

ポリフルオレンとシリコーン樹脂 とのハイブリッド化反応

平成 23 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
高分子設計化学研究室
社本 譲

目次

第1章 緒言	1
第2章 実験項	5
合成スキーム	6
合成	
2.1 2,7-dibromo-9,9-diallyloxyethylfluorene (7)の合成	14
2.1.1 2-(2-bromoethoxy)tetrahydro-2H-pyran (2)の合成	14
2.1.2 2,7-dibromofluorene (4)の合成	15
2.1.3 2,7-Dibromo-9,9-di(2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)-fluorene(5)の合成	16
2.1.4 7-Dibromo-9,9-dihydroxyethyl-fluorene (6)の合成	17
2.1.5 2,7-dibromo-9,9-diallyloxyethyl-fluorene (7)の合成	18
2.2 Suzuki カップリングを利用した poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co- (9,9-diallyloxyethyl-fluorene)] (10)の合成	19
2.3 Suzuki カップリングを利用した poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)] (12)の合成	20
2.4 2.3 poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co- (9,9-bis((polydimethylsiloxane)ethoxyethyl)-fluorene)] (15)の合成	21
2.4.1 polydimethylsiloxane Si-H endgroup(14)の合成	21
2.4.2 poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co- (9,9-bis((polydimethylsiloxane)ethoxyethyl)-fluorene)] (15)の合成	22
2.5 ヒドロシリル化のモデル実験	22
2.6 使用した溶媒の精製	23
2.7 使用装置	23
スペクトル集	24
第3章 結果と考察	56
第1部 フルオレン骨格のポリジメチルシロキサン含有 π 共役高分子の合成	57
3.1 poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-(9,9-bis((polydimethylsiloxane)ethoxyethyl)-fluorene)] (15) の合成	58
3.1.1 モノマー (7) の合成	58
3.1.2 3.1.2 Suzuki カップリングを利用したポリマーの合成	59
3.1.2.1 Suzuki カップリング反応を利用したポリマー (10) の合成	59
3.1.2.2 アリル基含有ポリマー(polymer(10))の構造確認	60
3.1.2.3 Suzuki カップリング反応によるポリマー10の重合結果	61
3.1.2.4 Suzuki カップリング反応を利用したポリマー (12) の合成	61

3.1.3	poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-(9,9-bis((polydimethylsiloxane)ethoxyethyl)-fluorene)] (15)の合成	61
3.1.3.1	polydimethylsiloxane Si-H endgroup(14)の合成	62
3.1.3.2	リビングアニオン重合によるポリマー 14 の重合結果	62
3.1.3.3	アリル基含有ポリマー(polymer(10))のヒドロシリル化反応 (ポリマー(15)の合成)	63
3.1.3.4	PDMS 含有ポリマー(polymer(15))の構造確認	64
3.1.3.5	ヒドロシリル化反応によるポリマー(15)の合成結果と GPC による調査	65
3.1.3.6	ヒドロシリル化のモデル実験	67
3.1.3.7	ヒドロシリル化のモデル実験の GPC による調査	68
第2部	ハイブリッドシリコーンゴムの合成	69
3.2	ハイブリッドシリコーンゴムの合成	70
3.2.1	ハイブリッドシリコーンゴムの合成 (付加反応 (白金硬化) タイプ)	70
3.2.2	ハイブリッドシリコーンゴムの光学特性 (付加反応 (白金硬化) タイプ)	72
3.2.3	ハイブリッドシリコーンゴムの有用性	73
3.2.4	ハイブリッドシリコーンゴムの合成 (ラジカル反応タイプ)	75
第4章	ハイブリッドシリコーンゴムの光学特性 (ラジカル反応タイプ)	77
第5章	総括	79
	総括	78
	参考文献	80
	謝辞	81

第 1 章

緒言

緒言

現在、照明材料として多く普及されているものは白熱電球と蛍光灯である。白熱電球はガラス球内のフィラメントのジュール熱による輻射を利用した電球であり、電力の多くが赤外線や熱として放出されるために発光効率が悪いとされている。日常的に用いられている 100W ガス入り白熱電球では可視放射が 10%、赤外放射 72% となり残りが熱伝導の消費とされている。一方、蛍光灯とは放電で発生する紫外線を蛍光体に当てて可視光線に変換する光源であり、有害な水銀をしようしているという問題点がある。



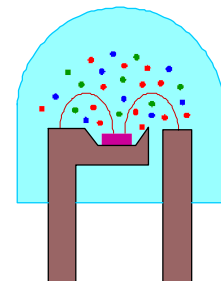
そこで、既存の照明材料に代わる次世代材料として発光ダイオード照明に移行する取り組みが行われている。その代表的なものが有機電界発光（有機 EL）と白色発光ダイオード（白色 LED）である。いずれも直流駆動で作動し、作動電圧も低いことから、省エネ型の照明として期待されている。有機 EL は電圧をかけると発光する物質であり、低電力で高い輝度を得ることができ、視認性、応答速度、寿命、消費電力の点で優れており、液晶ディスプレイのように薄型にできる。一方 LED は点光源ではあるものの、数ボルトの電圧で電流が流れ発光する。また有機 EL と同じ利点を持つ。そして白色 LED は高輝度青色発光 LED の登場で、近年急速に発展している。白色 LED の多くは青色 LED と YAG に代表される黄色蛍光体の組み合わせにより、白色発光を実現している。通常は、円植生を向上させるために、さらに多くの蛍光体を添加しているのが普通である。しかし、蛍光体の多くはサマリウムやイットリウムなどのレアアースを使用しているので、将来の安定供給という点で不安がある。特に照明の莫大な量の蛍光体が必要とする。



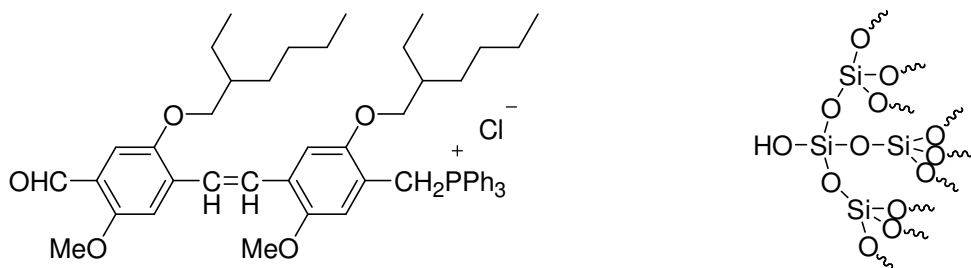
白色 LED



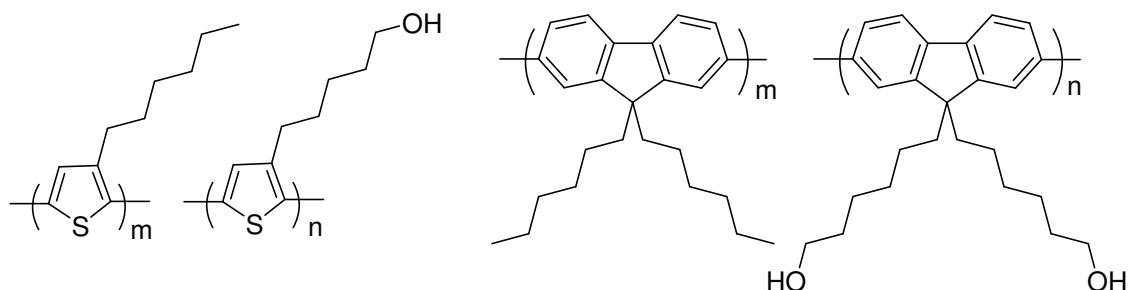
有機 EL



一方、当研究室は代表的な有機 EL 高分子である poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene)(MEH-PPV)をジホスホニウム塩とジアルデヒドとの Wittig 反応によって調製し、得られた MEH-PPV の存在下でテトラエトキシシラン (TEOS) のゾルゲル法を行った。その結果オレンジ色の透明ハイブリッドが得られ、ポリマーの析出は全く観察されなかった。すなわち MEH-PPV の鎖末端に存在するホスホニウム塩部位とシラノール官能基との間の静電相互作用が均一な混和に有効に働いていることが分かった。



次に高分子系有機 EL 分子として知られるポリアルキルチオフェン (P3HexTh) やポリフルオレン誘導体に着目した。それぞれシリカとの混和性を向上するためにヘキシル基の末端に水酸基を導入した。その結果シリカとの混和性が向上し、高分子析出のない均一なハイブリッドが得られることが分かった。すなわち水酸基とシラノール官能基との間の水素結合が、均一な混和に寄与したと考えられる。



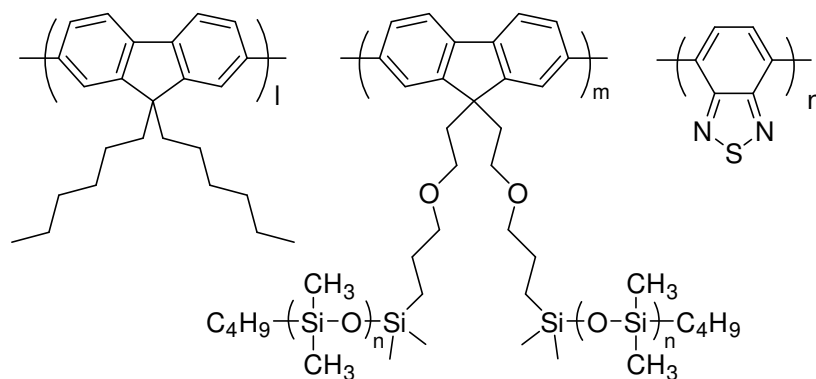
よって中性の有機分子である π 共役高分子であっても鎖末端あるいは主鎖中に適当な極性官能基が存在すればシラノール官能基との間に相互作用が発現し、均一なハイブリッドが形成することが分かった。

π 共役高分子をシリカとハイブリッド化を行うことで、発光分子が透明媒体中に孤立分散された状態で固定化される。溶液状態では蛍光を発するが固体状態では分子間消光のために蛍光が観測されない。しかしシリカとのハイブリッドを形成させることによって、溶液状態と同様な蛍光を発するようになる。また分子間消光を抑制することで発光輝度の向上が可能になることも興味深い。ただし有機 EL 素子の発光層としてハイブリッドを考えた場合、シリカが絶縁体なので、高濃度で有機分子をシリカ中に含有させる必要がある。

またポリジメチルシロキサンを用いたハイブリッド材料（PDMS 系ハイブリッド、一般にはシリコーン樹脂と呼ばれる）は 200°C 以上の耐熱性と柔軟性を併せ持った新規の機能性弾性材料として期待されている。このような耐熱性を有する弾性材料の要求は、電気部材を中心に、高熱伝導シート、絶縁シート・テープ、塗膜、LED 封止剤と多岐にわたっている。特徴として 200~250°C で連続しようが可能、柔軟性に優れている（冷熱衝撃、基材の変形に対して高い追従性、密着性）、光劣化しにくい（高い耐候性）などがある。

以上の発想に基づき、ポリフルオレンを LED 封止剤であるシリコーン樹脂中に均一にハイブリッド化することができれば、新しい蛍光材料として機能すると期待できると考えた。特に、本研究では、フルオレン骨格を有する発光高分子に着目した。ポリフルオレンは高輝度の青色発光を示す有機高分子として知られていたが、9 位の水素原子が酸化され、ケトンが生じやすく、そのために発光寿命が短いのが欠点であった。しかし、フルオレンの 9 位にアルキル基を導入することで、この酸化反応が防止でき、高性能発光高分子として注目されるようになった。さらに、フルオレンと他のアリアル基を組み合わせることによって、発光色を青色から赤色まで幅広くチューニングできることが分かり、現在多くの研究がなされている。

そこでフルオレンとベンゾチアジアゾール骨格を有する高輝度の黄色発光高分子である PFBT に着目した。モノマーであるフルオレンの 9 位に導入したビニル基に PDMS を導入することで、シリコーンとの混和性を向上し、均一なハイブリッド体が形成できると考えた。



PFBT(PDMS)

PFBT(allyl)を Suzuki カップリング反応によって調製し、その重合条件を検討した。さらにヒドロシリル化によって allyl 部位に PDMS をグラフト化させ、シリコーンとのハイブリッド化反応を行い、その光学特性を評価した。

第 2 章

実験項

2.1 2,7-dibromo-9,9-diallyloxyethylfluorene (7)の合成

2.1.1 2-(2-bromoethoxy)tetrahydro-2H-pyran (2)の合成 (Scheme 1)

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 200mL ナスフラスコに 3,4-dihydro-2H-pyran (1) 9.8g (120mmol), 塩化メチレン 50mL を加えた後、攪拌しながら 2-bromoethanol 10g (80mmol) を滴下した。PPTS を添加し、室温で 13 時間攪拌した。反応終了後、塩化メチレンで抽出、蒸留水、飽和食塩水の順で洗浄した。有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、溶媒を減圧留去した。減圧蒸留 (56-58°C/0.1mmHg) で精製し、無色透明液体として(2)を得た。

収量 (収率) 12g (70%)

^1H NMR (CDCl_3) δ ppm (Fig.1)

a) 4.67 (t, $J = 3.24$ Hz 1H)

b) 4.05 ~ 3.41 (m, 6H)

c) 1.96 ~ 1.45 (m, 6H)

^{13}C NMR (CDCl_3) δ ppm (Fig.2)

