (Fig. 55)

$$\lambda_{\text{max}} = 372$$

PL (THF) nm (Fig 56)

$$\lambda_{\text{max}} = 417,698$$

Elemental analysis

	H(%)	C(%)	N(%)
found	7.67	78.18	1.31

2-15 OH 基含有 fluorene-bithiophene コポリマーの合成

2-15-1

poly[(2,2'-(5,5'-bithienylene)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-2,2'-(5,5'-bithienylene)-2,7-(9,9-bis(6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl)fluorene)) (36) の合成 (Scheme 19)

ジムロート冷却器、マグネティックスターラーを備え付けた 50 mL ニロナスフラスコに、2,7-dibromo-9,9-dihexylfluorene (25) 0.197 g(0.40 mmol)、2,2-Bithiophene-5,5'-diboronicacid-bis(pinacol)ester(35) 0.201 (0.50 mmol)、(24) 0.069 g (0.10 mmol)加え、toluene 10 mL、2MK₂CO₃ 水溶液 5 mL を脱気した後に加えてセラムキャップで密閉した。溶液を 10 分間脱気し、系内を窒素雰囲気下にした後、温度を 90 °C に上げ、反応物質を溶解させた。toluene 3 mL に溶かした Pd (PPh₃)₄ 30 mg を脱気後に加え、90 °C で 168 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルムを加え、蒸留水で洗浄し、有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。溶媒を濃縮し、メタノールに注いで析出した固体をメタノールで 24 時間洗浄し、再沈殿 (メタノール) することにより (36) を得た。

Yield 0.12 g

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 57)

IR (KBr) cm⁻¹ (Fig. 58)

UV-vis (THF) nm (Fig. 59)

$$\lambda_{\max} = 424$$

PL (THF) nm (Fig 60)

$$\lambda_{\max} = 498$$

GPC

$$M_n = 2200 \text{ (ポリスチレン換算)}$$

2-15-2 (36)の脱保護反応 (Scheme 20)

マグネティックスターラーを備え付けた 50ml ナスフラスコにポリマー (36) 70mg、THF 10 mL を加え、1N HCl 水溶液 1 mL をゆっくり加え、室温で 24 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルムを加え、蒸留水で洗浄し、メタノールで再沈殿することにより脱保護されたポリマー (37) を得た。

Yield 0.040g

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm (Fig. 61)

IR (KBr) cm^{-1} (Fig. 62)

UV-vis (THF) nm (Fig. 63)

$$\lambda_{\text{max}} = 428$$

PL (THF) nm (Fig 64)

$$\lambda_{\text{max}} = 495$$

2-16 溶媒の精製

テトラヒドロフラン (THF)

金属ナトリウム及びベンゾフェノンを加えて窒素下で数時間還流後、蒸留した。

bp 65.4°C

トルエン

市販 1 級のトルエンを濃硫酸処理した後、水・飽和炭酸水素ナトリウム水溶液・水の順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて脱水後、金属ナトリウムを加え、窒素下で数時間還流後、蒸留した。

bp 110°C

2-17 使用した装置

^1H NMR、 ^{13}C NMR スペクトル測定

JOEL JNM-EX270 型 高分解能核磁気共鳴装置

IR スペクトル測定

JASCO IR-700 型 赤外分光光度計

FT-IR スペクトル測定

JASCO FT/IR-4100 型フーリエ変換赤外分光光度計

BIO-RAD 製 FTS-6000 型フーリエ変換赤外分光光度計

GPC 測定

ポンプ : JASCO PU-1580

検出器 : TOSOH UV-8011

JASCO RI-930

カラム : TOSOH TSKgel MultiporeH_{XL}-M×2

eluent : THF standard : Polystyrene

融点測定

Yanaco MP-S3 型 融点測定装置

UV-vis スペクトル測定

SHIMADZU UV-2550 型 紫外可視分光光度計

蛍光スペクトル測定

HAMAMATSU PMA-11 マルチチャンネル検出器

美館 MSPT-UV3 LED 集光照明装置

元素分析

Yanaco CHN CORDER MT-5 型 元素分析装置

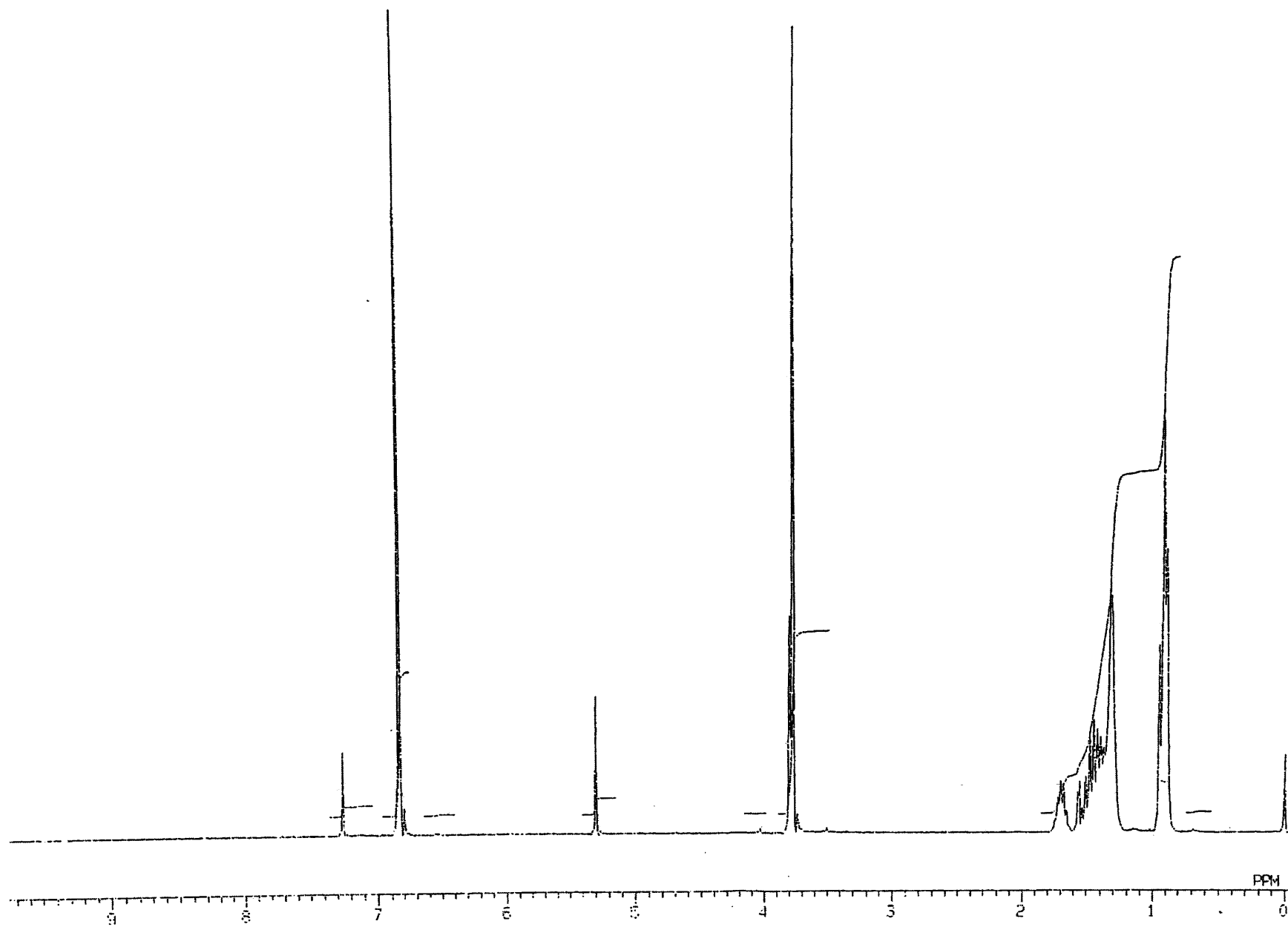


Fig. 1 ^1H NMR spectrum of 4-(2-ethylhexyloxy)anisole (3) (CDCl_3)

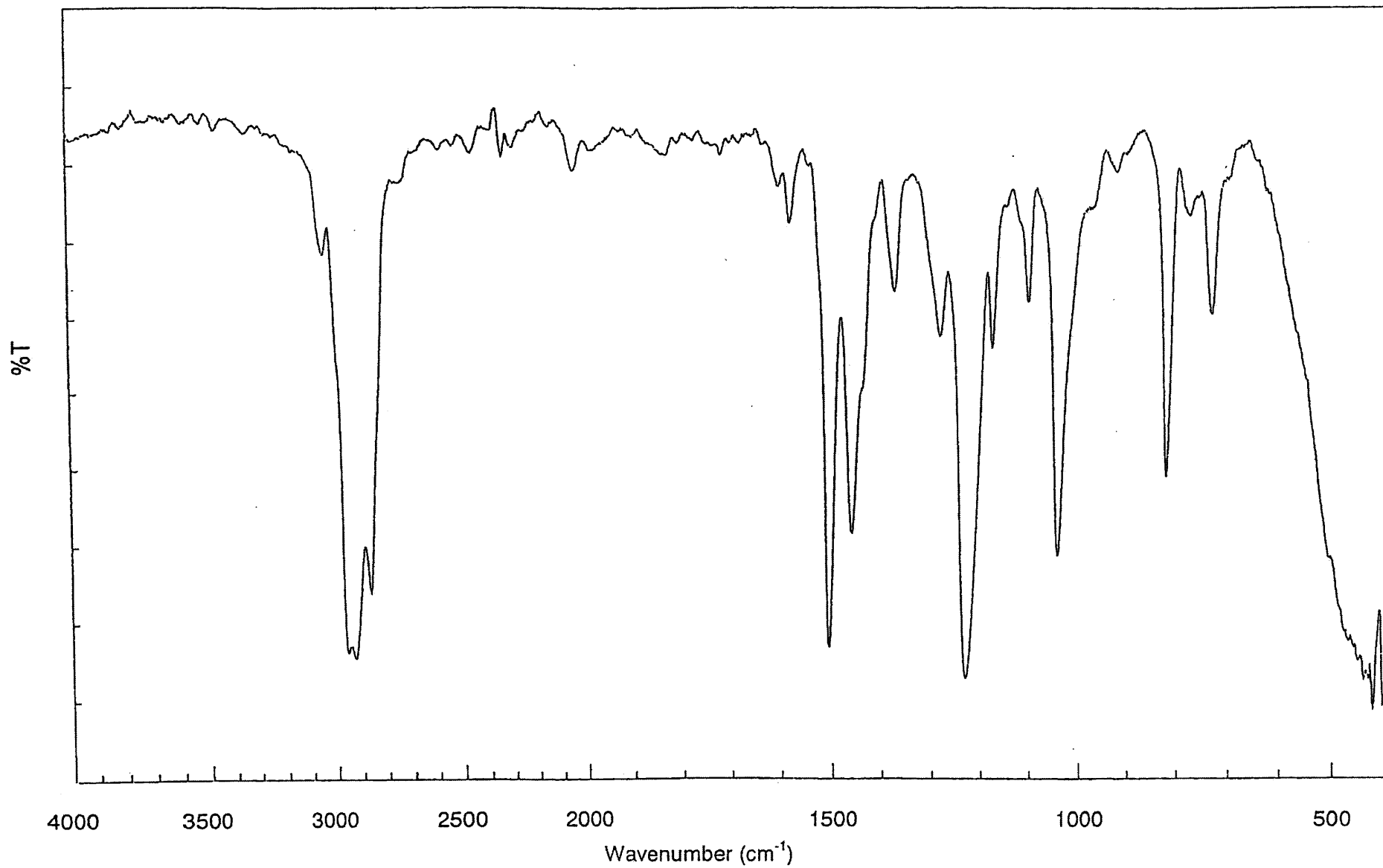


Fig. 2 IR spectrum of 4-(2-ethylhexyloxy)anisole (3) (NaCl)

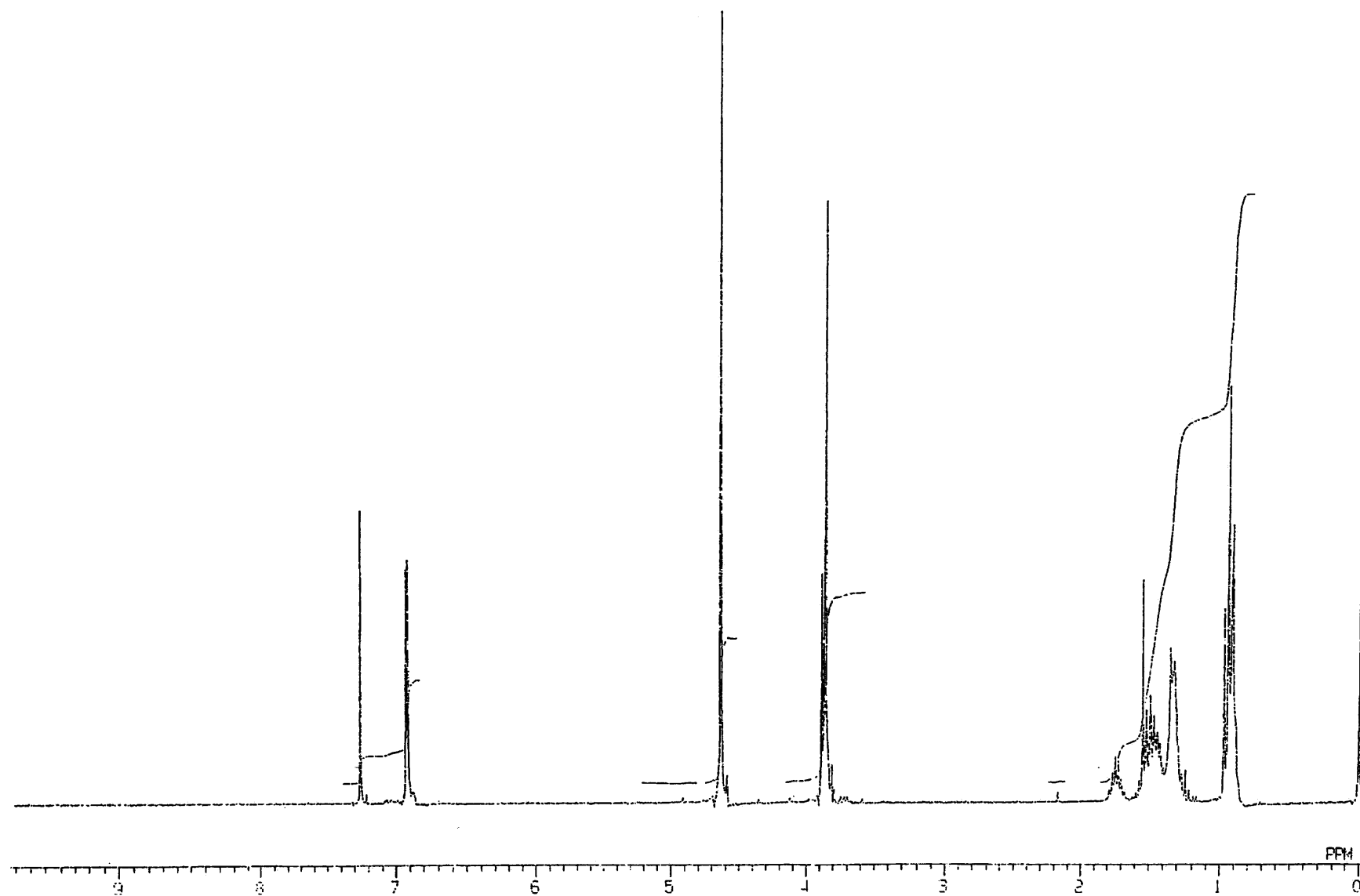


Fig. 3 ^1H NMR spectrum of 1,4-bis(chloromethyl)-2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene (**4**) (CDCl_3)

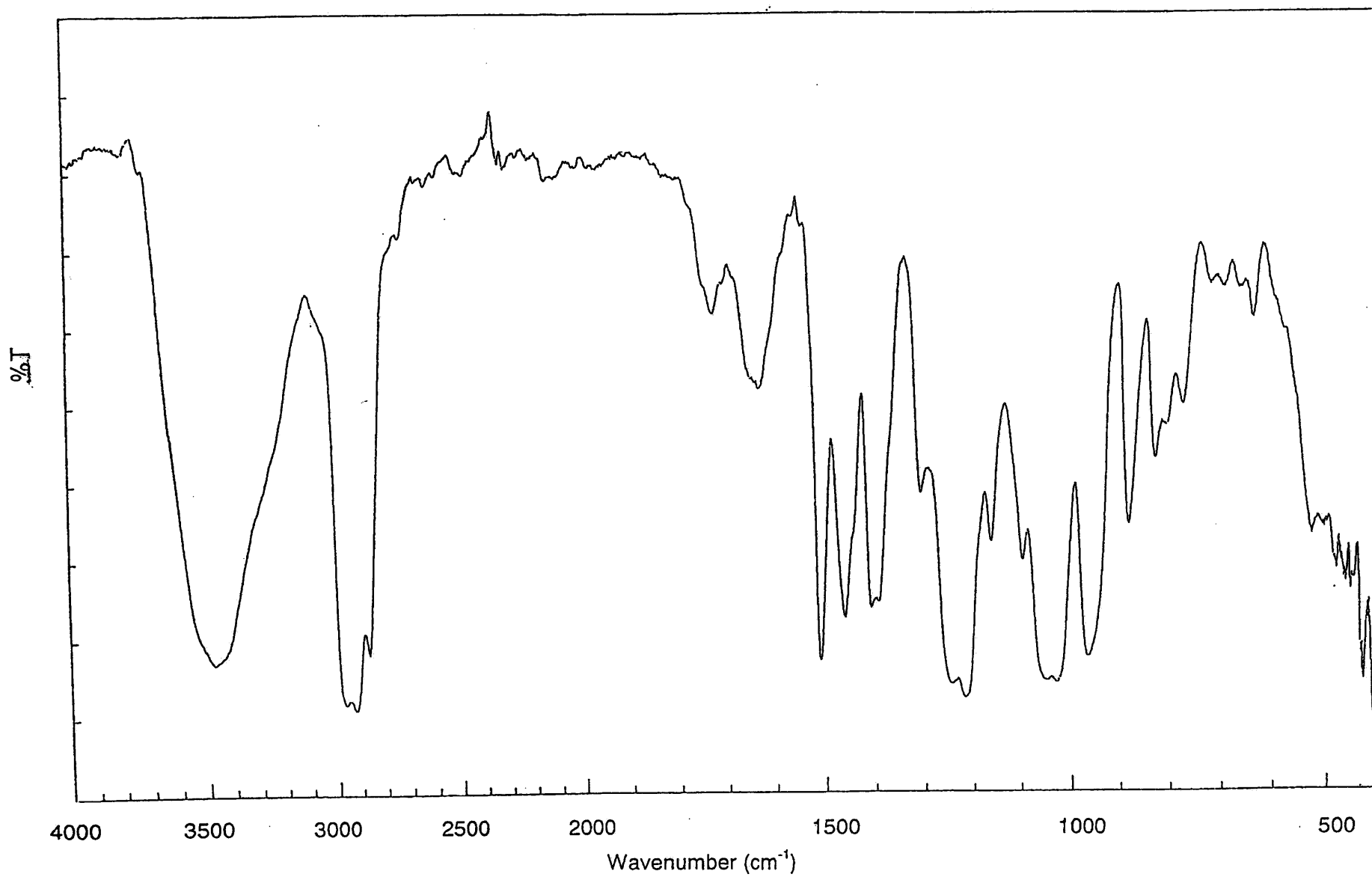


Fig. 4 IR spectrum of 1,4-bis(chloromethyl)-2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene (**4**) (KBr)

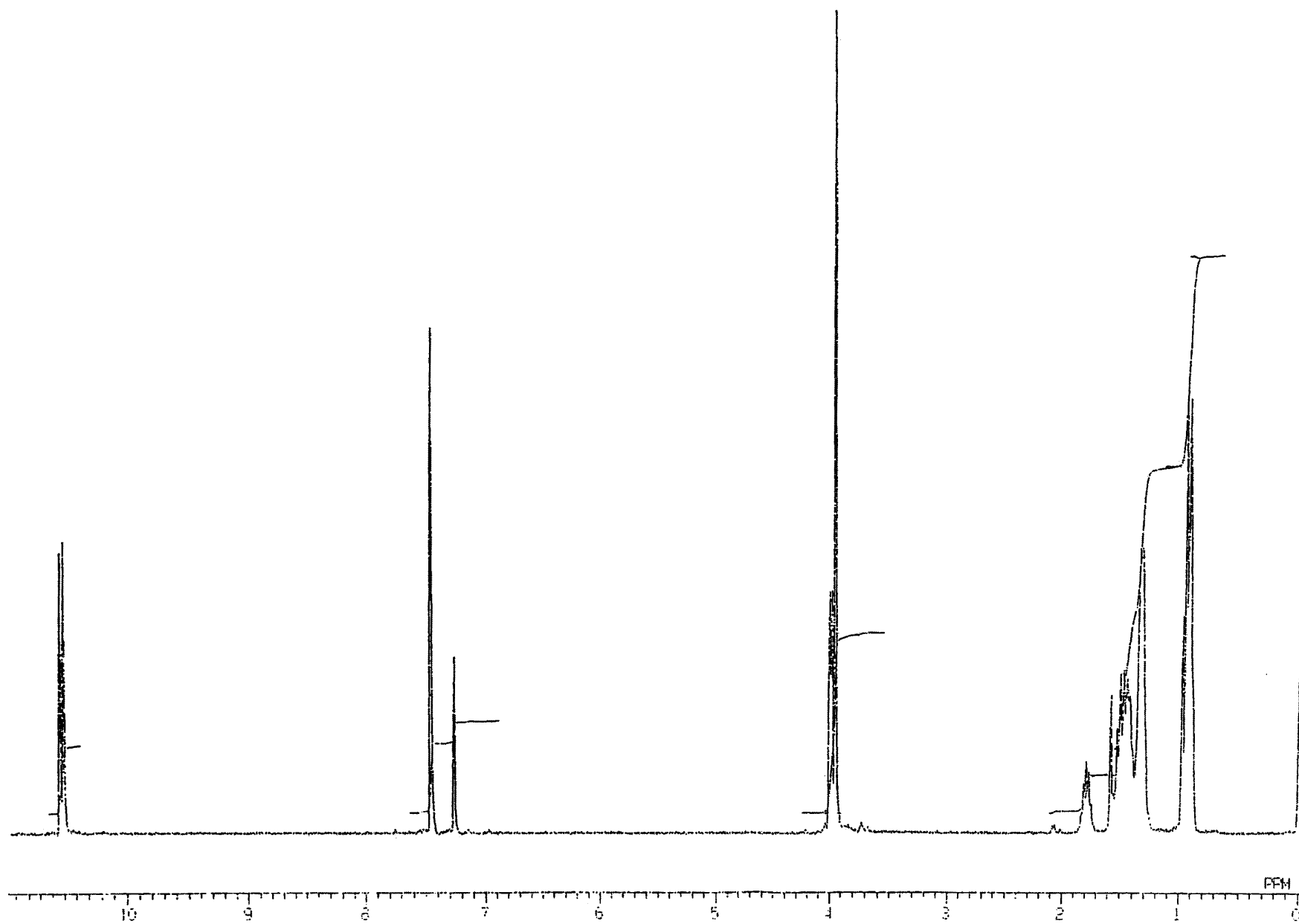


Fig. 5 ^1H NMR spectrum of 2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene-1,4-dicarbaldehyde (5) (CDCl_3)

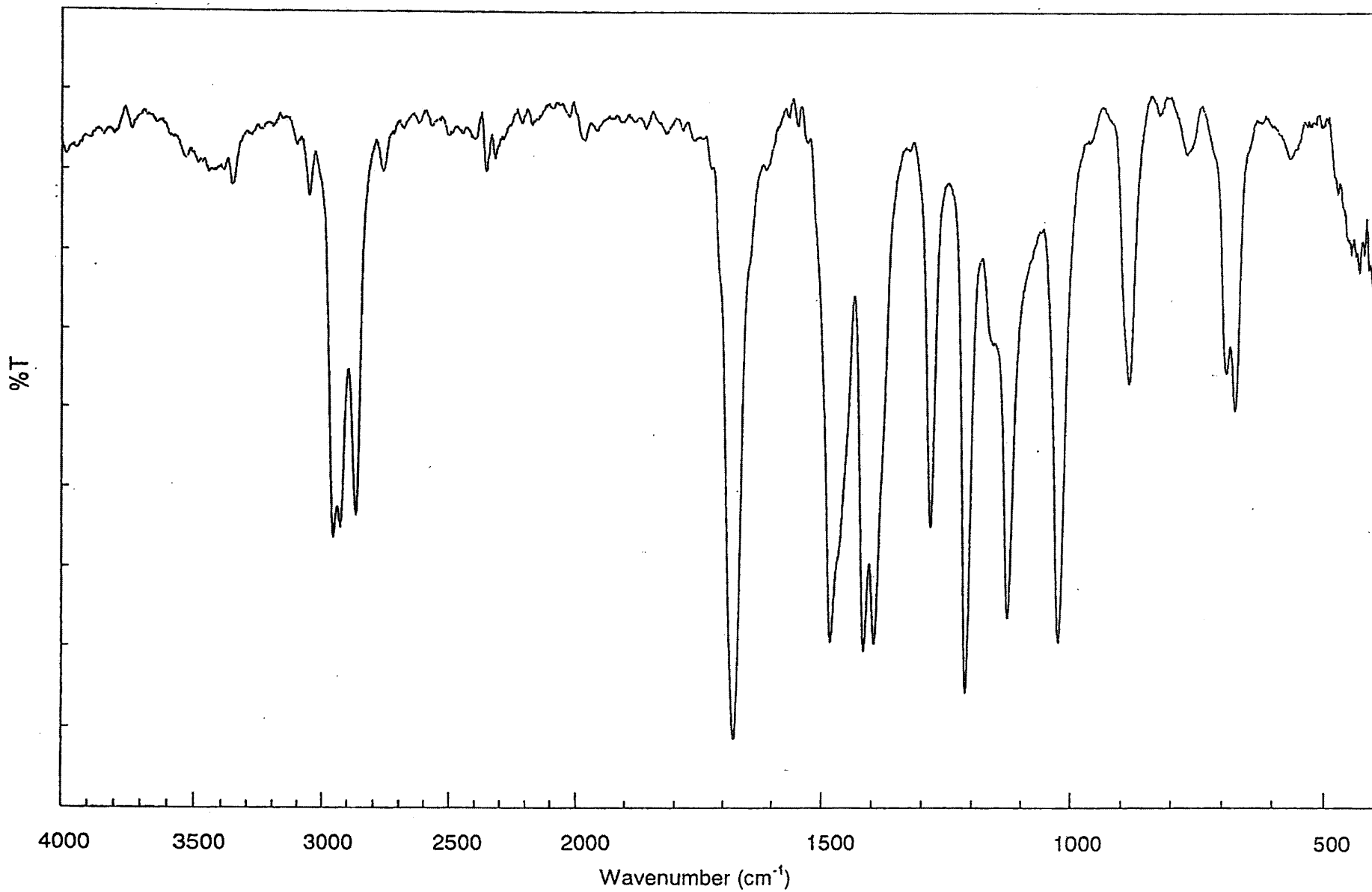


Fig. 6 IR spectrum of 2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene-1,4-dicarbaldehyde (5) (KBr)

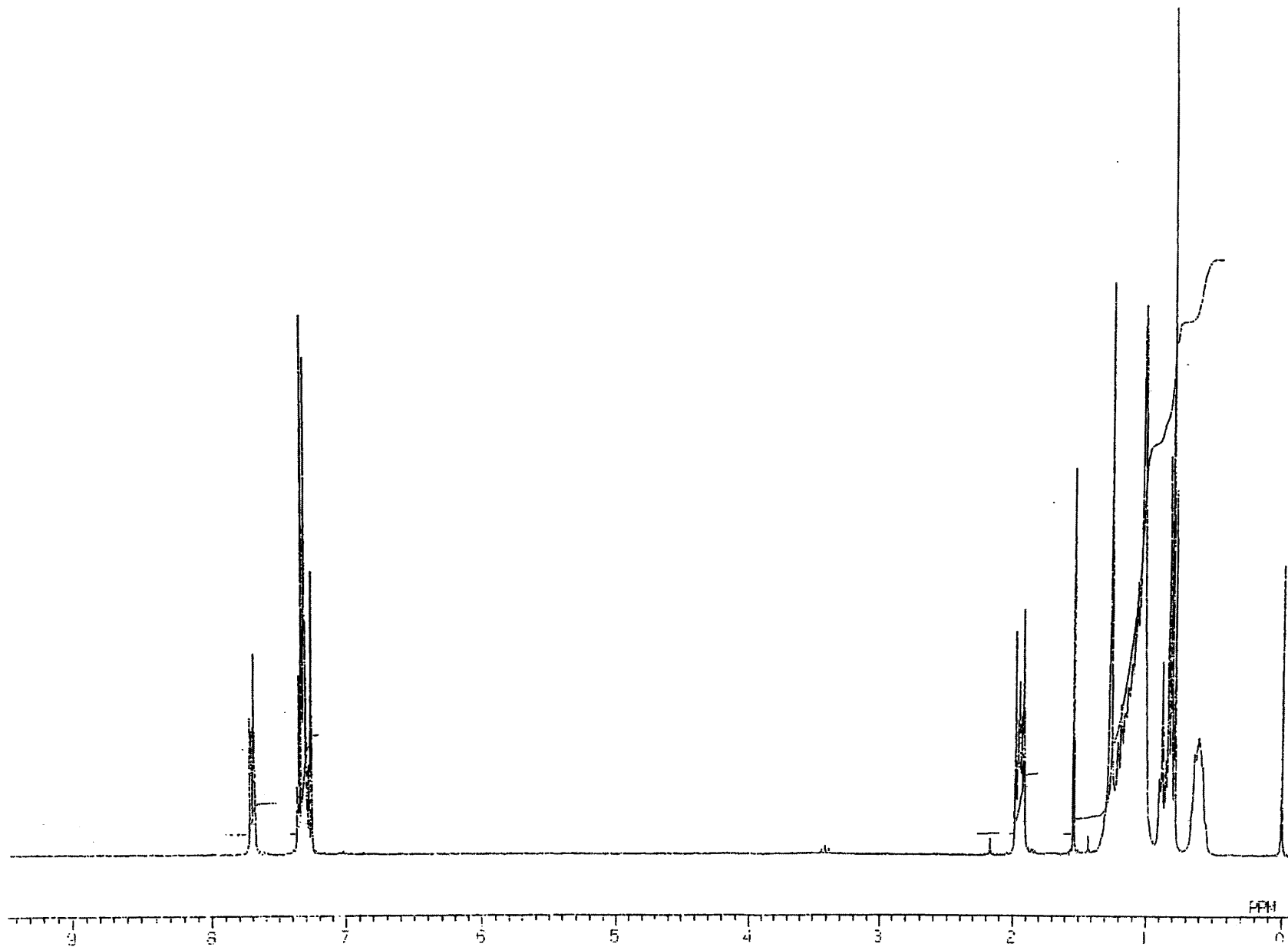


Fig. 7 ^1H NMR spectrum of 9,9-dioctylfluorene (7) (CDCl_3)

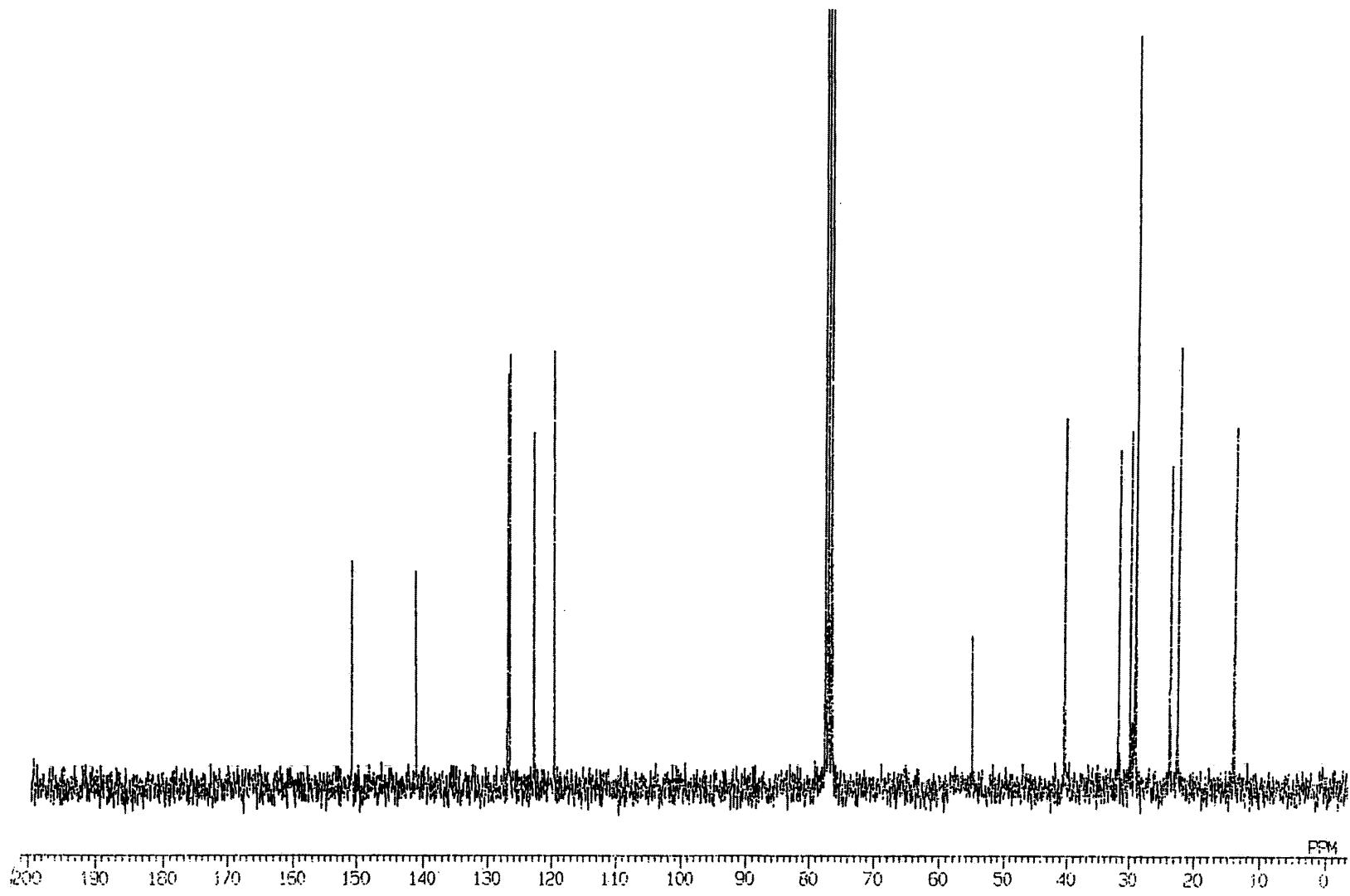


Fig. 8 ^{13}C NMR spectrum of 9,9-dioctylfluorene (7) (CDCl_3)

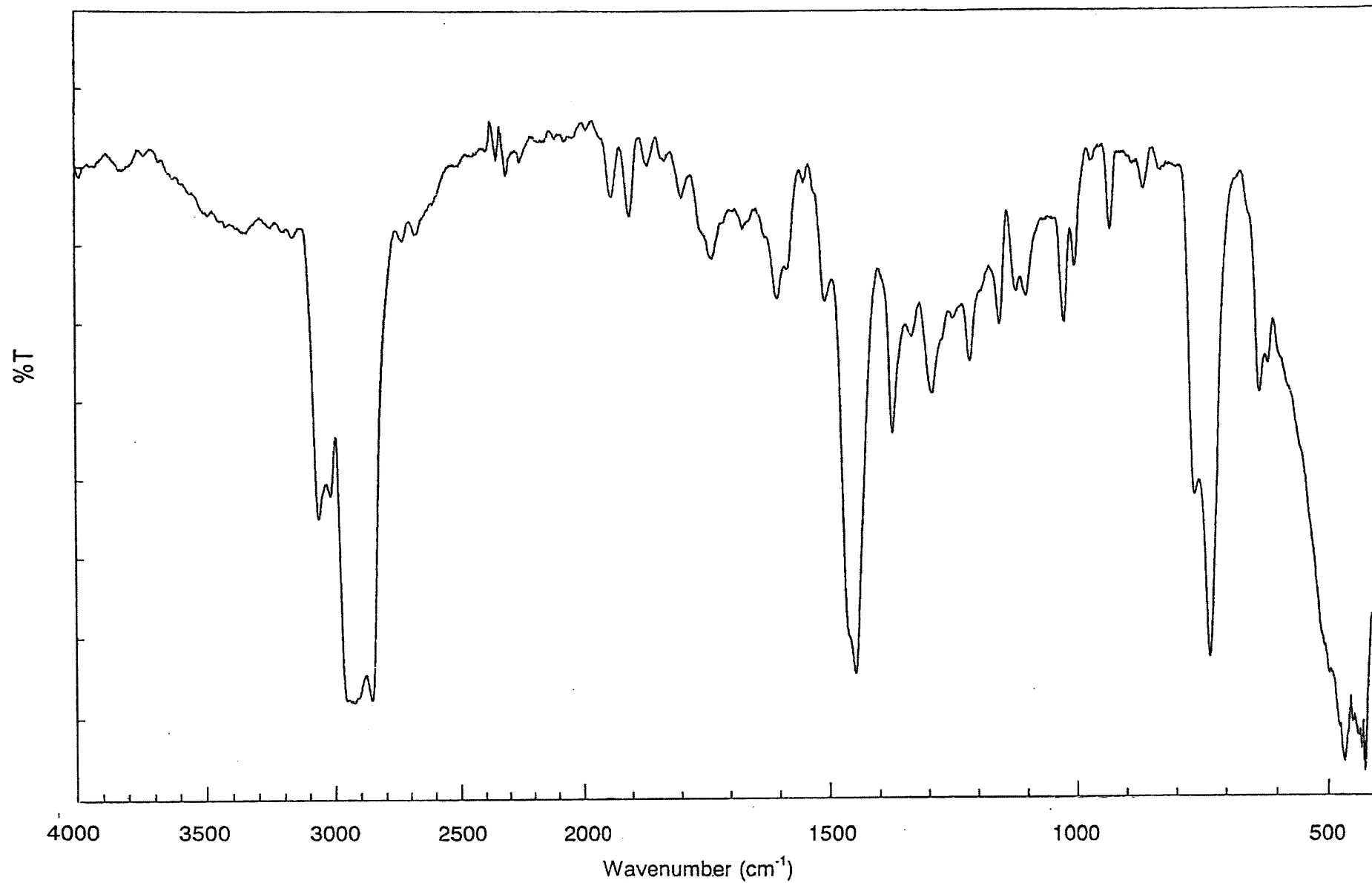


Fig. 9 IR spectrum of 9,9-dioctylfluorene (7) (NaCl)