A) 98.8

B) 67.5

C) 62.2

D) 30.8

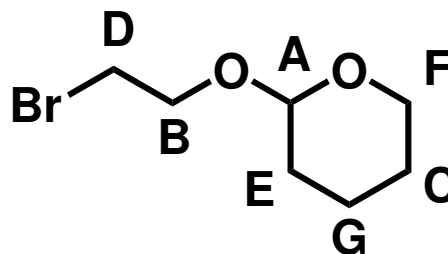
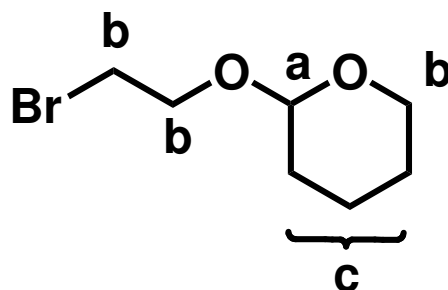
E) 30.4

F) 25.3

G) 19.1

IR (NaCl) cm^{-1} (Fig.3)

2942 ($\nu_{\text{C-H}}$) 1126 ($\nu_{\text{C-O-C}}$)



2.1.2 2,7-dibromofluorene (4)の合成 (Scheme 1)

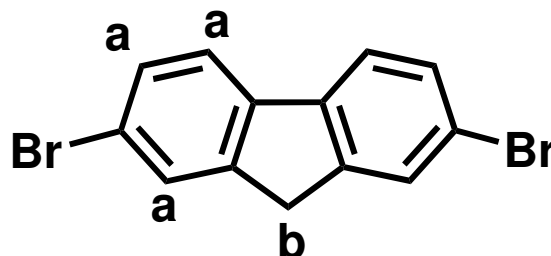
恒温槽、ジムロート冷却器を備え付けた 300mL ナスフラスに fluorene (3)10g (60mmol),クロロホルム 150mL, 塩化鉄 (III)を加えアルミ箔で覆い遮光し-78°Cで攪拌しながら、臭素 34g (0.22mmol)を滴下した。その後室温で 24 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルムで抽出、チオ硫酸ナトリウム水溶液、蒸留水の順で洗浄した。有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、溶媒を減圧留去した。ヘキサンにより再結晶を行い、淡黄色粉末として (4) を得た。

収量 (収率) 15g (77%)

^1H NMR (CDCl_3) δ ppm (Fig.4)

a) 7.65 ~ 7.47 (m, 3H)

b) 3.82 (s, 1H)



^{13}C NMR (CDCl_3) δ ppm (Fig.5)

A) 144

B) 140

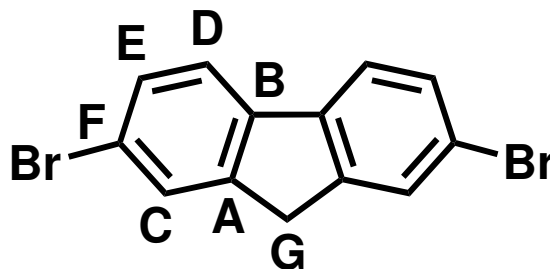
C) 130

D) 128

E) 121

F) 120

G) 36.5



IR (KBr) cm^{-1} (Fig.6)

2964 ($\nu_{\text{C-H}}$)

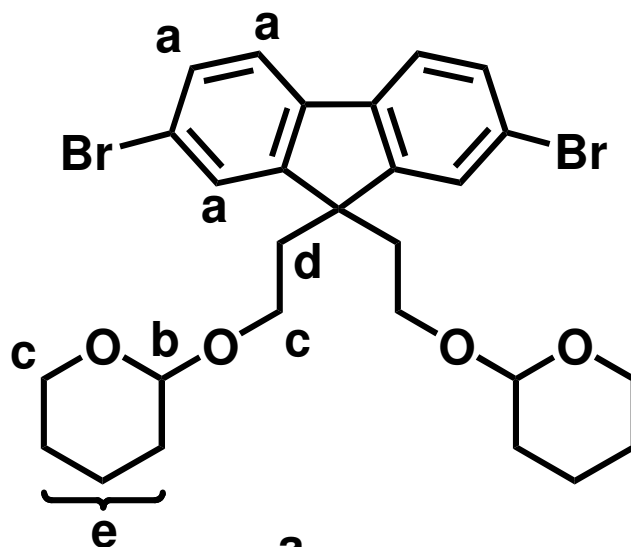
2.1.3 2,7-Dibromo-9,9-di (2- (2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)-fluorene(**5**) の合成 (Scheme 2)

マグネティックスターラーを備え付けた 100mL ナスフラスに 2,7-dibromofluorene (**4**)4.1g (13mmol) ,50wt%NaOHaq 5.0mL ,DMSO 30mL , 2-(2-bromoethoxy)tetrahydro-2H-pyran 6.2g (30mmol) , Et₄NBr0.45g (2.15mmol)を加えて、室温で 24 時間攪拌した。塩化メチレンで抽出、蒸留水で洗浄後、有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラム (クロロホルム) により第一成分を分取し、淡黄色粘性液体を得た。さらにエタノールにより再結晶することにより、白色固体(**5**)を得た。

収量 (収率) 6.2g (85%)

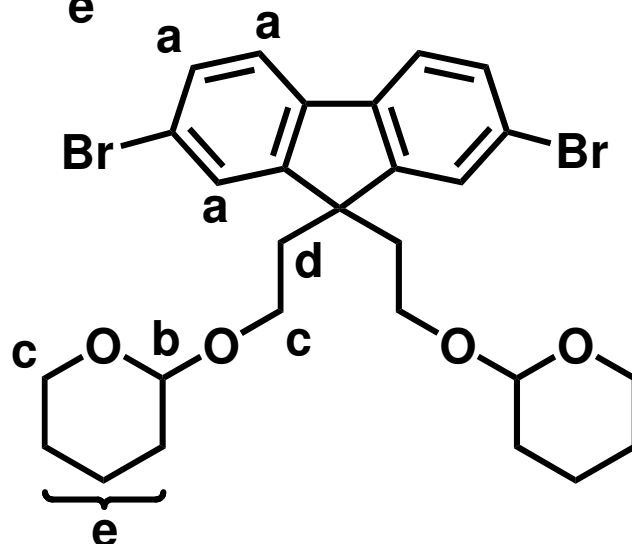
¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig.7)

- a) 7.57 ~ 7.42 (m, 3H)
- b) 4.11 (t, *J* = 2.7 Hz 1H)
- c) 3.68 ~ 3.10 (m,4H)
- d) 2.36 (t, *J* = 6.8 Hz 2H)
- e) 1.68 ~ 1.23 (m,6H)



¹³C NMR (CDCl₃)δ ppm (Fig.8)

- A) 144
- B) 140
- C) 130
- D) 128
- E) 121
- F) 120
- G) 36.5



IR (KBr) cm⁻¹ (Fig.9)

- 2938 (ν_{C-H})
- 1130 (ν_{C-O-C})

2.1.4 7-Dibromo-9,9-dihydroxyethyl-fluorene (**6**)の合成 (Scheme 2)

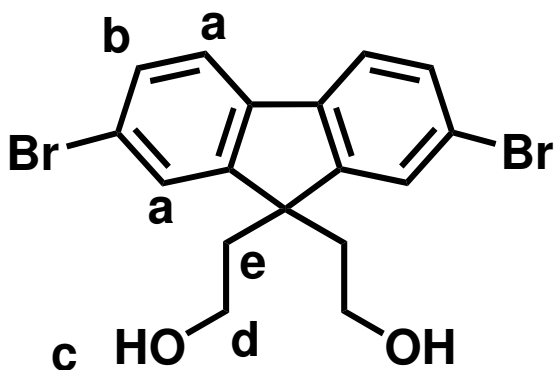
マグネティックスターラーを備え付けた 100mL ナスフラスに 2,7-Dibromo-9,9-di (2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)-fluorene (**5**) 2.3g (4.0mmol) , エタノール 50mL , 蒸留水 2.5mL , 濃硫酸 2.5mL を加えて、2 時間加熱還流を行った。反応終了後、クロロホルムで抽出、蒸留水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去させた。得られた白色粉末をヘキサンでほぐし洗いをを行った。乾燥後、淡黄色固体 (**6**) を得た。

収量 (収率) 1.5g (91%)

^1H NMR (DMSO) δ ppm

- a) 7.83 ~ 7.77 (m, 2H)
- b) 7.55 ~ 7.51 (m, 1H)
- c) 4.18 (t, $J = 4.86$ Hz 1H)
- d) 2.68 ~ 2.62 (m, 2H)
- e) 2.24 (t, $J = 8.1$ Hz 2H)

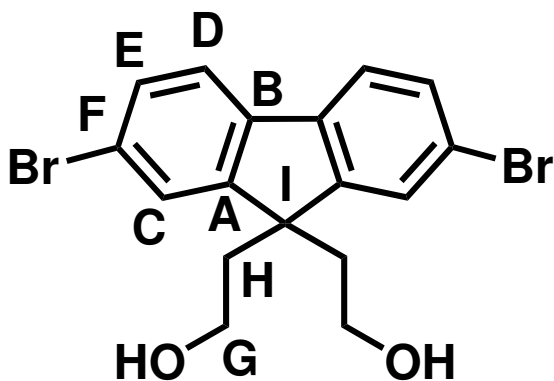
(Fig.10)



^{13}C NMR (CDCl_3) δ ppm

- A) 153
- B) 136
- C) 130
- D) 126
- E) 121
- F) 120
- G) 56.3
- H) 45.8
- I) 42.9

(Fig.11)



IR (KBr) cm^{-1}

3282 ($\nu_{\text{O-H}}$) 2929 ($\nu_{\text{C-H}}$)

(Fig.12)

2.1.5 2,7-dibromo-9,9-diallyloxyethyl-fluorene (7)の合成 (Scheme 3)

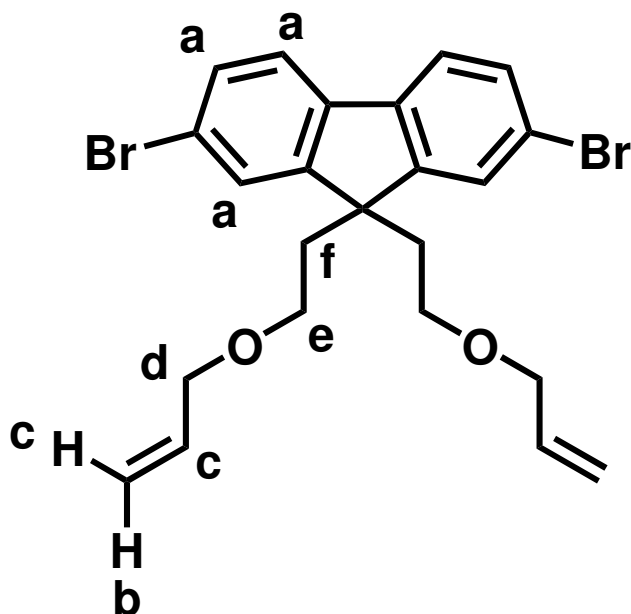
マグネティックスターラーを備え付けた 100mL ナスフラスに 2,7-Dibromo-9,9-dihydroxyethyl-fluorene (6) 1.0g (2.4mmol)、DMSO 10mL、allyl bromide 0.64 (5.3mmol)、粉末水酸化カリウム 0.54 (9.6mmol)を加えて、24 時間加熱還流を行った。反応終了後、クロロホルムで抽出、蒸留水、で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去させた。シリカゲルカラム (ジクロロメタン) により第二成分を分取し、淡黄色粘性液体 (7) を得た。

収量 (収率) 0.51g (43%)

^1H NMR (CDCl_3) δ ppm

- a) 7.55 ~ 7.44 (m, 3H)
- b) 5.74 ~ 5.59 (m, 1H)
- c) 5.09 ~ 5.01 (m, 2H)
- d) 3.60 ~ 3.57 (m, 2H)
- e) 2.77 (t, $J = 8.1$ Hz 2H)
- f) 2.34 (t, $J = 7.6$ Hz 2H)

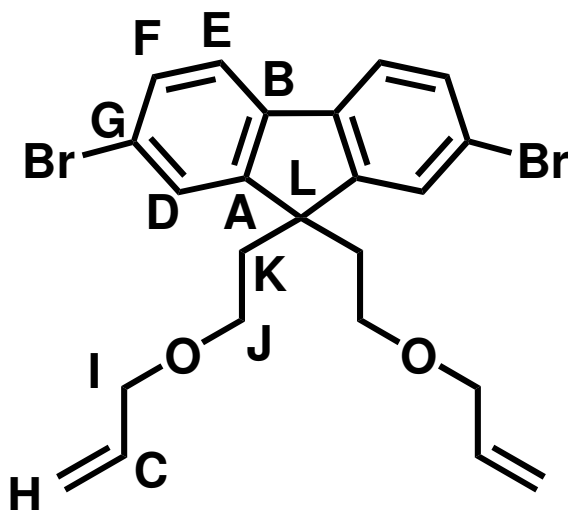
(Fig.13)



^{13}C NMR (CDCl_3) δ ppm

- A) 150
- B) 138
- C) 134
- D) 131
- E) 127
- F) 122
- G) 121
- H) 117
- I) 71.6
- J) 65.9
- K) 51.9
- L) 39.5

(Fig.14)