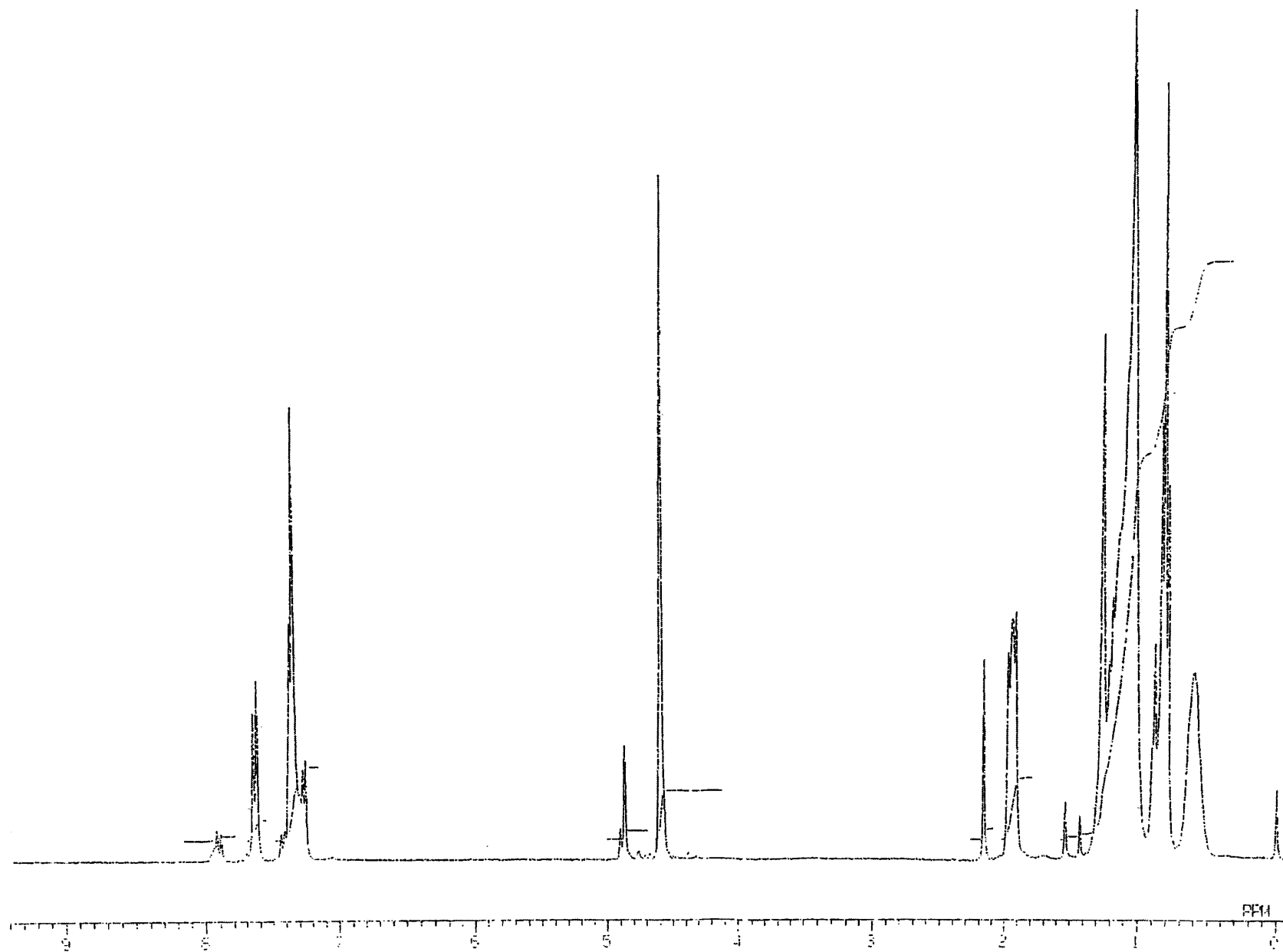


Fig. 10 ^1H NMR spectrum of 2,7-bis(bromomethyl)-9,9'-dioctylfluorene (8) (CDCl_3)

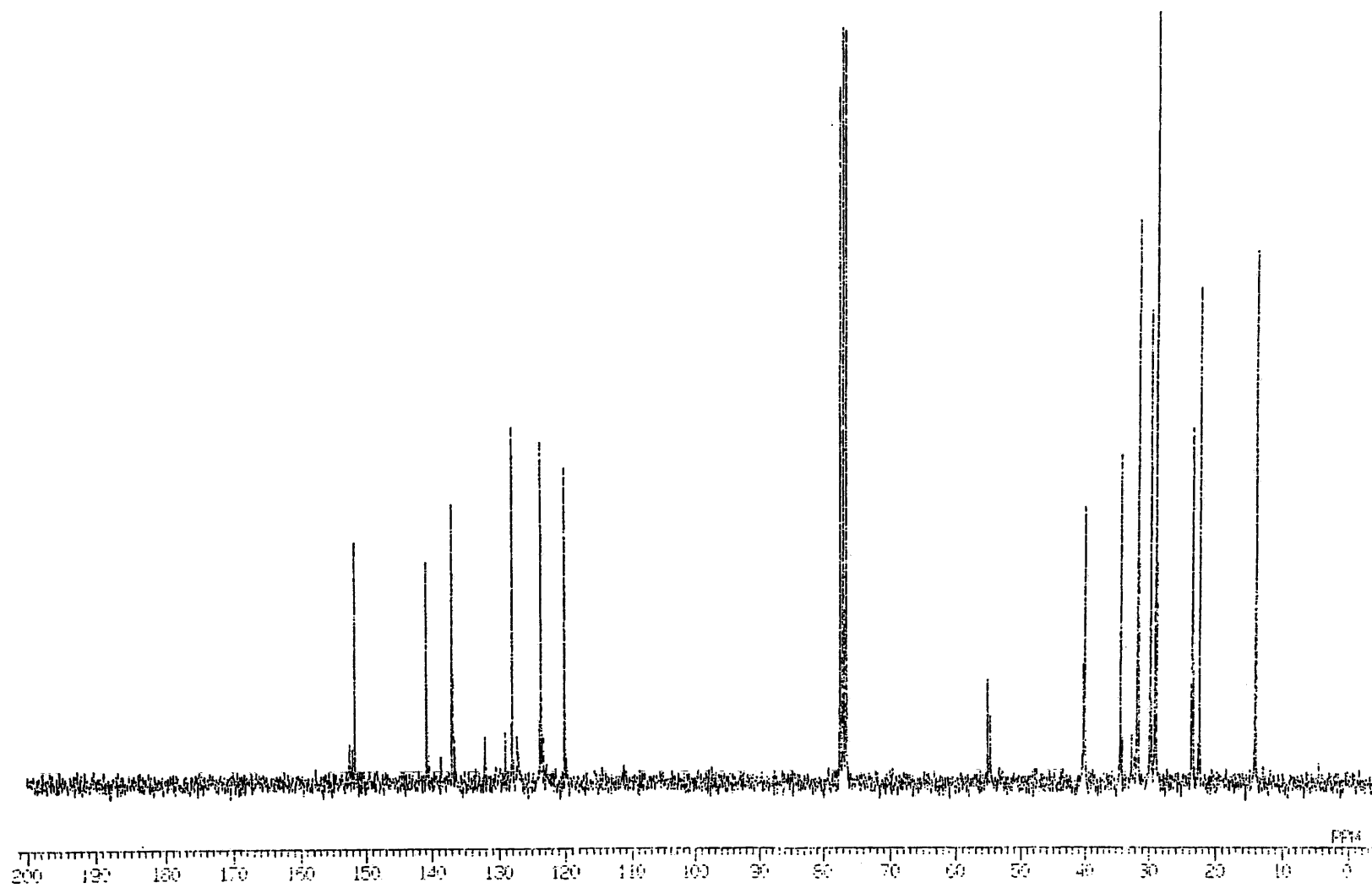


Fig. 11 ^{13}C NMR spectrum of 2,7-bis(bromomethyl)-9,9'-dioctylfluorene (8) (CDCl_3)

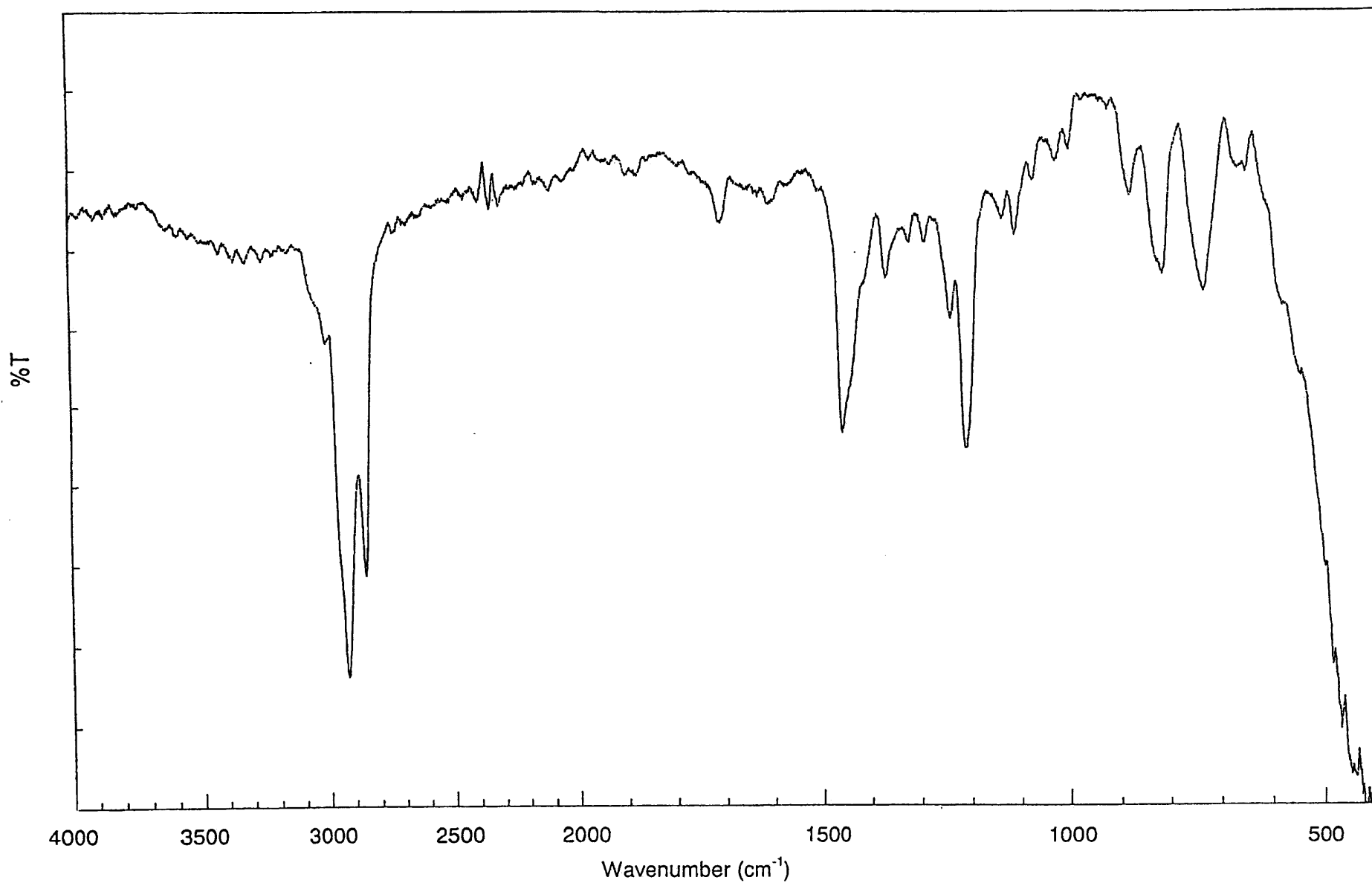


Fig. 12 IR spectrum of 2,7-bis(bromomethyl)-9,9'-dioctylfluorene (**8**) (NaCl)

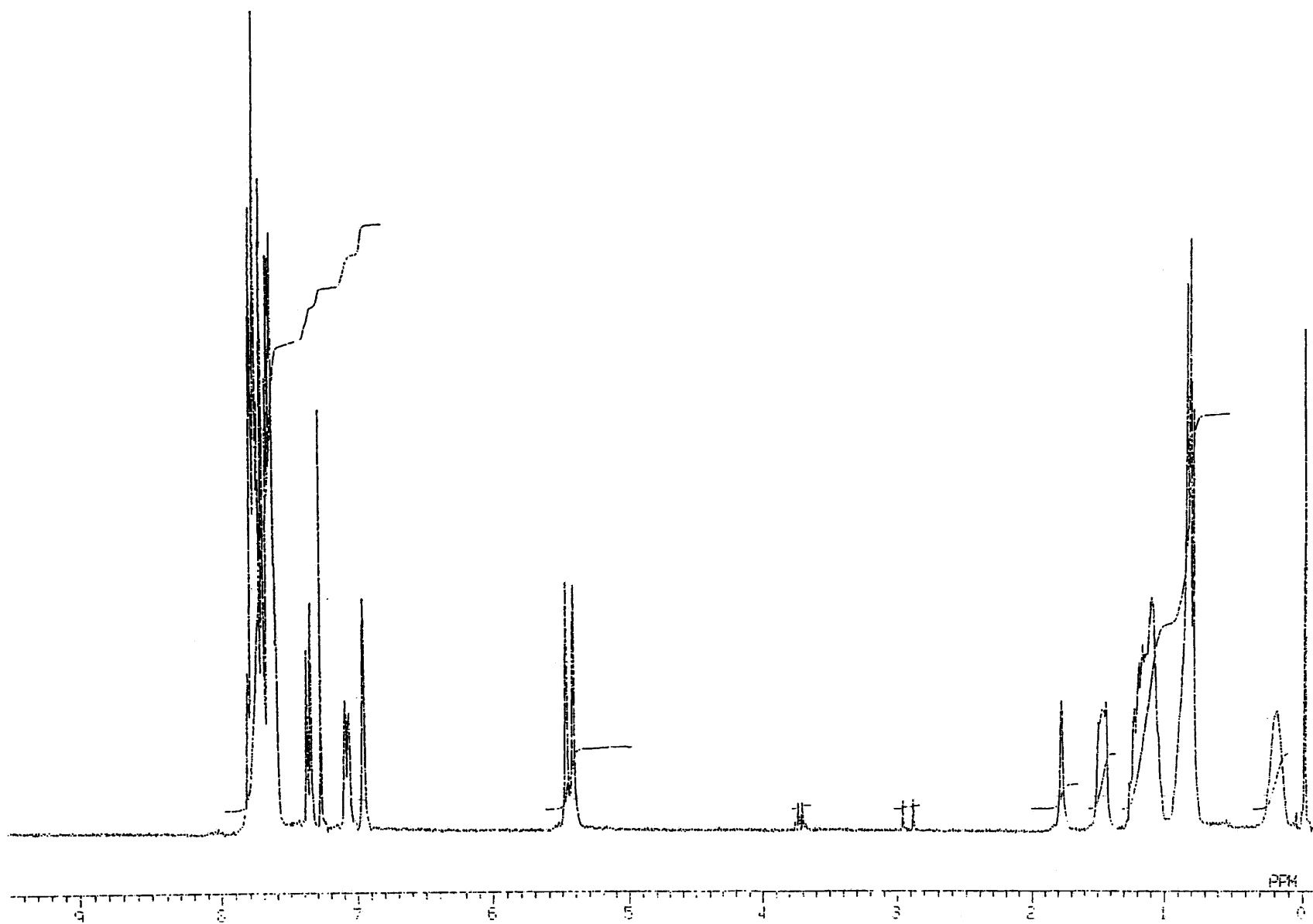


Fig. 13 ^1H NMR spectrum of 2,7-bis(triphenylphosphoniomethyl)-9,9'-dioctylfluorene dibromide (**9**) (CDCl_3)

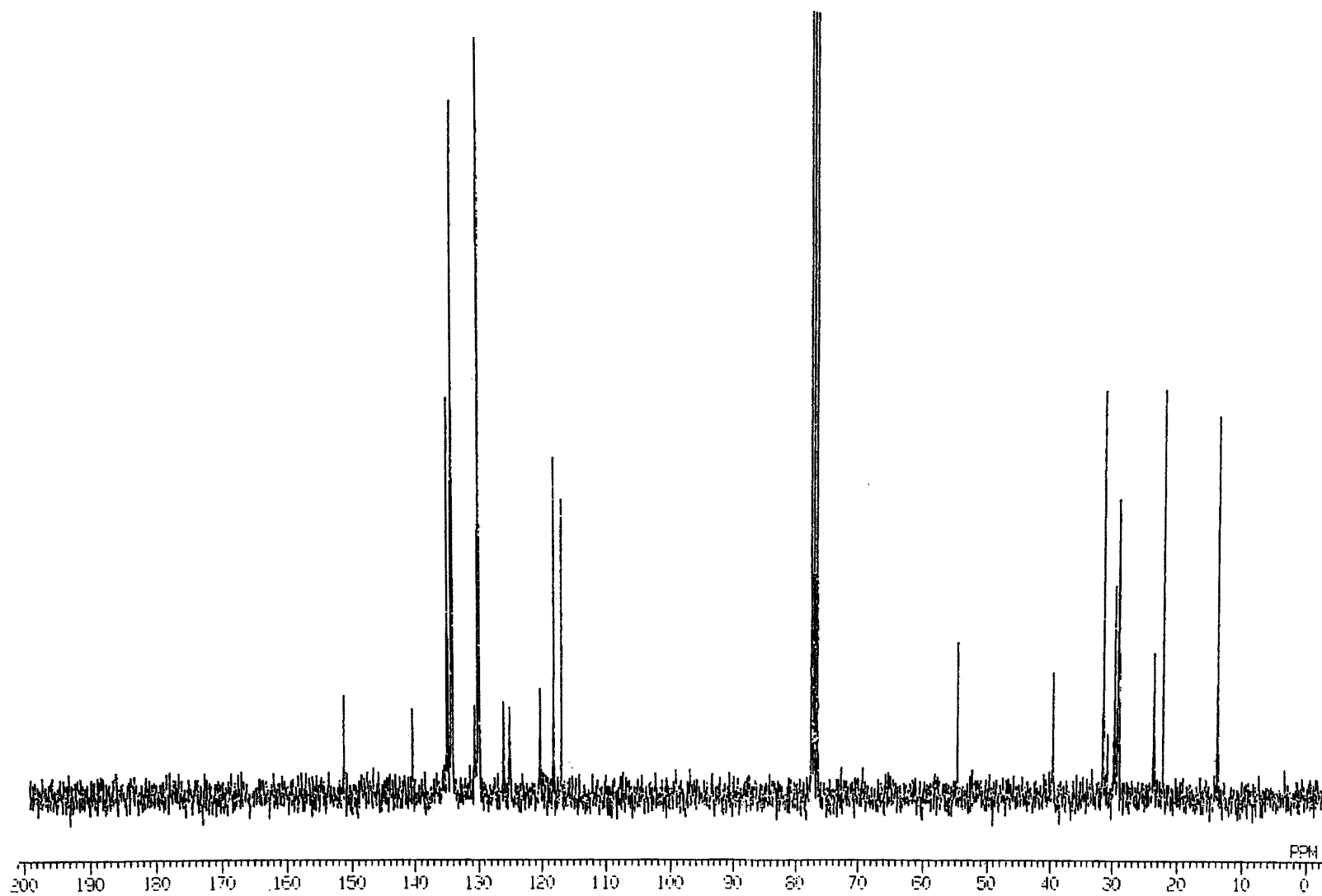


Fig. 14 ^{13}C NMR spectrum of 2,7-bis(triphenylphosphoniomethyl)-9,9'-dioctylfluorene dibromide (**9**) (CDCl_3)

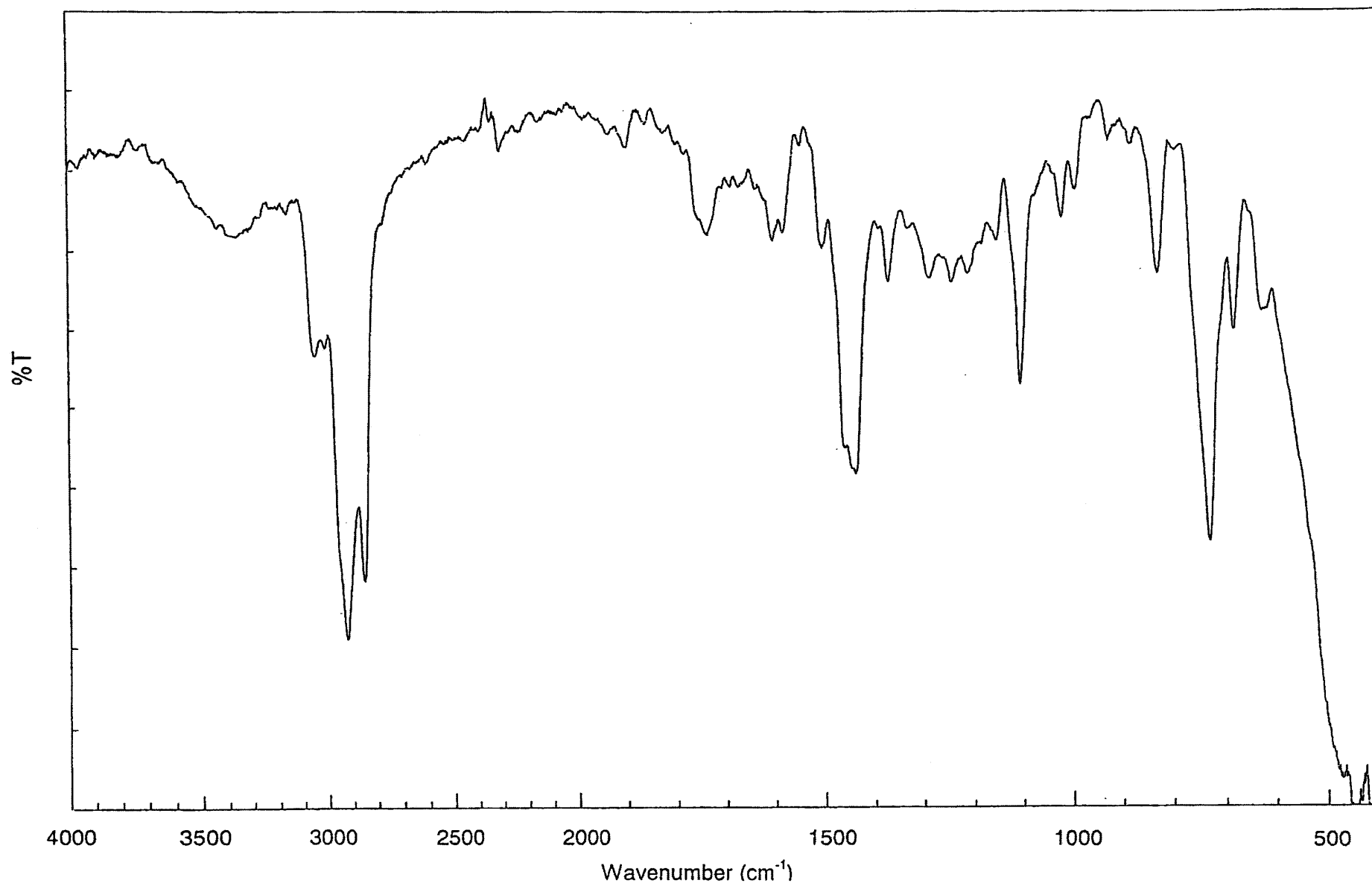


Fig. 15 IR spectrum of 2,7-bis(triphenylphosphoniomethyl)-9,9'-dioctylfluorene dibromide (9) (KBr)

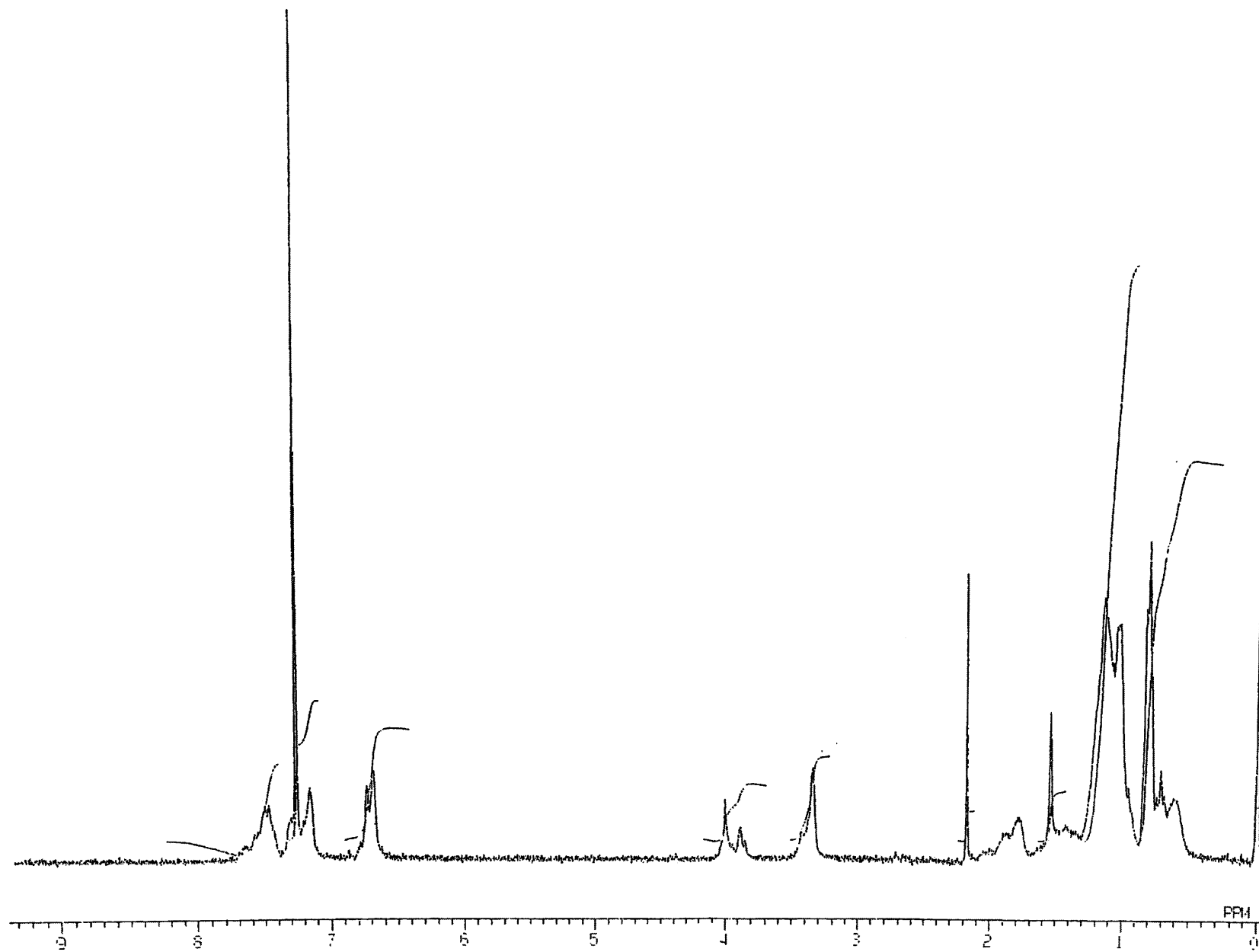


Fig. 16 ^1H NMR spectrum of poly [(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diylvinylene)-*alt*-(2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene-1,4-diylvinylene)] (**10**) (CDCl_3)

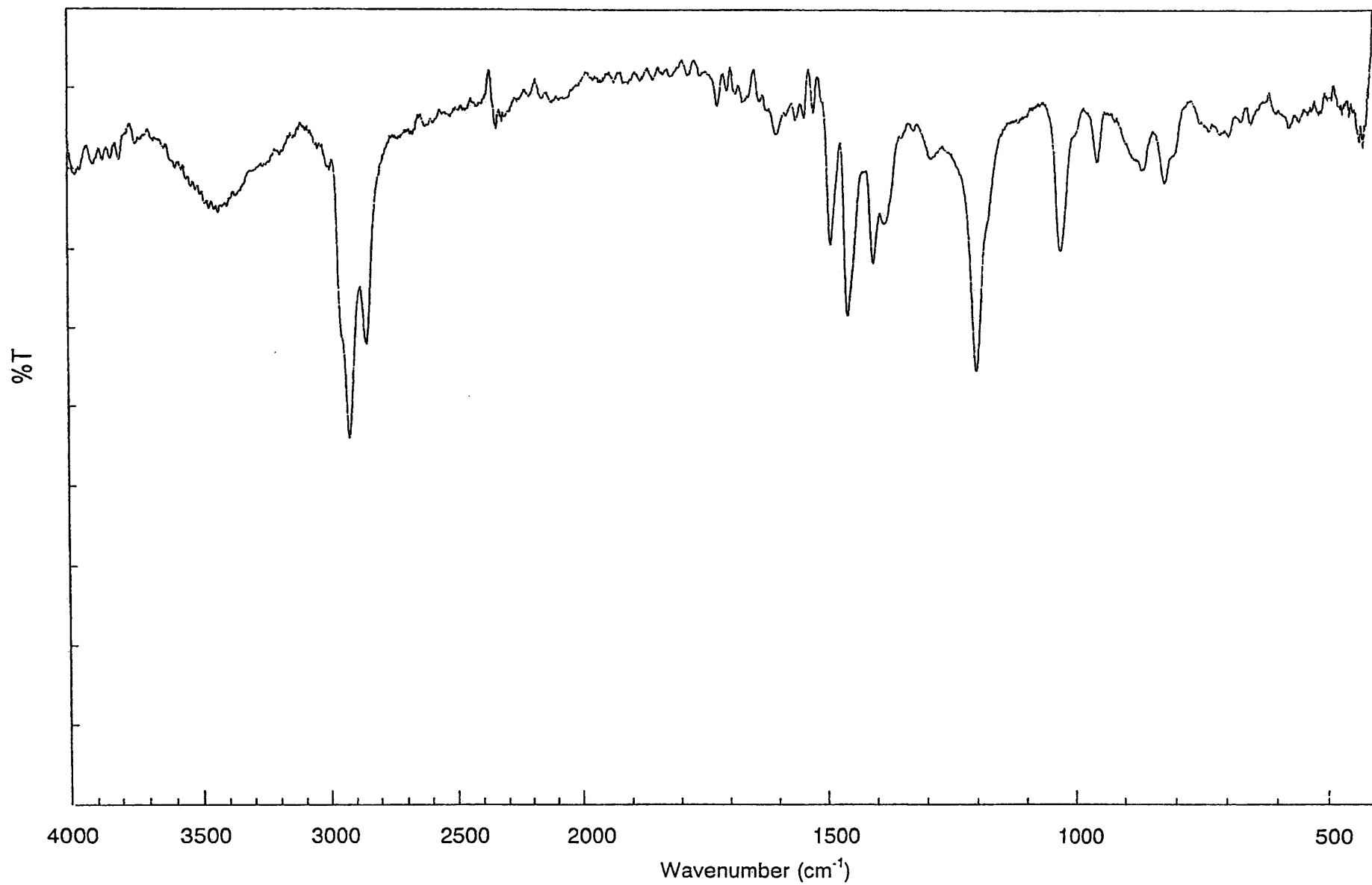


Fig. 17 IR spectrum of poly [(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diylvinylene)-*alt*-(2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene-1,4-diylvinylene)] (**10**) (KBr)

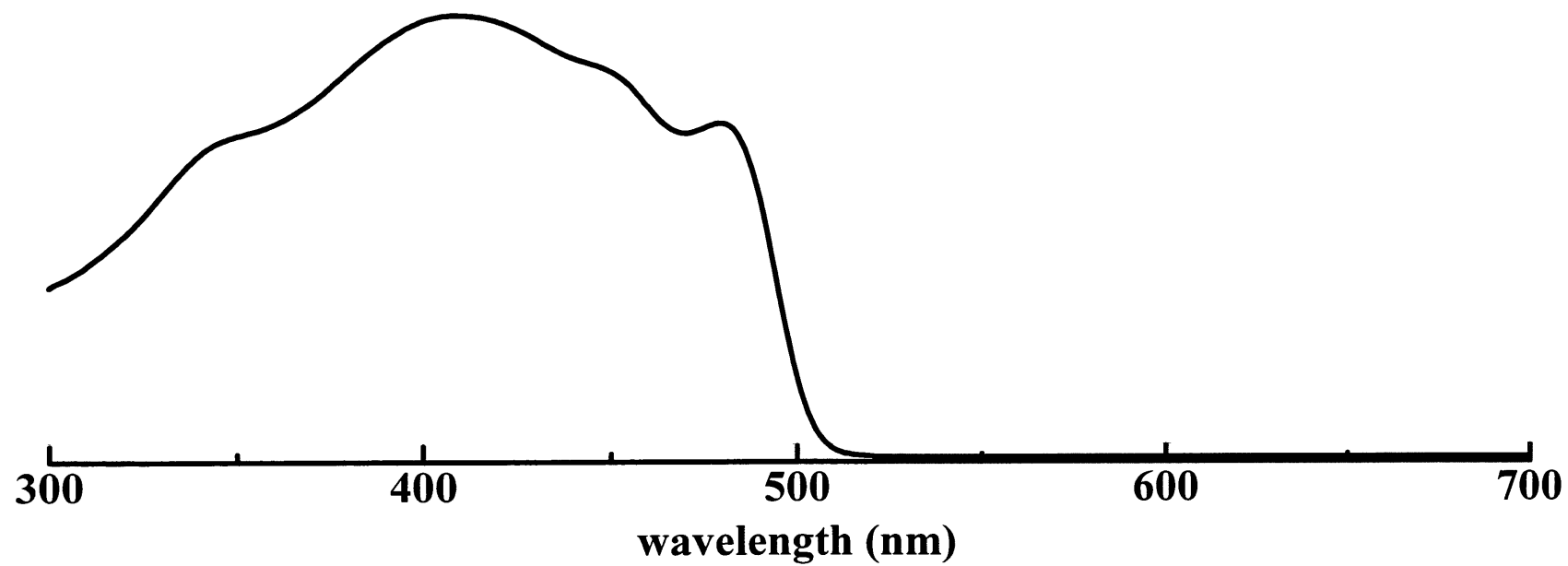


Fig. 18 UV-vis spectrum of poly [(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diylvinylene)-*alt*-(2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene-1,4-diylvinylene)] (10) (THF)

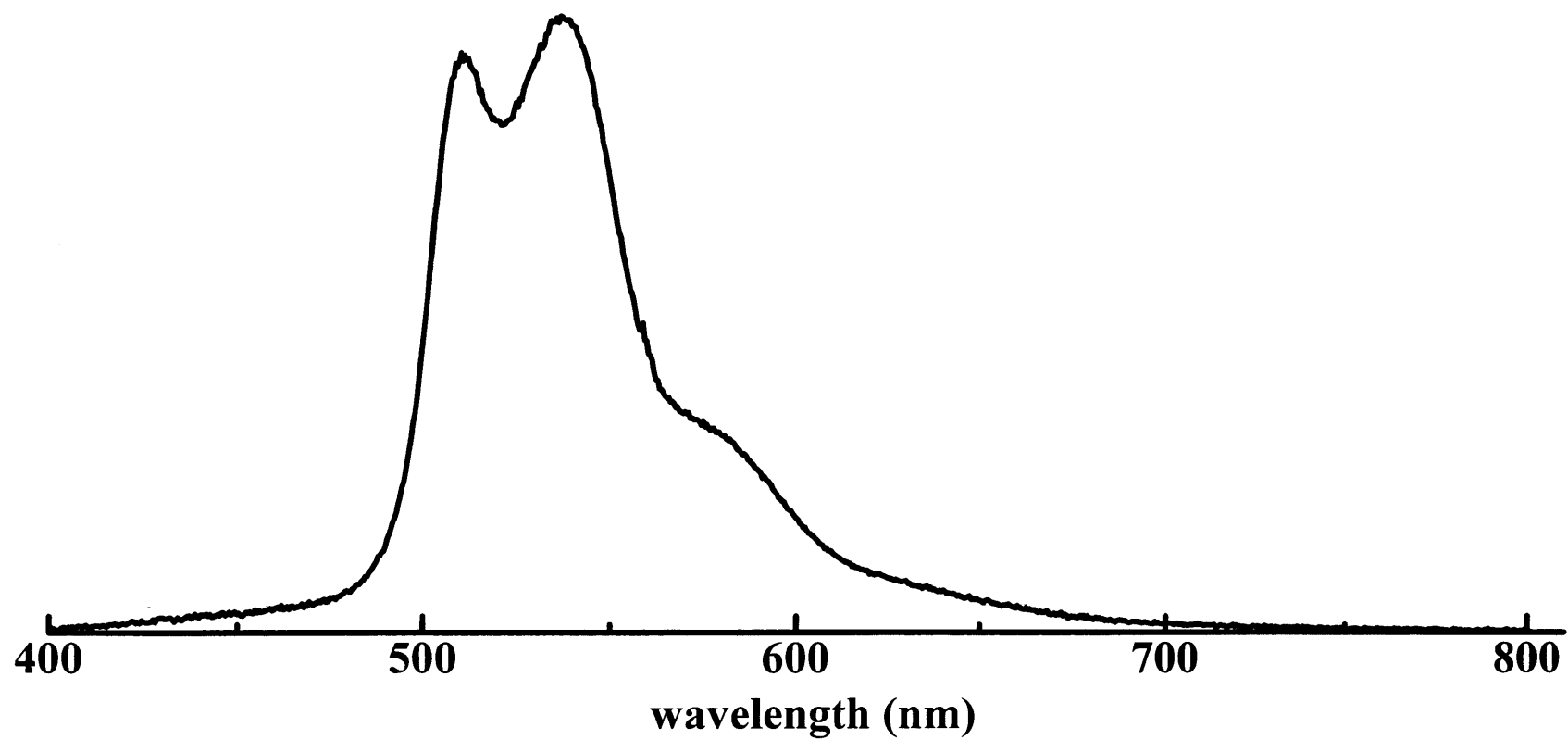


Fig. 19 PL-vis spectrum of poly [(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diylvinylene)-*alt*-(2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene-1,4-diylvinylene)] (10) (THF)

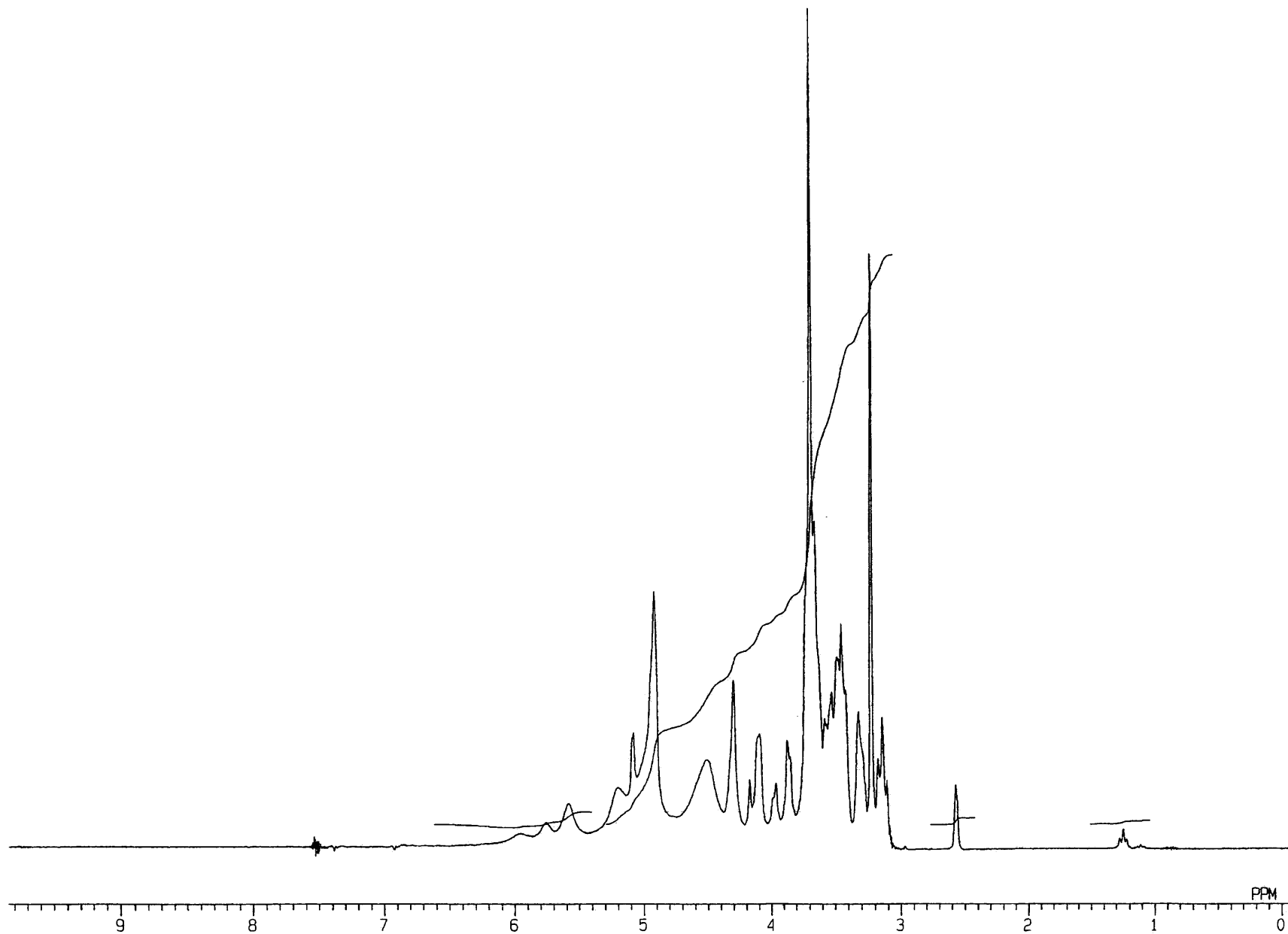


Fig. 20 ^1H NMR spectrum of maltonolactone (12) ($\text{DMSO}-d_6$)