IR (KBr) cm^{-1}

2929 ($\nu_{\text{C-H}}$) 1038 ($\nu_{\text{C=C}}$)

(Fig.15)

2.2 Suzuki カップリングを利用した poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co- (9,9-diallyloxyethyl-fluorene)] (**10**)の合成 (Scheme 4)

マグネティックスターラーを備え付けた 50mL ナスフラスに 9,9 - dihexylfluorene-2,7 -diboronic acid bis (1,3-propanediol) ester (**8**)0.44g (0.88mmol), 4,7-dibromo - (2,1,3-benzothiadiazole) (**9**)0.13g (0.44mmol) , 2,7-dibromo-9,9-diallyloxyethyl-fluorene (**7**) 0.22g (0.44mmol) 精製トルエン 10mL , 相間移動触媒として Aliquat®336 (Aldrich 製) を数滴加え、脱気を行った。さらに 2M 炭酸ナトリウム水溶液 2.5 mL , tetrakis(triphenylphosphine) palladium (**0**) 25mg (0.022mmol) を加えた。反応温度 90°C とし、窒素雰囲気下で 24 時間攪拌した。反応終了後、溶媒を減圧留去させ、少量のクロロホルムに溶解させた後、メタノールに注ぎ、析出した固体を濾別した。さらにソックスレー抽出器を用いて 24 時間メタノールで洗浄後、24 時間クロロホルムで抽出した。溶媒を減圧留去させ、黄色固体 (**10**) を得た。

収量 (収率) 0.20g (40%)

^1H NMR (CDCl_3) δ ppm (Fig.16)

^{13}C NMR (CDCl_3) δ ppm (Fig.17)

IR (ATR) cm^{-1} (Fig.18)

UV-vis (THF solution) nm (Fig.19)

$\lambda_{\text{max}} = 452, 351$

PL (THF solution) nm (Fig.20)

$\lambda_{\text{em}} = 560$

GPC (TSK gel MultiporeH_{XL}-M)

$M_w = 6600$ $M_n = 18000$ $M_w / M_n = 2.7$

2.3 Suzuki カップリングを利用した poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)] (**12**)の合成 (Scheme 5)

マグネティックスターラーを備え付けた 50mL ナスフラスに 9,9 - dihexylfluorene-2,7 -diboronic acid bis (1,3-propanediol) ester (**8**)0.65g (1.1mmol), 4,7-dibromo - (2,1,3-benzothiadiazole) (**9**)0.26g (0.88mmol) , 2,7-dibromo-9,9-hexyl-fluorene (**11**)0.11g (0.22mmol) 精製トルエン 10mL , 相間移動触媒として Aliquat®336 (Aldrich 製) を数滴加えた。さらに 2M 炭酸ナトリウム水溶液 2.5 mL , tetrakis(triphenylphosphine) palladium (**0**) 25mg (0.022mmol) を加え、窒素でバブリングを 30 分行った。反応温度 90°C として、窒素雰囲気下で 24 時間攪拌した。反応終了後、溶媒を減圧留去させ、少量のクロロホルムに溶解させた後、メタノールに注ぎ、析出した固体を濾別した。さらにソックスレー抽出器を用いて 24 時間メタノールで洗浄後、24 時間クロロホルムで抽出した。溶媒を減圧留去させ、黄色固体 (**12**) を得た。

収量 (収率) 0.88g (86%)

^1H NMR (CDCl_3) δ ppm (Fig.21)

^{13}C NMR (CDCl_3) δ ppm (Fig.22)

IR (ATR) cm^{-1} (Fig.23)

UV-vis (THF solution) nm (Fig.24)

$\lambda_{\text{max}} = 450, 351, 319$

PL (THF solution) nm (Fig.25)

$\lambda_{\text{em}} = 560$

GPC (TSK gel MultiporeH_{XL}-M)

$M_w = 9800$ $M_n = 20000$ $M_w / M_n = 2.0$

2.4 2.3 poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co- (9,9- bis ((polydimethylsiloxane)ethoxyethyl)-fluorene)] (**15**)の合成

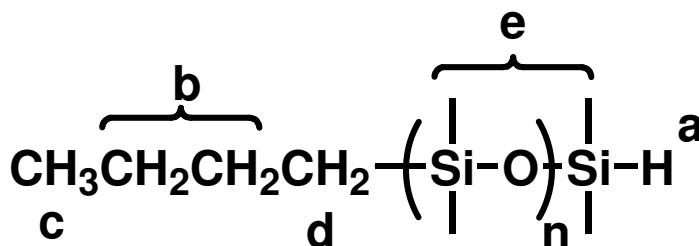
2.4.1 polydimethylsiloxane Si-H endgroup(**14**)の合成 (Scheme 9)

マグネティックスターラーを備え付けた 100mL ナスフラスにヘキサメチルシクロトリシロキサン (D_3) (**13**)6g (27mmol), 精製シクロヘキサン 5mL を加え、窒素雰囲気下で *n*-ブチルリチウム (ヘキサン) 溶液 1.6mL (2.7mmol)を滴下した。室温で 4 時間攪拌後、ジエチレングリコールジメチルエーテルを 1.2mL 加え、さらに室温で 12 時間攪拌した。反応終了後、末端停止剤としてジメチルクロロシランを 0.75mL (6.8mmol)加えて 2 時間攪拌した。溶媒を減圧留去し、ベンゼンでほぐし洗いをし、溶媒を減圧留去して、透明粘性液体 (**14**)を得た。

収量 (収率) 4.8g (80%)

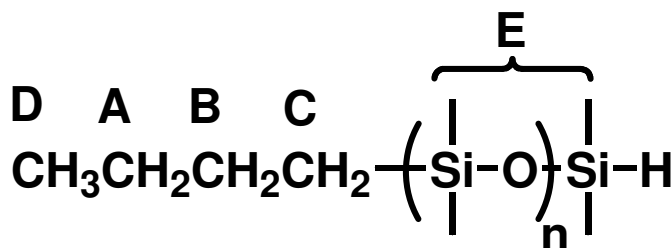
1H NMR ($CDCl_3$) δ ppm (Fig.26)

- a) 4.65 ~ 4.61 (m, 1H)
- b) 1.36 ~ 1.23 (m, 4H)
- c) 0.81 (t, $J = 8.1$ Hz, 3H)
- d) 0.49 ~ 0.43 (m, 2H)
- e) 0.11 ~ -0.056 (m, H)



^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ ppm (Fig.27)

- A) 26.2
- B) 25.3
- C) 17.8
- D) 13.6
- E) 1.16 ~ 0.51



IR (NaCl) cm^{-1} (Fig.28)

2962 (ν_{C-H}) 1261 (ν_{Si-C})

GPC (TSK gel MultiporeH_{XL}-M)

$M_w = 3300$ $M_n = 3000$ $M_w / M_n = 1.1$

2.4.2 poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-(9,9-bis((polydimethylsiloxane)ethoxyethyl)-fluorene)] (**15**)の合成 (Scheme 10)

マグネティックスターラーを備え付けた 100mL ナスフラスに poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-(9,9-diallyloxyethyl-fluorene)] (**10**)20mg(0.00010mmol) , 精製トルエン 10mL , 酸化白金 20mg (0.088) , polydimethylsiloxane Si-H endgroup (**14**)1.0g (0.30mmol) を加えて、反応温度 90°C として、窒素雰囲気下で 24 時間攪拌した。反応終了後、ろ過により酸化白金を取り除き、溶媒を減圧留去し、黄色粘性液体 (**15**) を得た。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm (Fig.29)

IR (ATR) cm^{-1} (Fig.30)

UV-vis (THF solution) nm (Fig.31)

$\lambda_{\text{max}} = 445, 340, 314$

PL (THF solution) nm (Fig.33)

$\lambda_{\text{em}} = 563$

GPC (TSK gel MultiporeH_{XL}-M)

$M_w = 24000$ $M_n = 78000$ $M_w / M_n = 3.2$

2.5 ヒドロシリル化のモデル実験 (Scheme 11)

マグネティックスターラーを備え付けた 100mL ナスフラスに poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)] (**12**)20mg(0.00010mmol) , 精製トルエン 10mL , 酸化白金 20mg (0.088) , polydimethylsiloxane Si-H endgroup (**14**)1.0g (0.30mmol) を加えて、反応温度 90°C として、窒素雰囲気下で 24 時間攪拌した。反応終了後、ろ過により酸化白金を取り除き、溶媒を減圧留去し、黄色粘性液体を得た。

2.6 使用した溶媒の精製

- ・ シクロヘキサン

市販のシクロヘキサンに無水硫酸マグネシウムを加えて数時間還流した後、蒸留した。

2.7 使用装置

(1) ^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

JOEL JNM-EX500 型 高分解能核磁気共鳴装置

(2) FT-IR スペクトル測定

JASCO FT/IR-4100 フーリエ変換赤外分光光度計

NaCl 液膜法

KBr 錠剤法

(3) GPC 測定

低分子用：ポンプ JASCO PU-2080

検出器 TOSOH UV-8020

カラム TOSOH TSKgel G2500H + TSKgel G3000H

eluent : THF

standard : Polystyrene

(4) UV-vis スペクトル測定

SHIMADZU UV-2550 型 紫外可視分光光度計

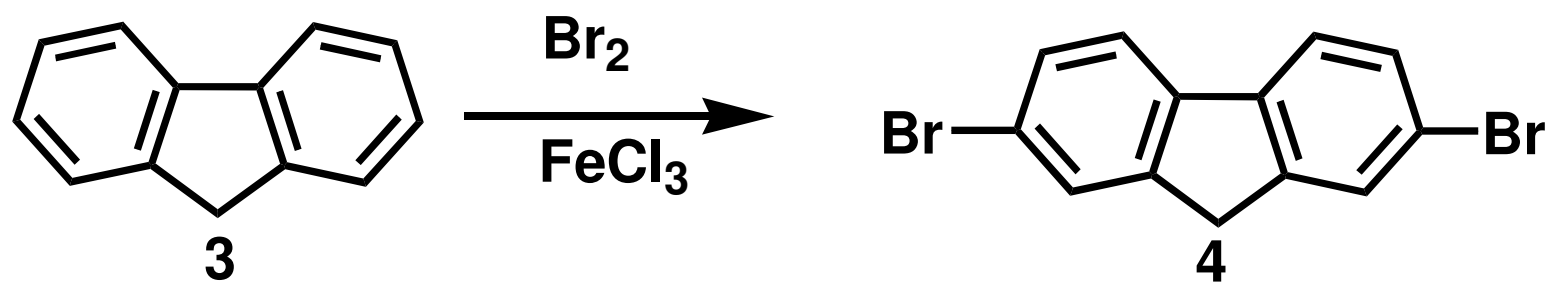
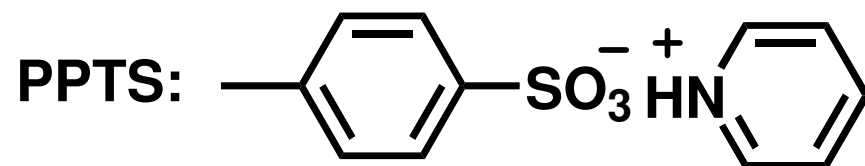
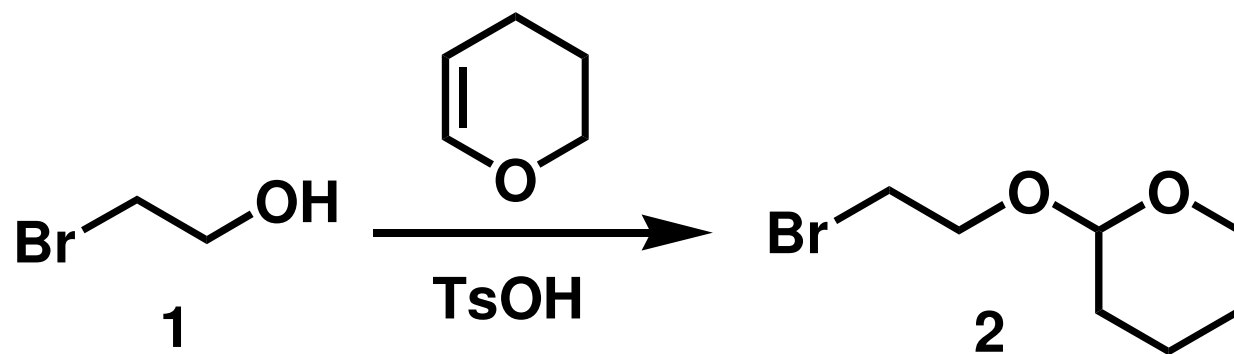
(5) 蛍光スペクトル測定