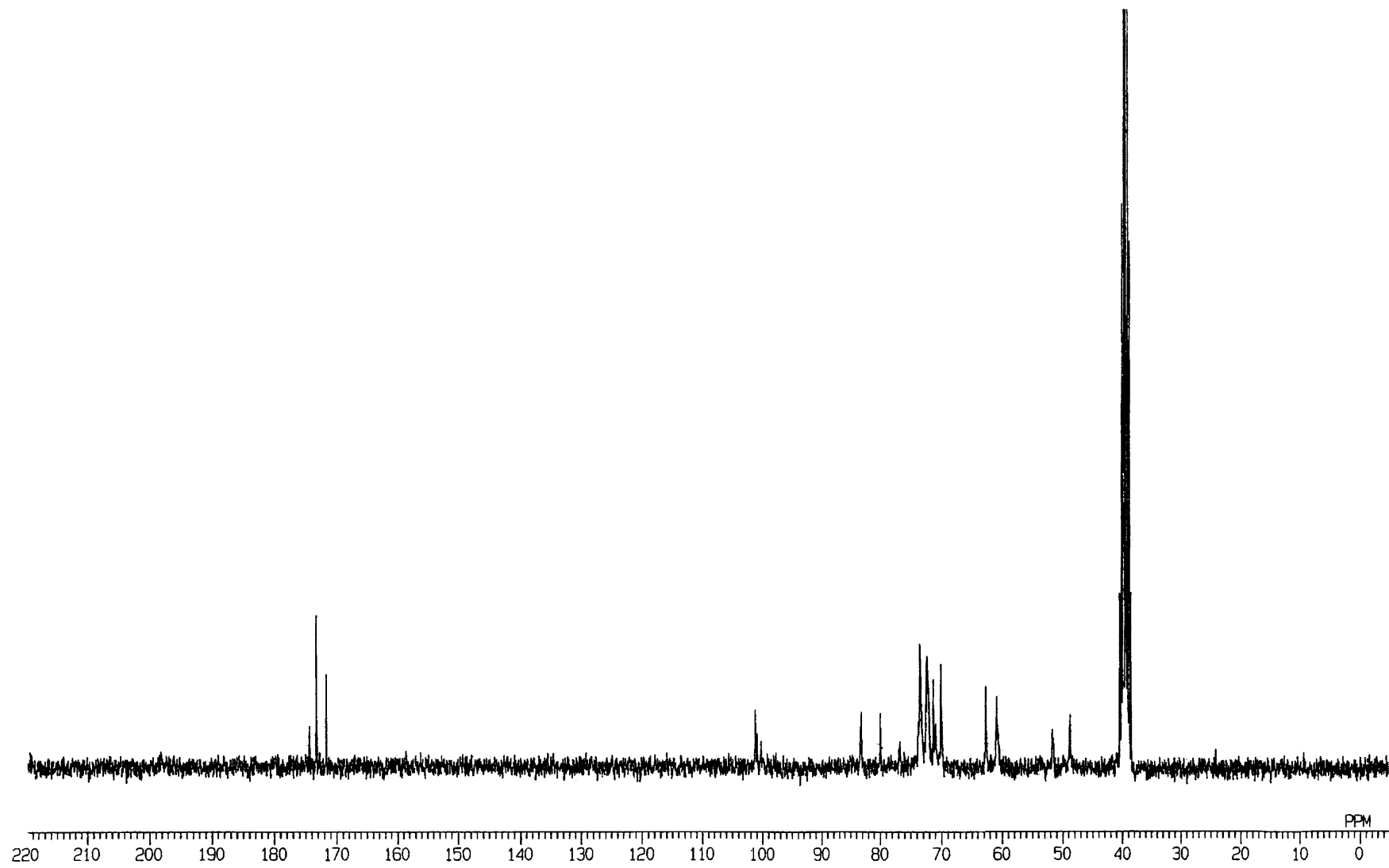


Fig. 21 ^{13}C NMR spectrum of maltonolactone (12) ($\text{DMSO-}d_6$)

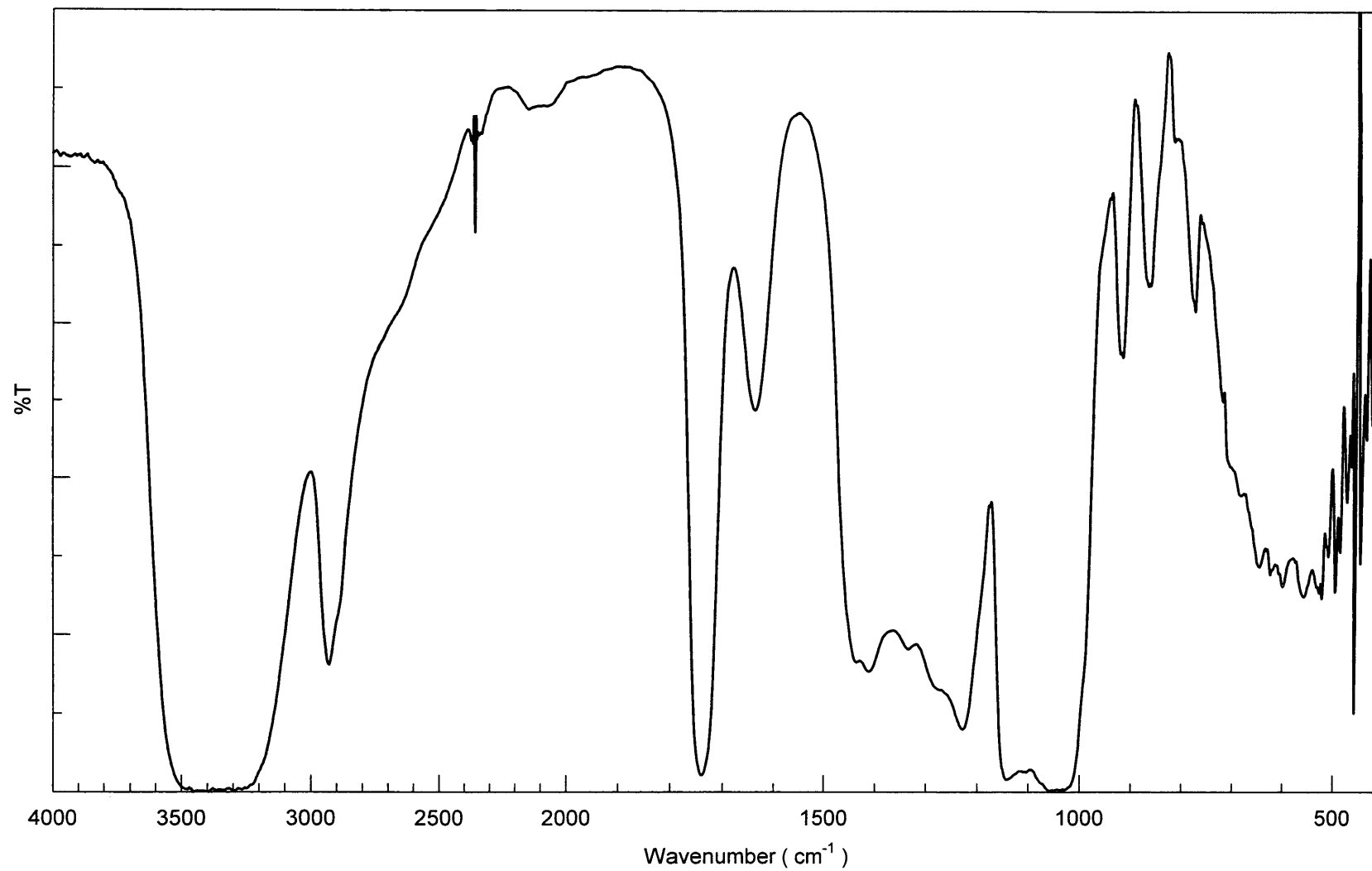


Fig. 22 IR spectrum of maltonolactone (12) (KBr)

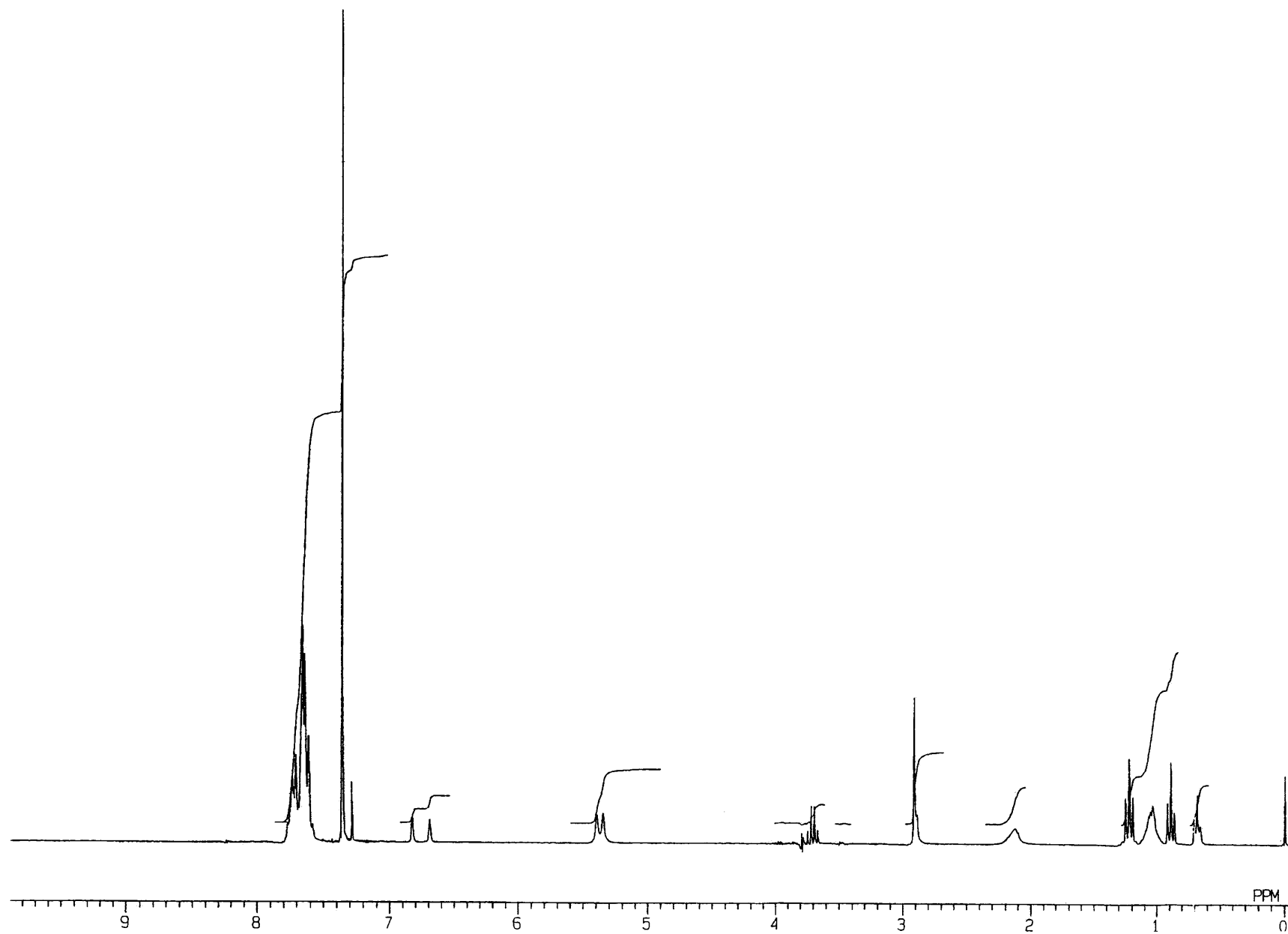


Fig. 23 ^1H NMR spectrum of 1-(2-ethylhexyloxy)-4-methoxy-2,5-xylenebis(triphenylphosphoniumchloride) (**16**) (CDCl_3)

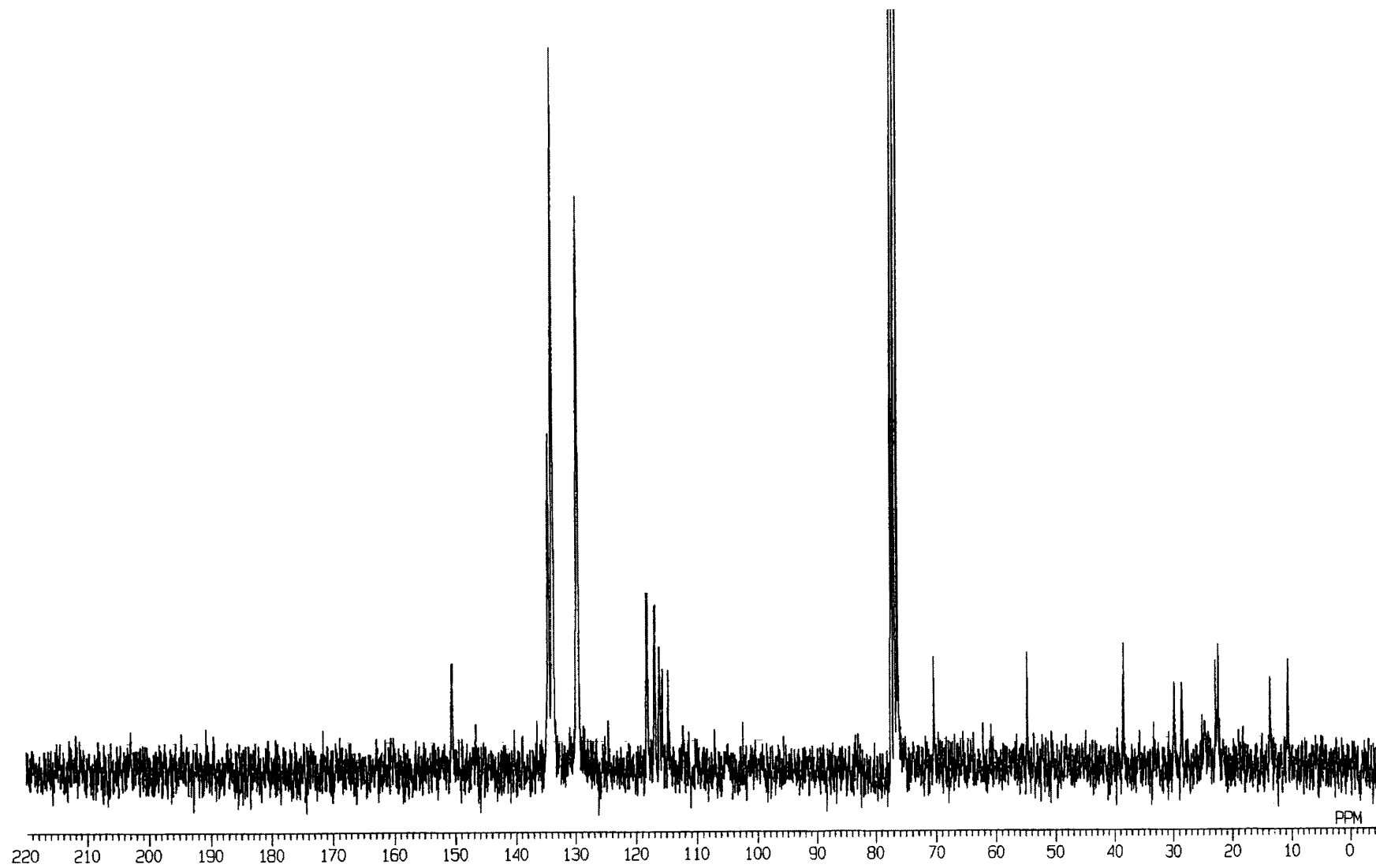


Fig. 24 ^{13}C NMR spectrum of 1-(2-ethylhexyloxy)-4-methoxy-2,5-xylenebis(triphenylphosphoniumchloride) (**16**) (CDCl_3)

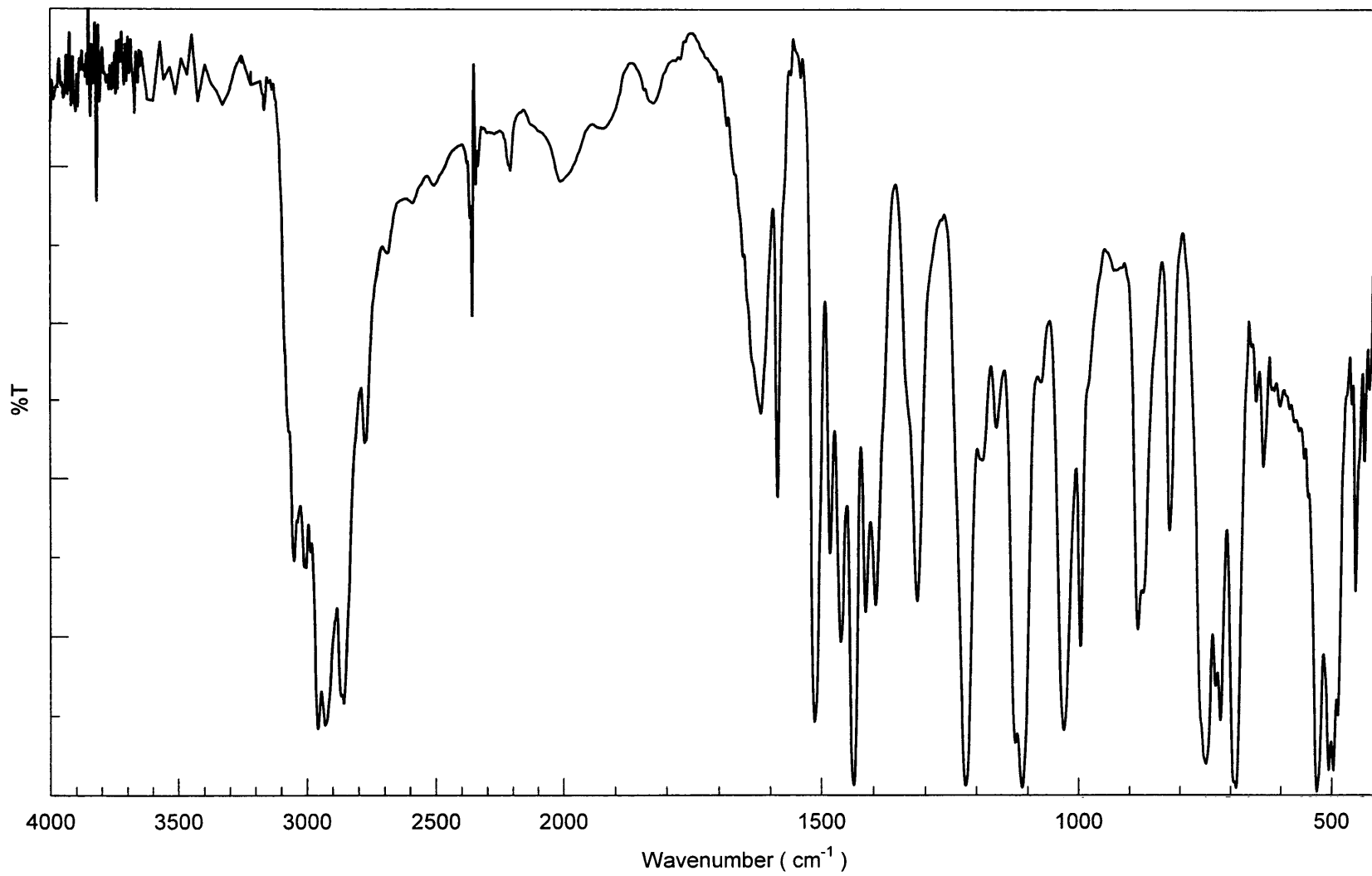


Fig. 25 IR spectrum of 1-(2-ethylhexyloxy)-4-methoxy-2,5-xylenebis(triphenylphosphoniumchloride) (16) (KBr)

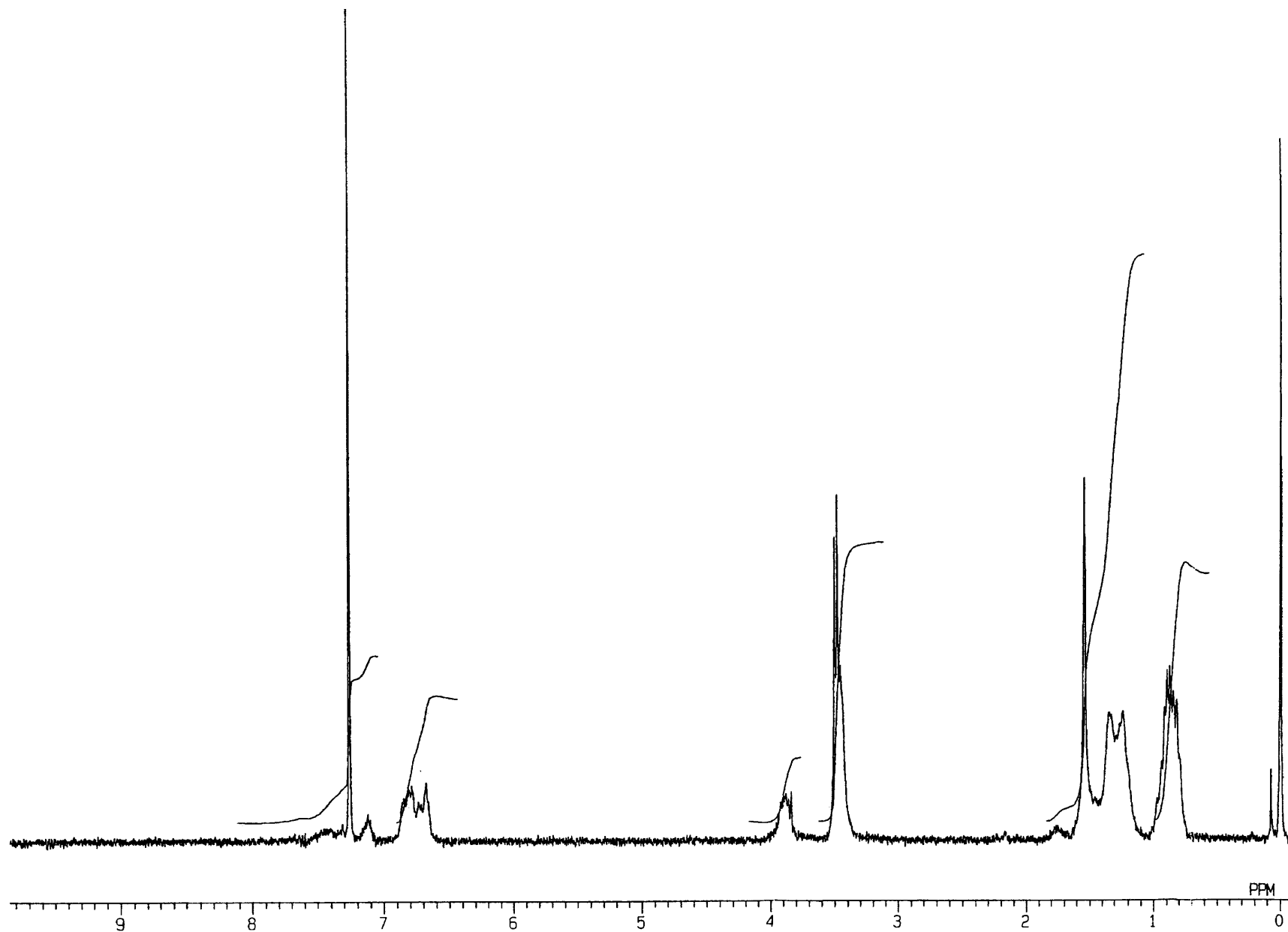


Fig. 26 ^1H NMR spectrum of poly [(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (17) (CDCl_3)

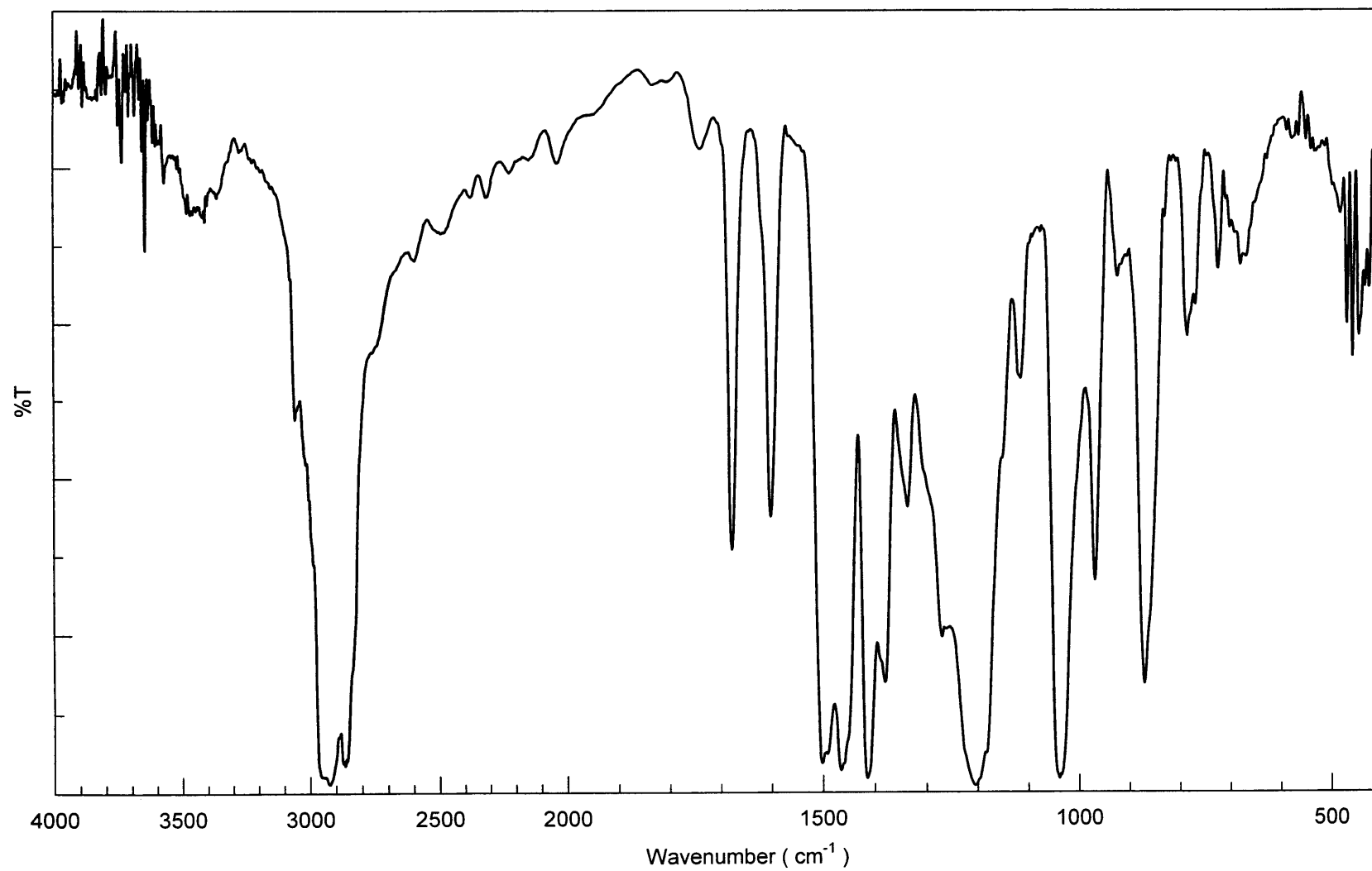


Fig. 27 IR spectrum of poly [(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (17) (KBr)

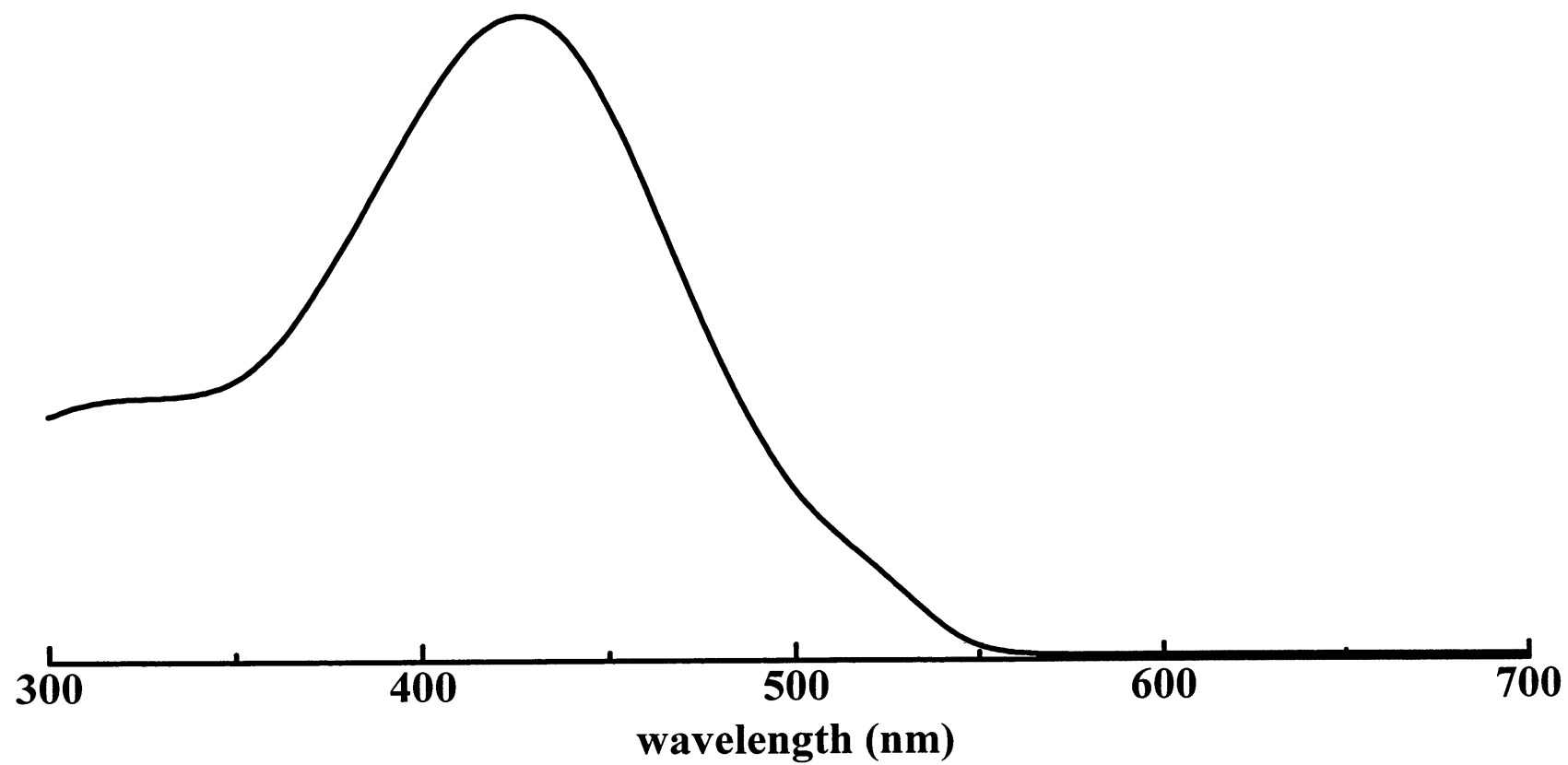


Fig. 28 UV-vis spectrum of poly [(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (17) (THF)

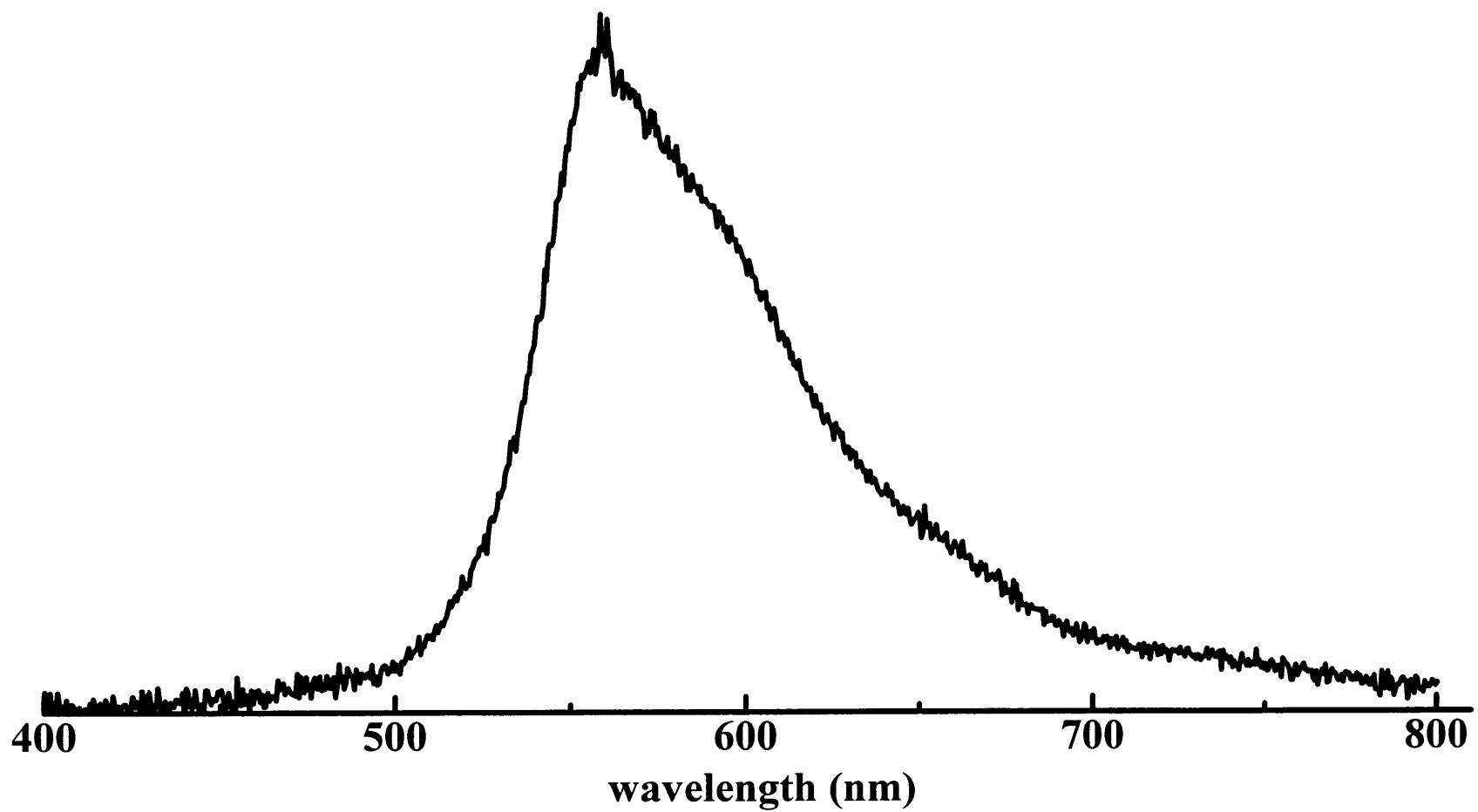


Fig. 29 PL spectrum of poly [(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (17) (THF)

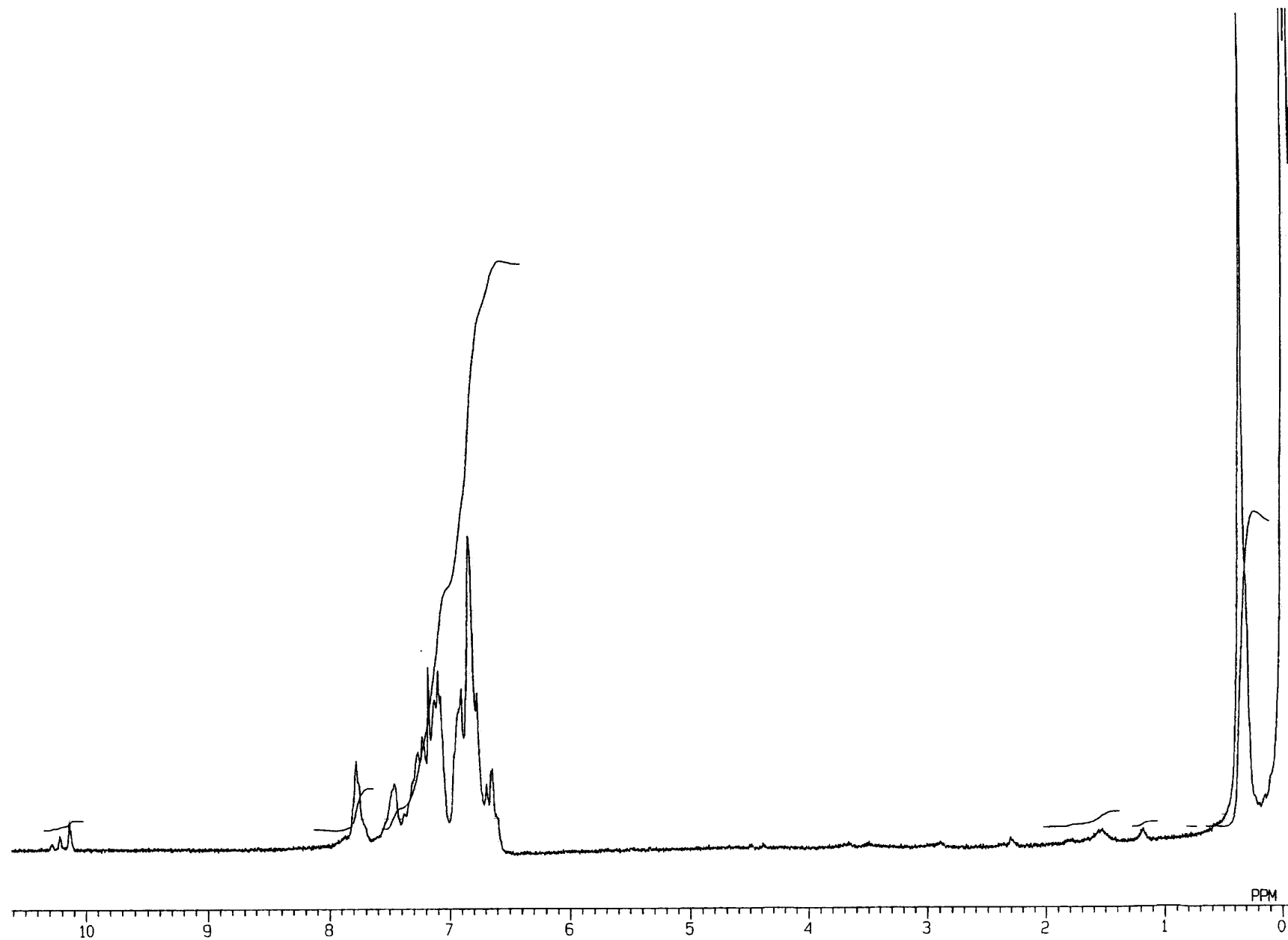


Fig. 30 ^1H NMR spectrum of poly [o-phenylenevinylene-alt-2,5-bis-(trimethylsilylyl)-p-phenylenevinylene] (20) (CDCl_3)