HAMAMATSU PMA-11 マルチチャンネル検出器

美館 MSPT-UV LED 集光照明装置

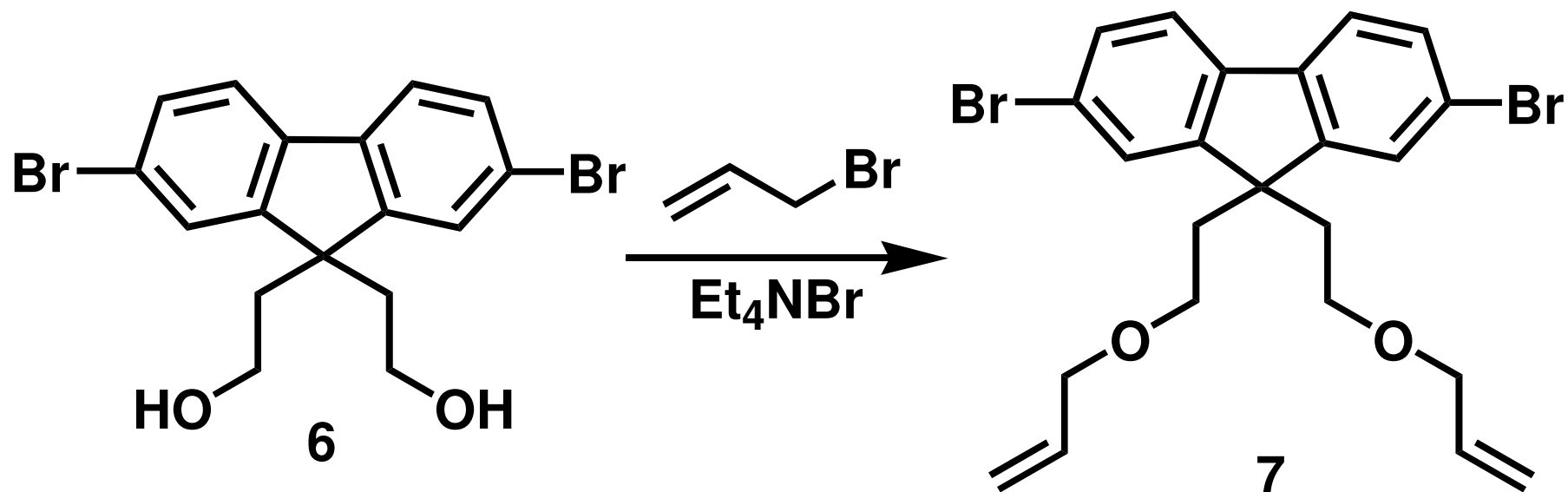
(6) TGA 測定

SII EXSTAR 6000 熱分析装置 TG / DTA 6200

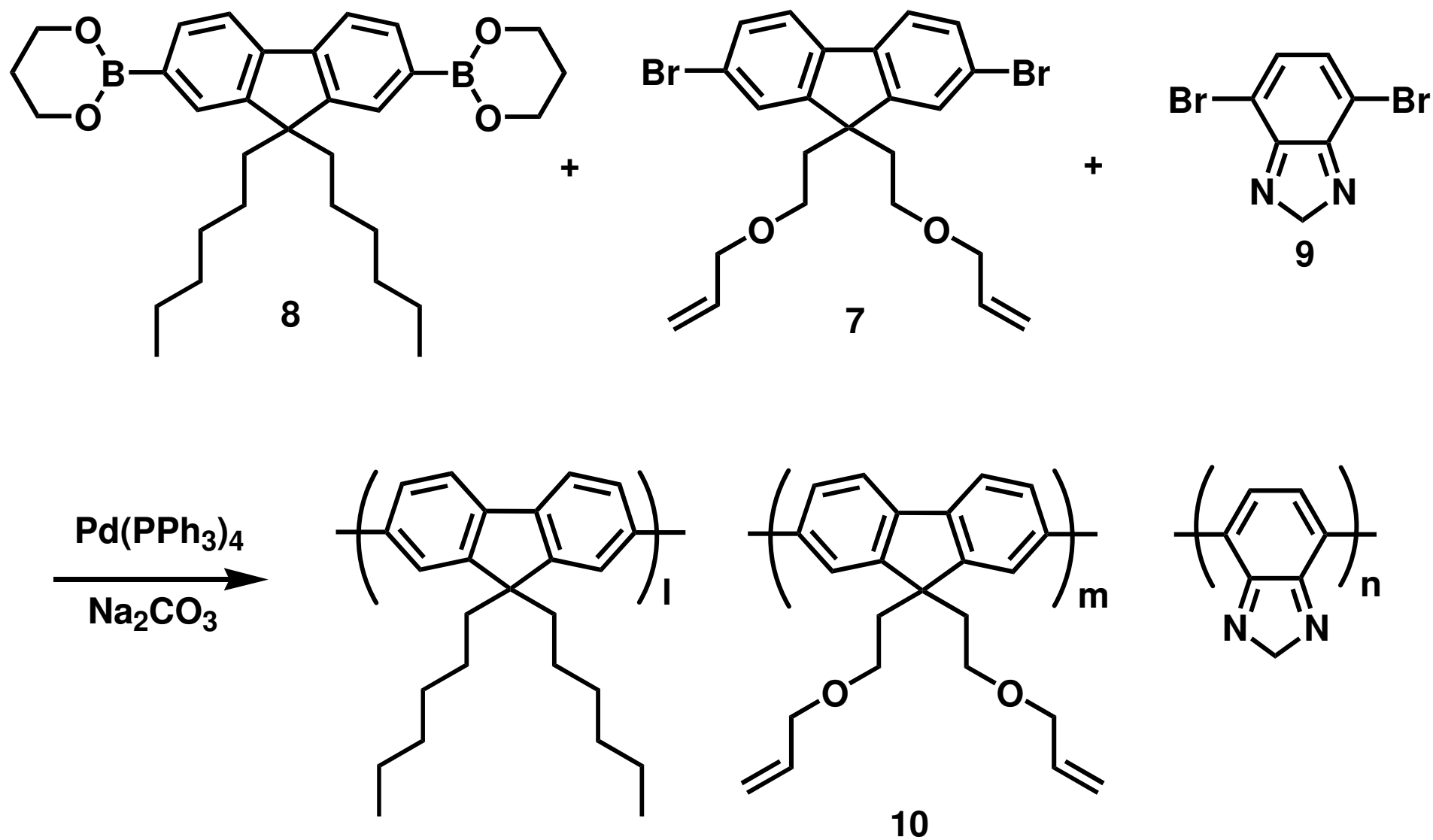


Scheme 1

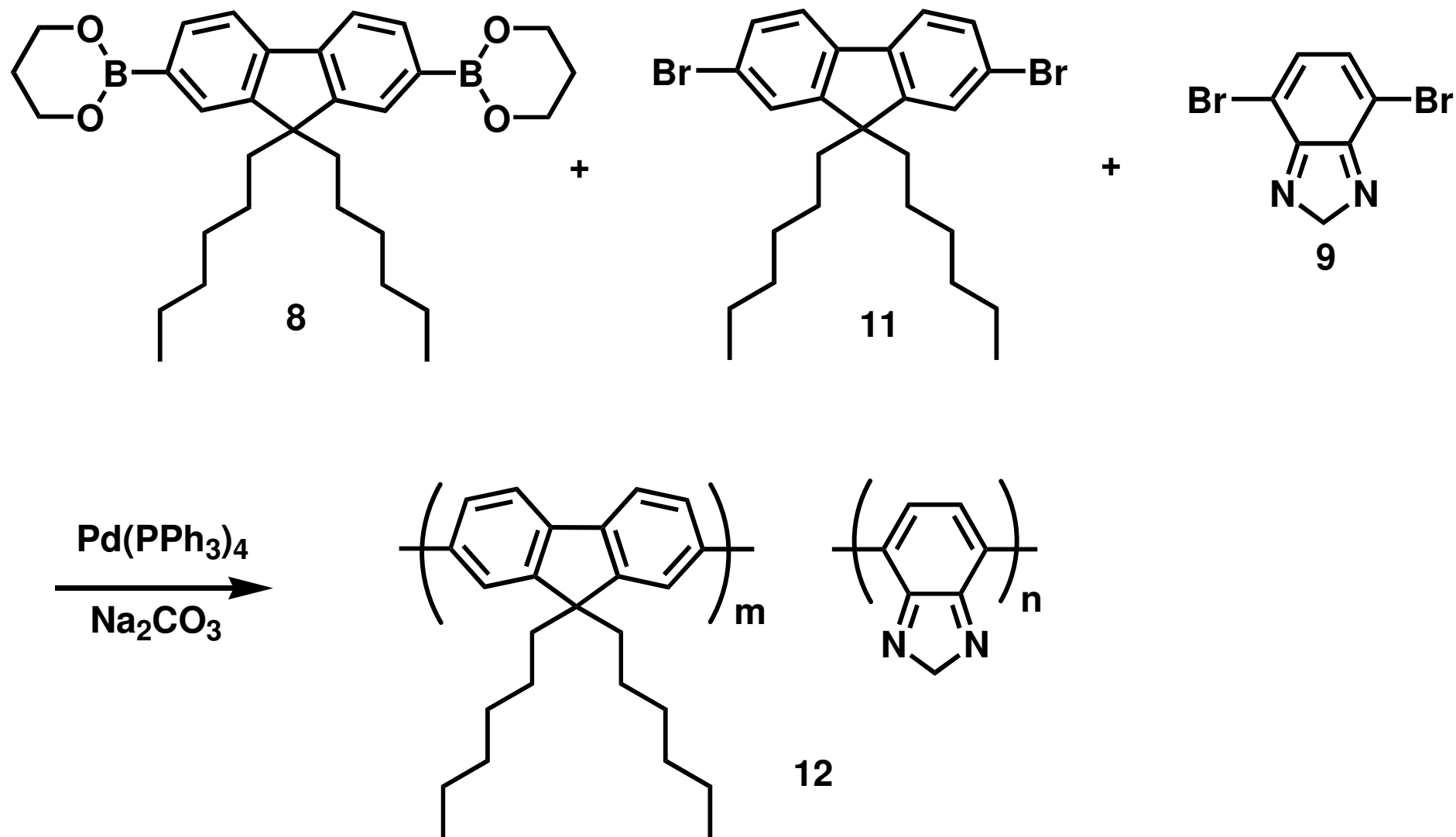




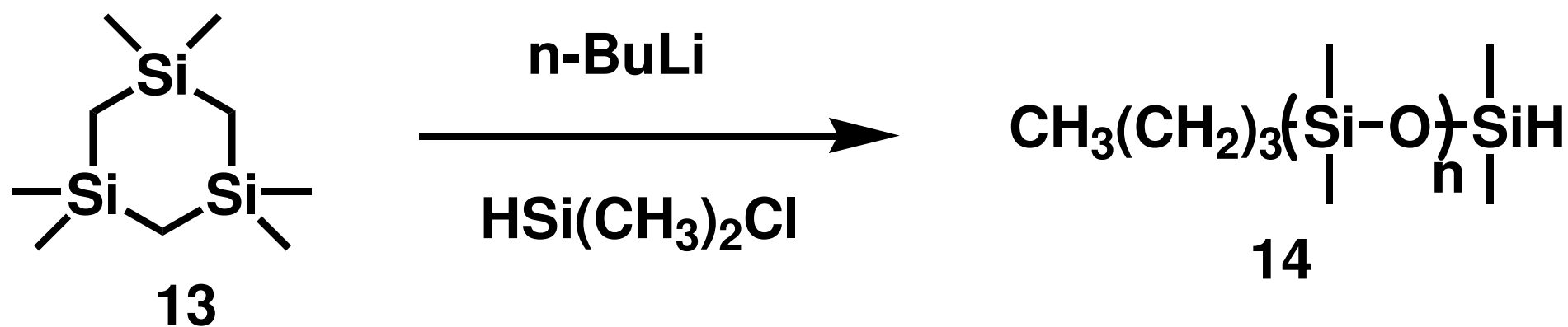
Scheme 3



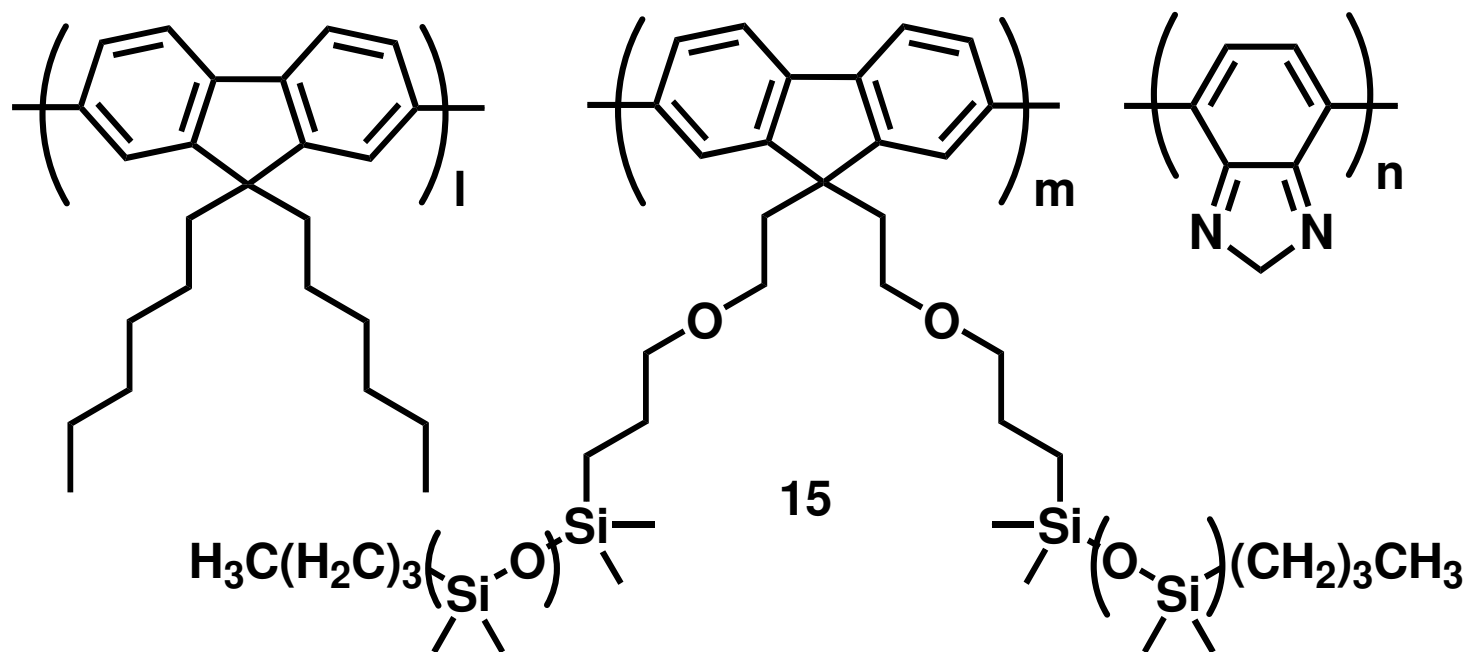
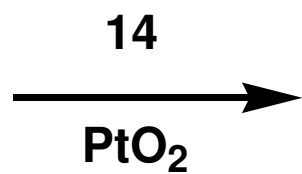