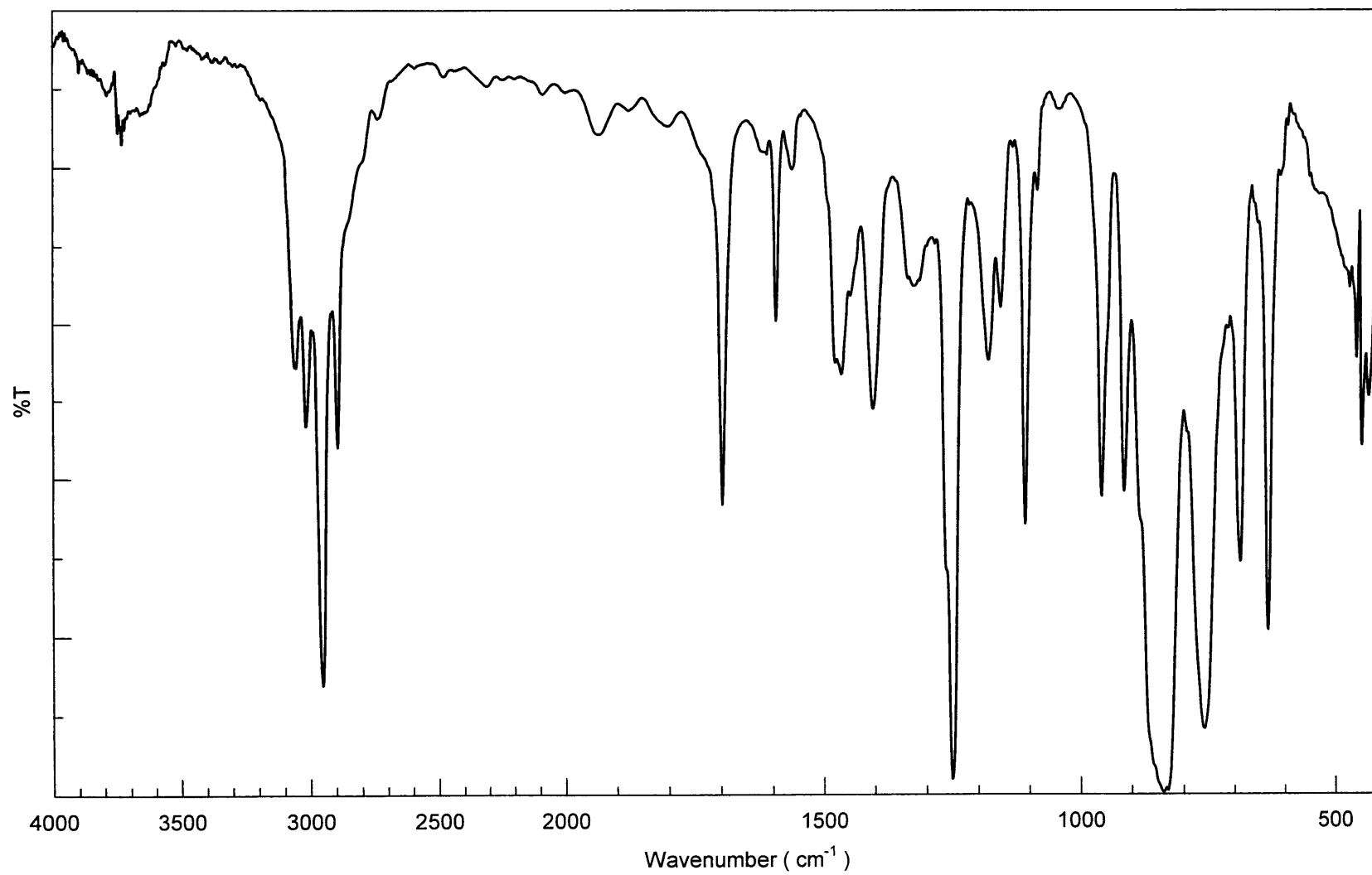


Fig. 31 IR spectrum of poly [*o*-phenylenevinylene-*alt*-2,5-bis-(trimethylsilylyl)-*p*-phenylenevinylene] (**21**) (KBr)

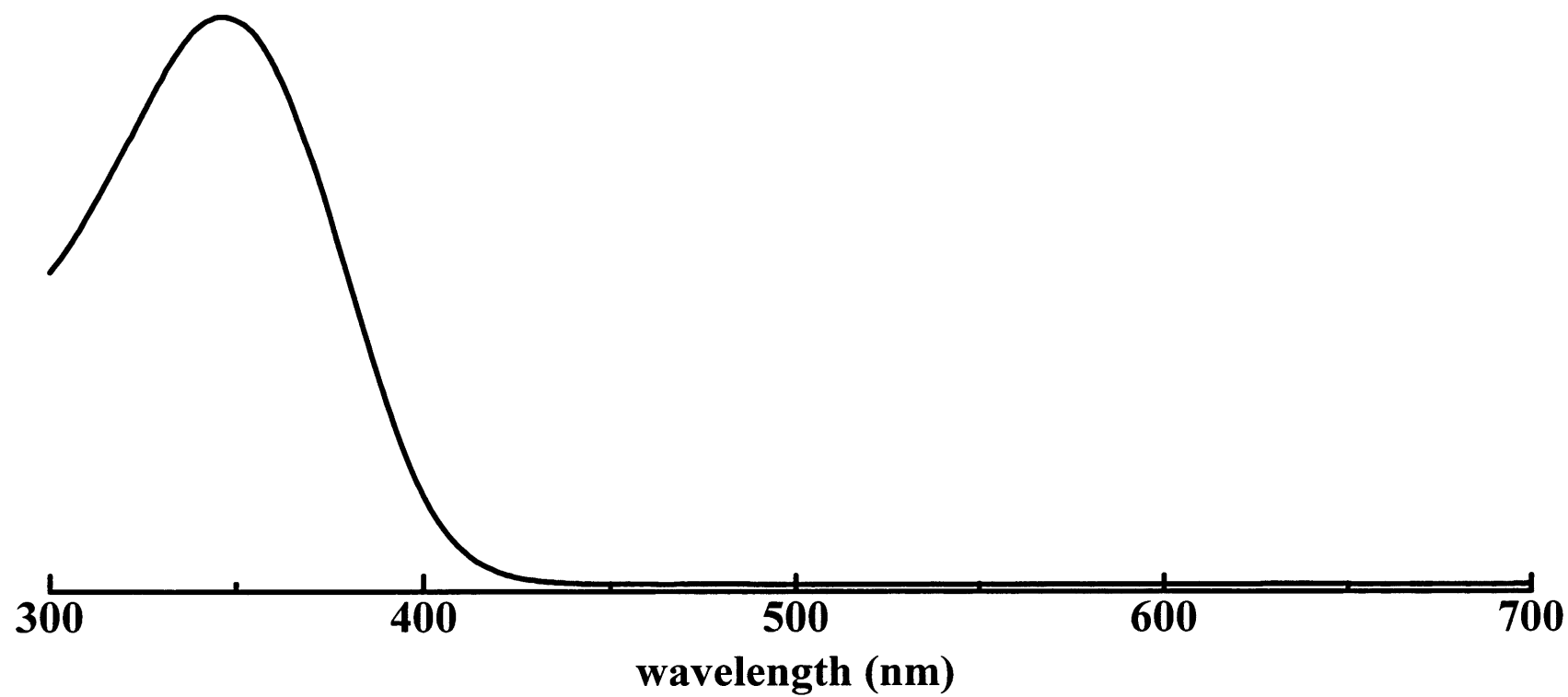


Fig. 32 UV-vis spectrum of poly [*o*-phenylenevinylene-*alt*-2,5-bis-(trimethylsilylyl)-*p*-phenylenevinylene] (**20**) (THF)

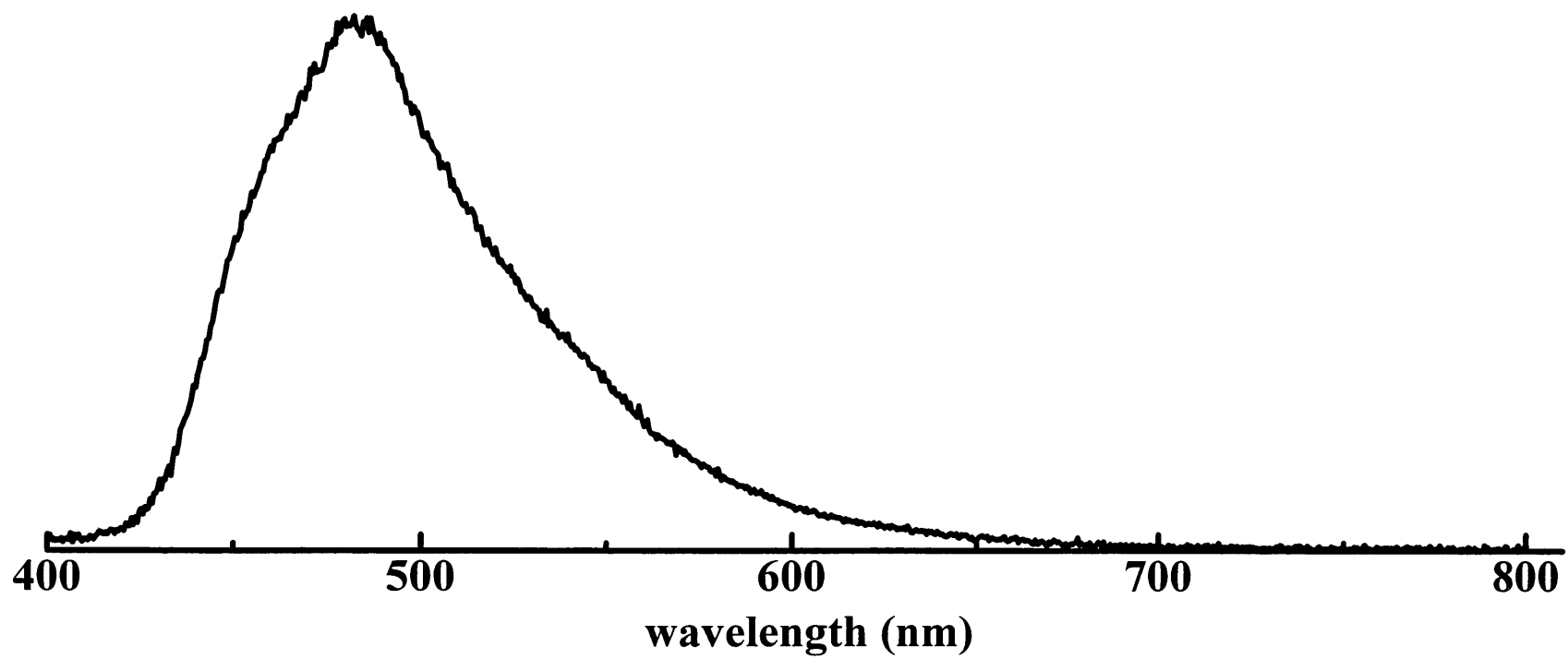


Fig. 33 PL spectrum of poly [*o*-phenylenevinylene-*alt*-2,5-bis-(trimethylsilylyl)-*p*-phenylenevinylene] (**20**) (THF)

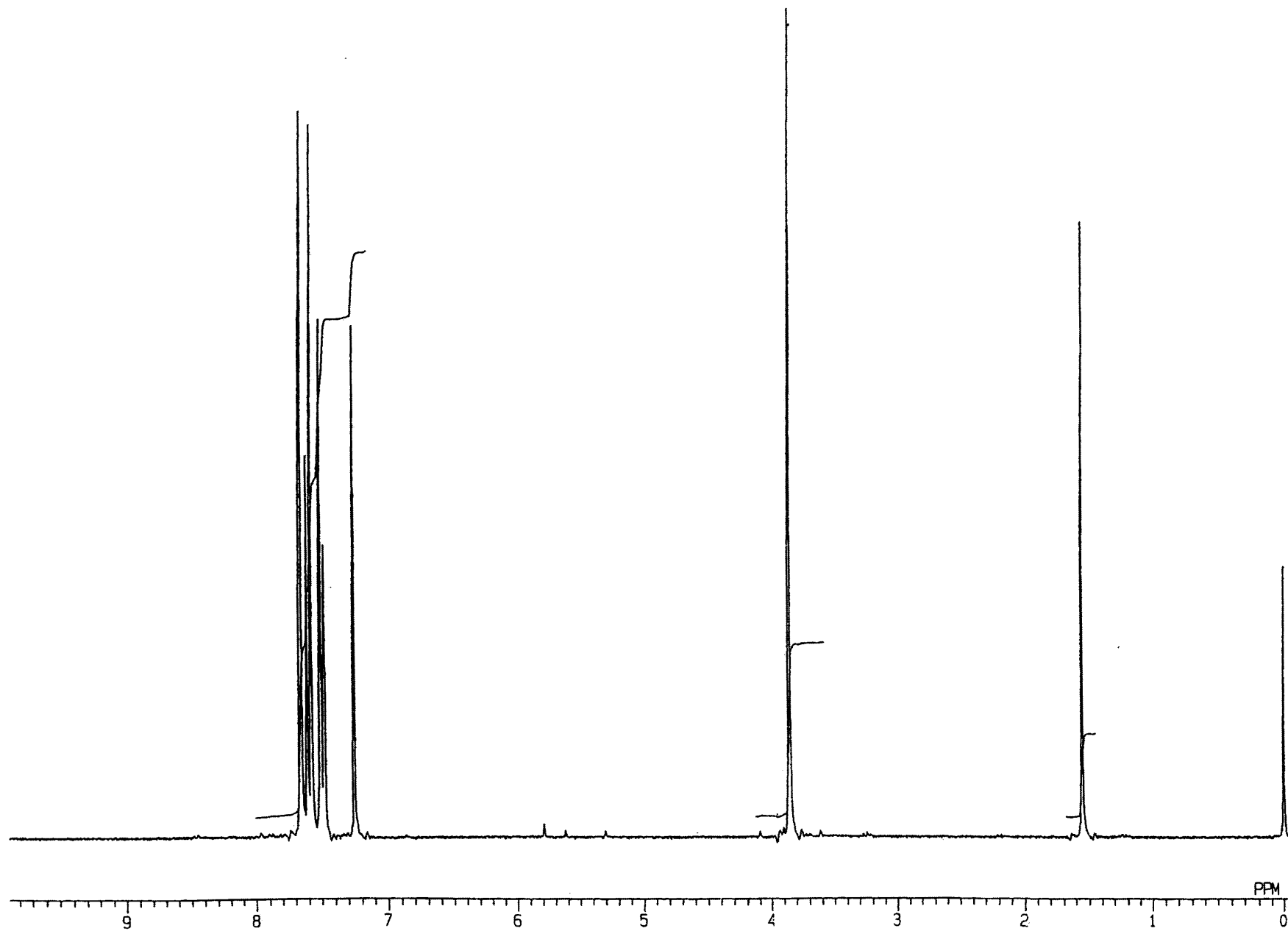


Fig. 34 ^1H NMR spectrum of 2,7-dibromofluorene (22) (CDCl_3)

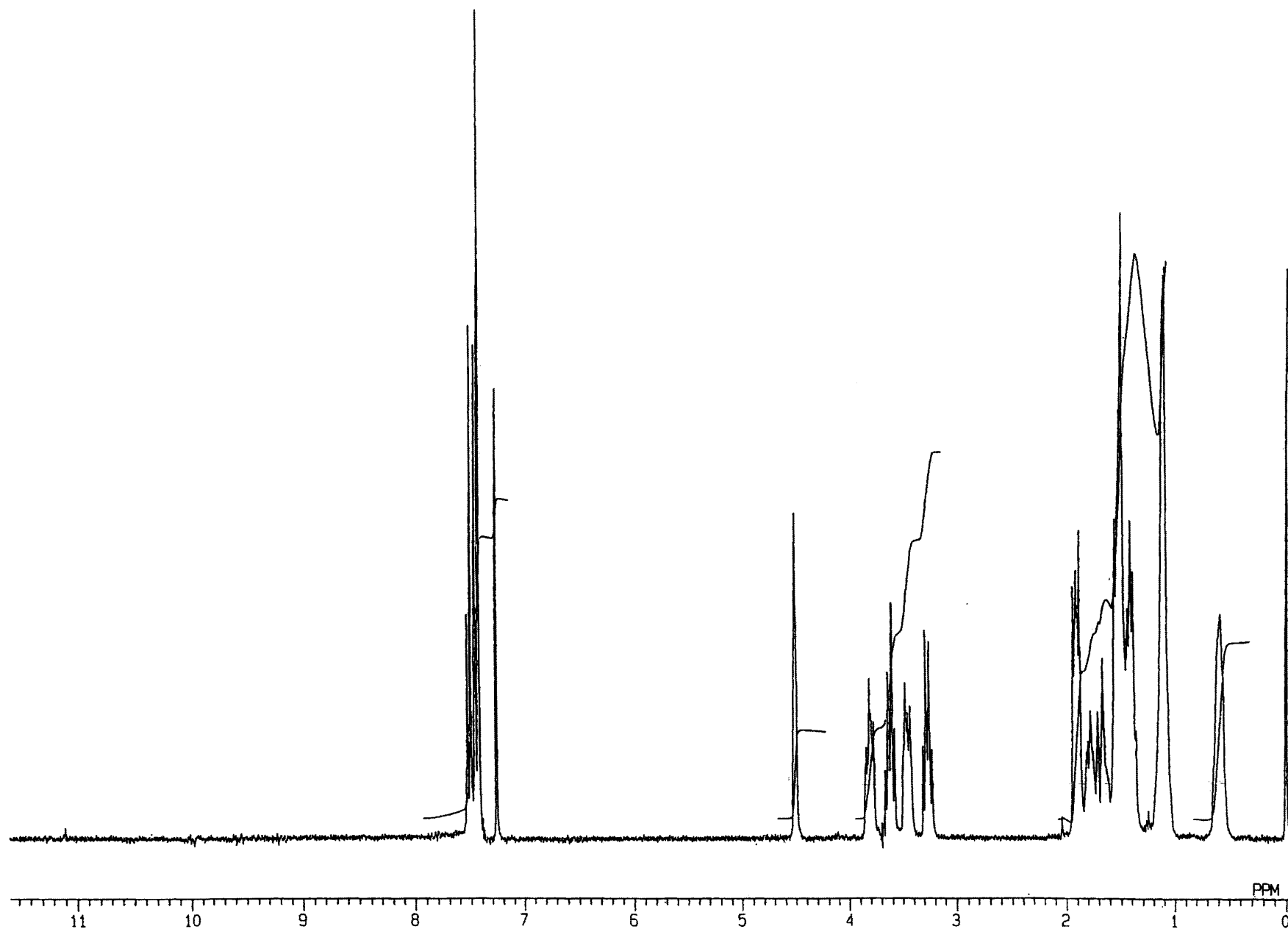


Fig. 35 ^1H NMR spectrum of 2,7-dibromo-9,9-bis[6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl]fluorene (**24**) (CDCl_3)

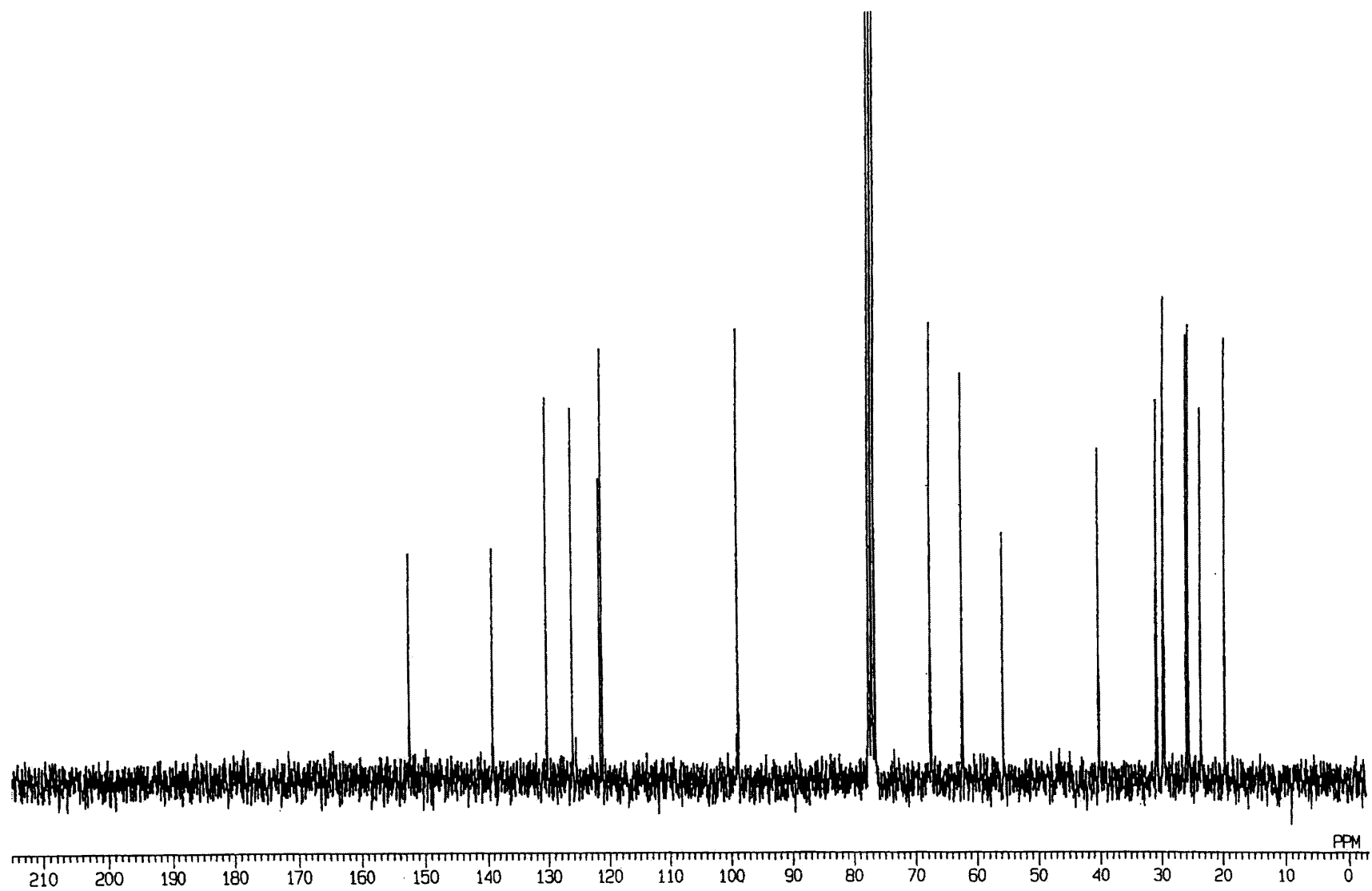


Fig. 36 ^{13}C NMR spectrum of 2,7-dibromo-9,9-bis[6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl]fluorene (**24**) (CDCl_3)

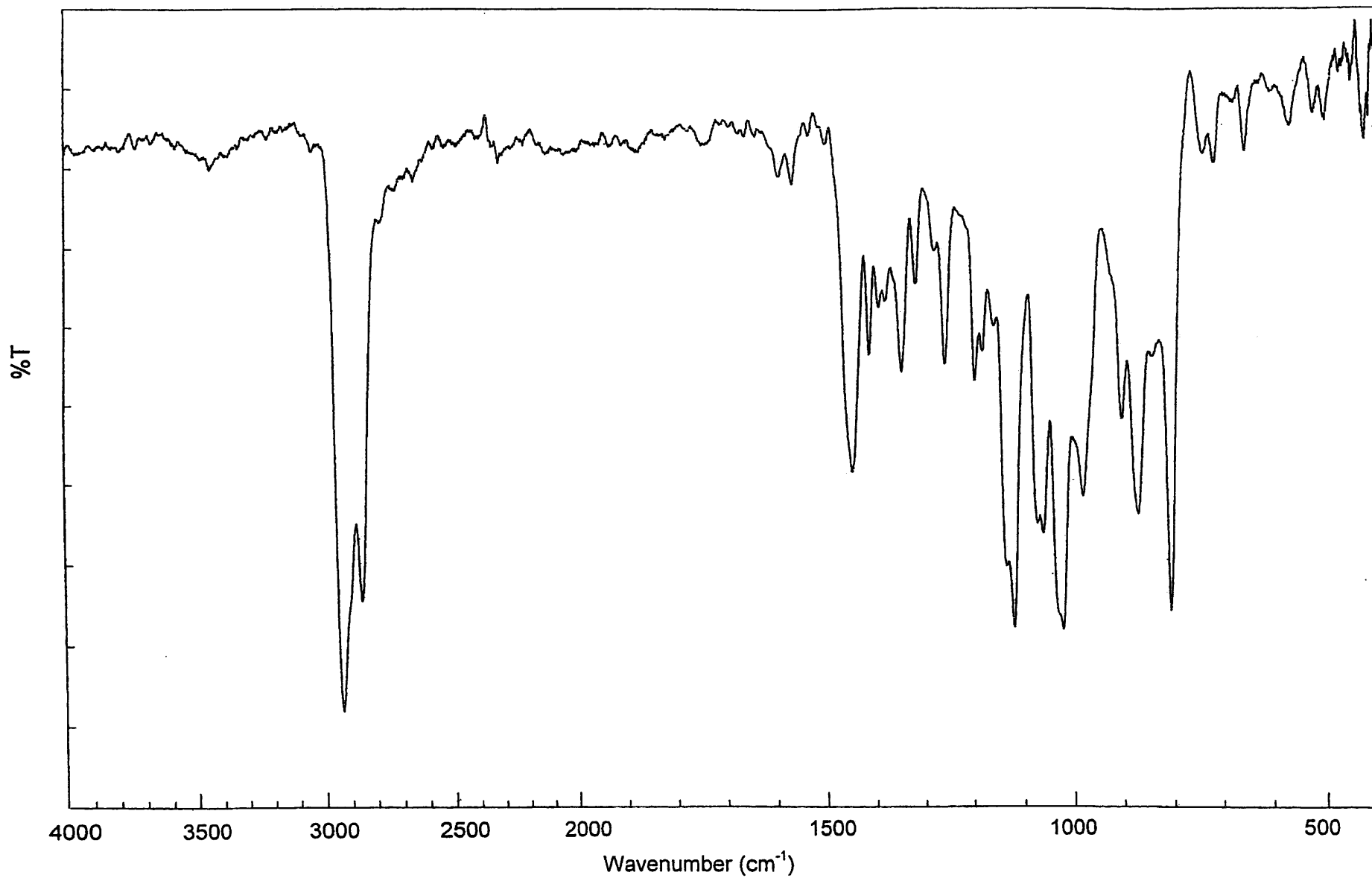


Fig. 37 IR spectrum of 2,7-dibromo-9,9-bis[6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl]fluorene (**24**) (KBr)

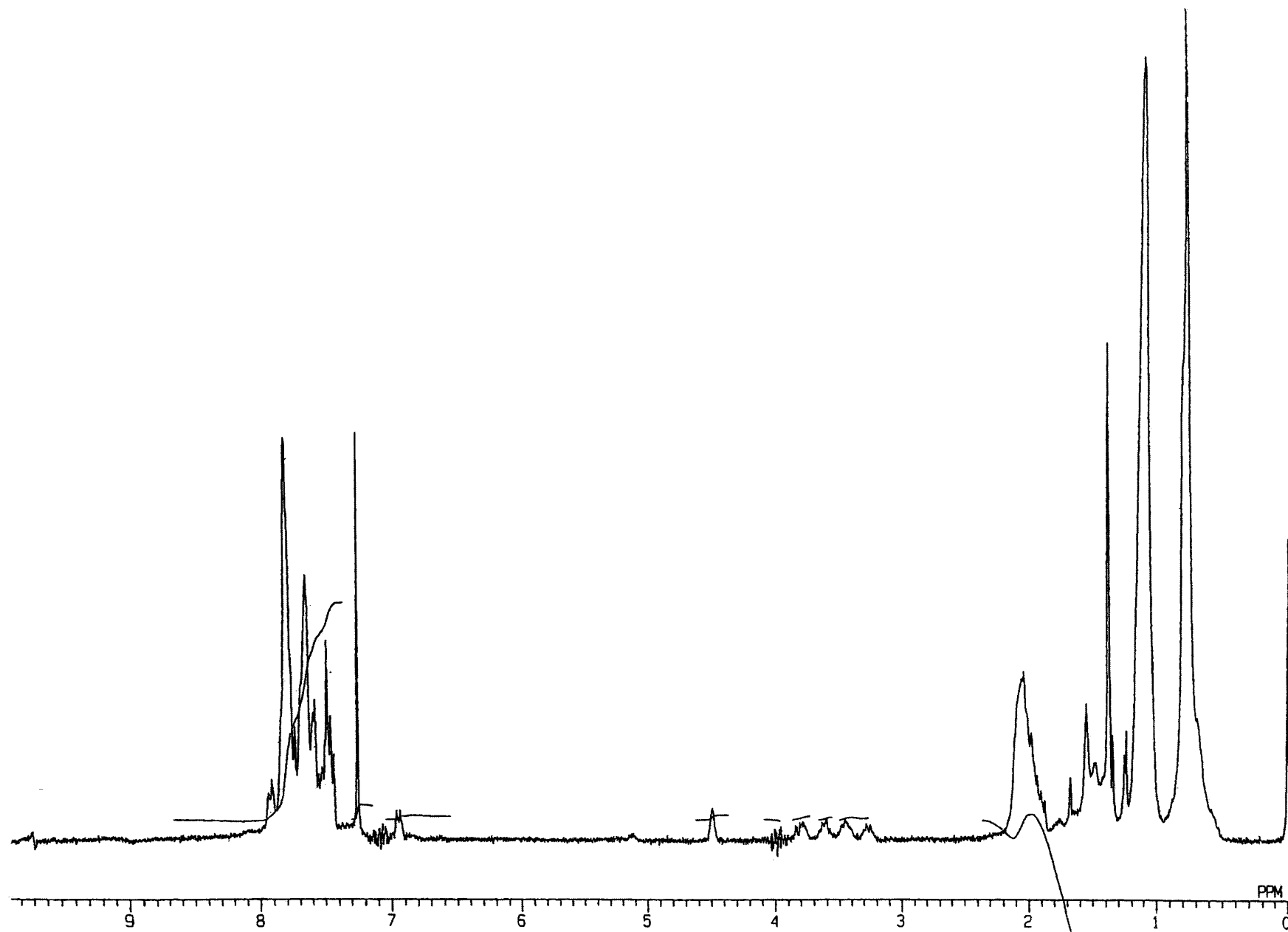


Fig. 38 ^1H NMR spectrum of polymer (27) (CDCl_3)

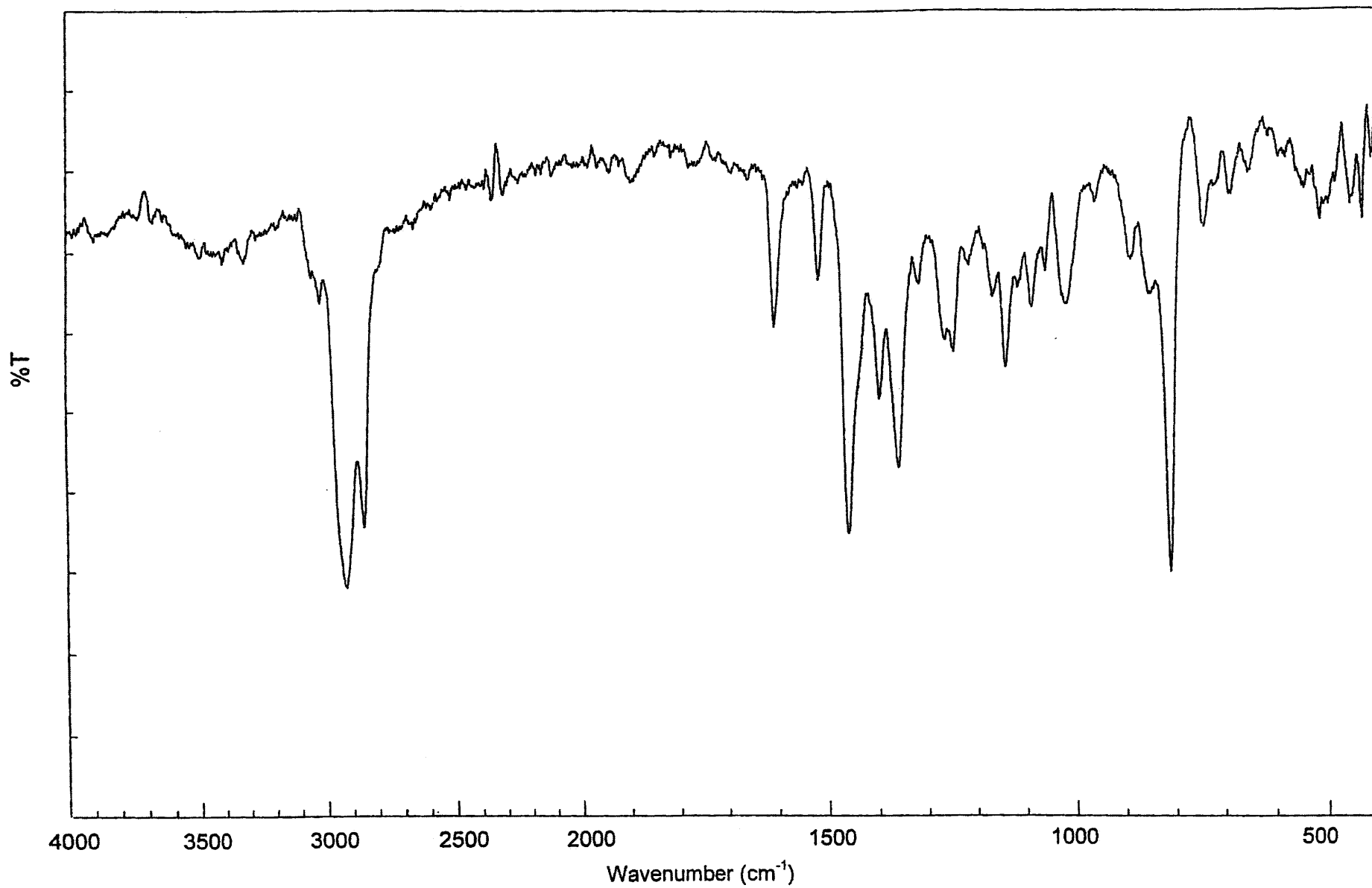


Fig. 39 IR spectrum of polymer (27) (CDCl₃)

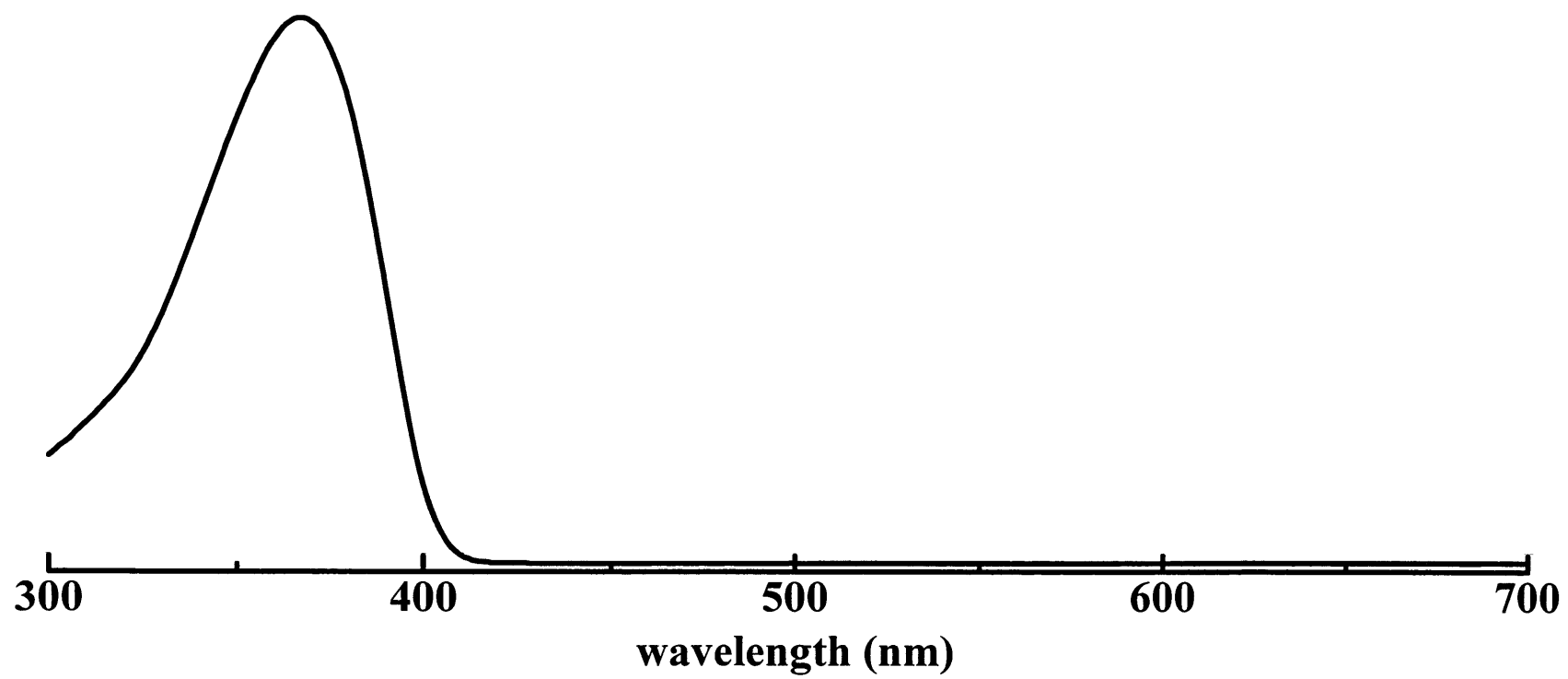


Fig. 40 UV-vis spectrum of polymer (27) (CDCl₃)

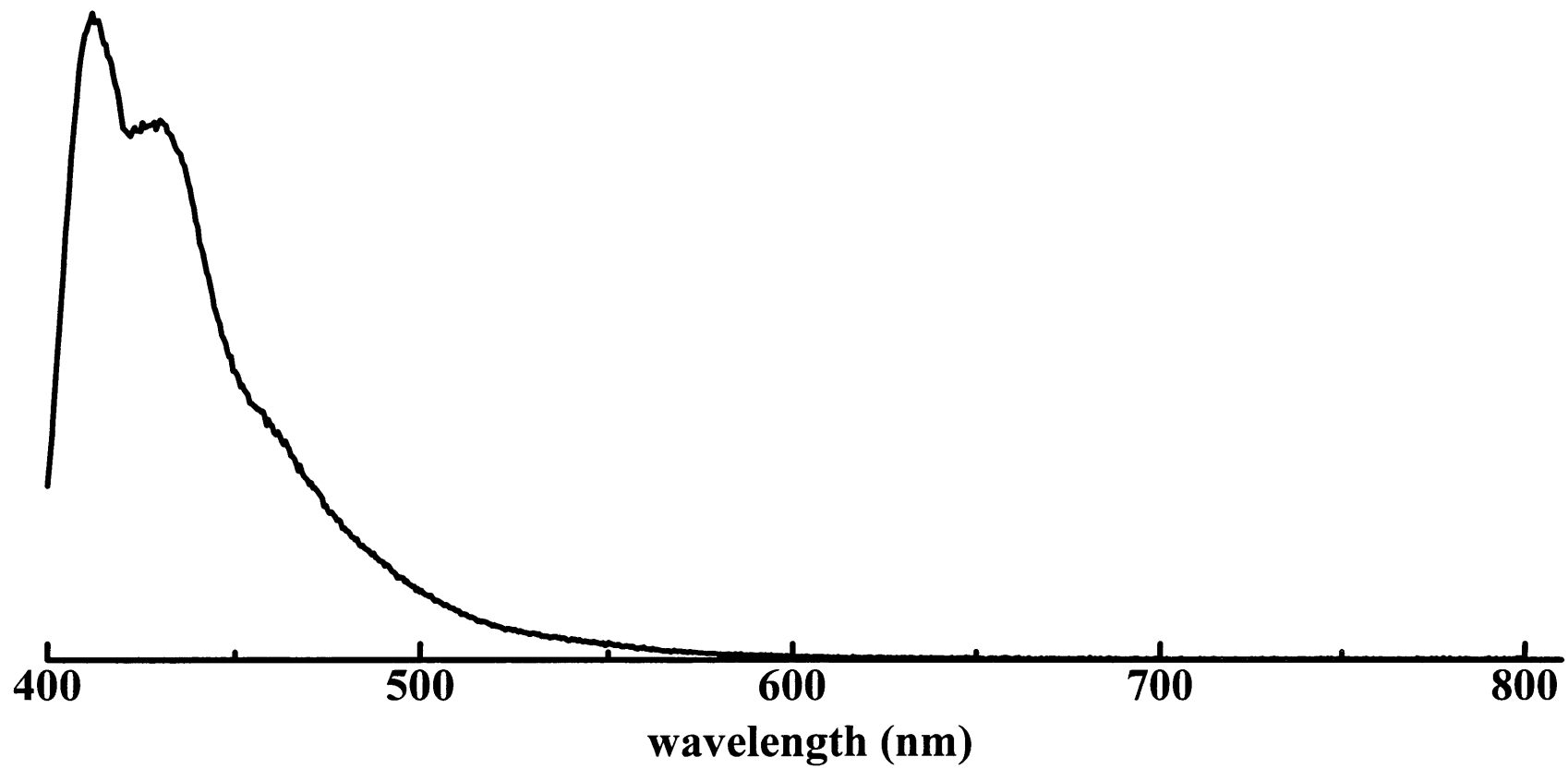


Fig. 41 PL spectrum of polymer (27) (CDCl_3)