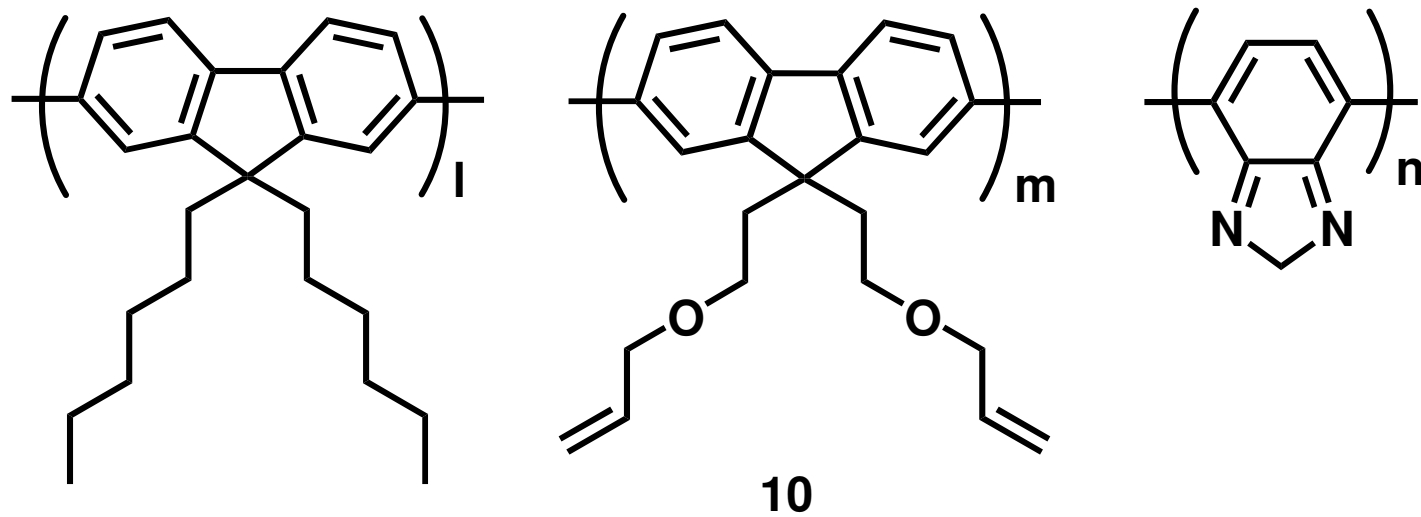
Scheme 4



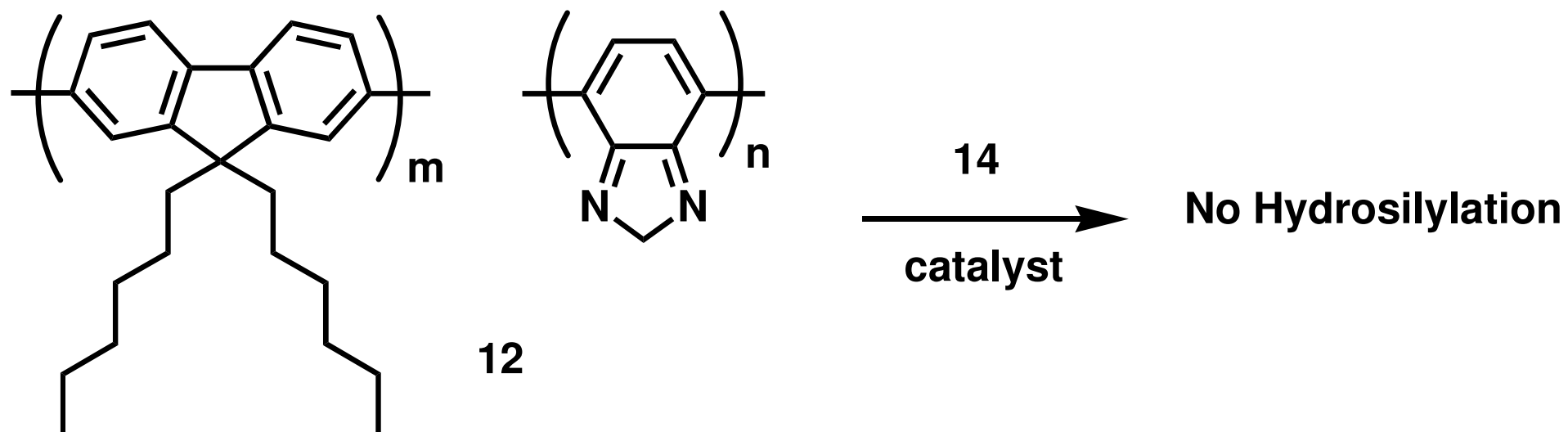
Scheme 5



Scheme 6



Scheme 7



Scheme 8

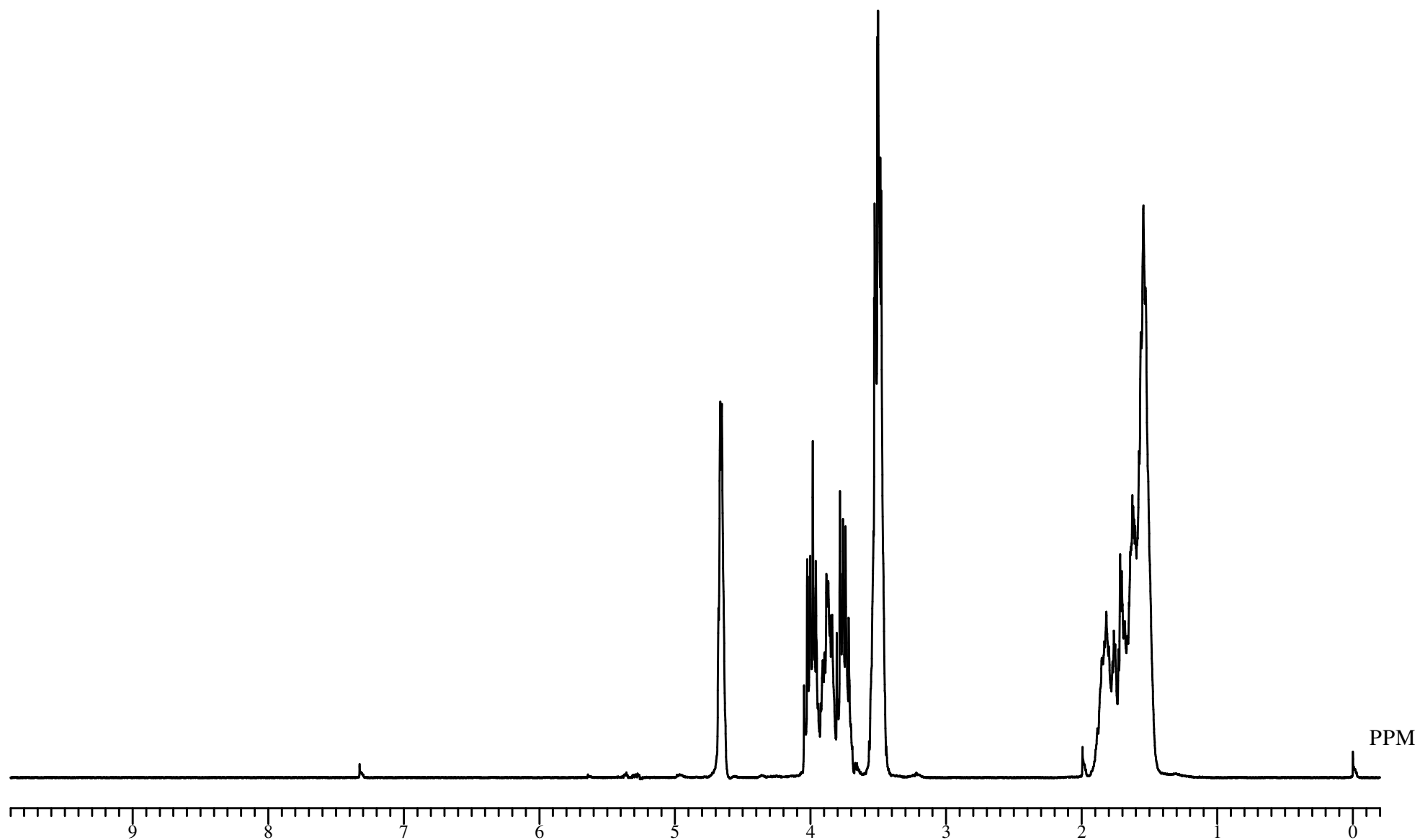


Figure 1. ^1H NMR spectrum of 2-(2-bromoethoxy)tetrahydro-2H-pyran (2)(CDCl_3)

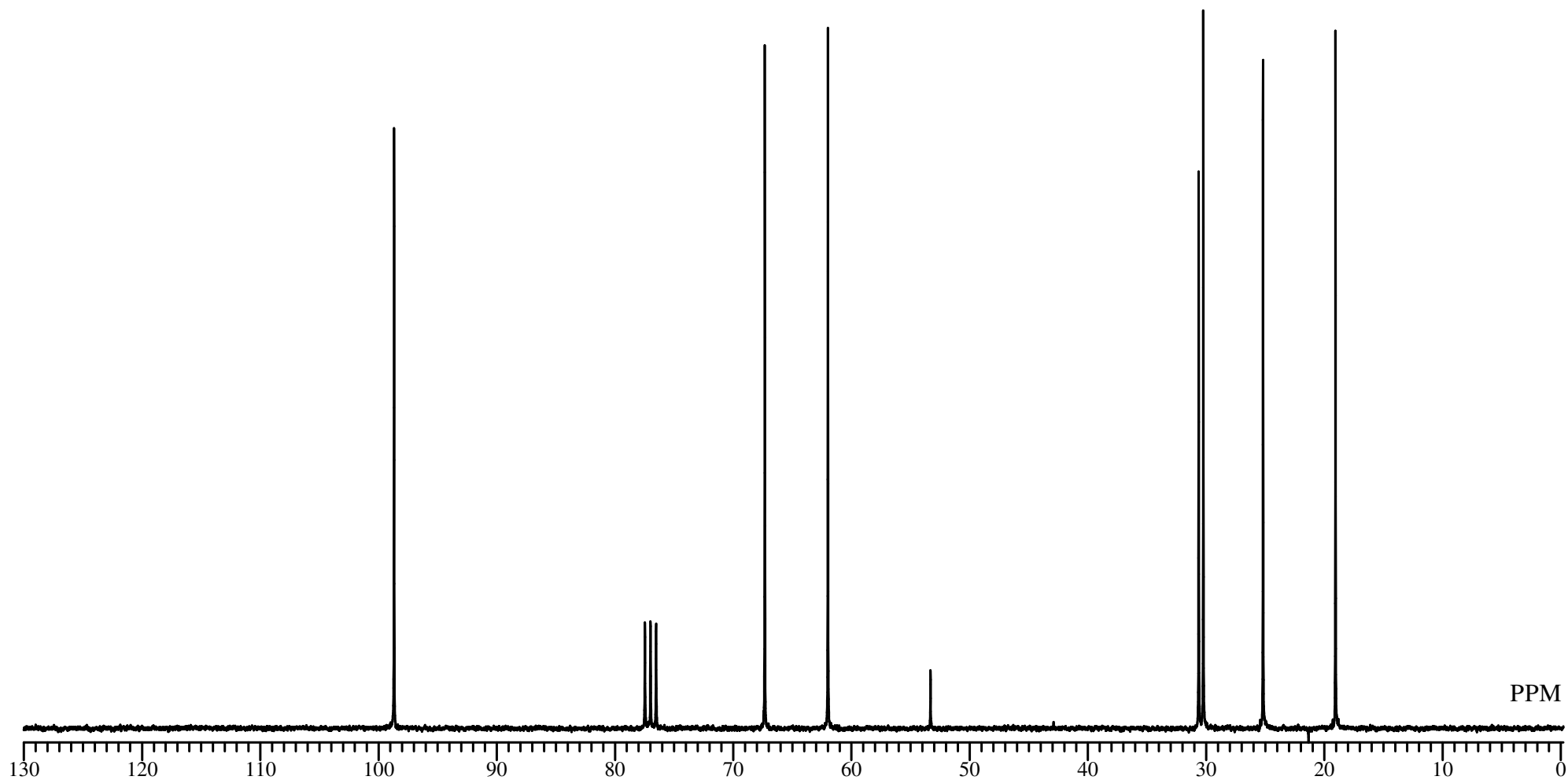


Figure 2. ^{13}C NMR spectrum of 2-(2-bromoethoxy)tetrahydro-2H-pyran (**2**) (CDCl_3)

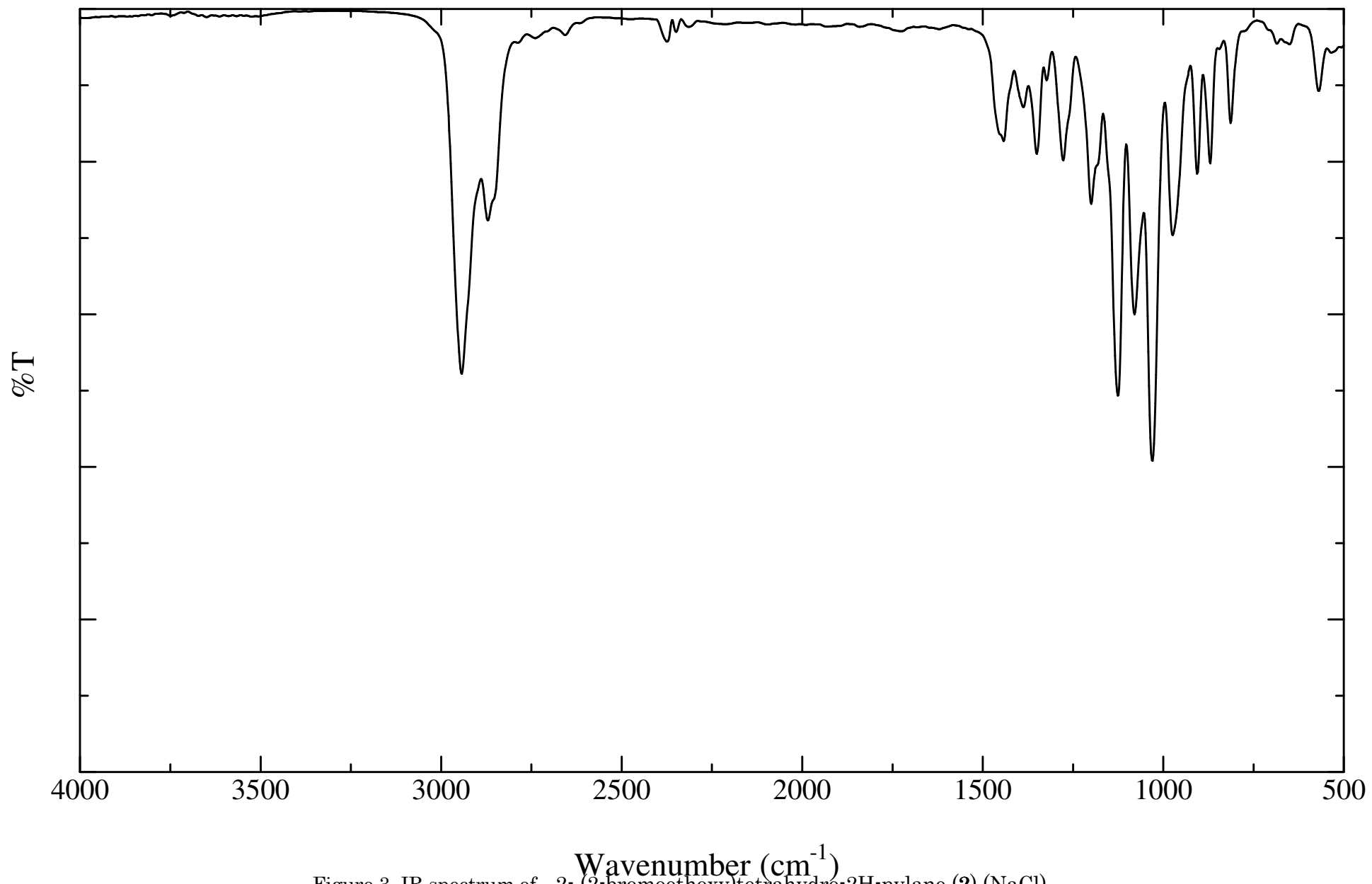


Figure 3. IR spectrum of 2-(2-bromoethoxy)tetrahydro-2H-pyran (**2**) (NaCl)

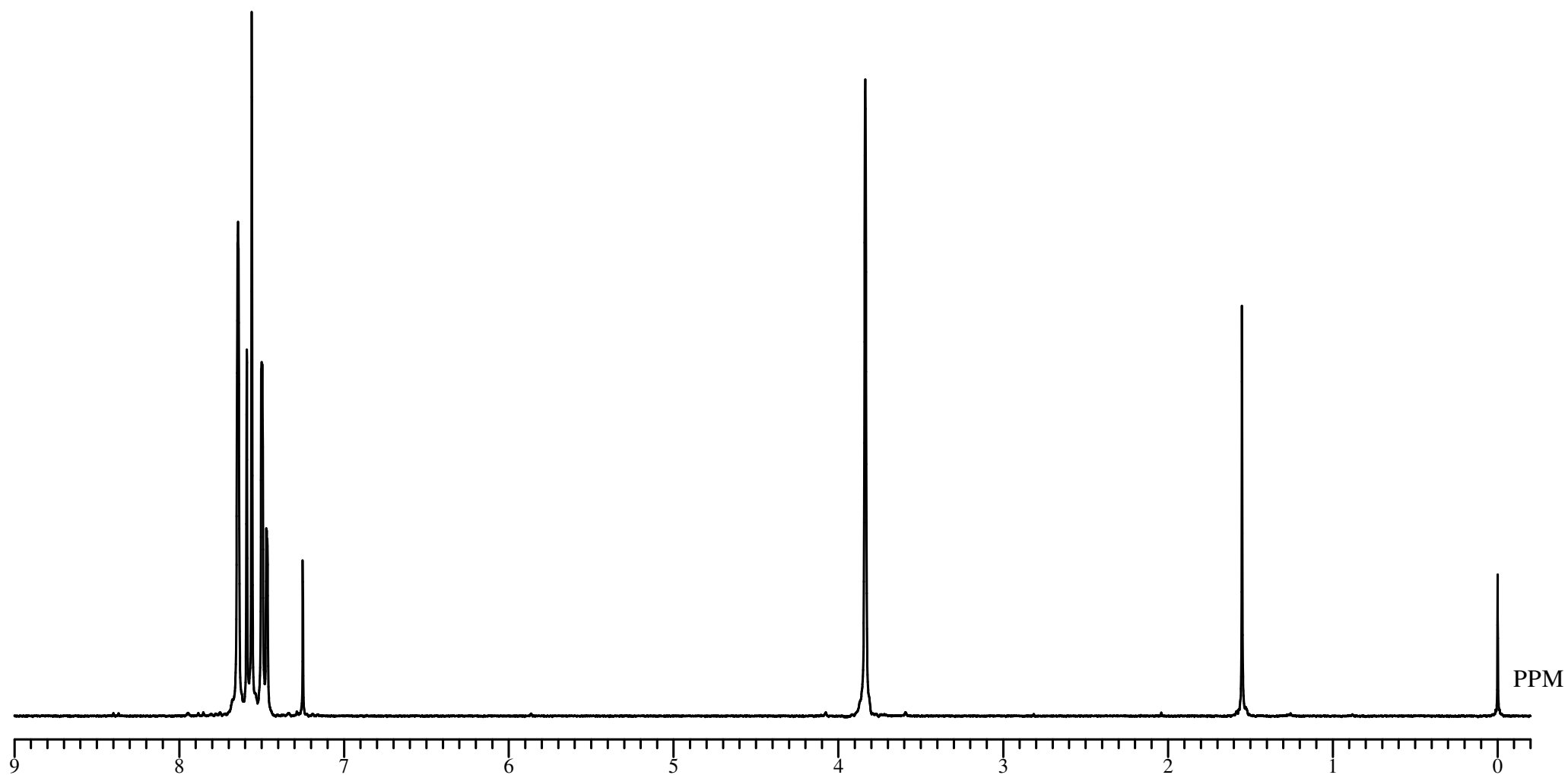


Figure 4. ^1H NMR spectrum of 2,7-dibromofluorene (4) (CDCl_3)

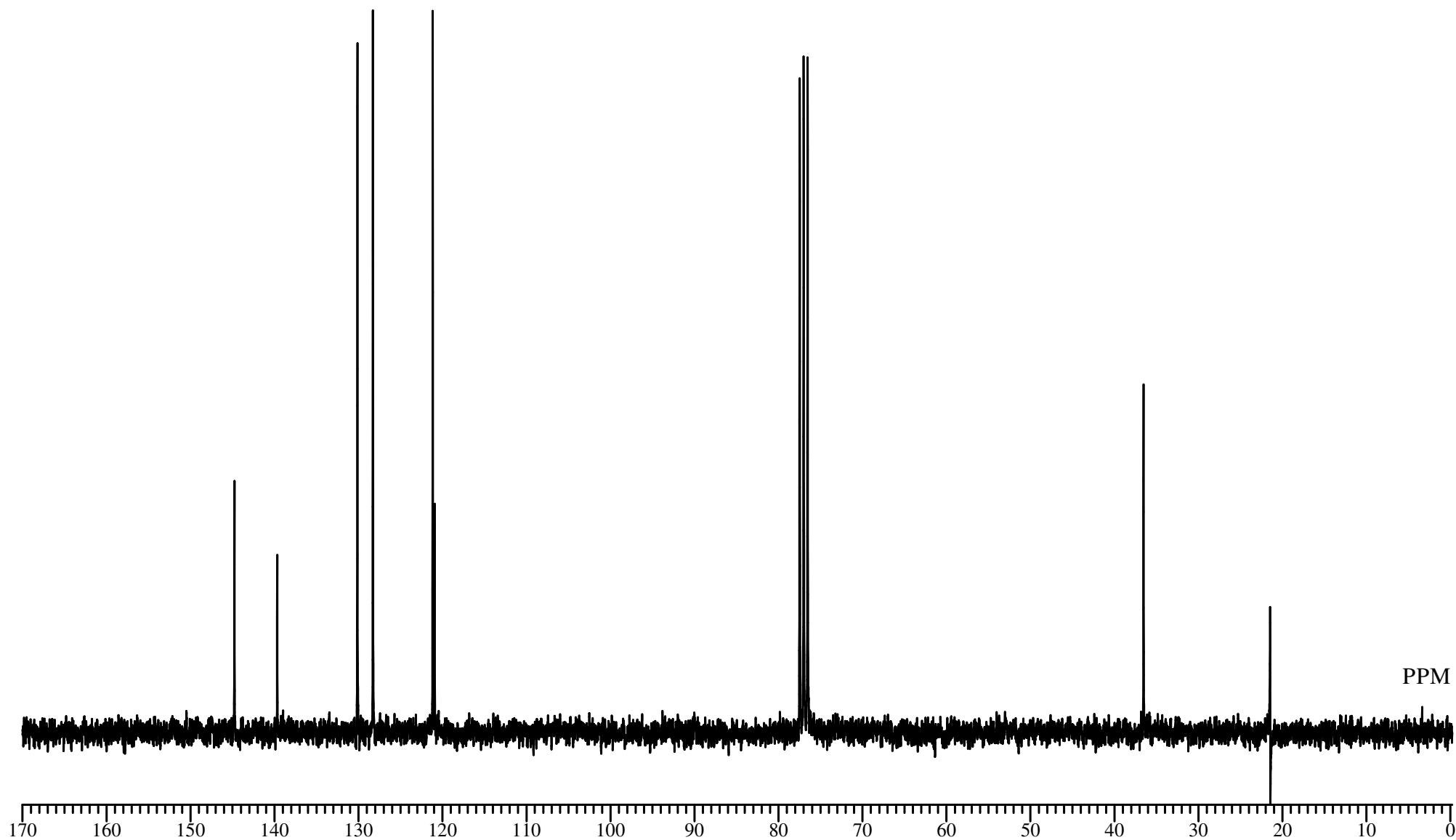


Figure 5. ^{13}C NMR spectrum of 2,7-dibromofluorene (4) (CDCl_3)