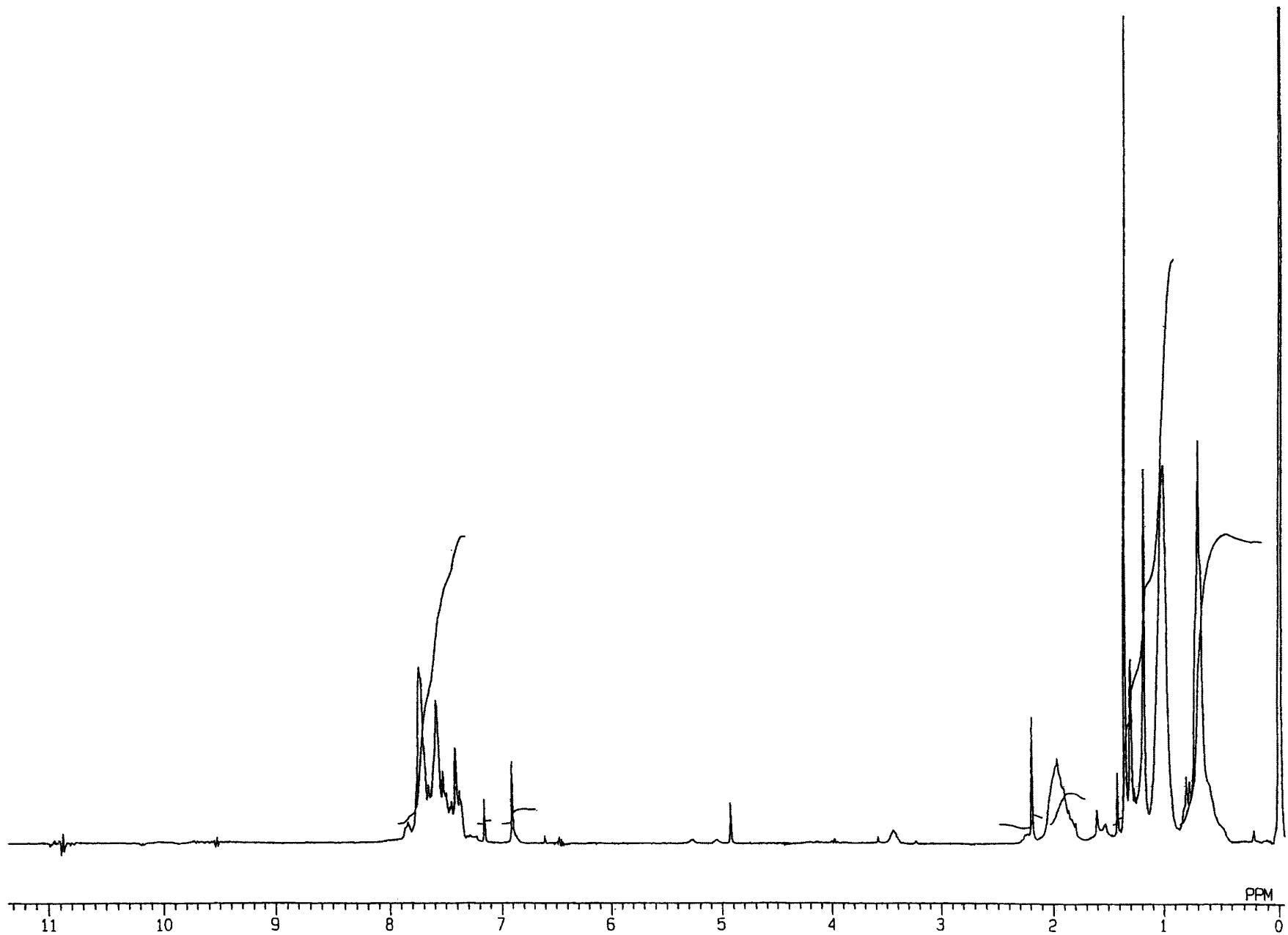


Fig. 42 ^1H NMR spectrum of polymer (28) (CDCl_3)

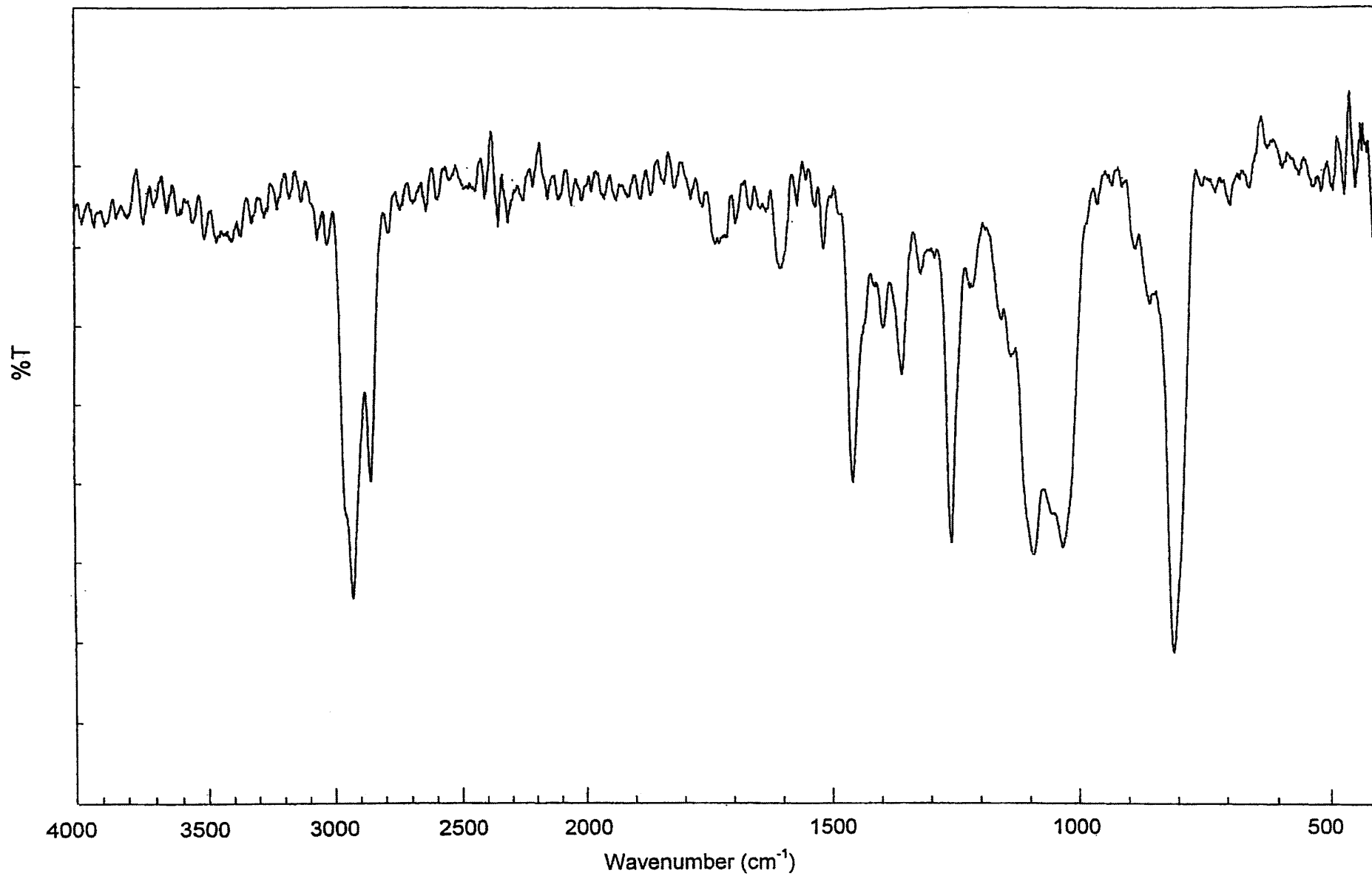


Fig. 43 IR spectrum of polymer (28) (CDCl_3)

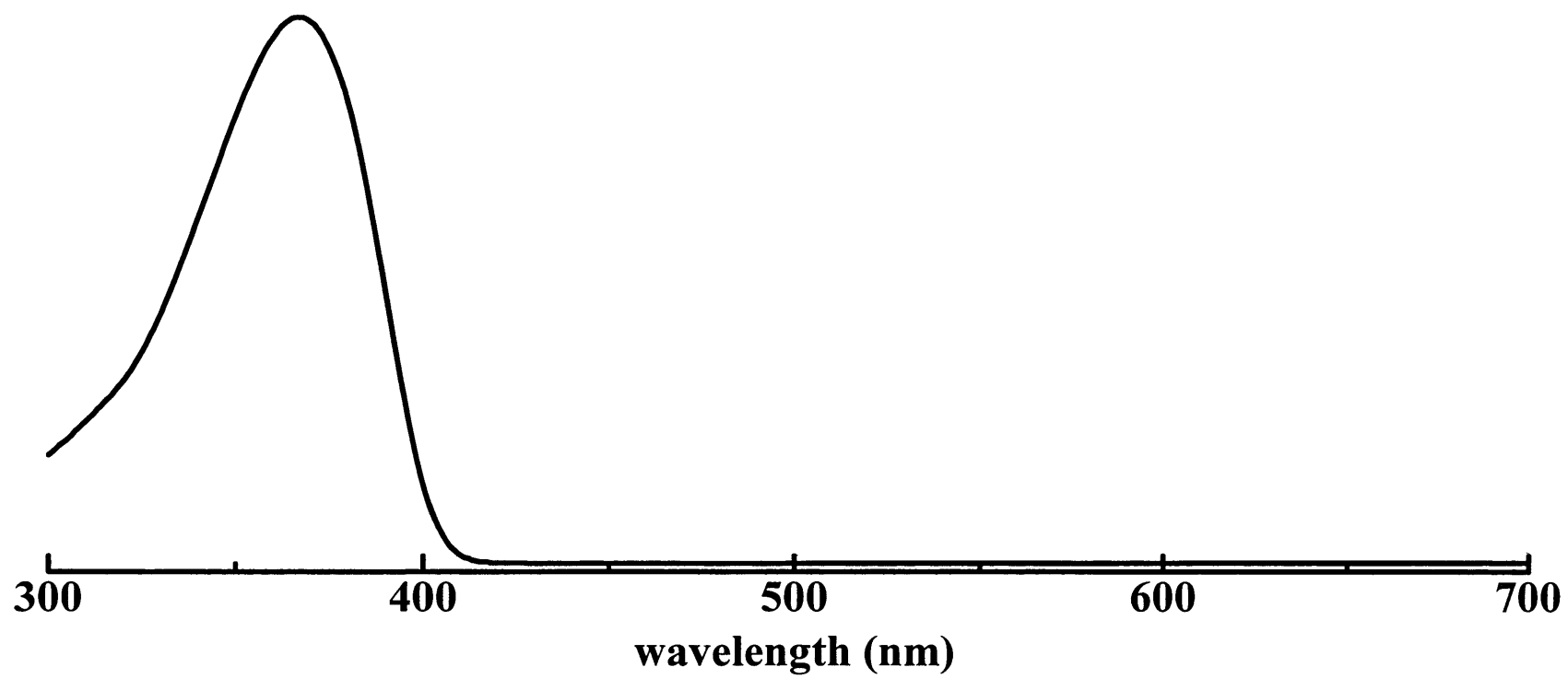


Fig. 44 UV-vis spectrum of polymer (28) (CDCl₃)

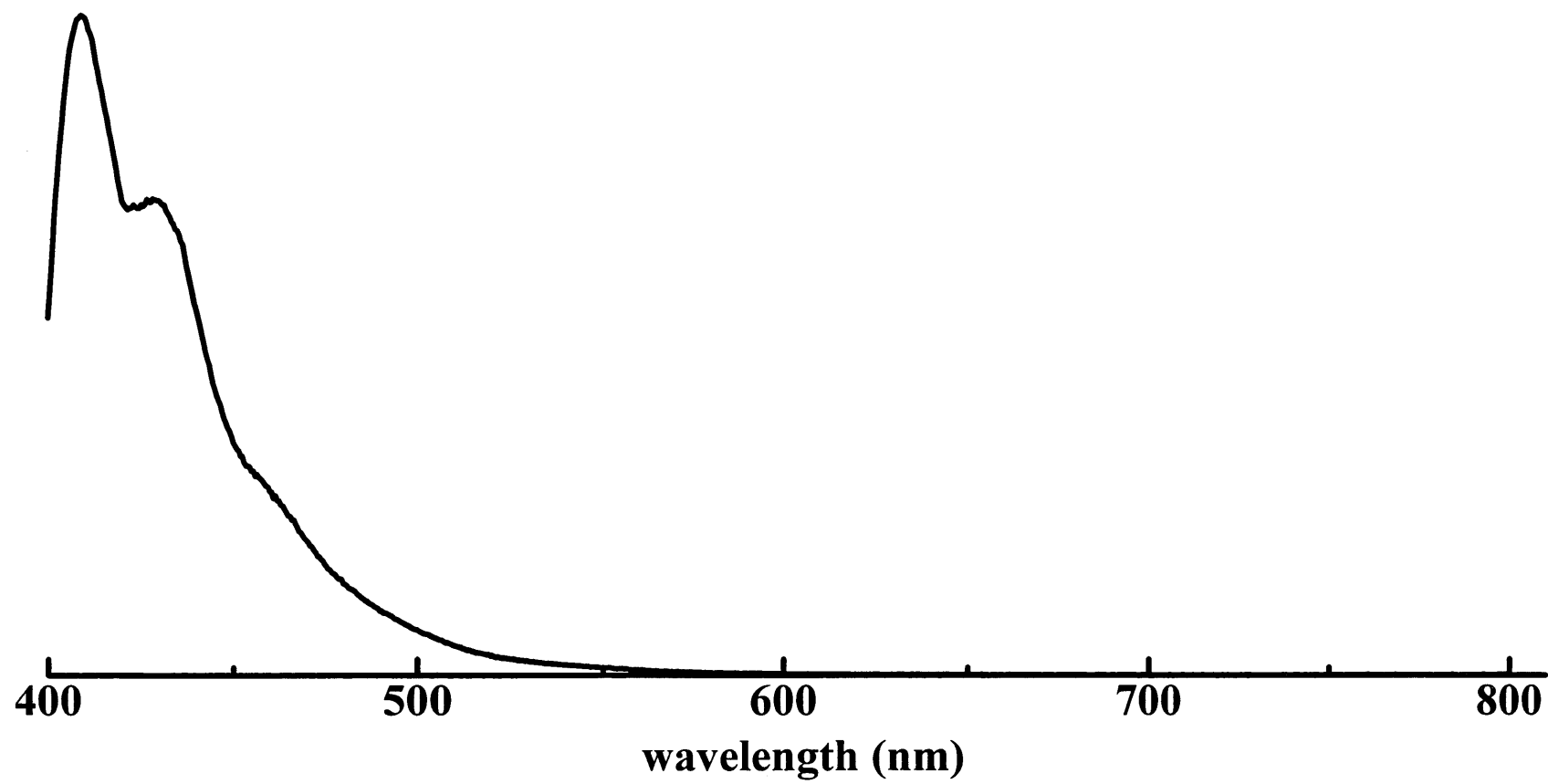


Fig. 45 PL spectrum of polymer (28) (CDCl₃)

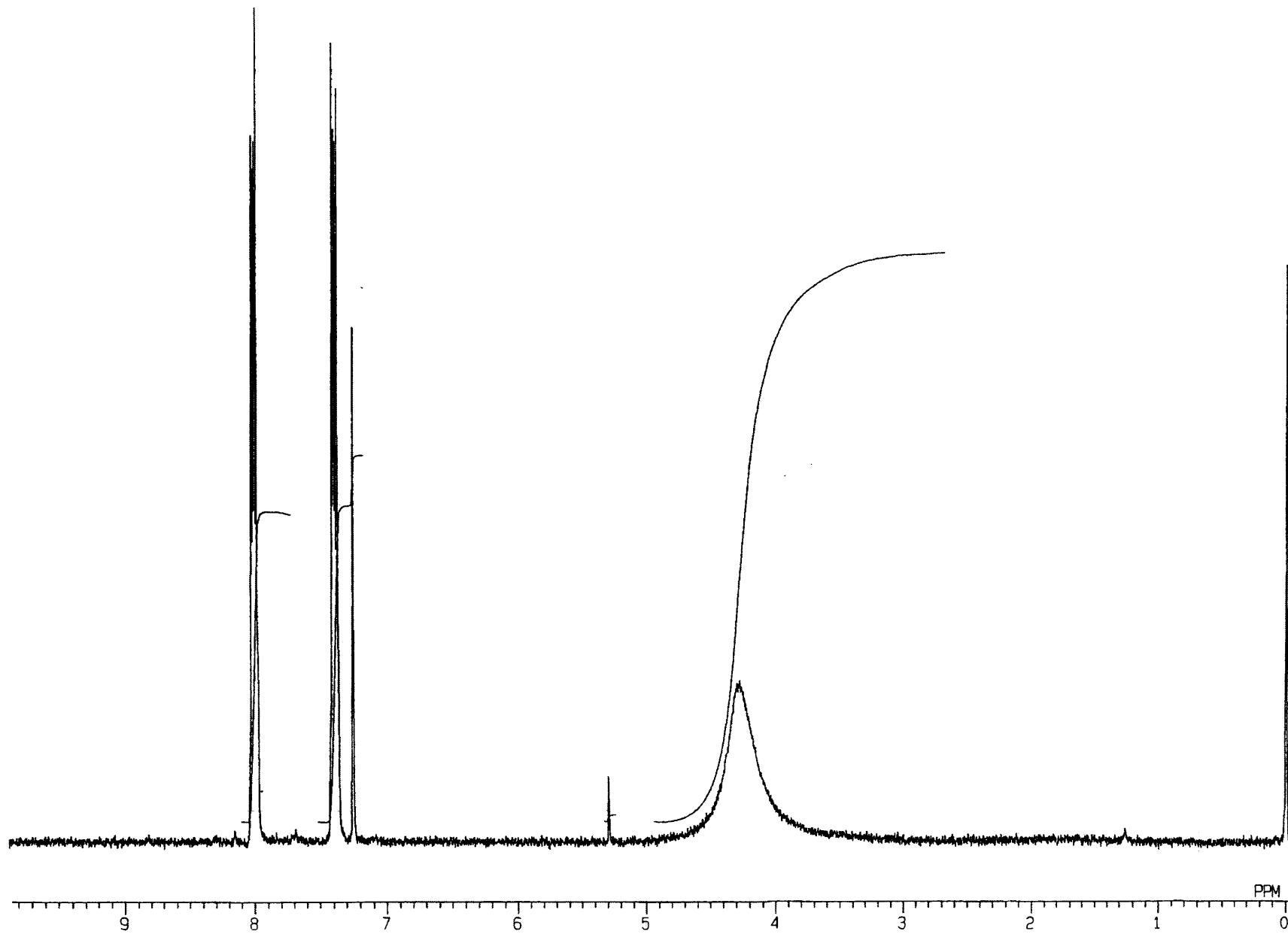


Fig. 46 ^1H NMR spectrum of 1,4-Dibromo-2,3-diaminonaphthalene (**30**) (CDCl_3)

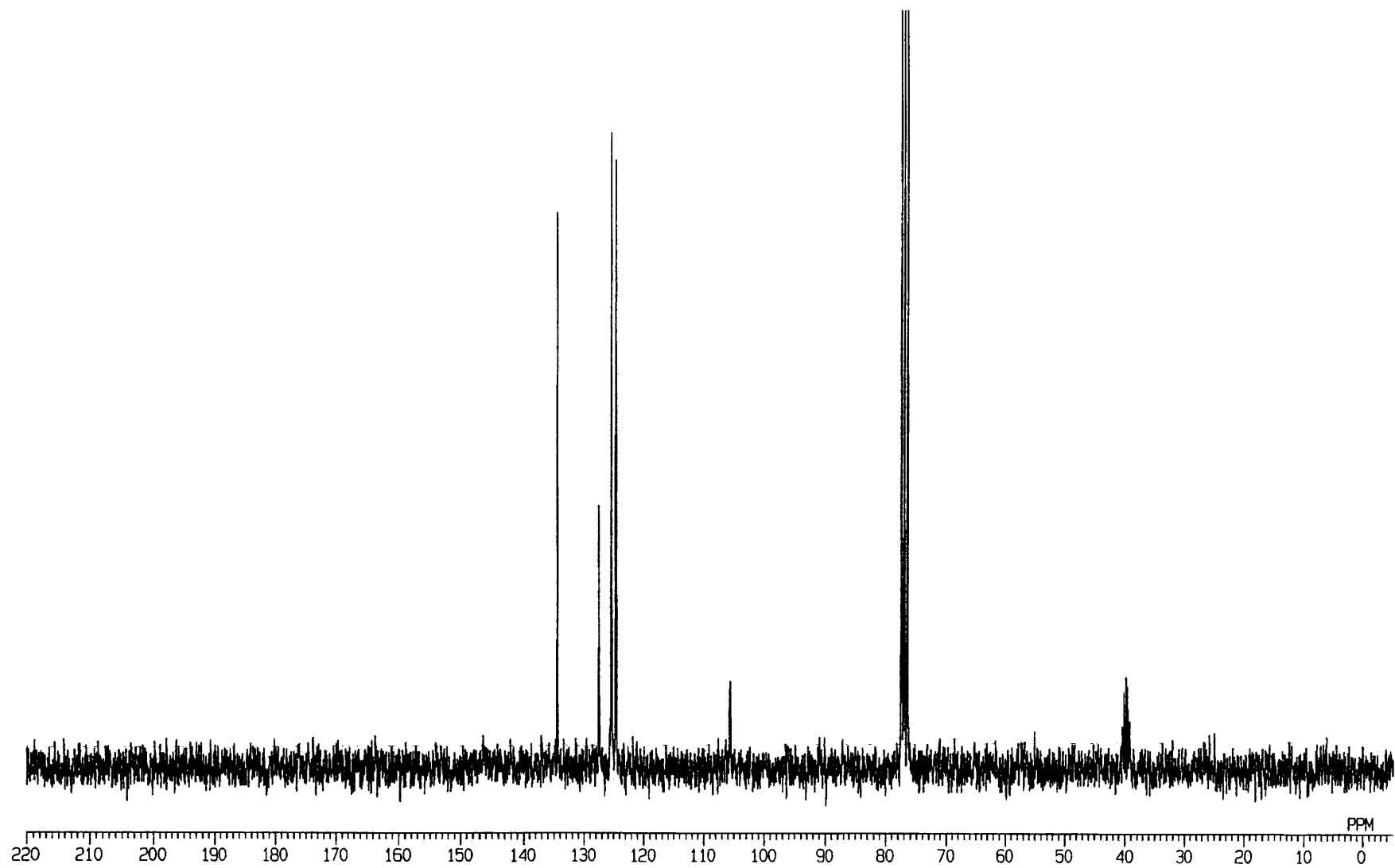


Fig. 47 ^{13}C NMR spectrum of 1,4-Dibromo-2,3-diaminonaphthalene (30) (CDCl_3)

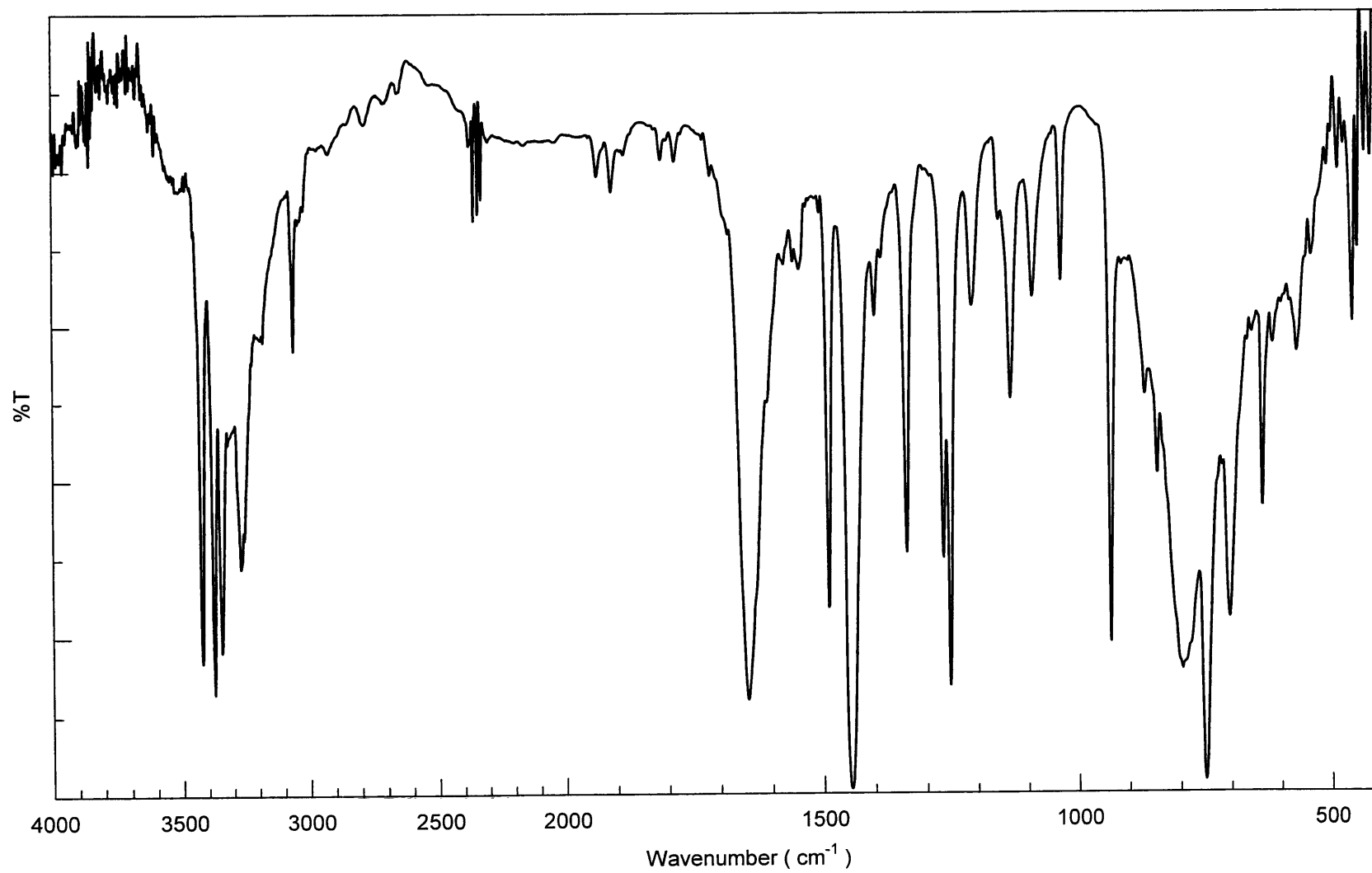


Fig. 48 IR spectrum of 1,4-Dibromo-2,3-diaminonaphthalene (**30**) (CDCl_3)

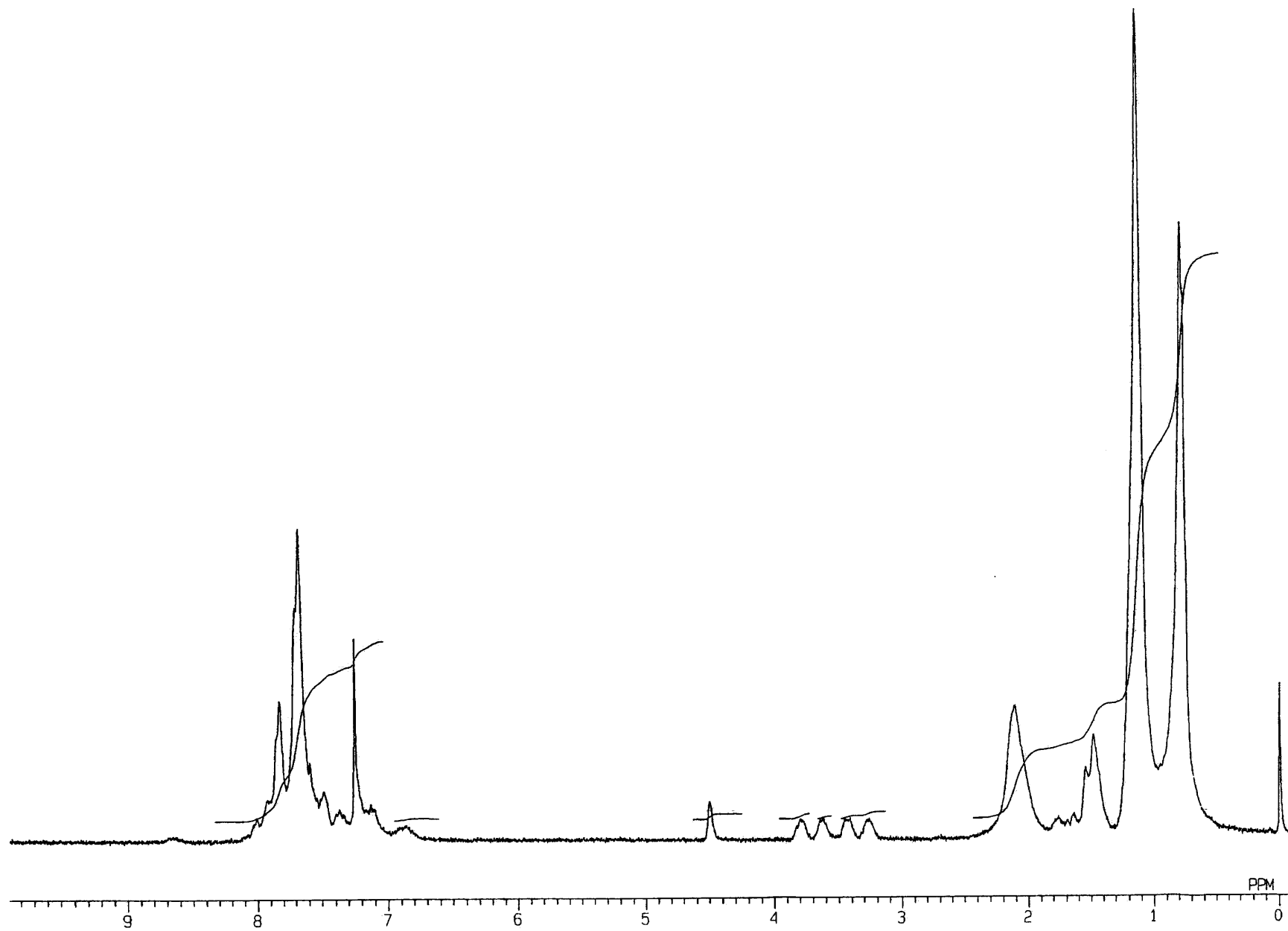


Fig. 49 ^1H NMR spectrum of polymer (33) (CDCl_3)

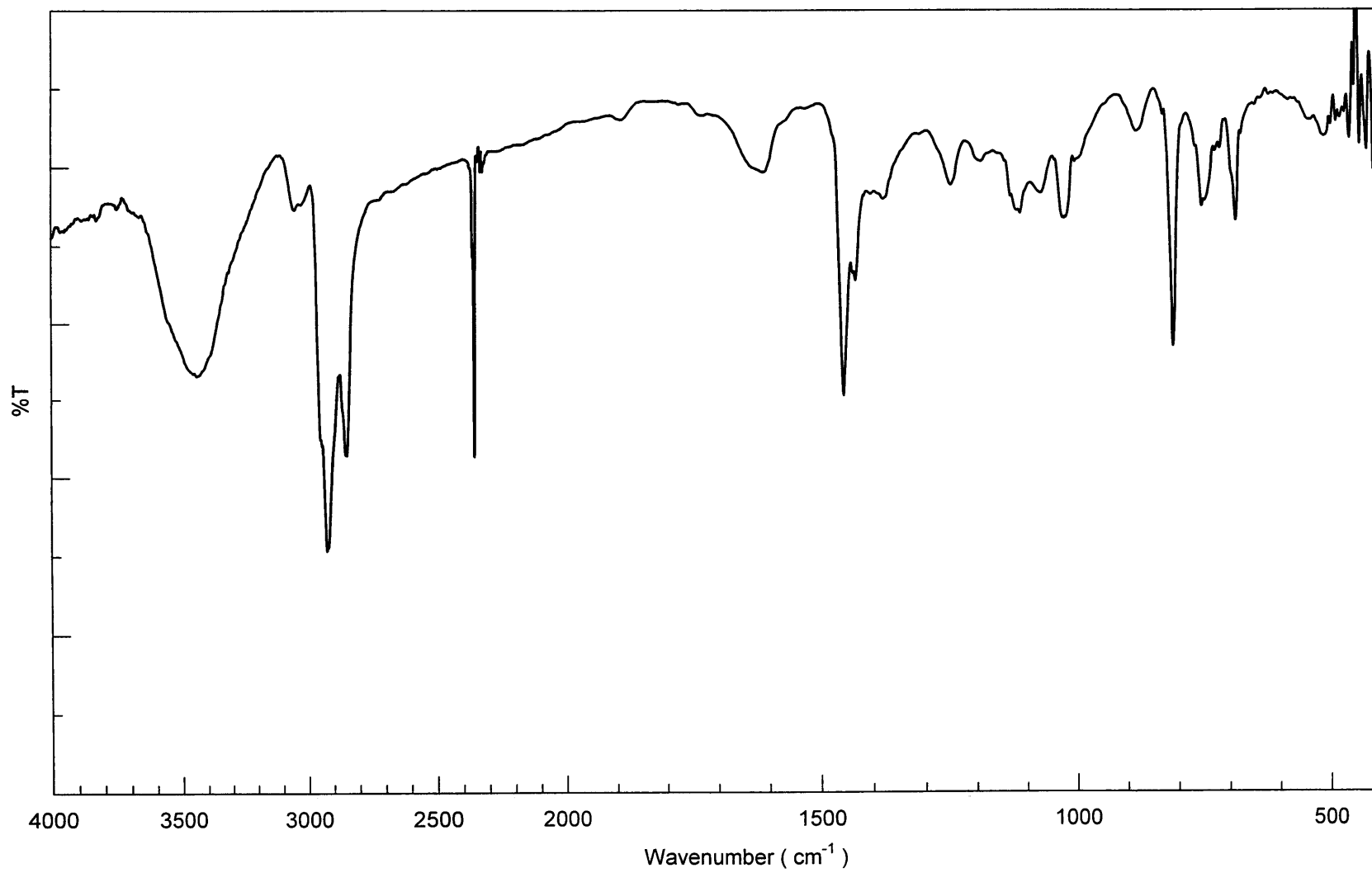


Fig. 50 IR spectrum of polymer (33) (KBr)

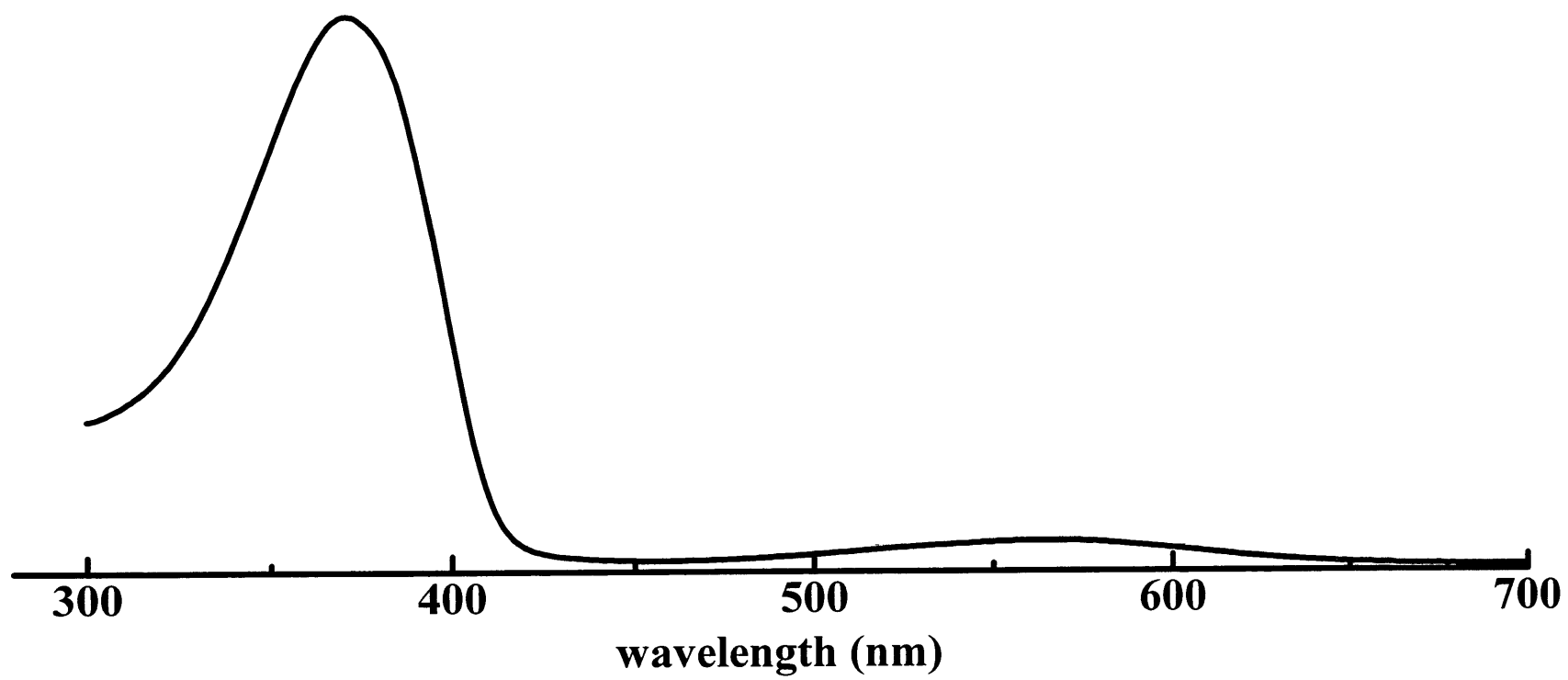


Fig. 51 UV-vis spectrum of polymer (33) (THF)