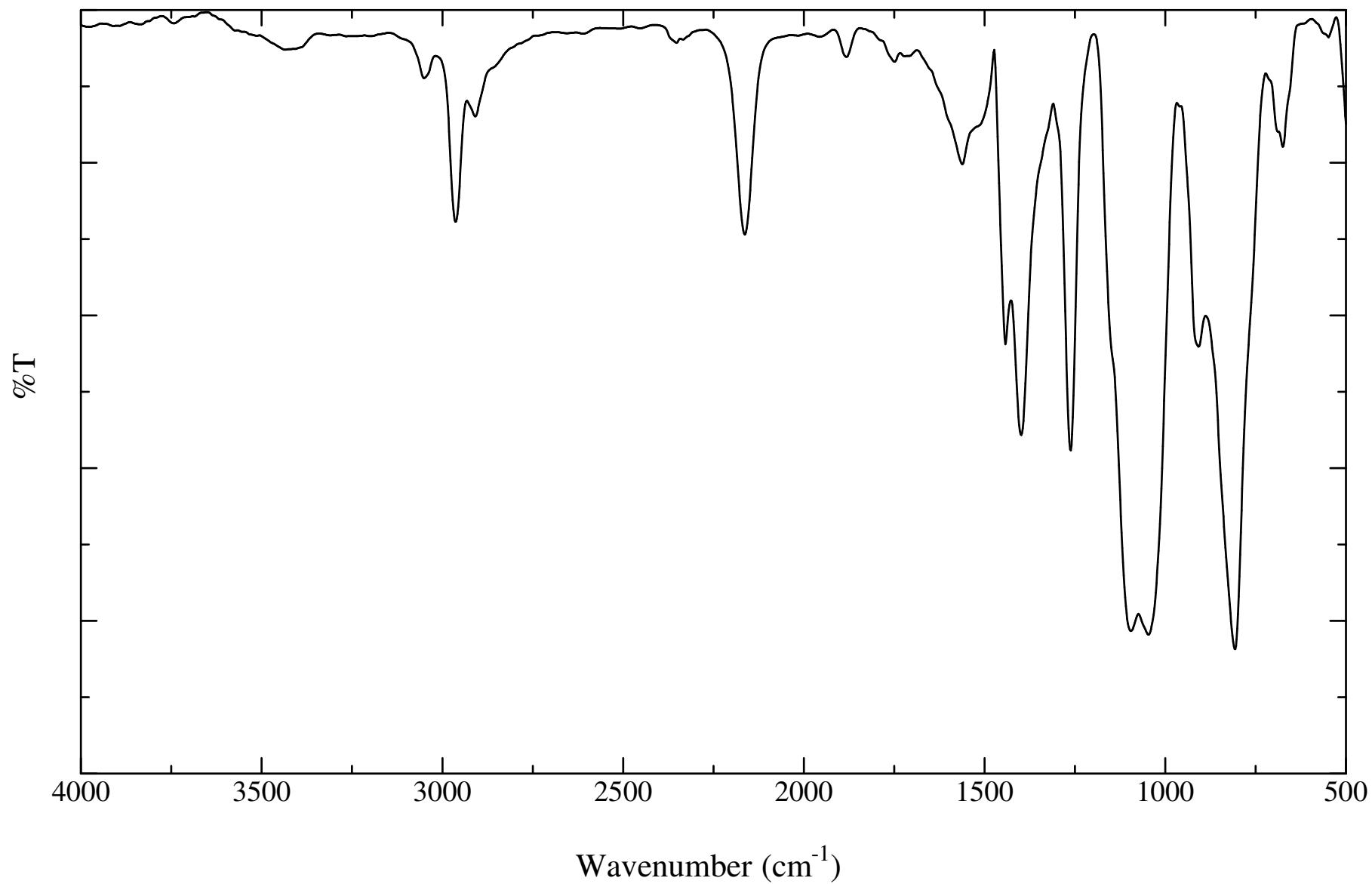


Figure 6. IR spectrum of 2,7-dibromofluorene (4) (KBr)

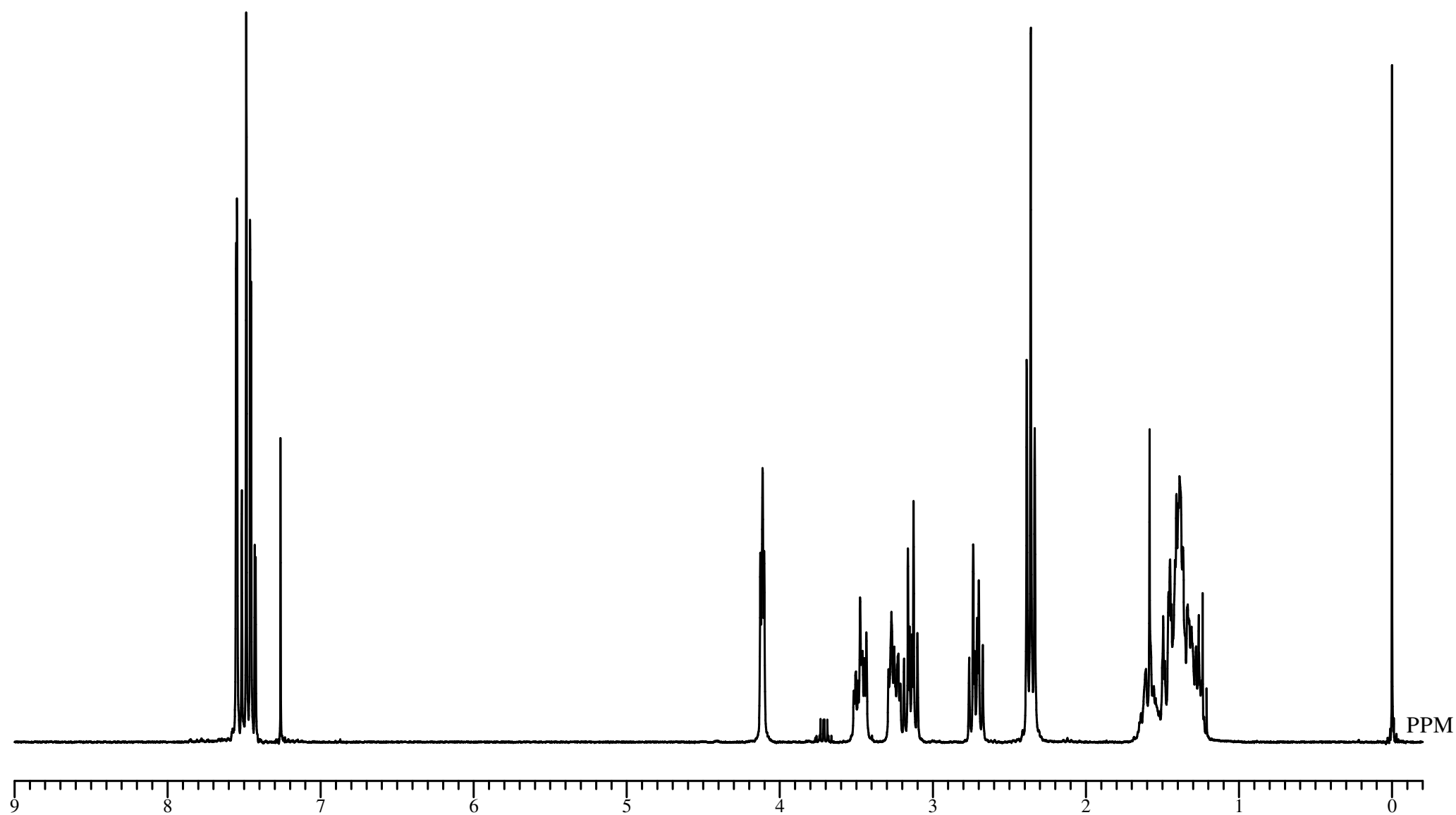


Figure 7. ^1H NMR spectrum of 2,7-Dibromo-9,9-di (2- (2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)-fluorene (**5**) (CDCl_3)

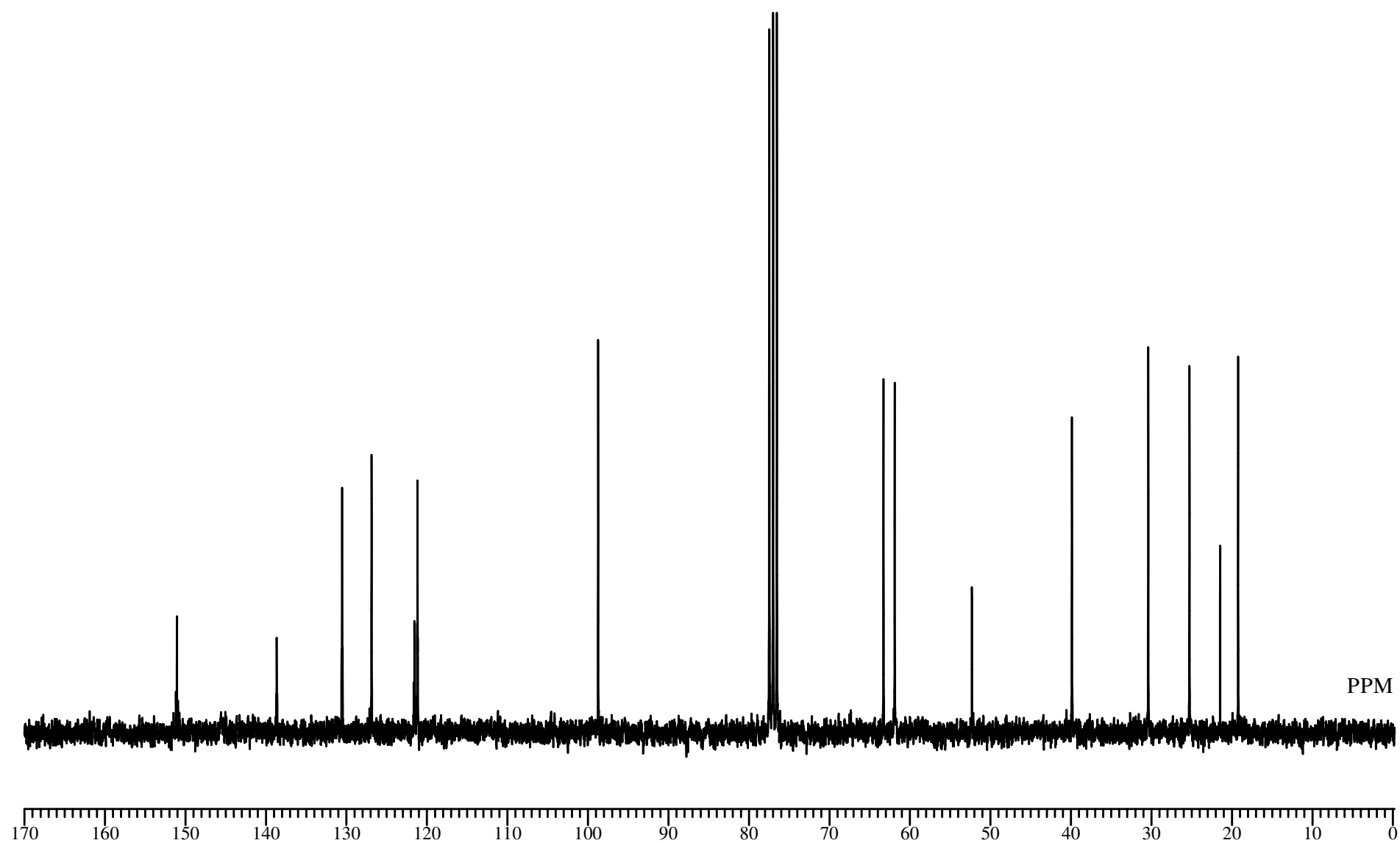


Figure 8. ^{13}C NMR spectrum of 2,7-Dibromo-9,9-di (2- (2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)-fluorene (**5**) (CDCl_3)

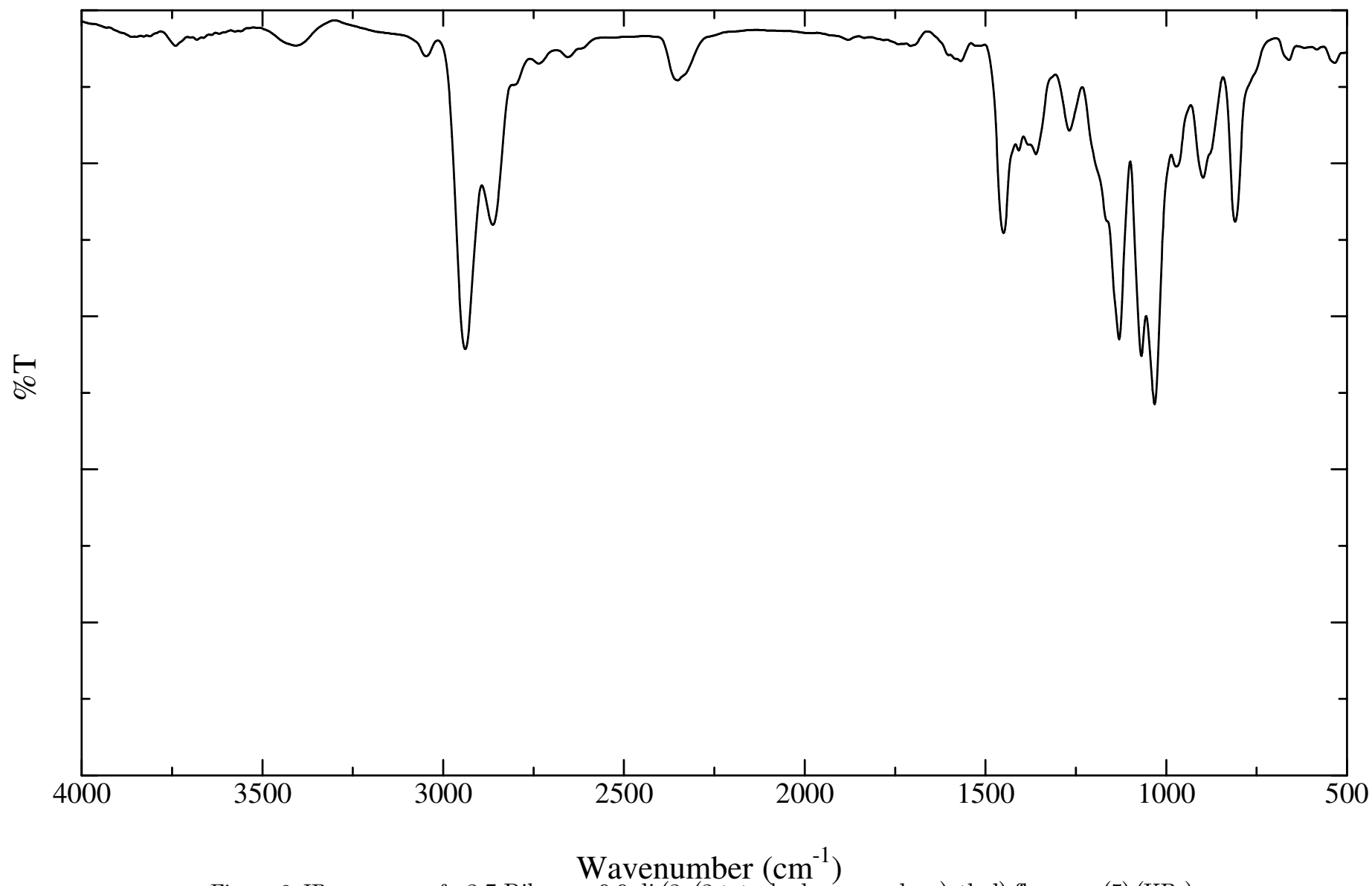


Figure 9. IR spectrum of 2,7-Dibromo-9,9-di (2- (2-tetrahydropyranyloxy)ethyl)-fluorene (**5**) (KBr)