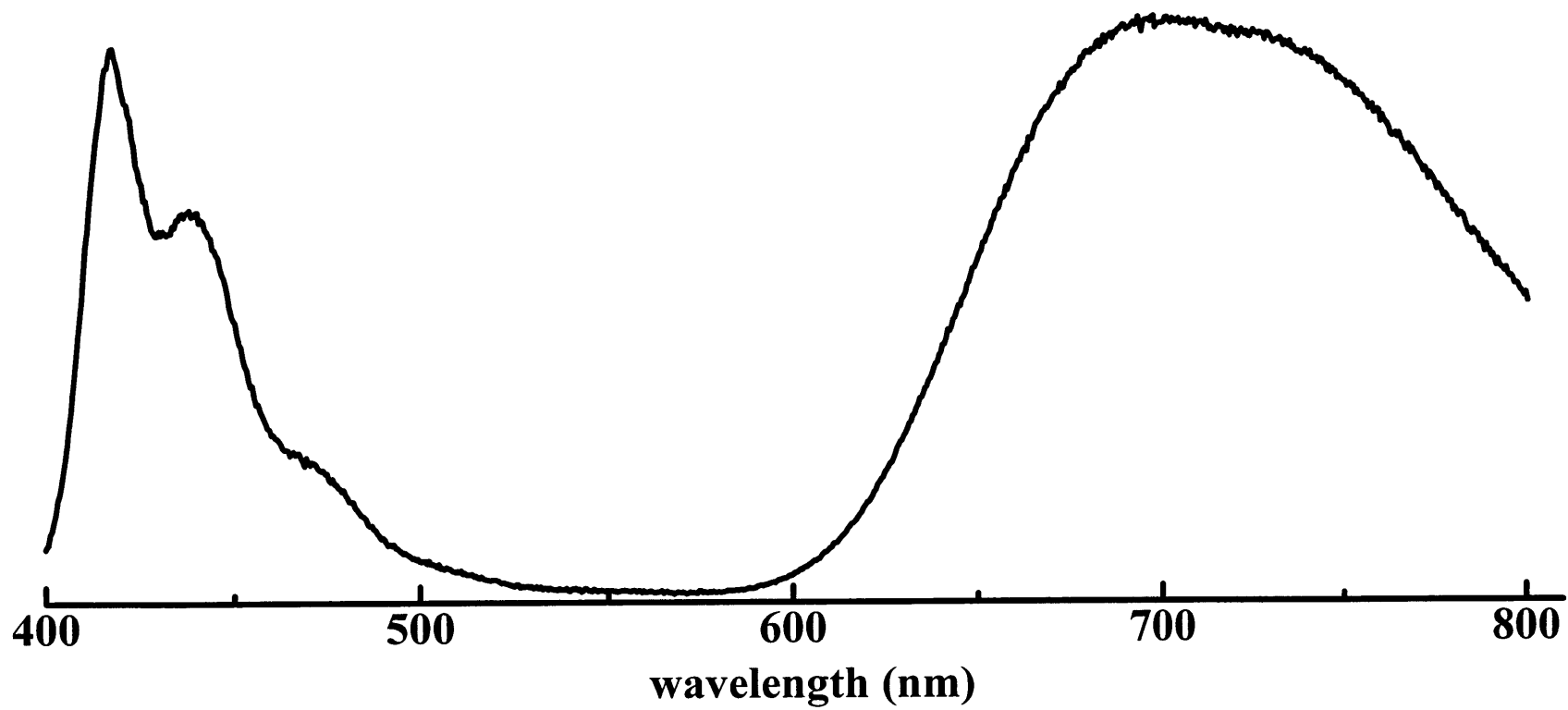


Fig. 52 PL spectrum of polymer (33) (THF)

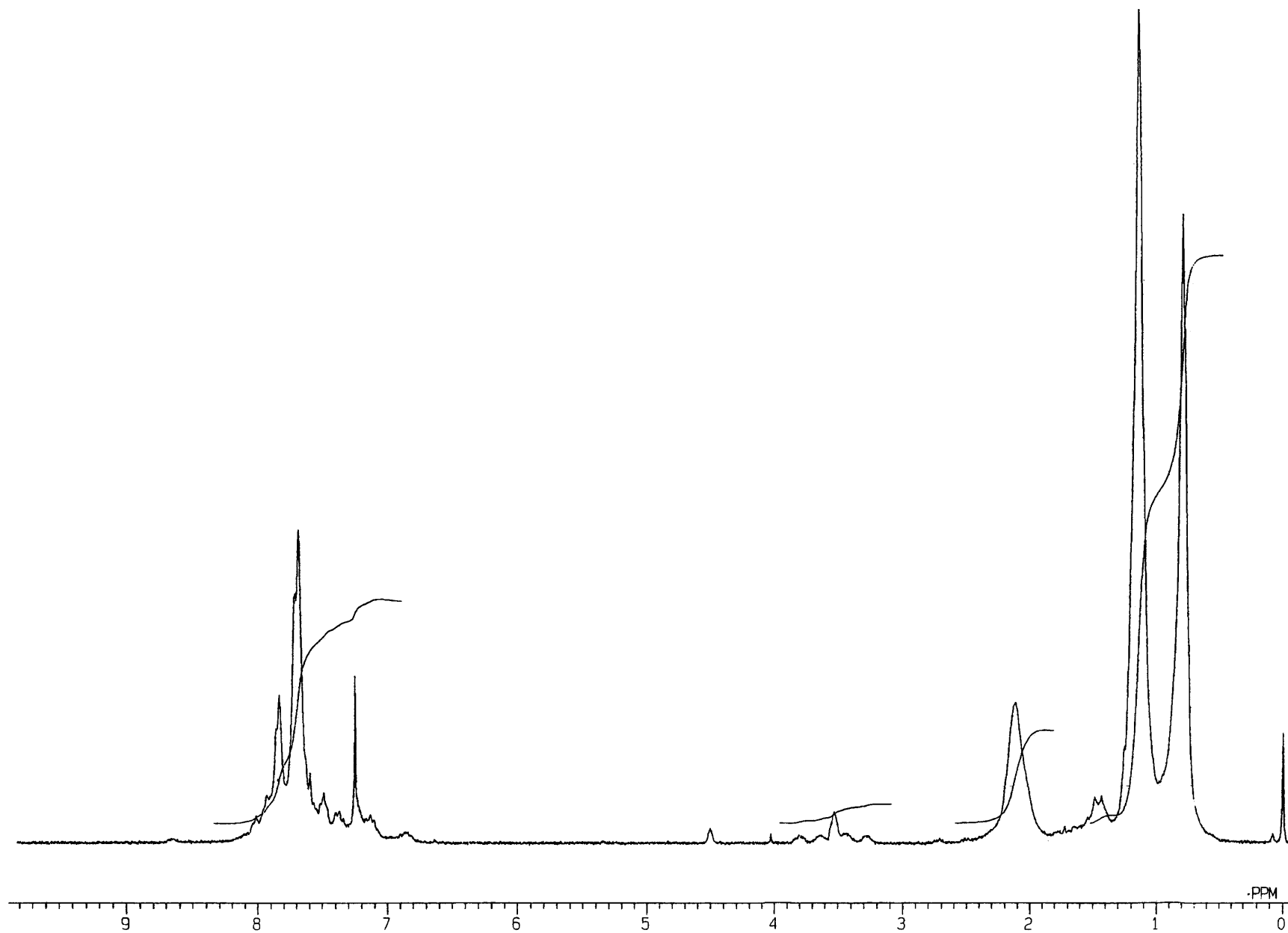


Fig. 53 ^1H NMR spectrum of polymer (34) (CDCl_3)

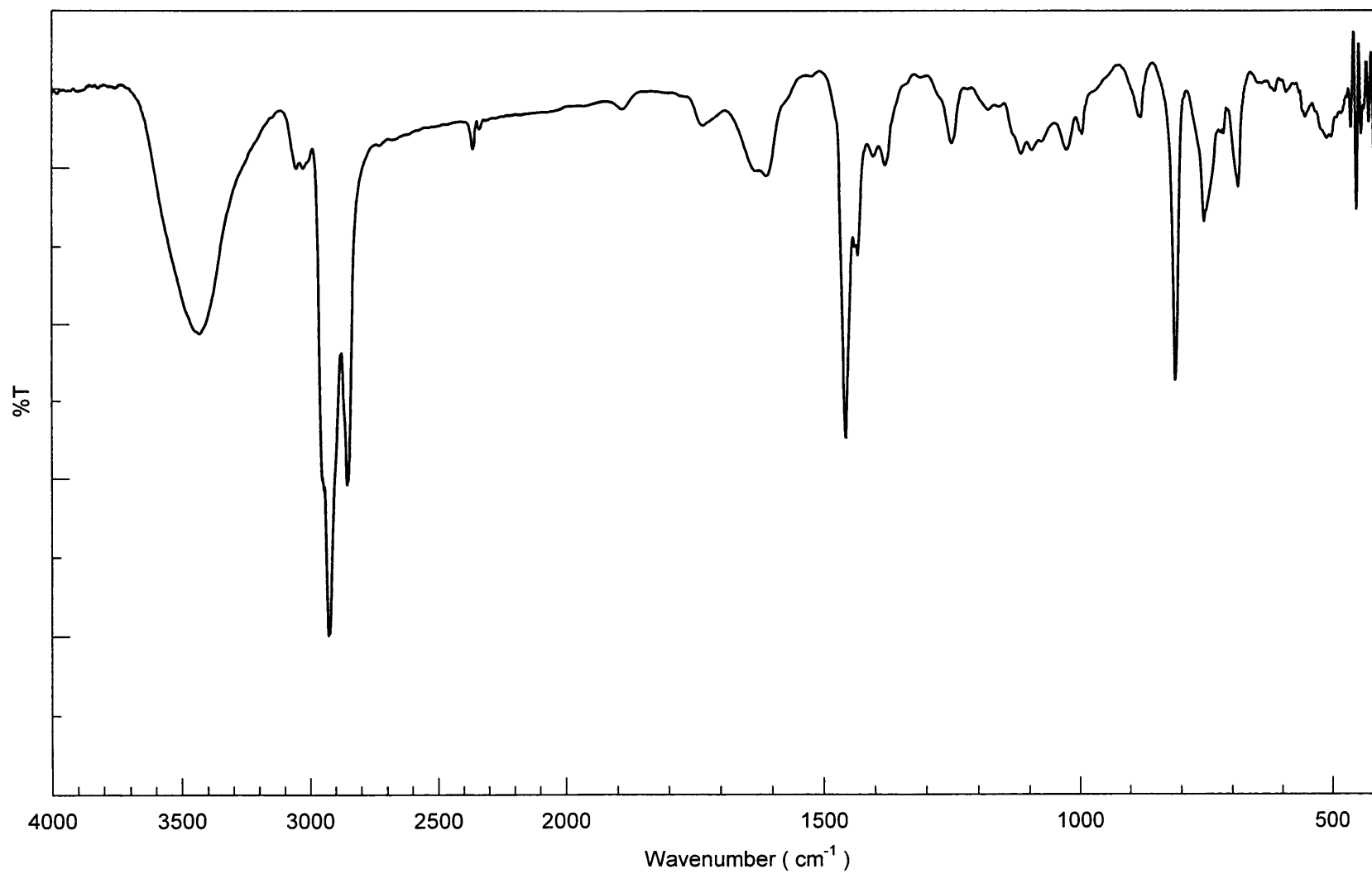


Fig. 54 IR spectrum of polymer (34) (KBr)

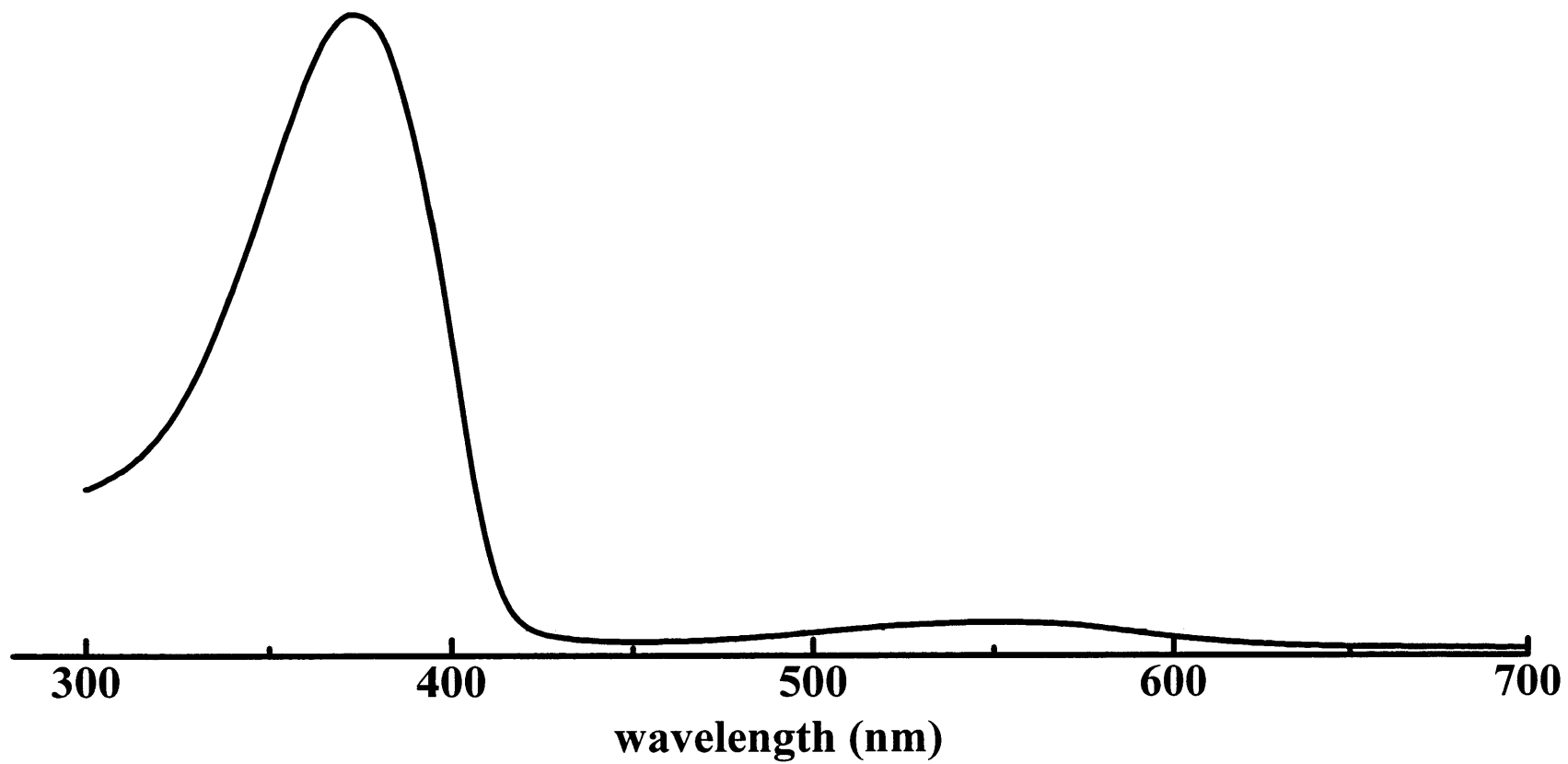


Fig. 55 UV-vis spectrum of polymer (34) (THF)

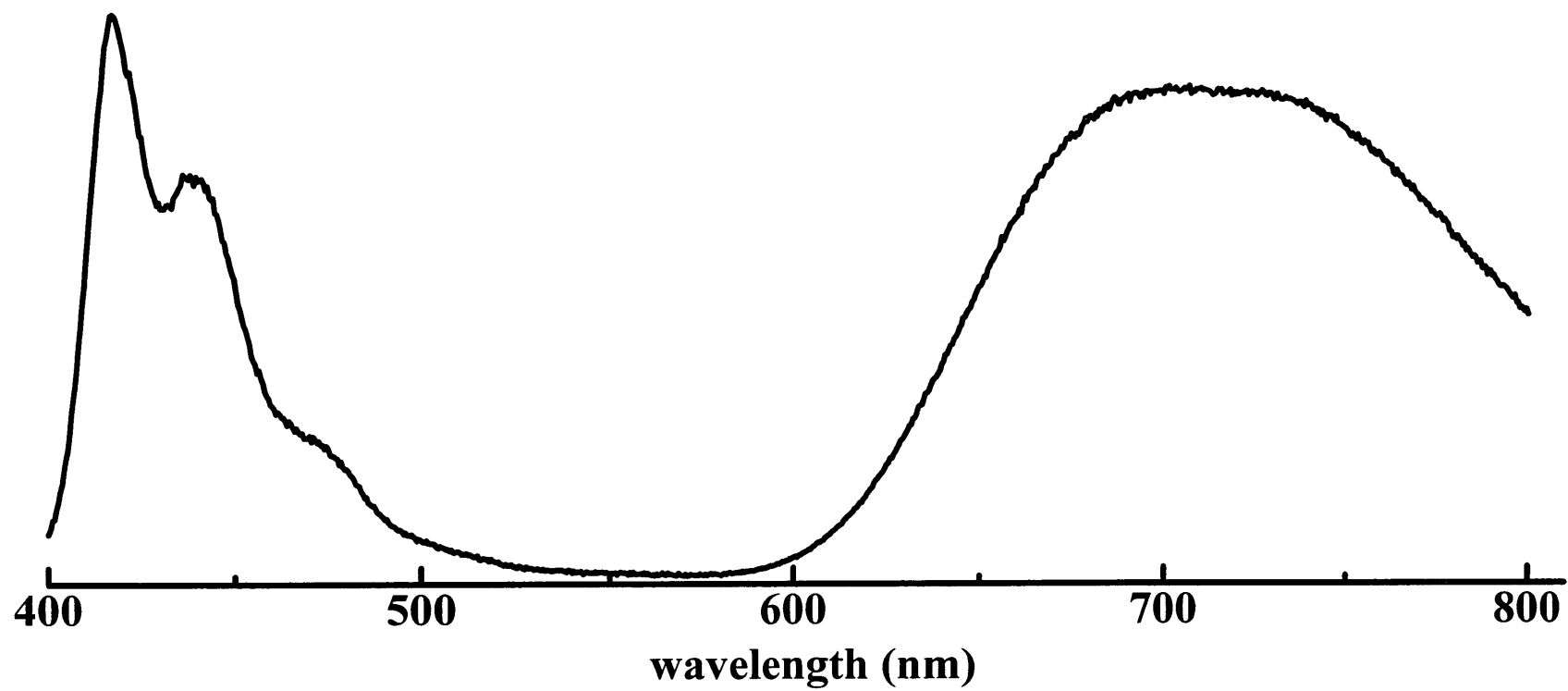


Fig. 56 PL spectrum of polymer (34) (THF)

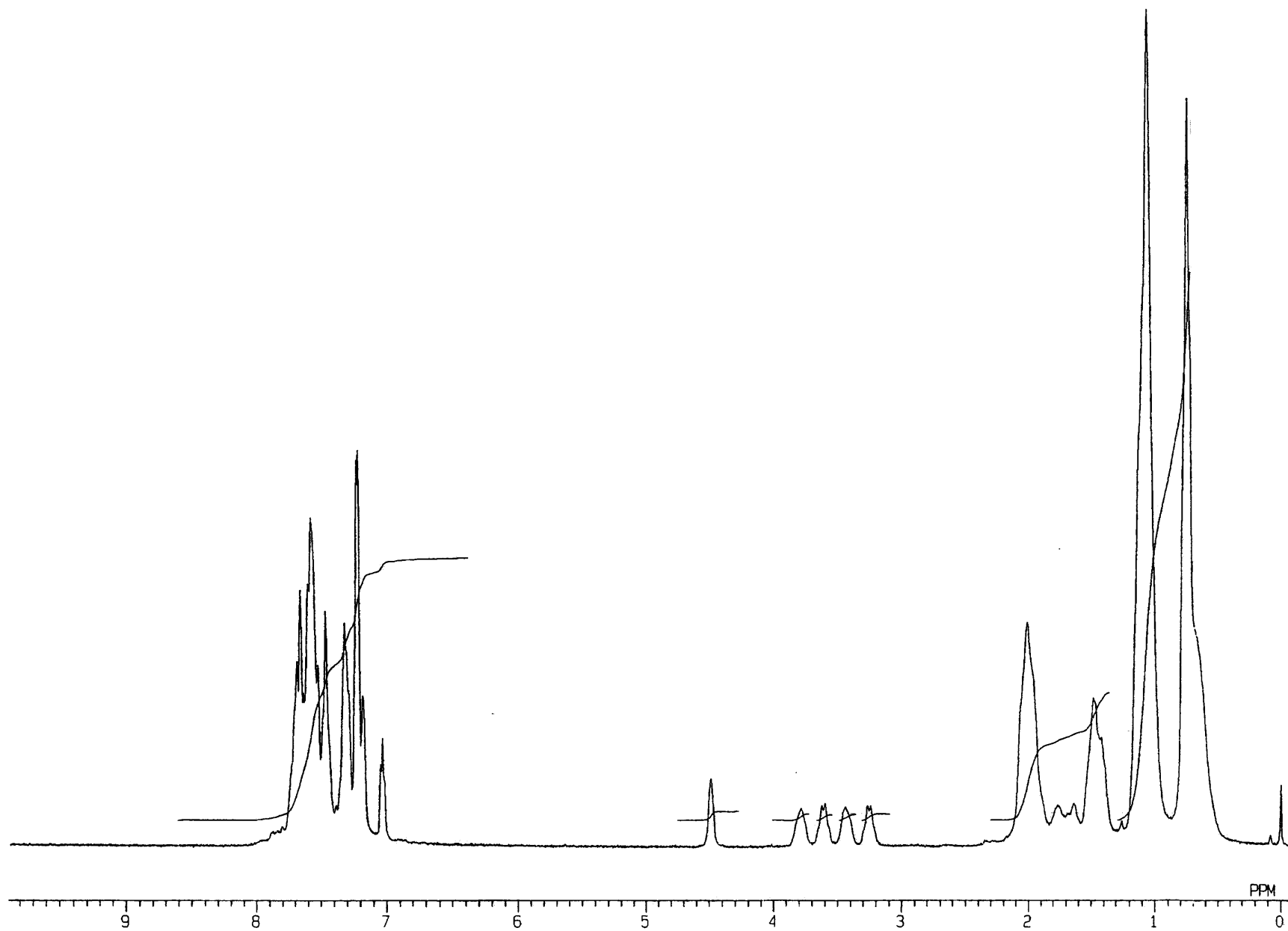


Fig. 57 ^1H NMR spectrum of polymer (36) (CDCl_3)

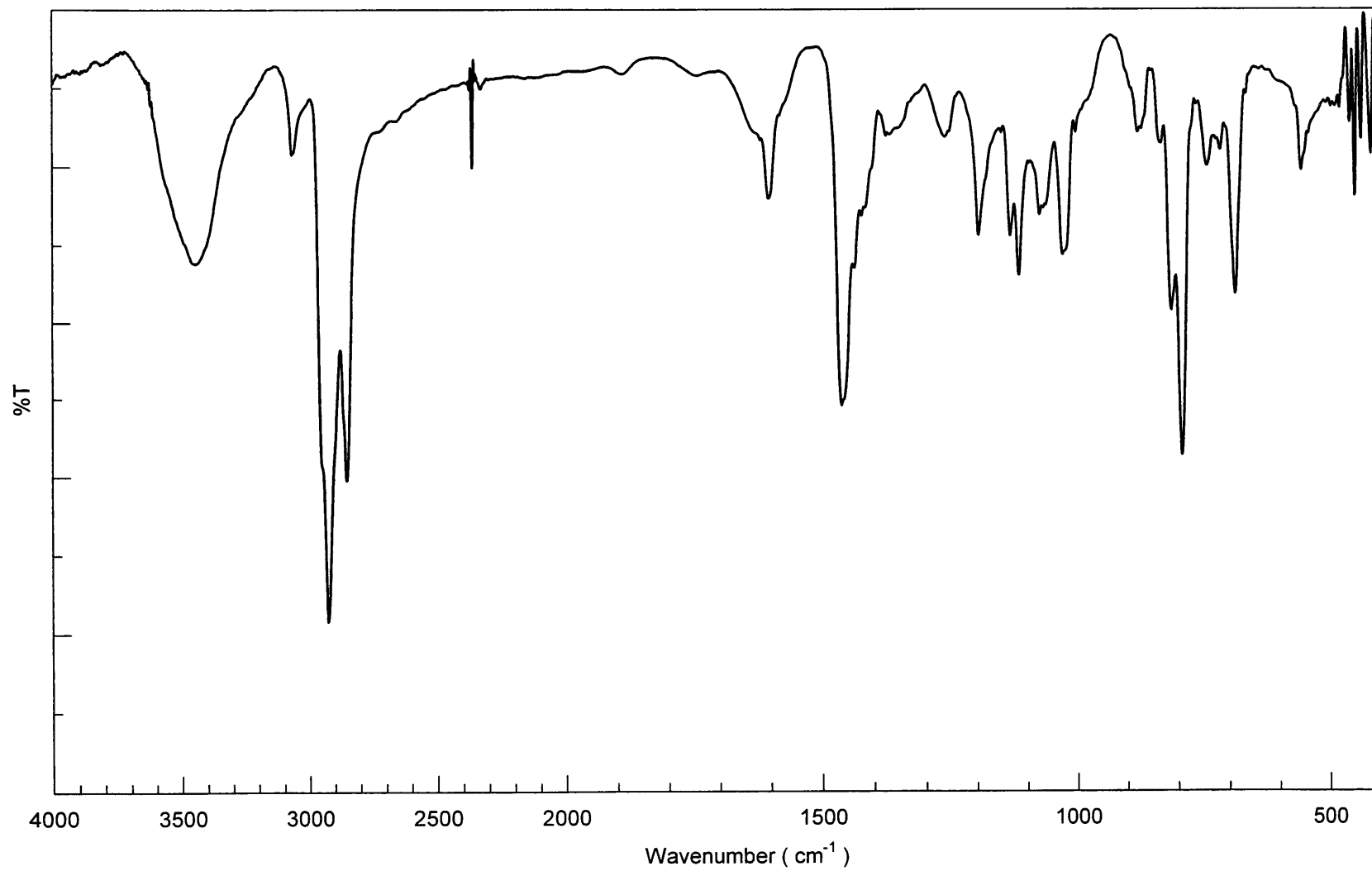


Fig. 58 IR spectrum of polymer (36) (KBr)

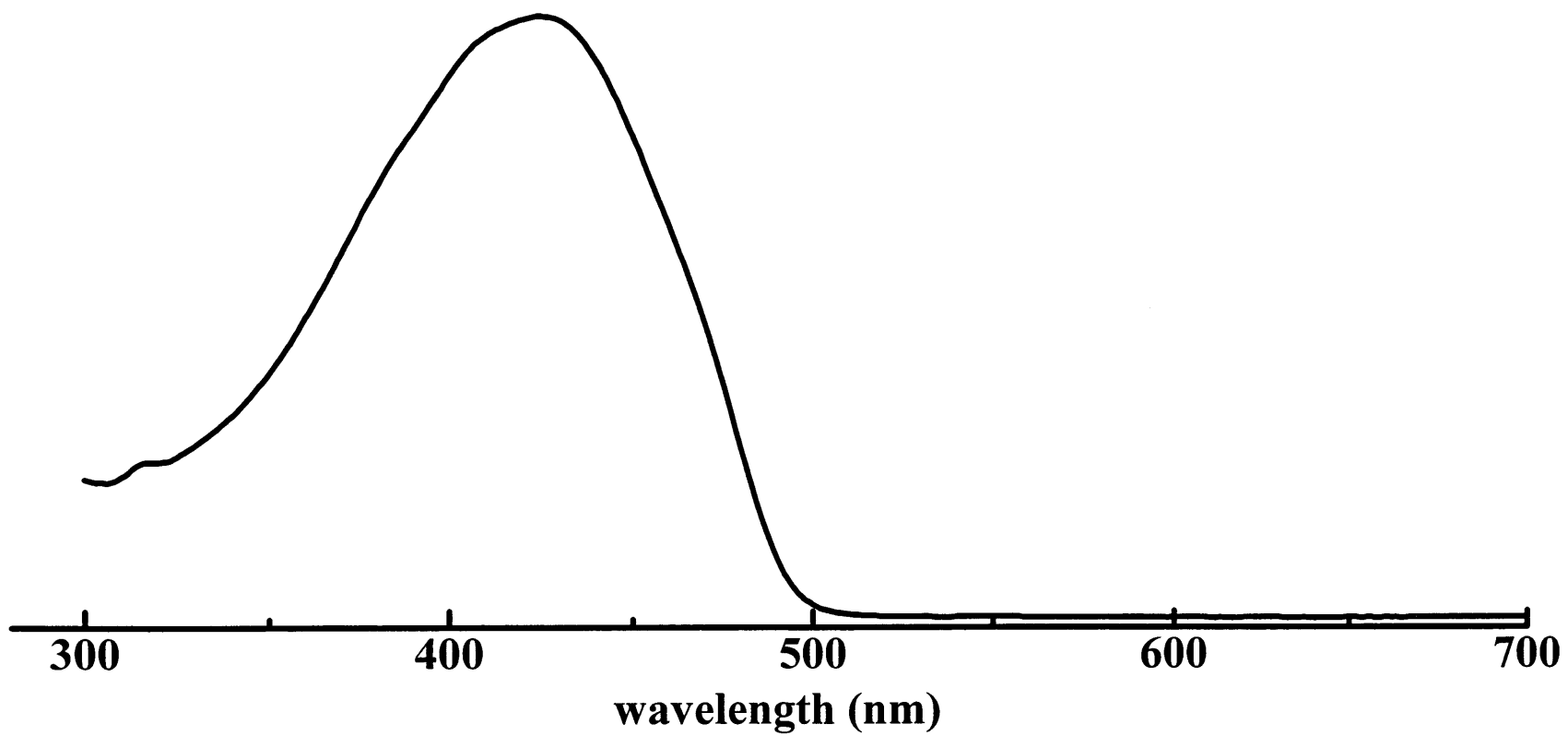


Fig. 59 UV-vis spectrum of polymer (36) (THF)

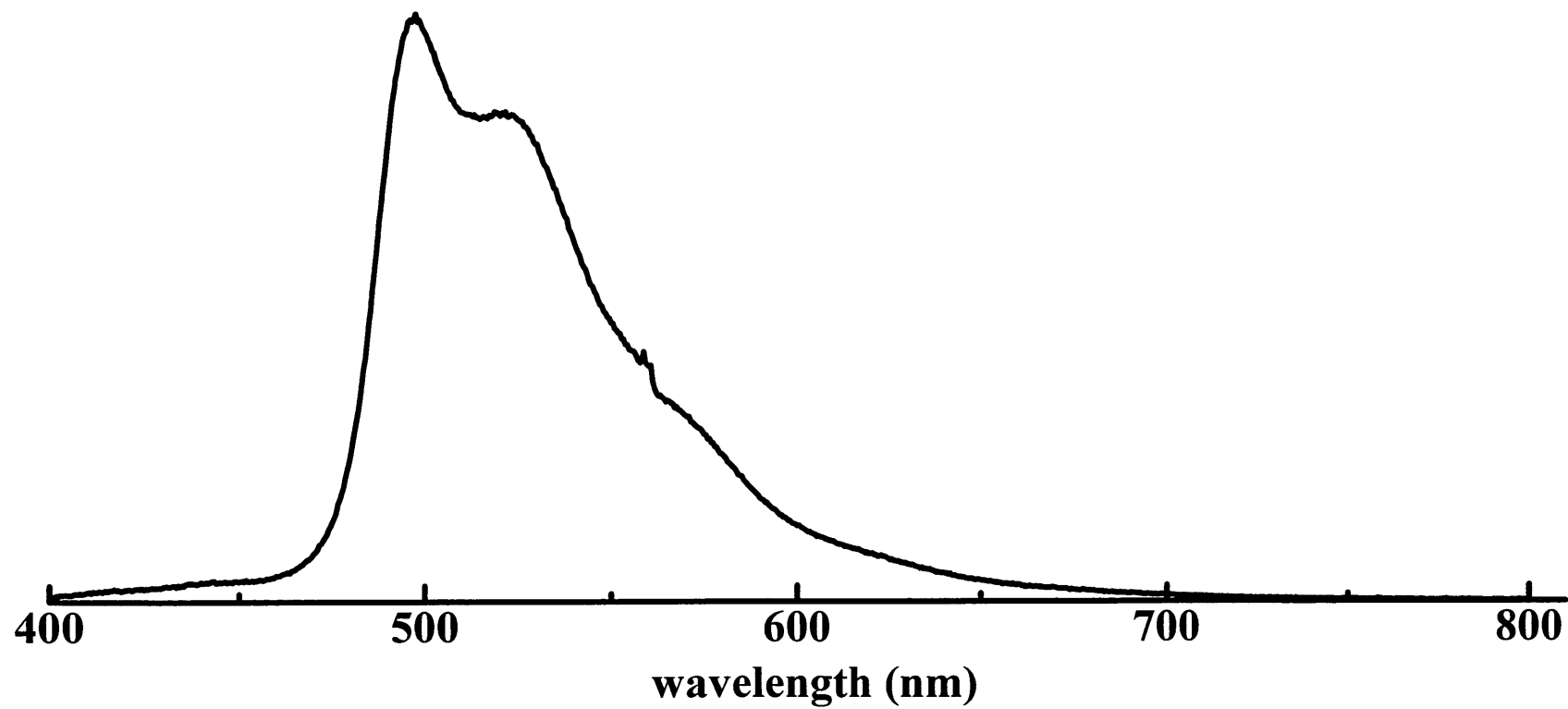


Fig. 60 PL spectrum of polymer (36) (THF)

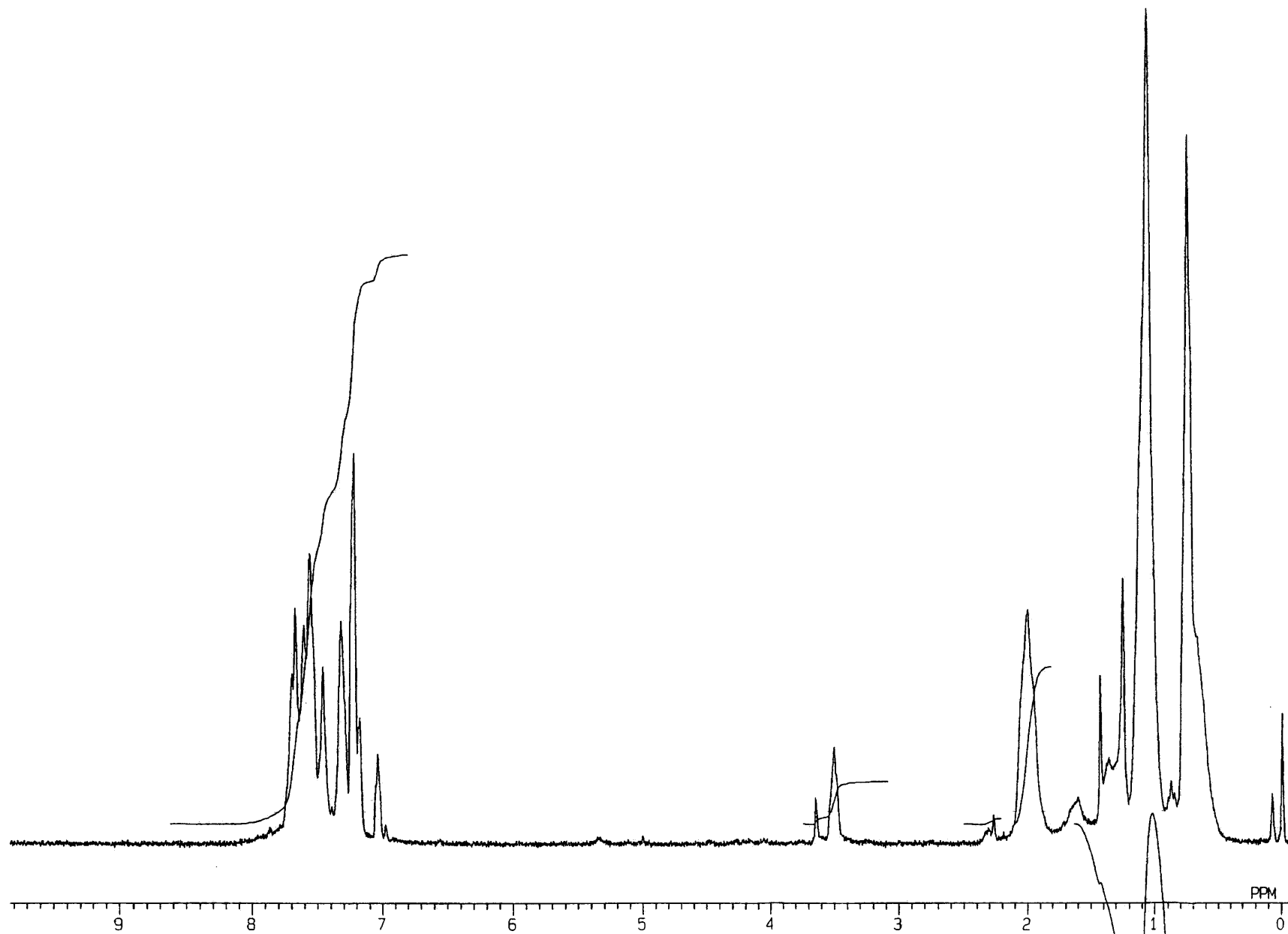


Fig. 61 ^1H NMR spectrum of polymer (37) (CDCl_3)

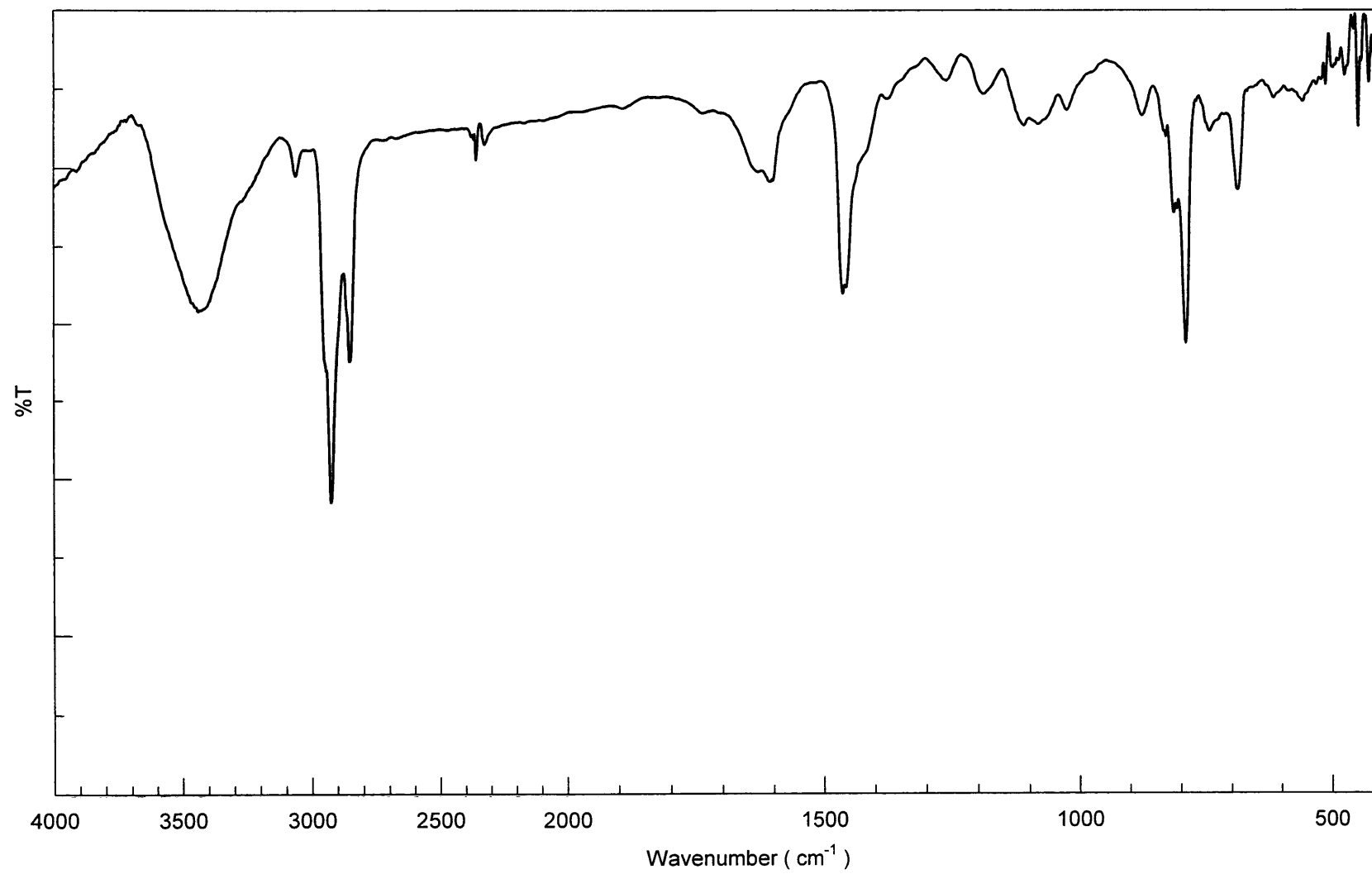


Fig. 62 IR spectrum of polymer (37) (KBr)

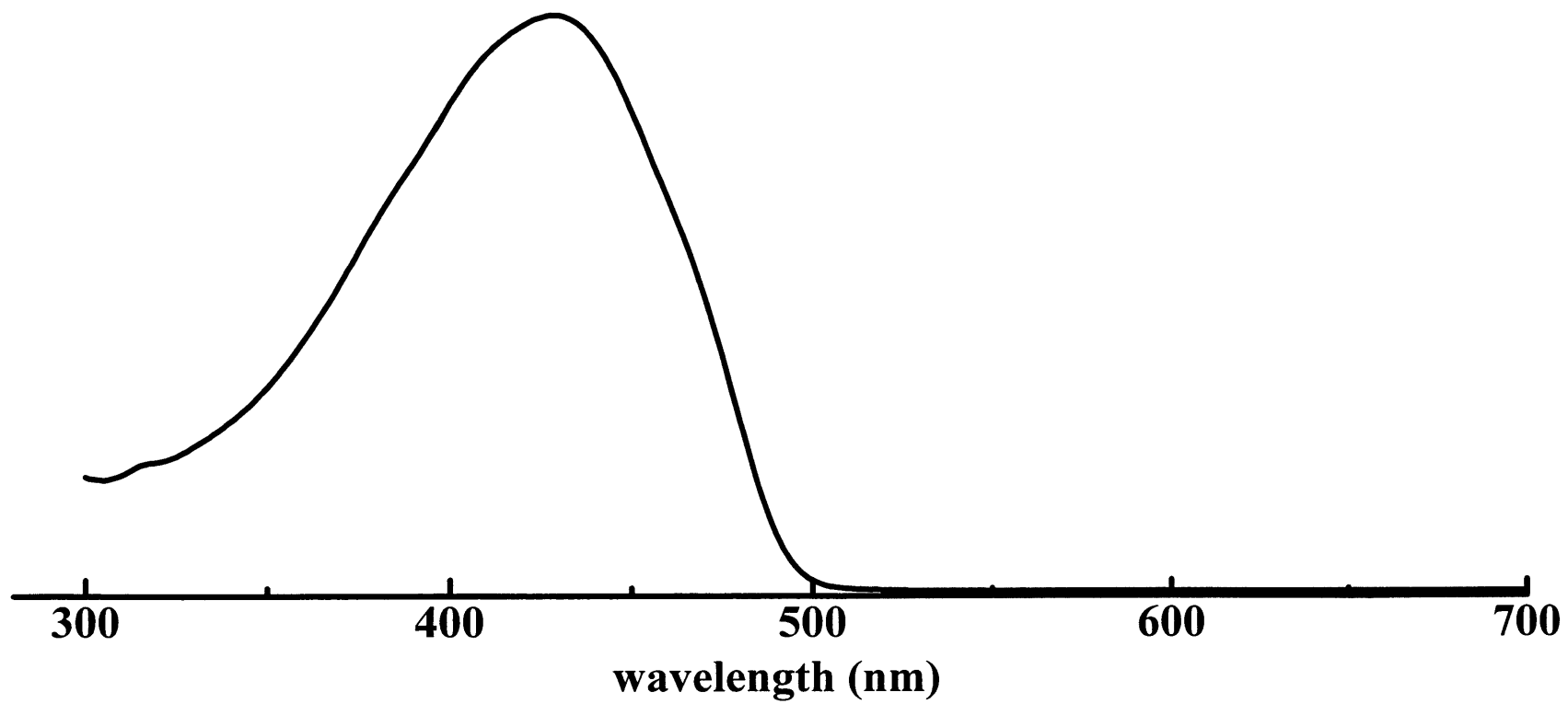


Fig. 63 UV-vis spectrum of polymer (37) (THF)

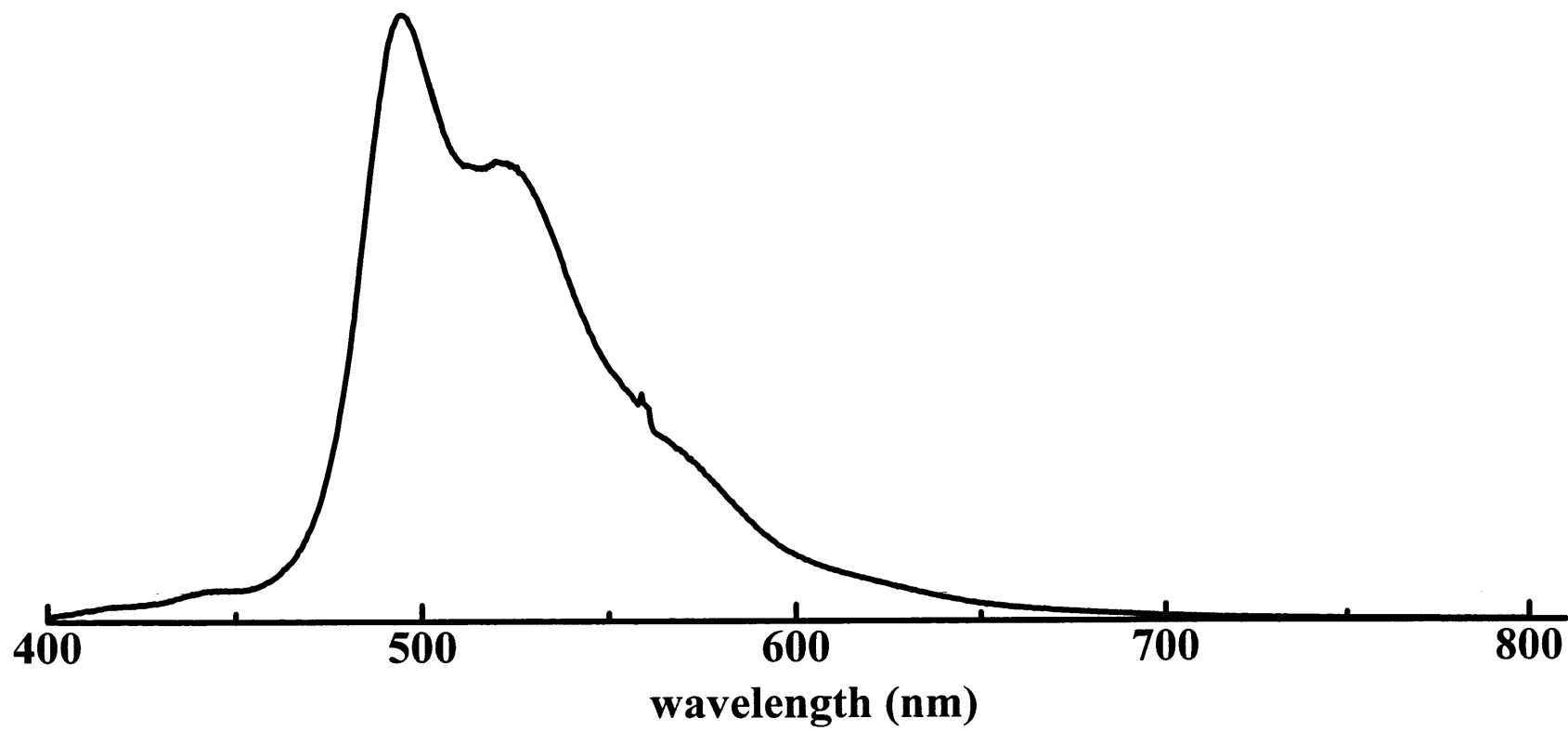


Fig. 64 PL spectrum of polymer (37) (THF)

第3章

結果と考察

第1部

ガン細胞ターゲティング剤を目的としたシリカゲル表面への糖付加

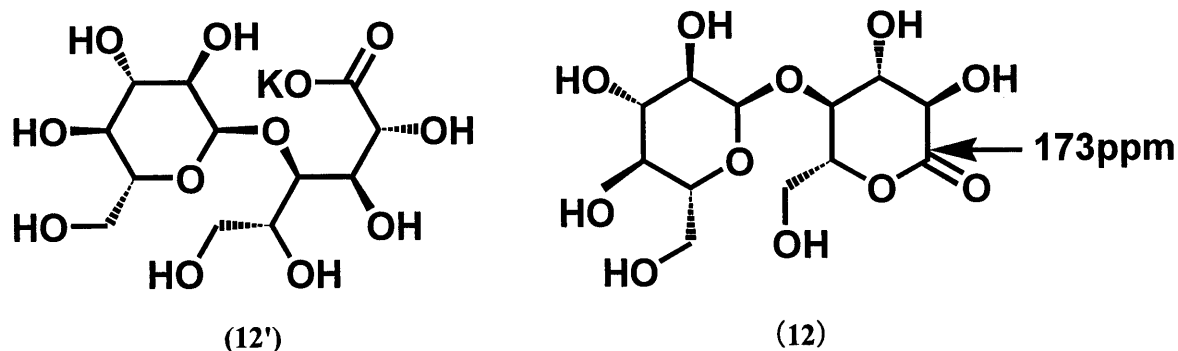
3-1 (5), (9)を利用した Wittig 反応 (Scheme 5)

ホスホニウム塩 (9) は THF、クロロホルム、DMSO に対する溶解性が高く、反応は均一系で進行した。生成したポリマーは黄色粉末であり、THF、クロロホルム、ジオキサンに対する溶解性は高く、メタノール及びエタノールに対する溶解性は乏しいものであった。

また、生成ポリマーの構造の確認は $^1\text{H NMR}$ 、UV-vis、PL スペクトルによって行った。

3-2 maltonolactone (12) の合成 (Scheme 6)

文献記載の方法で maltose の酸化を行った。まずヨウ素のメタノール溶液に、加熱して少量の蒸留水に溶解した maltose-1-hydrate を加え、4%KOH メタノール溶液を滴下し、maltose のカリウム塩(12')を合成した。続いて蒸留水に溶解した 12'をイオン交換樹脂に通し、脱水することで maltonolactone (12)を得た。IR スペクトルによりラクトンのカルボニル伸縮振動が確認出来たことから酸化の進行を確認。また $^{13}\text{C NMR}$ でもラクトンのカルボニル炭素のピーク (173ppm) が確認出来た。



3-3 蛍光性ポリマー (10) 含有球状シリカゲル (13) の合成 (Scheme 7) (Table 1)

まず、酸性共加水分解することにより、あらかじめ線状のオリゴシロキサンを調製した。溶媒を減圧留去することにより緑色透明液体を得た。次に、乳化剤を調製し、そこに TEOS オリゴマートルエン溶液を加え塩基性条件下で共加水分解を行うことで球状のシリカゲルの合成を行った。反応条件及び結果は Table 1 に示す。

攪拌速度が遅いとフラスコの底でゲルが固まってしまった、そこでセパラブルフラスコを用いて激しく攪拌 (400rpm<) することで球状ゲルが得られた (Fig I)。得られたゲルの粒径は 100 μm 程度であった。365 nm の紫外光を照射すると緑色の発光が観測された。

Table 1-a : TEOS オリゴマーの調製

run	TEOS, g (mmol)	10, mg	EtOH, mL	dioxane, mL	1N HCl, mL	temp., °C	time, h
1	9.4 (45.0)	2.0	2.6	4.0	1.0	reflux	16

Table 1-b : ゼル-ゲル反応

run	Triton X-45 ^{a)} , g	TRIS ^{b)} , g	EtOH, mL	H ₂ O, mL	toluene, mL	28% NH ₄ OH, mL	temp., °C	time, h
1	0.56	0.092	24	108	2.0	1.6	55	17

a) Triton X-45 : *t*-oct-C₆H₄-(OCH₂CH₂)₅OH

b) TRIS : tris(hydroxymethyl)-methylammonium dodecyl sulfate

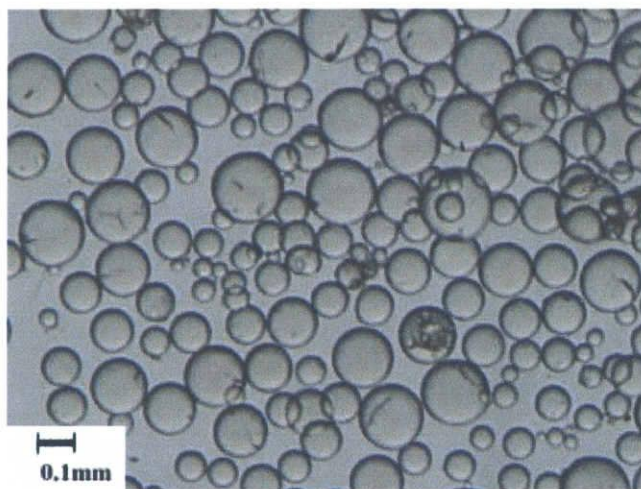


Fig I : シリカハイブリッドの光学顕微鏡写真

3-4 球状シリカゲルの表面アミノ化 (Scheme 8)

種々の求電子性試薬と反応することが可能な官能基であるアミノ基の導入を行った。得られたゲルをトルエンに懸濁させ、3-aminopropyltrimethoxysilane を加え加熱することで、表面の化学修飾を行った。反応条件は Table 2 に示す。

Table 2 : アミノ基の導入

run	gel, g	(MeO) ₃ Si(CH ₂) ₃ NH ₂ , g (mmol)	toluene, mL	temp., °C	time, h
1	1.0	0.25 (1.4)	5	reflux	3

攪拌しながら反応を行うと、球状ゲルが破砕するため、攪拌を行わずに反応を行った。ニンヒドリン溶液を噴霧すると紫色に呈色した。また反応前後の FT-IR スペクトル (Fig II) から、アミノ化後のゲル (14) は、修飾前のゲル (13) で見られたシリカゲルに由来する吸収の他に、C-H 伸縮振動及び N-H 伸縮振動に由来する吸収が観測された。これらからシリカゲル表面にアミノ基が導入されていることを確認した。

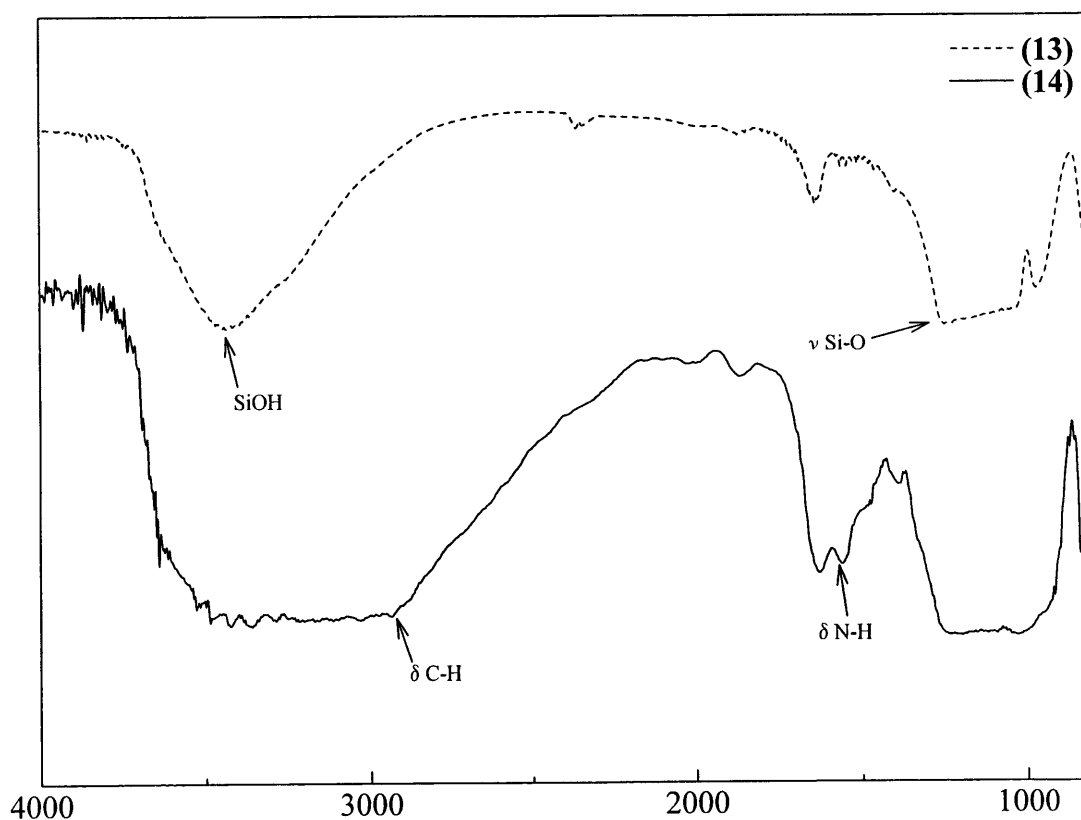


Fig II : 球状シリカゲル(13)および(14)の FT-IR スペクトル

3-5 球状シリカゲル表面への糖付加 (Scheme 9)

ガン細胞へ取り込まれる基質モデルを作製する為にアミノ基を導入したシリカゲル表面に糖を付加した。

3-5-1 糖付加のモデル反応

まず合成した maltonolactone (**12**) がアミノ基を持つ分子とアミド結合が形成されることを確認した。benzylamine をアミノ基がついたモデル分子として用い、以下のような反応を想定した。条件は **Table 3** に示す。

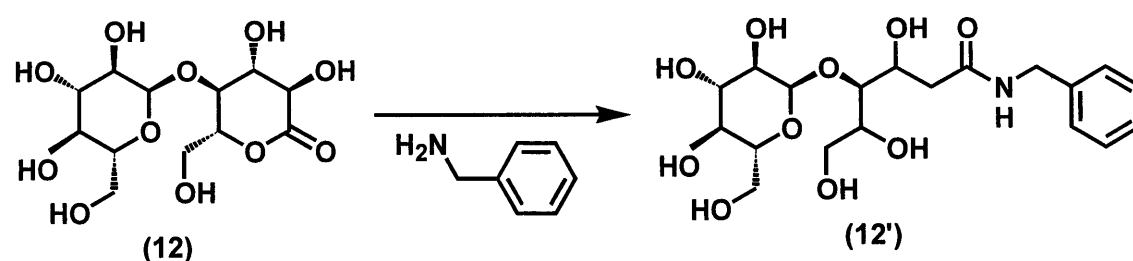


Table 3 : maltonolactone と benzylamine のアミド付加反応

run	12 , g (mmol)	benzylamine, g (mmol)	methanol, mL	temp., °C	time, h	yield, g (%)
1	0.62 (1.8)	0.20 (1.8)	7	reflux	2	0.42 (52)

メタノールを溶媒として用い2時間還流して反応させた。反応終了後析出した白色の粉末固体をろ過により回収した。 ^1H NMR (DMSO- d_6)、 ^{13}C NMR (DMSO- d_6)、IR(KBr)で目的物(**12'**)の構造を確認出来た。よって合成した maltonolactone (**12**) は表面にアミノ基を導入したシリカゲルに付加できると考えた。

3-5-2 球状シリカゲル表面への糖付加

表面にアミノ基を導入したシリカゲル (14) をメタノールに懸濁させ maltonolactone (12) を加え加熱することでアミド化反応による化学修飾を行った。反応条件は Table 4 に示す。

Table 4 : マルトースの導入

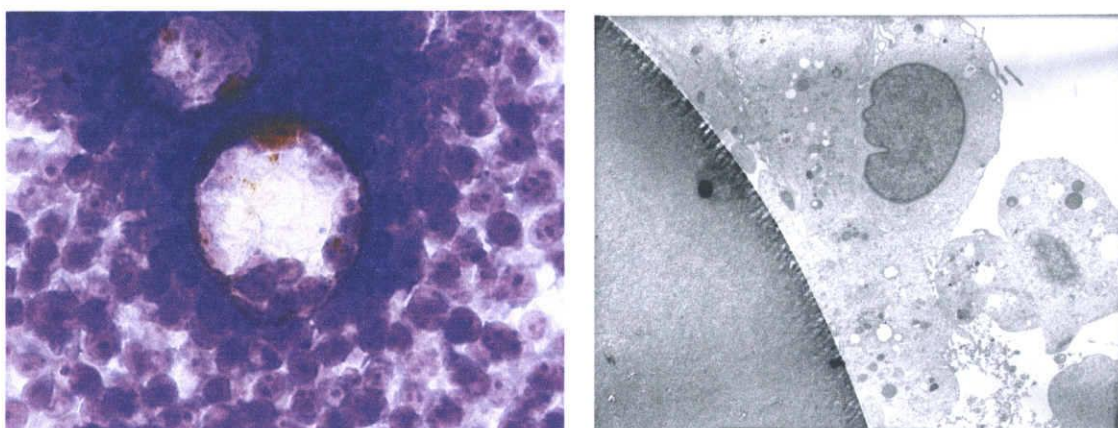
run	gel (14), g	12, g (mmol)	methanol, mL	temp., °C	time, h
1	0.5	0.34 (1.0)	15	reflux	3
2	0.3	0.15 (0.4)	13	reflux	3

FT-IR スペクトルを測定したところ maltose に由来するピークをはっきりと確認することが出来なかった。しかし、反応せずにメタノール溶液に残っていた 12 の量から計算したシリカゲルに付加した maltose の量は、run 1 ではゲル 1g あたり 0.250 g(0.74mmol)、run 2 では 0.247 g(0.73mmol)とほぼ等しい値を示した。また、アミノ基を付加していないシリカゲル (13) を用いて run 1 と同様の条件で反応を行ったところ 12 は全く消費されなかった。このことから 12 がシリカゲルの表面に付加していることが確かめられた。

シリカゲルは表面修飾後も球状を維持し 365 nm の紫外光を照射すると緑色の発光が観測された。

3-6 表面に糖が導入された蛍光性シリカゲルと細胞との吸着実験

三重大学医学部口腔外科教室において、今回調製したシリカゲル 15 の細胞との吸着実験を行った。以下の写真は、マウスのガン細胞と球状シリカとの相互作用の様子である。



この写真では、粒径が約 100 マイクロメートルの比較的大きいシリカゲルを用いている。シリカゲルの周辺にガン細胞が集まっている様子がわかる。

今後は、シリカゲルの粒子サイズの影響や正常細胞との比較などを行う予定である。

第 2 部

蛍光性シリカゲルの発光材料への応用

3-7 (5), (16)を利用した Wittig 反応 (Scheme 11)

poly [(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene)] (17) (MEH-PPV) を wittig 反応により合成した。

生成したポリマー**15** は赤色固体であり、THF、クロロホルム、ジオキサンに対する溶解性は高く、メタノール及びエタノールに対する溶解性は乏しいものであった。

また、生成ポリマーの構造の確認は $^1\text{H NMR}$ 、IR、UV-vis、PL スペクトルによって行った。

3-8 (18), (19)を利用した Wittig 反応 (Scheme 12)

poly [*o*-phenylenevinylene-*alt*-2,5-bis-(trimethylsilylyl)-*p*-phenylenevinylene] (20) を wittig 反応により合成した。

生成したポリマー**20** は淡黄色粉末であり、THF、クロロホルム、ジオキサンに対する溶解性は高く、メタノール及びエタノールに対する溶解性は乏しいものであった。

また、生成ポリマーの構造の確認は $^1\text{H NMR}$ 、IR、UV-vis、PL スペクトルによって行った。

3-9 OH 基含有 fluorene-phenylene コポリマー (28) の合成

シリカとハイブリッド化させるために水酸基部位を導入したポリフルオレンフェニレンを合成した。

ポリマーの合成は最も代表的な重合方法である *suzuki* カップリング重合を用いて反応を行った。*suzuki* カップリングは、パラジウム触媒を用いた有機ホウ素化合物と有機ハロゲン化合物のクロスカップリング反応であり、官能基に対する制約が少なく、選択的に反応する為、副反応が起こりにくいためポリアルキルフルオレンの合成に良く用いられる反応である。

また、水酸基部位は重合反応を阻害する恐れがあるので、テトラヒドロピラニルエーテルで保護することにした。そこでフルオレンの 9,9'位に THP により保護された水酸基をもつアルキル鎖を付加した。

3-9-1 水酸基保護部位をもつフルオレン(24)の合成 (Scheme 13)

まず、フルオレンに臭素を付加し、続いて 2-(6-Bromo-hexyloxy)tetrahydropyran (23) を置換反応により付加した。得られた白色粉末は $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$ 、IR により構造を確認した。

3-9-2 suzuki カップリング重合 (Scheme 14)

溶媒は THF、塩基は K_2CO_3 を用い、 $Pd(PPh_3)_4$ を触媒として用いた。反応終了後メタノールで再沈殿し薄こげ茶色の粉末固体としてポリマー27が得られた。また、触媒の量が少ない場合や、脱気が不十分の場合は反応が起こらなかった。構造は 1H NMR、IR、UV-vis、PL スペクトルによって解析した。

1H NMR スペクトルを Fig I に示した。テトラヒドロピラニル基に相当するピークが 3.3 から 4.6ppm に観測できる。水酸基の含有量は 0.9 ppm の CH_3 プロトンと 3.3 から 3.8 ppm にかけて観測される OCH_2 プロトンの面積比から算出した。その値は仕込み比とよく一致しフルオレン-フェニレンユニットの約 10% に水酸基が含まれていることが分かった。

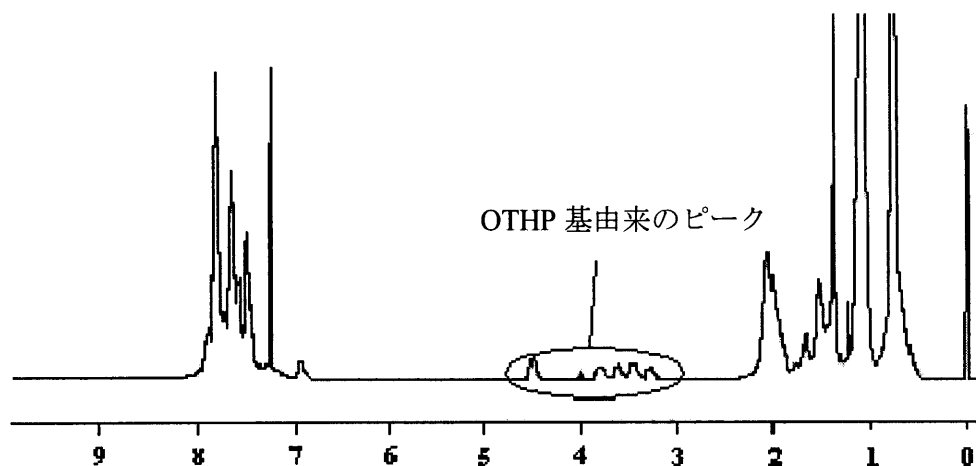


Fig I : OTHP により保護されたポリマー27の 1H NMR スペクトル (δ , ppm)

3-9-3 (27)の脱保護反応 (Scheme 15)

ポリマー27を THF に溶解させ、少量の希塩酸を加えて室温で攪拌し、水酸基の脱保護を行った。メタノールで再沈殿することで目的とするポリマー28を得た。

28の 1H NMR スペクトルを Fig II に示す。テトラヒドロピラニル基のメチンプロトンが完全に消失しており、脱保護反応が定量的に進行したことがわかった。

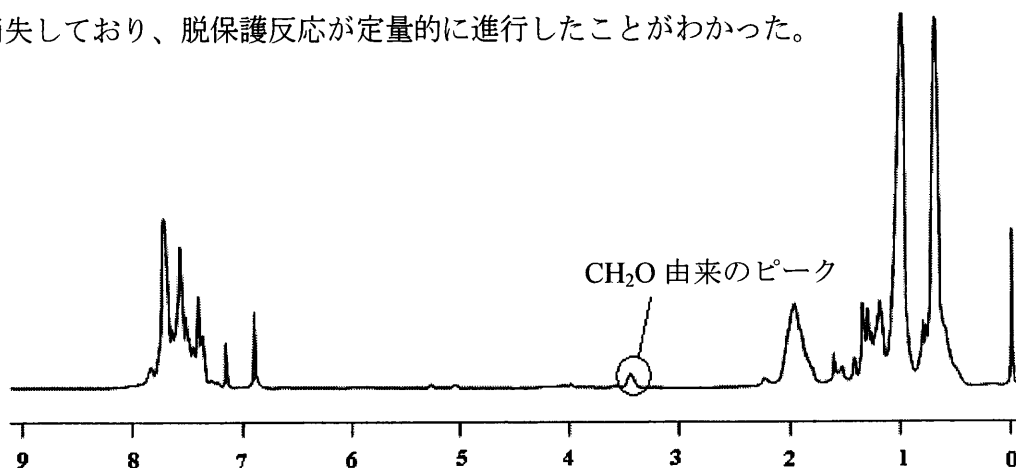


Fig II : 脱保護されたポリマー28の 1H NMR スペクトル (δ , ppm)

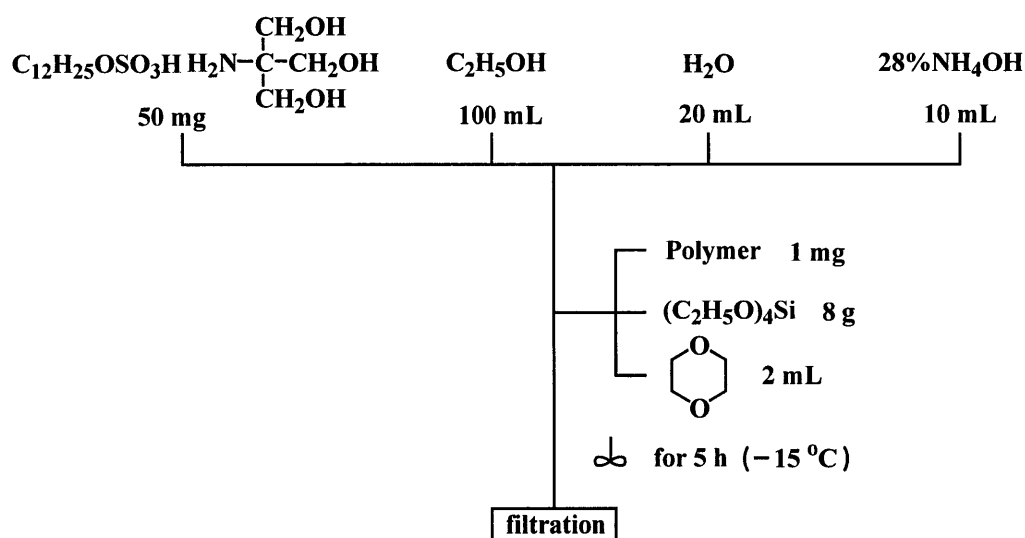
3-10 蛍光性ポリマー含有微粒子状シリカゲルの合成

wittig 法により合成したポリマー**10**、**17**、**20** および suzuki カップリングにより合成したポリマー**28** を微粒子状のシリカに含有させたハイブリッドゲルの合成を試みた。

Stöber らの研究⁸⁾により、アンモニアを触媒として用いるアルキルシリケートの加水分解を種々のアルコール溶液中で行うと、 $0.05\mu\text{m}$ から $2\mu\text{m}$ の球状シリカが得られることが分かっている。また、その球状シリカの粒径は用いるアルコールの種類とアンモニア、水、アルコールのモル比によって変わり、文献²⁰⁾により反応の温度によっても粒径は変化することが示唆された。

そこで、反応に用いるアルキルシリケート tetraethylorthosilicate (TEOS) にあらかじめ 1,4-dioxane などの溶媒に溶かしたポリマーを混合しておき、その混合溶液をシリカ粒子が生成される系に加えることにより、ポリマーがシリカ粒子中で分散したシリカハイブリッドができると考えた。

以下の条件で反応を行いポリマーを含んだシリカ微粒子を作製した。



エタノール、水、 $28\%\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液を 10:2:1 の比で混合し tris(hydroxymethyl)-methylammonium dodecyl-sulfate (TRIS) を加え、反応系を -15°C に下げてからポリマーのジオキサン溶液と TEOS の混合溶液を加えた。激しく 5 時間攪拌を続け、ろ過により粉末状のゲルを回収した。

エタノールがポリマーの貧溶媒であるので、反応中にポリマーが一部析出した。そこで界面活性剤 TRIS を少量加えることで析出を抑えることが出来た。

得られたゲルの SEM 画像を Fig III に示す。0.5 μm 程度の微粒子状ゲルが確認出来た。

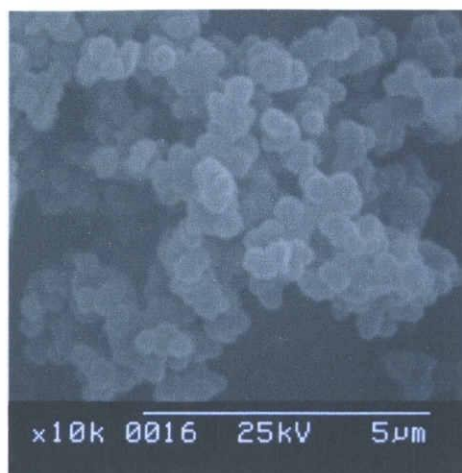


Fig III : ハイブリッドゲルの SEM 画像

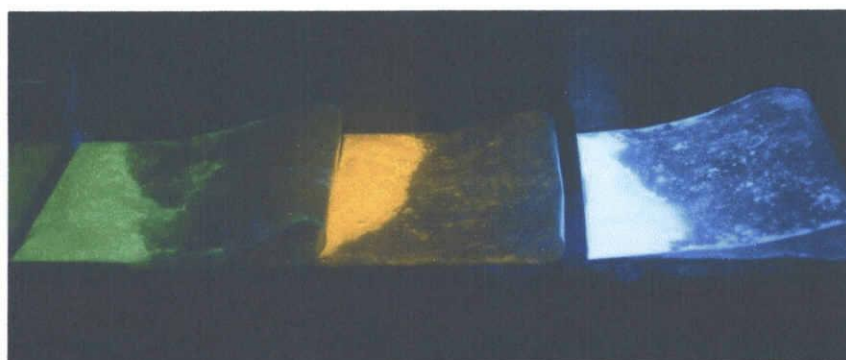


Fig IV : ハイブリッドゲルの発光写真

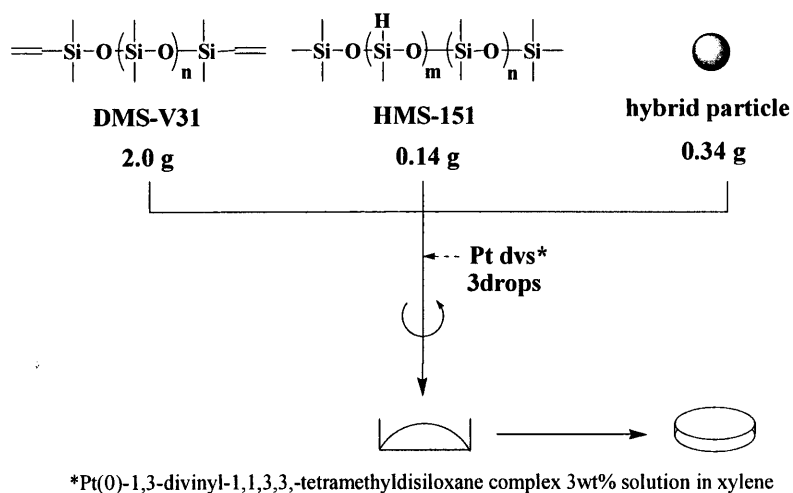
得られたゲルに 365nm の紫外光を照射するとそれぞれのポリマーに由来する発光が観測できた (Fig IV)。この画像からシリカ粒子中でポリマーが均一に分散していることが分かる。

このゲルの発光スペクトルの測定を試みたが、光が分散してしまい正確な値を出すことは不可能であった。よって次の項目でこのゲルをフィラーとして用いたシリコン樹脂のスペクトルを測定し、作製したゲルの光学特性を評価することにした。

以下では濃青色に発光するポリマー28 を含有したシリカゲルを B_{gel} 、同様に水色に発光するポリマー20 のゲルを B'_{gel} 、緑色に発光するポリマー12 のゲルを G_{gel} 、黄色に発光するポリマー17 のゲルを Y_{gel} と呼ぶ。

3-11 蛍光性シリカゲル含有シリコンゴムの作成

作製した蛍光性シリカゲルをシリコンのフィラーとして用いることで、蛍光性シリコンの合成を試みることにした。そこで以下の条件でシリコンゴムを作製した。



末端にビニル基を持つ **DMS-V31** と鎖の一部（15-18%）に MeHSiO ユニットを持つ **HMS-151** の二種類のポリジメチルシロキサンと蛍光性シリカゲルを混合し、白金触媒を 3drop 加えて、ヒドロシリル化による架橋反応でシリコンゴムを作成した。

3-10 で作製した蛍光性シリカゲル **B_{gel}**、**G_{gel}**、**Y_{gel}**、**B'_{gel}** をそれぞれ用いて、上記のようにシリコンゴムを作製し、その発光スペクトルを測定した。

365nm の紫外光を照射したときの蛍光性シリコーンゴムおよび溶液状態のポリマーの発光スペクトルを Fig V に示した。

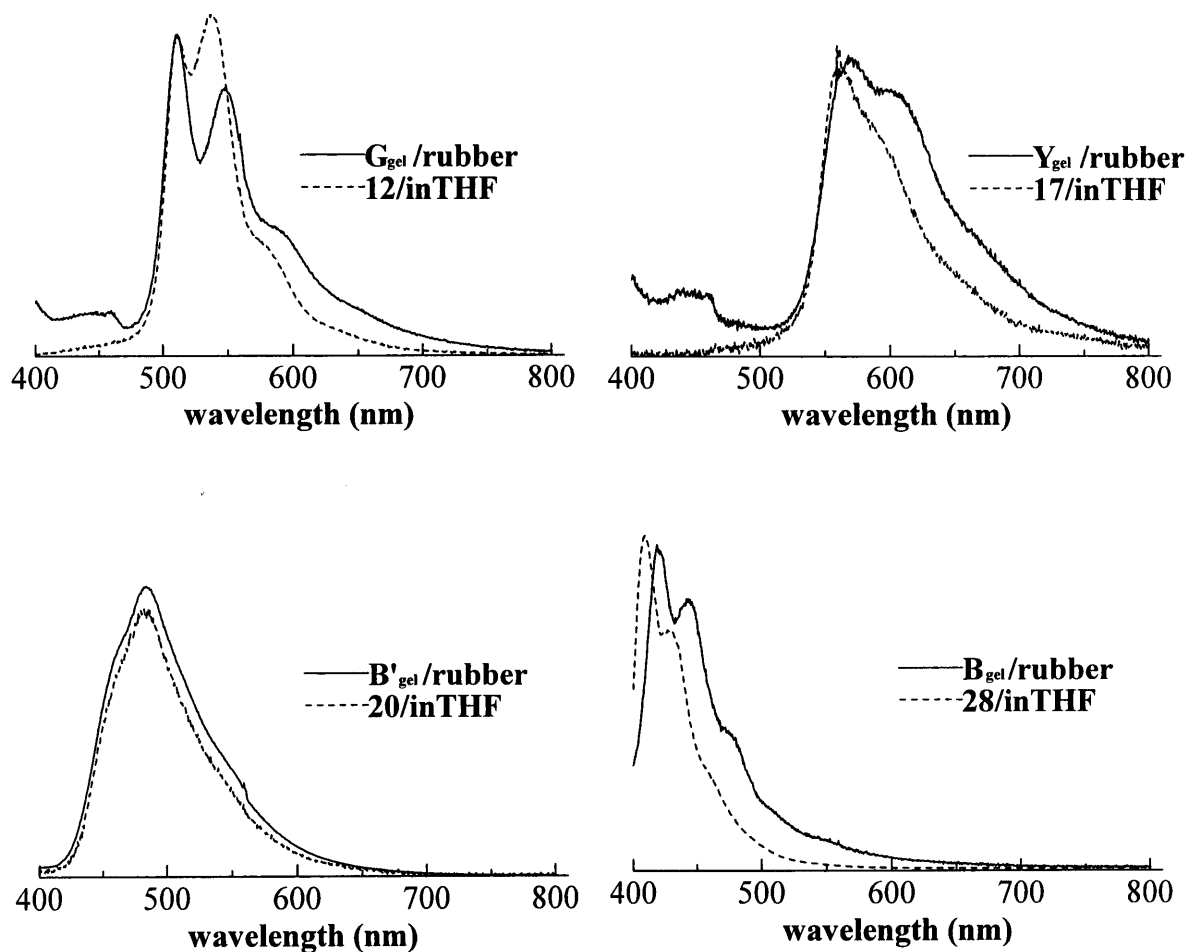


Fig V : 蛍光性シリコーンゴムおよびポリマーの THF 溶液の発光スペクトル

ポリマーの THF 溶液とシリコーンゴムの発光スペクトルと比較すると、それぞれのポリマーにより差があるが、シリコーンゴムの最大発光波長は多少長波長シフトしており、長波長側にはテーリングが見られた。これは、ガラス状のシリカにポリマーを添加した場合にも見られたもので、確認は出来ていないが、ミクロレベルでのポリマーの会合が起きていることが理由として考えられる。また、シリカ固体中で分子運動が抑制されることで波形が変化していることも考えられる。しかし、シリコーンゴムの発光は均一なものであるため、他の蛍光性シリカハイブリッドと同様にポリマーが π 共役構造を保持したままのシリカゲル中に均一に分散していることが示唆された。

次に、複数の蛍光性シリカゲルを用いてシリコーンゴムを作製することで様々な発光色を表現することを試みた。

青色の発光ポリマー**28**を含んだ B_{gel} と黄色の発光ポリマー**17**を含んだ Y_{gel} を一定の割合で混合してシリコーンゴムを作製し、その発光スペクトルを測定した (365nm の紫外光で励起)。その条件及び結果を **Table 1**、**Fig VI**、**VII**に示した。

Table 1 : シリコーンゴムの作製条件

sample	B_{gel} , g	Y_{gel} , g	DMS-V31, g	HMS-151, g	Pt dvs., drop	CIE x,y
1	0.17	0.17	2.0	0.14	3	0.37,0.32
2	0.21	0.14	2.0	0.14	3	0.35,0.29
3	0.23	0.12	2.0	0.14	3	0.32,0.26
4	0.34	—	2.0	0.14	3	0.17,0.13
5	—	0.34	2.0	0.14	3	0.47,0.40

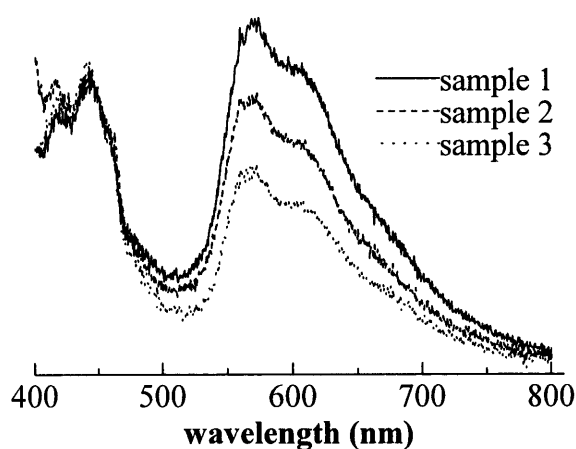


Fig VI : ハイブリッドゲル含有シリコーンゴムの発光スペクトル

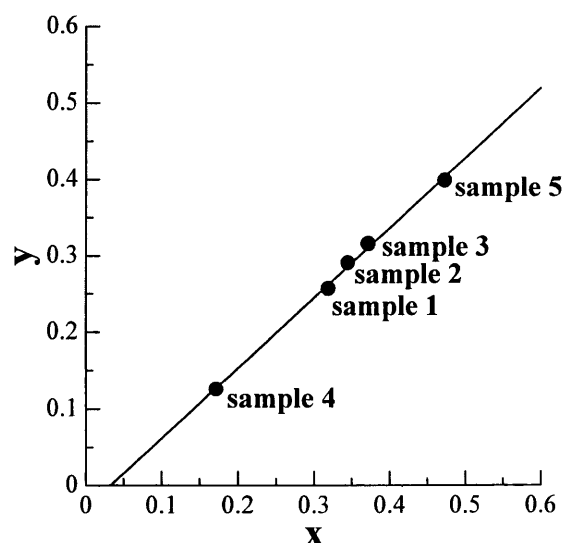


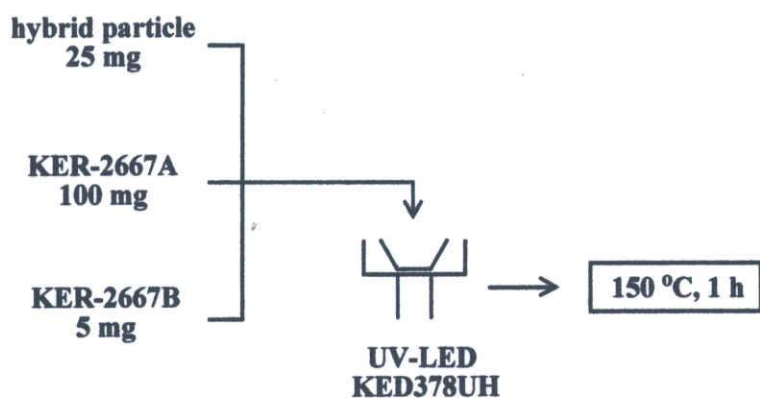
Fig VII : シリコーンゴムの CIE 色度値

Fig VIから分かるように、蛍光性シリカゲルの重量比を変えることでそれぞれのスペクトルを変化させることが出来た。また、作製したシリコーンゴムの色度値プロットを **Fig VII**に示した。 B_{gel} だけを含んだ **sample 4** と黄色のゲルだけを含んだ **sample 5** の色度値を結んだ直線上に二種類の発光ゲルを混合して作製した **sample 1,2,3** の色度値が乗っていることから、蛍光性シリカゲルの分量を変化させることで発光色を任意に変えることが出来るということが分かった。

3-12 蛍光性シリカゲルと紫外発光ダイオードを用いた新規白色発光ダイオードの作成

3-11 で、混合した蛍光性シリカゲルを発光させることで様々な色が表現できるということがわかった。次に、紫外発光ダイオードの封止剤中にハイブリッドゲルを混合し白色に発光するダイオードを作製した。

以下に示す条件で発光ダイオードを作製した。



熱硬化性の封止剤 KER-2667A と KER-2667B に蛍光性シリカゲルを 20wt%の割合で混合し紫外発光ダイオードの発光部位にポッティングして 150°C で 1 時間加熱することで作成した。

電圧を 3.5V 以上かけることでそれぞれのポリマーに由来する発光が見られた (Fig VIII)

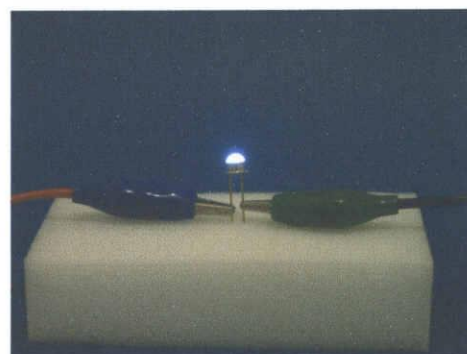
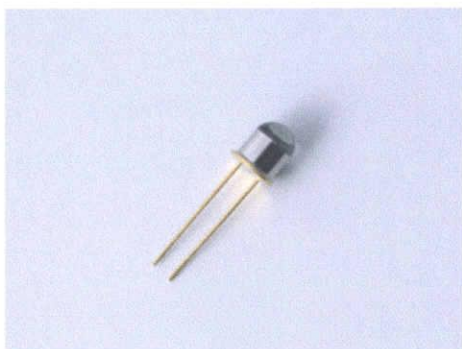


Fig VIII : 作製した発光ダイオード

白色発光を再現するために蛍光性シリカゲルの混合比を様々に変えて発光スペクトルの測定を行った。Table 2、Fig IX.にその条件および結果を示す。

Table 2 白色発光ダイオードの作製条件

sample	B _{gel} , mg	Y _{gel} , mg	G _{gel} , mg	B' _{gel} , mg	CIE x,y
1	12	12	—	—	0.47,0.42
2	16	8	—	—	0.40,0.37
3	18	—	—	0.35,0.32	
4	18	6	1	—	0.39,0.39
5	18	6	2	—	0.40,0.41
6	16	4	1	3	0.37,0.40
7	16	4	1	5	0.31,0.37

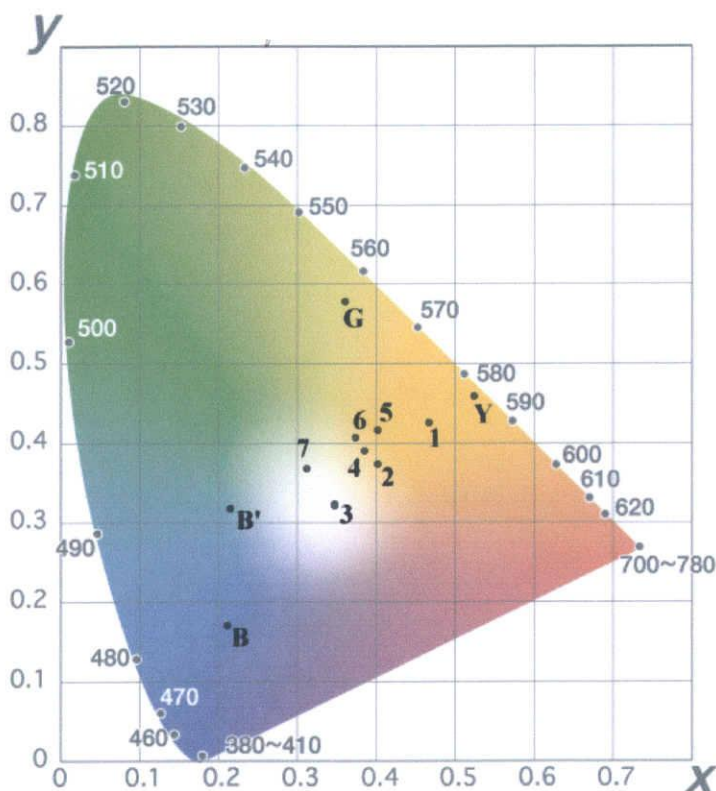
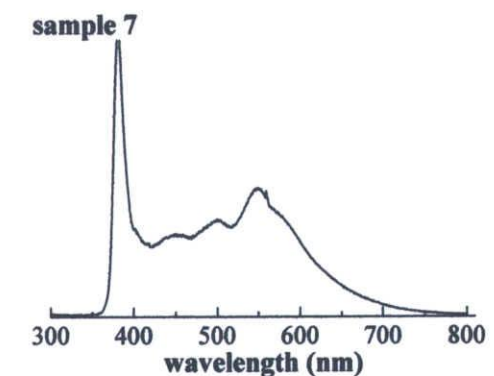
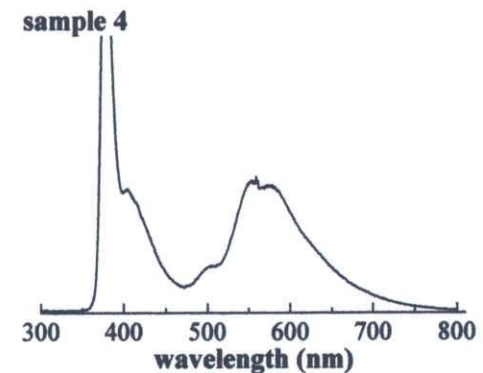
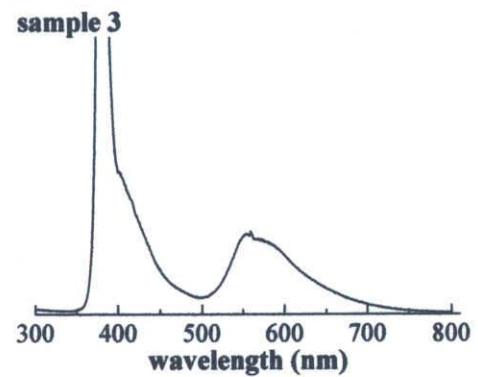


Fig IX : ダイオードの発光スペクトル (右) および色度値プロット (上) (図内の数字は sample 番号に相当する)



シリコーンゴムの場合と同様に蛍光性シリカゲルの含有量を変化させることで様々な色が表現できた。とくに **sample 3** と **sample 7** は **Fig IX** に示したように、色度値は白色の領域にあり、目視でも白色に発光していることが確認出来た。また、スペクトルは用いる蛍光性シリカゲルの種類を増やすと、それぞれのピークが重なりブロードなスペクトルが観測できるようになった。

今回作製した発光ダイオード (sample 7) と豊田合成から商品化されている、紫外発光ダイオードと RGB 蛍光体を用いた白色発光ダイオードの比較を行った。(Fig X)

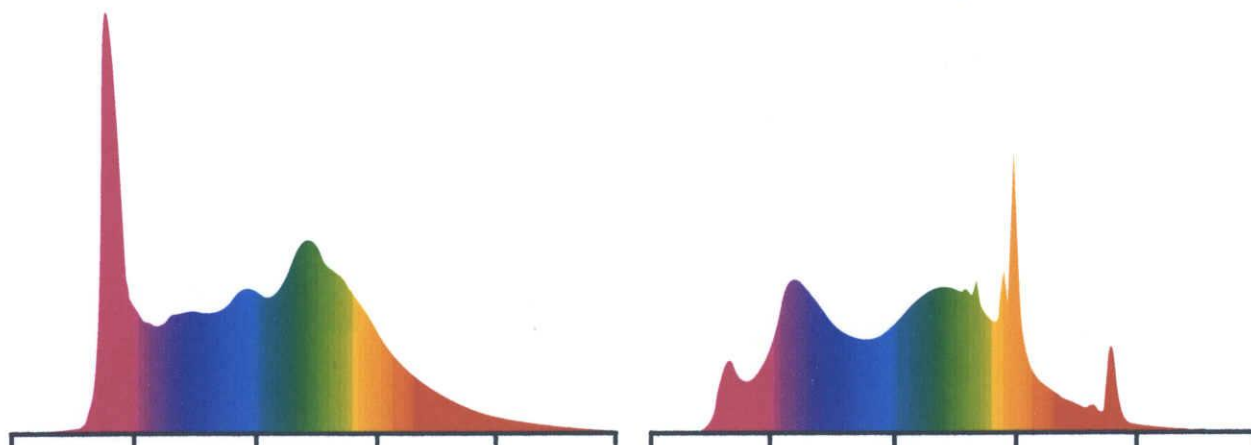


Fig X : 作製したダイオード (左) と豊田合成 (TG True White HI) (右) のスペクトル

どちらもブロードな発光スペクトルが見られるが、豊田合成は蛍光体として無機材料を用いているために輝線が存在している。一方、本研究で作製した発光ダイオードは有機高分子の発光体を用いることでより自然で演色性の高い白色発光が実現できていると考えられる。

以上のように、蛍光ポリマーを含有したシリカハイブリッド粒子を用いた新しい発光材料としてシリコンゴムと発光ダイオードを作製した。特に白色発光ダイオードは高い演色性を示し、今後の利用が期待できる。例えば、Fig XI に示したカプセル型内視鏡では光源として白色発光 LED を用いているが、病原部位を特定する為に自然な色が表現できなくてはならない。そこで本研究で作製したような演色性の高い白色発光ダイオードが用いることが期待される。



Fig XI : 高い演色性を持つ LED が必要なカプセル型内視鏡

第3部

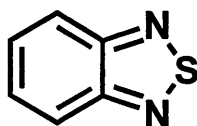
赤色発光ポリマーとシリカとのハイブリッド化

3-13 水酸基含有 fluorene-naphthoselenadiazole コポリマー (34) の合成

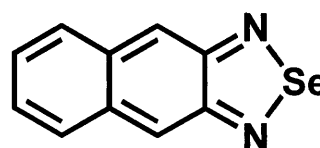
低いバンドギャップを持つモノマーとしてチオフェンやベンゾチアジアゾールなどヘテロ芳香族環を用いた発光ポリマーが最近合成されている。これらのポリマーの発光は長波長側にピークがあり赤色に発光する蛍光材料として用いることができると考えられている。例えば、以前の文献¹⁹⁾でフルオレンと 2,1,3-naphthoselenadiazole (NSeD) を共重合したポリマーが合成されており、この場合フルオレン部位で吸収されたエネルギーが NSeD 部位に移動することで強い赤色の発光が確認できるということが分かっている。そのため、よりエネルギー移動が起こりやすい場合とそうでない場合の発光が異なることになる。よって、このポリマーを用いてシリカハイブリッドを作製し、その発光特性を評価することでポリマーとシリカの複合形態を知ることができると考えた。



thiophene



benzothiadiazole



naphthoselenadiazole

3-9 で重合したフルオレン-フェニレン共重合体と同様に重合は *suzuki* カップリングによって行い、フルオレンのアルキル側鎖にシラノール基と相互作用する水酸基を導入することでシリカとのハイブリッドを可能にさせた。

3-13-1 4,7-Dibromo-2,1,3-naphthoselenadiazole (31) の合成 (Scheme 17)

文献記載の方法で 2,3-diaminonaphthalene を出発物質として **31** を合成した。

まずカップリング反応の為に臭素をナフタレンの 1,4 位に付加した。氷酢酸を溶媒として用い、臭素を加えて反応させた。ヘキサンで再結晶することで淡黄色の針状結晶として **30** が得られた。構造は ¹H NMR、¹³C NMR、IR スペクトル、元素分析によって解析した。

次に、得られた針状結晶をエタノールに溶解し、水に溶かした SeO₂ を滴下した。反応が進行すると固体が析出した。その固体を酢酸エチルで再結晶することで紫色固体として **31** が得られた。得られた固体は非常に溶解性が悪く、クロロホルム、THF、トルエン、DMSO では加熱しなければ完全に溶解しなかった。よって NMR により構造を確認することが困難だった為、元素分析により構造を解析した。理論値によく一致し **31** が生成していることが示唆された。

3-13-2 suzuki カップリング重合 (Scheme 18)

文献では **NSeD** 部位の含有比を様々に変化させてスペクトルの解析を行っていたが、本研究では **NSeD** が 15mol%含まれたポリマーを作成した。また水酸基含有量は 3-9 で合成したフルオレン-フェニレン共重合体と同じ 10mol%含むようにした。

溶媒はトルエン、塩基は Na_2CO_3 を用い、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ を触媒として用いた。反応終了後メタノールで再沈殿し紫色の粉末固体としてポリマー**33**が得られた。構造は $^1\text{H NMR}$ 、IR、UV-vis、PL スペクトルによって解析した。 M_n はポリスチレン基準で約 10,000 であった。

3-13-3 (33)の脱保護反応 (Scheme 19)

ポリマー**33** を THF に溶解させ、少量の希塩酸を加えて室温で攪拌し、水酸基の脱保護を行った。メタノールで再沈殿することで目的とするポリマー **34** を得た。

脱保護は 3-9-3 と同様に $^1\text{H NMR}$ で確認しようとしたが、ポリマーの溶解性が悪いためか、反応時間を長くしても完全な脱保護を確認することが出来なかった。脱保護された水酸基の含有量は積分比からフルオレン部位の約 6 mol%であった。脱保護前の **33** では OTHP 部位が約 8 mol%含まれていたため 2 mol%程度 OTHP 部位が残っていることが考えられる。また、元素分析を行ったところ **NSeD** 部位の含有量は 15.7mol%で仕込み比とほぼ一致した。

3-14 OH 基含有 fluorene-bithiophene コポリマー (37) の合成

フルオレンとビチオフェンとの共重合体をポリマー**32** との比較のために合成した。

重合方法と水酸基含有量は 3-13 に示したポリマー**32** のものと同じだが、フルオレンとビチオフェンを 1 対 1 で反応させた。

3-14-1 suzuki カップリング重合 (Scheme 20)

テトラヒドロピラニル側鎖を持つフルオレンを 10mol%、ビチオフェンを 50mol%の仕込み比で反応させた。反応終了後メタノールで再沈殿することで黄土色粉末としてポリマー**36**を得た。構造は $^1\text{H NMR}$ 、IR、UV-vis、PL スペクトルによって解析した。 M_n はポリスチレン基準で約 2,200 であった。

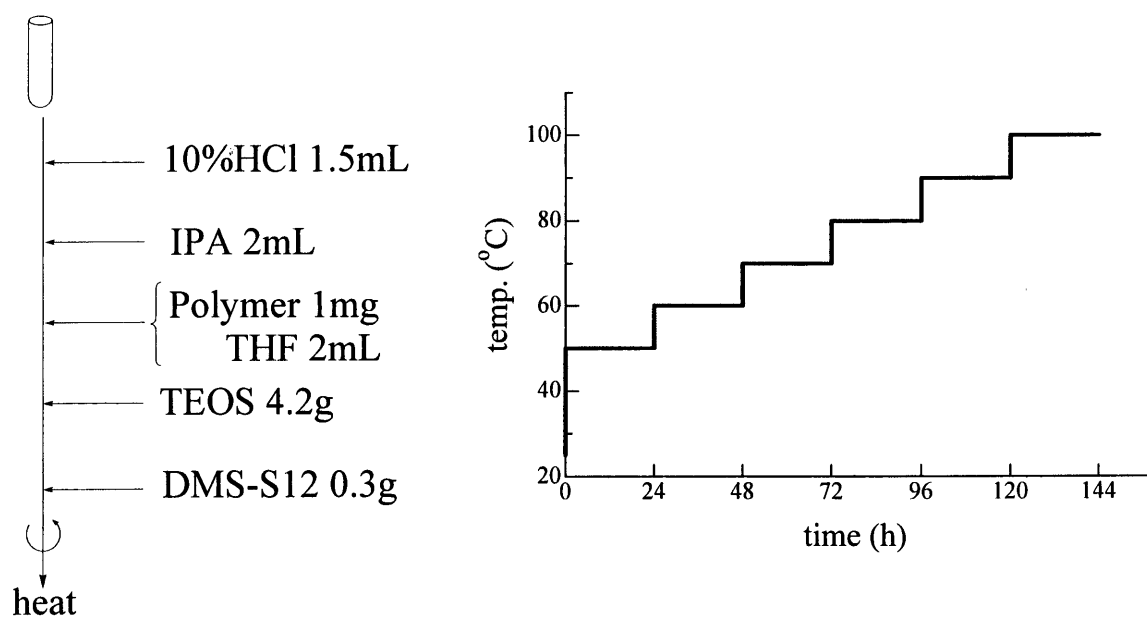
3-14-2 (36)の脱保護反応 (Scheme 21)

脱保護は 3-9-3 と同様に行った。積分比から求めた水酸基含有量は約 10%であった。

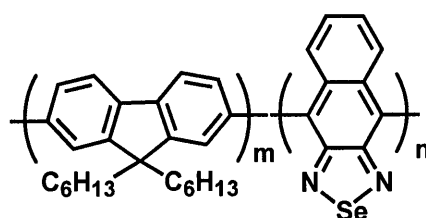
3-15 ポリマーとシリカとのハイブリッド化

3-15-1 バルクハイブリッドガラスの作製

ポリプロピレン製の試験管に攪拌しながら 10%HCl、IPA、THF に溶解したポリマー**34,37**、TEOS、シラノール末端ポリジメチルシロキサン (DMS-S12) を順に加えた。反応系の発熱を確認後攪拌を停止し、恒温層中で下図に示す昇温パターンにより 50 °C -100 °C まで段階的に温度を上げ乾燥を行った。徐々に温度を下げ、バルクゲルを得た。条件を以下に示す。



得られたバルクゲルは均一でポリマーの析出は見られなかった。水酸基部位をもたない以下のポリマーを用いて反応させた場合は、ポリマーの析出がはっきりと確認出来た。



3-15-2 バルクハイブリッドガラスの発光スペクトル解析

以下にハイブリッドガラスとポリマーのフィルム、THF 溶液の発光スペクトルを示す。

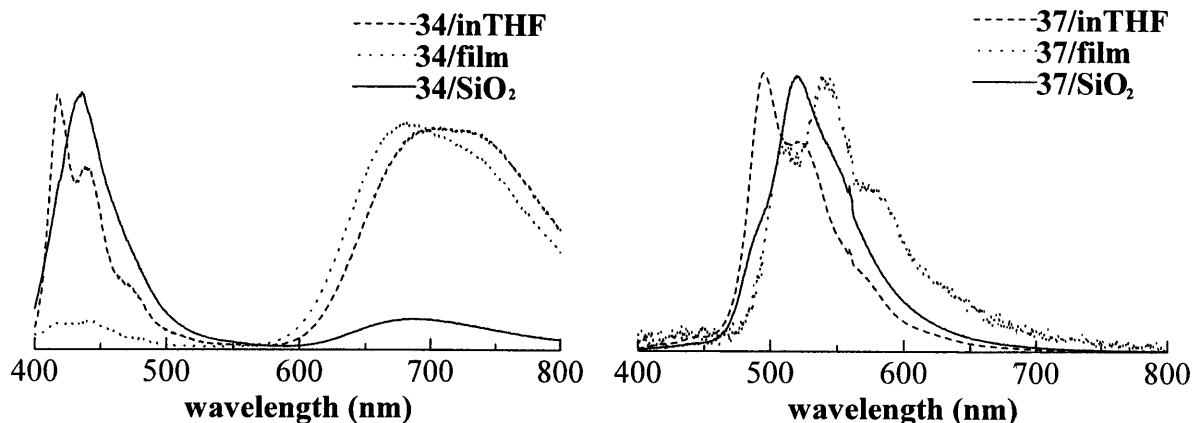


Fig 1 : ハイブリッドガラスとポリマーの THF 溶液、フィルムの発光スペクトル

34 の溶液の発光スペクトルは 417 nm と 600 nm～800 nm に二つのピークを示した。一方、フィルムのスペクトルはほぼ長波長側のピークしか見られなかった。これは溶液の状態に比べてフィルム状態の方がより分子間の距離が近いのでフルオレン部位から **NSeD** 部位へのエネルギー移動が起こりやすくなっていることを示している。つまりポリマー含量により発光スペクトルは変化するので¹⁹⁾、溶液のポリマー含量はシリカ複合体と同程度にしてスペクトルを測定した。しかし、**34** のシリカ複合体は THF 溶液のスペクトルと比較して長波長側のピーク強度が明らかに弱くなっていた。これは、シリカ中に発光ポリマーが固定化されて、ポリマー分子間の相互作用が溶液の状態よりも抑制されたためであると考えられる。そのためエネルギー移動が起こりにくくなり長波長側のピークの相対強度が弱くなったと考えられる。シリカ複合体のポリマー含量を増やせば **NSeD** 部位へのエネルギー移動が起こりやすくなる可能性があるが、このバルクゲルを作製する場合、これ以上ポリマーを追加すると凝集が起こりポリマーの析出が起こることが当研究室の調査で分かっている^{7,21)}。また、その調査においてシリカとポリマーの混和性を上げる為に水酸基部位を追加すると、ヒドロキシアルキル側鎖とシリカネットワークとの相互作用のためにシリカ複合体中でポリマー主鎖のねじれが起こってしまい、 π 共役構造の変化に伴い大きな短波長シフトが観測されることも示唆された。よって、**34** のバルクハイブリッドガラスでは長波長側の赤色発光の強度をこれ以上上げることは期待できないと思われる。

37 の THF 溶液の最大発光波長は 495 nm、シリカ複合体は 520 nm、フィルムは 540 nm となっており、長波長シフトが観測された。この長波長シフトによりシリカ複合体でもミクロレベルの会合が起きていることが考えられる。また、フィルムとシリカ複合体では短波長側と長波長側にショルダーが見られるが、おそらくエキシマーの形成の影響であると思われる^{22,23)}。

3-15-3 ハイブリッド薄膜の作製

バルクゲルではポリマー含量を増やすことは難しいのでペルヒドロポリシラザンを前駆体とすることで、ポリマー含量を増やした薄膜を作製することにした。

ポリシラザンのキシレン溶液とポリマーのゾル液を調製し、ガラス基板上にスピコーティングしてシリカ複合体を作製した。条件を Table 1 に示す。

Table 1 : ハイブリッド薄膜の作製

sample	34, mg	37, mg	polysilazane, mg	<i>o</i> -xylene, g
1	2	—	6.0	0.49
2	—	2	6.0	0.49

調製したゾル液をスピコーター (1500rpm) でガラス上に塗布し、100°C で1時間加熱することでハイブリッド薄膜を作製した。

3-14-4 ハイブリッド薄膜とポリマーフィルム、THF 溶液の UV-vis 吸収スペクトルの比較

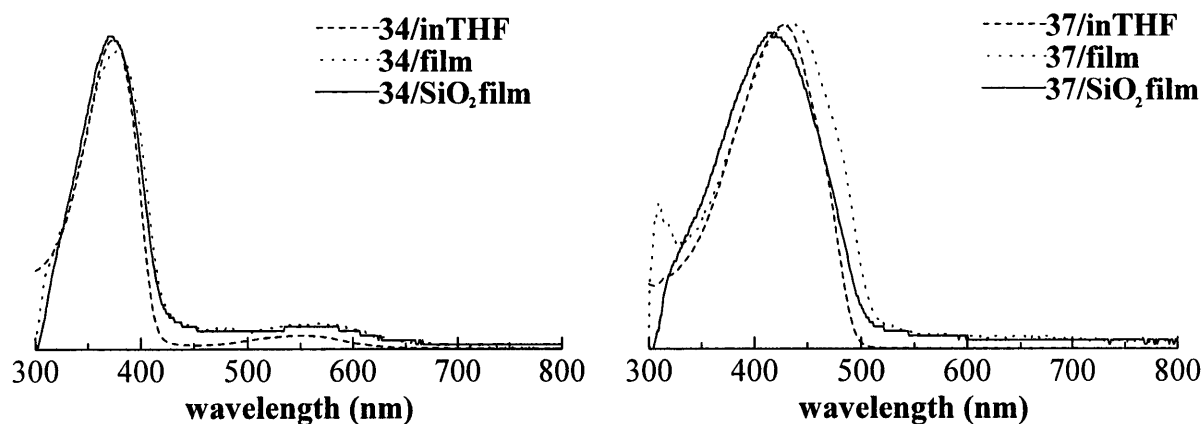


Fig II : ポリマー34,37 の UV-vis スペクトル

どちらのポリマーにおいても UV-vis スペクトルに変化はほとんど無かった。ポリマー34の吸収ピークはUV領域以外にも500から600nm付近に緩やかな吸収が存在する、これはポリマー主鎖の NSeD 骨格の吸収に相当している。

3-15-5 ハイブリッド薄膜とポリマーフィルム、THF 溶液の発光スペクトル比較

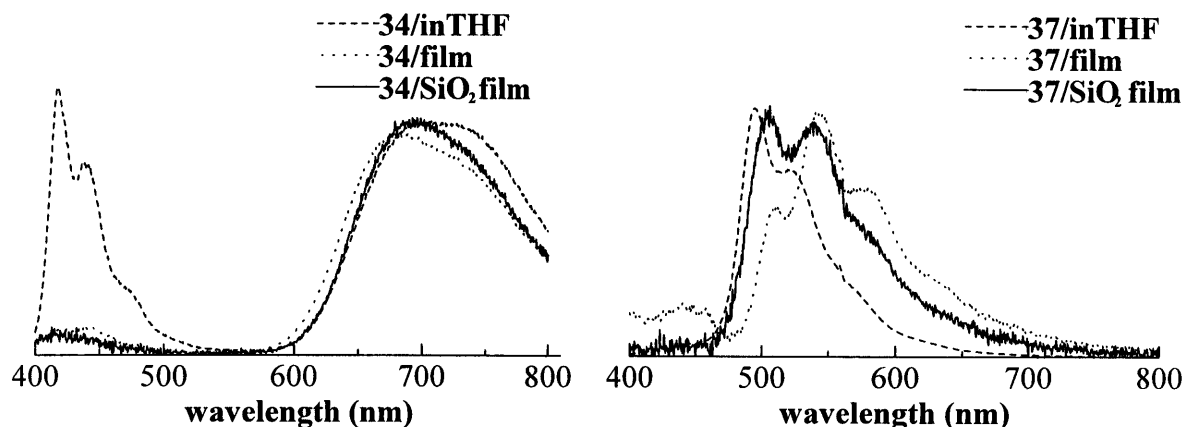


Fig III : ハイブリッド薄膜とポリマーの THF 溶液、フィルムの発光スペクトル

34 のハイブリッド薄膜の発光スペクトルはフィルムのそれとよく似ており、THF 溶液では見られた短波長側のピークがほとんど見られなかった。この結果から、ポリマー含量を増やせばハイブリッド薄膜中でもポリマーのフルオレン骨格から **NSeD** 骨格へのエネルギー移動が容易に起こることが分かった。この事実をさらに確認する為に次の項目で **34** の含有量を様々に変化させて発光スペクトルの調査を行った。

37 のハイブリッド薄膜の発光スペクトルはハイブリッドガラスのスペクトルよりも発光スペクトルが大きく変化していた。ポリマーのエキシマー形成の影響がより大きくなっていることが考えられる。とくに今回作製した **34** は分子量が低かった為に、よりエキシマー形成が起りやすくなっていることが考えられる。よって **34** を用いてハイブリッドを作製する場合ポリマー含量を増やすとシリカ複合体中のポリマーのエキシマー形成がスペクトルに与える影響が大きくなってしまふことが示唆された。

3-15-6 ハイブリッド薄膜のポリマー含量の影響

前項で今回合成したポリマー**34**はハイブリッド薄膜中の含量が変化することで、その発光スペクトルが大きく変化することが示唆された。そのため、**34/polysilazane**の重量比を変化させてハイブリッド薄膜を作製し発光スペクトルを測定した。以下にその結果を示す。

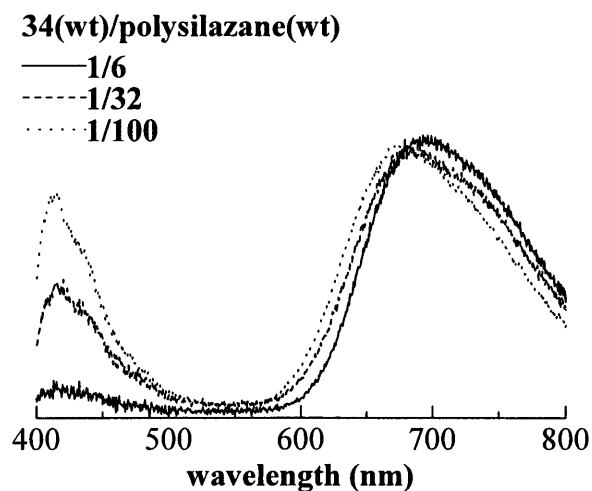


Fig IV : ハイブリッド薄膜のポリマー濃度による発光スペクトル変化

この図からポリマー含量が低くなることで、600nm~800nmのピークと比較して420nm付近のピークが増加していることが分かる。また、純粋な赤色から赤紫色に発光色が変化することが目視でも観測できた。よって、ハイブリッド薄膜の場合**34**の含量を変えると、薄膜中のポリマーの π 共役構造の変化に由来する発光スペクトルの変化が見られることが確認出来た。また、**34**の溶液のスペクトルでも同様にポリマー濃度による発光スペクトルの変化が見られるため¹⁹⁾、ポリマーは溶液状態の構造を保持したままハイブリッド薄膜中に固定化されていると考えられる。

以上の結果から**34**でも**36**でもシリカ複合体中のポリマー含量を変化させることで、様々な複合形態が形成されることが示唆された。

第 4 章

総括

総括

ゾル-ゲル法を利用して蛍光性の π 共役高分子を含有した有機/無機ハイブリッド蛍光体を作製した。そして、その蛍光性ゲルを用いて新しい機能性材料を作製した。

まず、球状の蛍光性シリカゲルの表面に糖を付加することで、ガン細胞ターゲティング剤の作製を検討した。ゾル-ゲル法を乳化条件下で行うことで100 μm 程度の球状ゲルが得られ、その表面にアミノプロピル基を導入してから、マルトノラクトンとの反応を行い、シリカゲル表面にマルトースを導入した。生体実験を行ってその特性を評価したところ、特定の細胞と特異的に吸着することが分かった。

次に、微粒子状の蛍光性シリカゲルをシリコン樹脂のフィラーとして用い、新たな発光材料を作製した。シリコンゴム中に蛍光性シリカゲルを混和させることで、365nmの紫外光を照射すると発光するシリコンゴムが出来た。その発光スペクトルは、ゲルに含有されたポリマーに由来するものであったが、ポリマー溶液の発光スペクトルと比べると多少長波長シフトが見られた。また、発光色の異なる蛍光性シリカゲルを混和するとその比率によって様々な色が再現できた。

さらに、紫外発光ダイオードの発光部位にシリコン系封止剤と混和した蛍光性シリカゲルをポッティングし熱硬化させることで、様々な色の発光ダイオードを作製した。そこで、四色の蛍光性シリカゲルを混和して用いた発光ダイオードを作製すると、それぞれの発光ピークが重なりブロードな発光スペクトルを有する白色発光ダイオードが得られた。その発光は、太陽光に類似した幅広い発光スペクトルを有する演色性の高い白色発光であった。

最後に、シリカとの相溶性をもつ赤色発光ポリマーとしてフルオレンとナフトセレナチアゾールから成る共重合体のゾル-ゲル反応を行った。フルオレンのアルキル側鎖に水酸基を導入することで、シリカとの混和性が向上し、均一なハイブリッド化が可能になることがわかった。このハイブリッドにおいては、シリカ中に発光ポリマーが固定化されているので、ポリマー分子間の相互作用が抑制され、結果として、フィルムや希薄溶液と異なる発光特性を示した。ペルヒドロポリシラザンを前駆体とすることで、ポリマー含量の異なる薄膜ハイブリッドを調製した。その結果、ポリマー含量が多くなるにつれ、発光スペクトルは、溶液スペクトルからフィルムスペクトルへと変化した。このことは、シリカ中に含まれるポリマー含量が増加することによって、分子間の相互作用が可能になることで説明できる。

参考文献

- 1) ゼルレーゲル法の科学 作花濟夫 著 アグネ承風社 (1988).
- 2) B. Luther-Davies, M. Samoc, M. Wooddruff, *Chem Mater.* **8**, 2586 (1996).
- 3) E. Z. Faraggi, Y. Sorek, O. Levi, Y. Avny, D. Davidov, R. Neumann, R. Reisfeld, *Adv. Mater.* **8**, 883 (1996).
- 4) A. Donval, D. Josse, G. Kranzelbinder, R. Hierle, E. Toussaere, J. Zyss, G. Perpelitsa, O. Levi, D. Davidov, I. Bar-Nahum, R. Neumann, *Synthetic Metals*, **124**, 59 (1997).
- 5) *The Chemical Record*, **3**, 88 (2003)
- 6) 瀧本千晴 平成 14 年度 修士論文.
- 7) 道岡裕也 平成 17 年度 卒業論文
- 8) W. Stöber, A. Fink, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62 (1968)
- 9) Julia Ding, Christopher J, James T. Cook, Daniel P. Walsh, Cheryl E. Boissel, Pamela C. Iraneta, John E. O'Gara, *Chem. Mater.*, **16**, 670 (2004)
- 10) Teak Ahn, Min Sik Jang, Hong-Ku Shim, Do-Hoon Hwang, and Taehyoung Zyung, *Macromolecules*, **32**, 3279 (1999)
- 11) Maxime Ranger, Dany Ronfeau, and Mario Leclerc, *Macromolecules*, **30**, 7686 (1997)
- 12) J. K. Kim, S. I. Hong, H. N. Cho, D. Y. Kim, C. Y. Kim, *Polymer Bulletin*, **38**, 169 (1997)
- 13) 森俊也 平成 14 年度 卒業論文
- 14) K. Kobayashi, H. Sumitomo, Y. Ina, *Polymer Journal*, **17**, 567 (1985)
- 15) 野崎孝英 平成 16 年度 卒業論文
- 16) E. Angeletti, C. Canepa, G. Martinetti, P. Venturello, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1**, 105 (1989)
- 17) K. Aoi, K. Itoh, and M. Okada, *Macromolecules*, **28**, 5391 (1995).
- 18) 瀬古成樹 平成 15 年度 卒業論文
- 19) J. Yang, C. Jiang, Y. Zhang, R. Yang, W. Yang, Q. Hou, Y. Cao, *Macromolecules*, **37**, 1211 (2004)
- 20) *Journal of Colloid and Interface Science*, **118**, No. 1, July (1987)
- 21) 南雄弥 平成 16 年度 修士論文
- 22) A. Donat-Bouillud, I. Levesque, Y. Tao, and M. D'Iorio, *Chem. Mater.*, **12**, 1931 (2000)
- 23) G. Klarner, J. -I. Lee, E.Chan, J. -P. Chen, A. Nelson, D. Markiewicz, R. Siemens, J. C. Scott, and R. D. Miller. *Chem. Mater.* **11**, 1800 (1999)

謝辞

本研究を行うにあたり多大なるご指導、ご鞭撻を頂いた伊藤敬人教授、久保雅敬助教授、宇野貴浩助手、田村技官に心から感謝いたします。

また、走査電子顕微鏡を測定していただいたエネルギー変換化学研究室の今西・市川両先生ならびに蛍光シリカゲルを用いた細胞との吸着実験をしていただいた医学研究科病態修復医学講座田川先生に心から感謝します。最後に、共に実験や運動に励んだ研究室の皆さん、本当にありがとうございました。