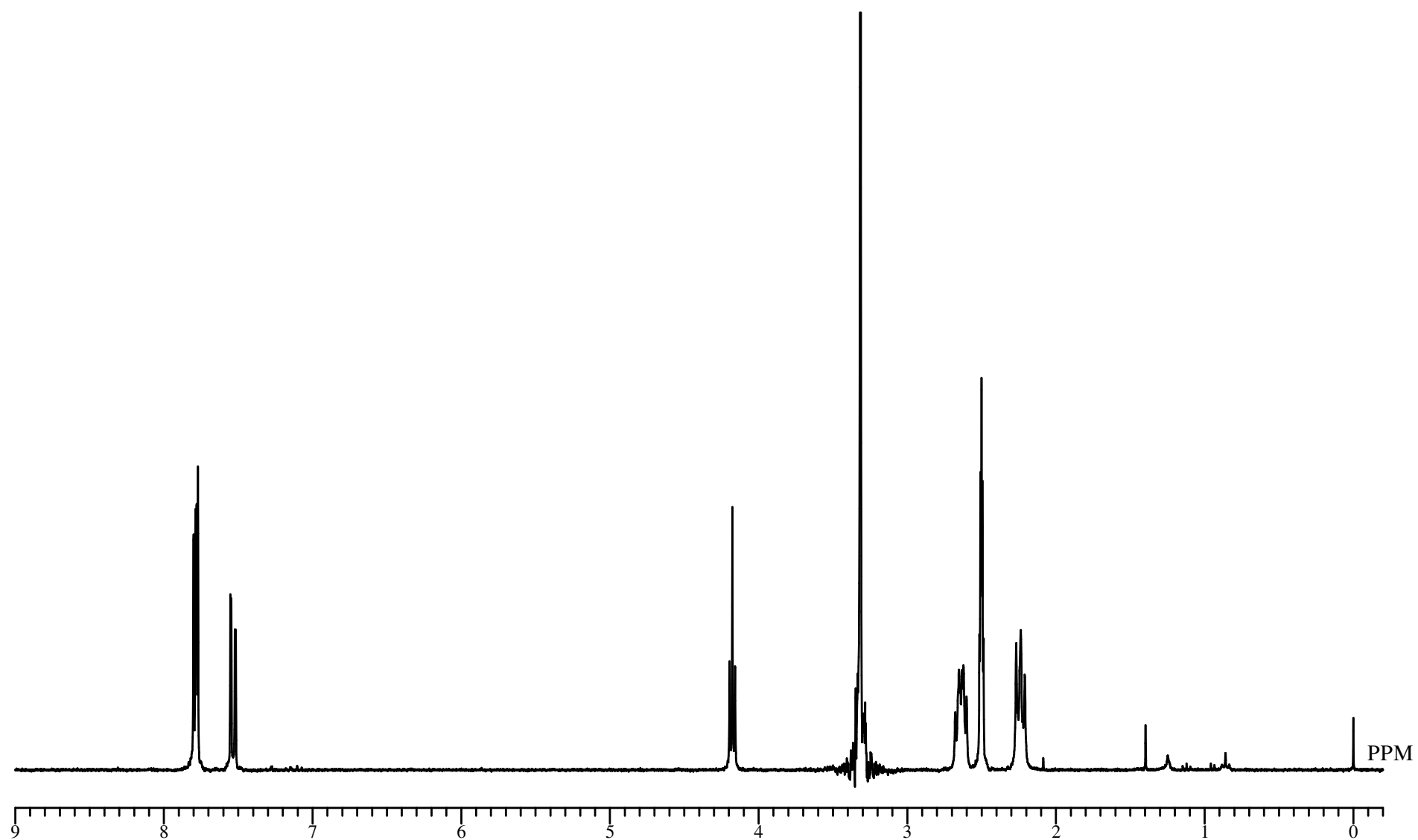


Figure 10. ^1H NMR spectrum of 7-Dibromo-9,9-dihydroxyethyl-fluorene (**6**) (DMSO)

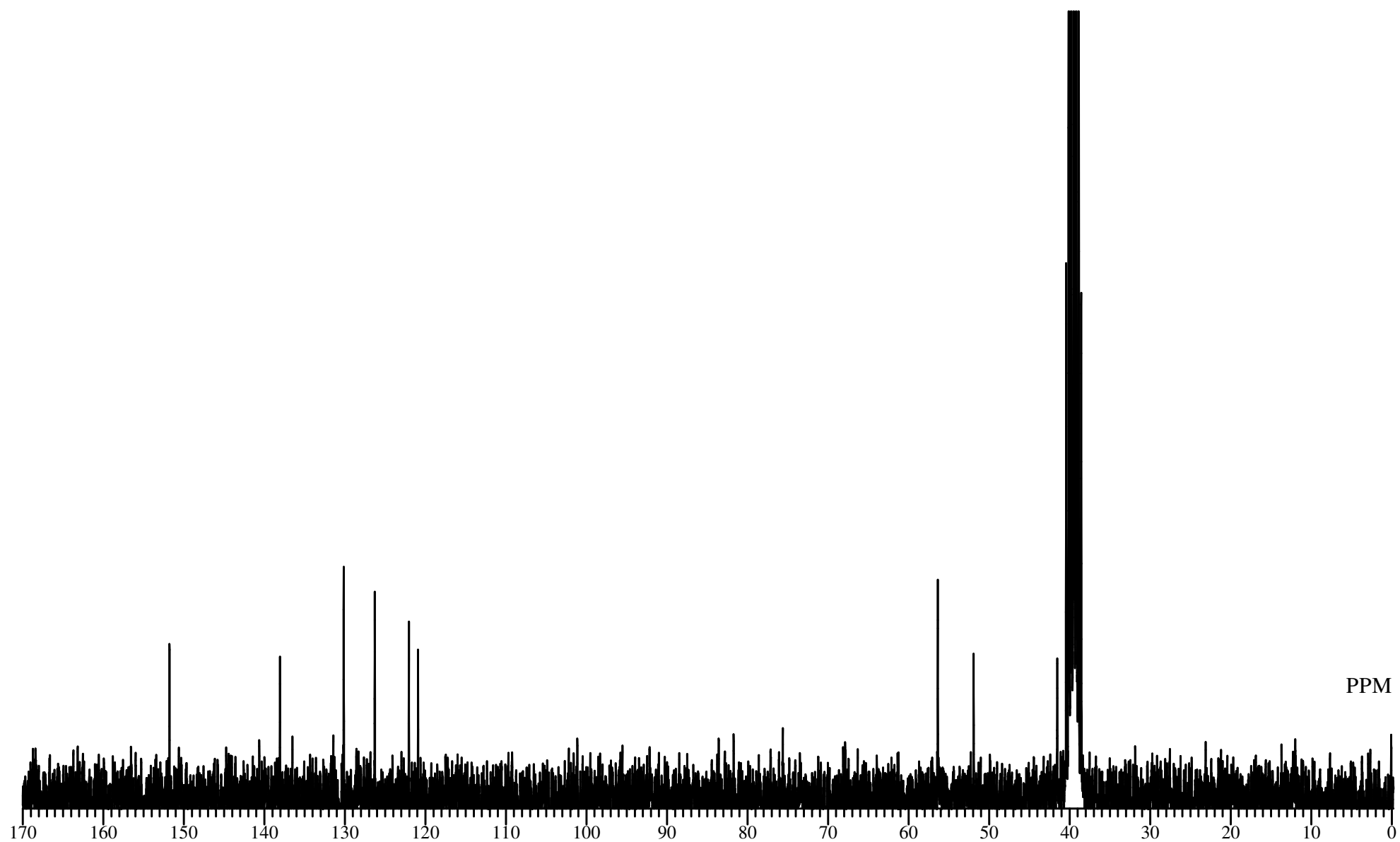


Figure 11. ^{13}C NMR spectrum of 7-Dibromo-9,9-dihydroxyethyl-fluorene (**6**) (DMSO)

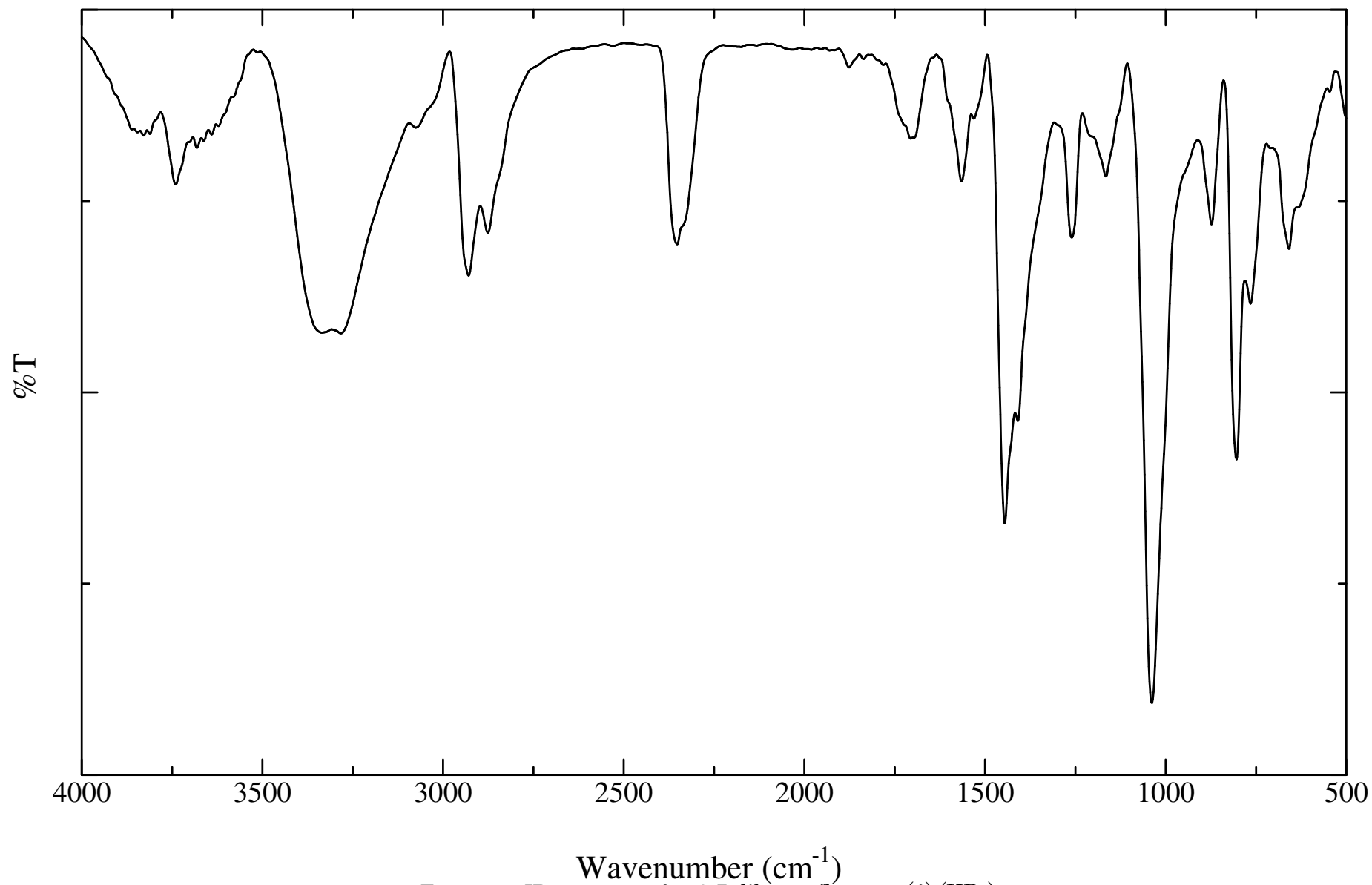


Figure 12. IR spectrum of 2,7-dibromofluorene (**6**) (KBr)

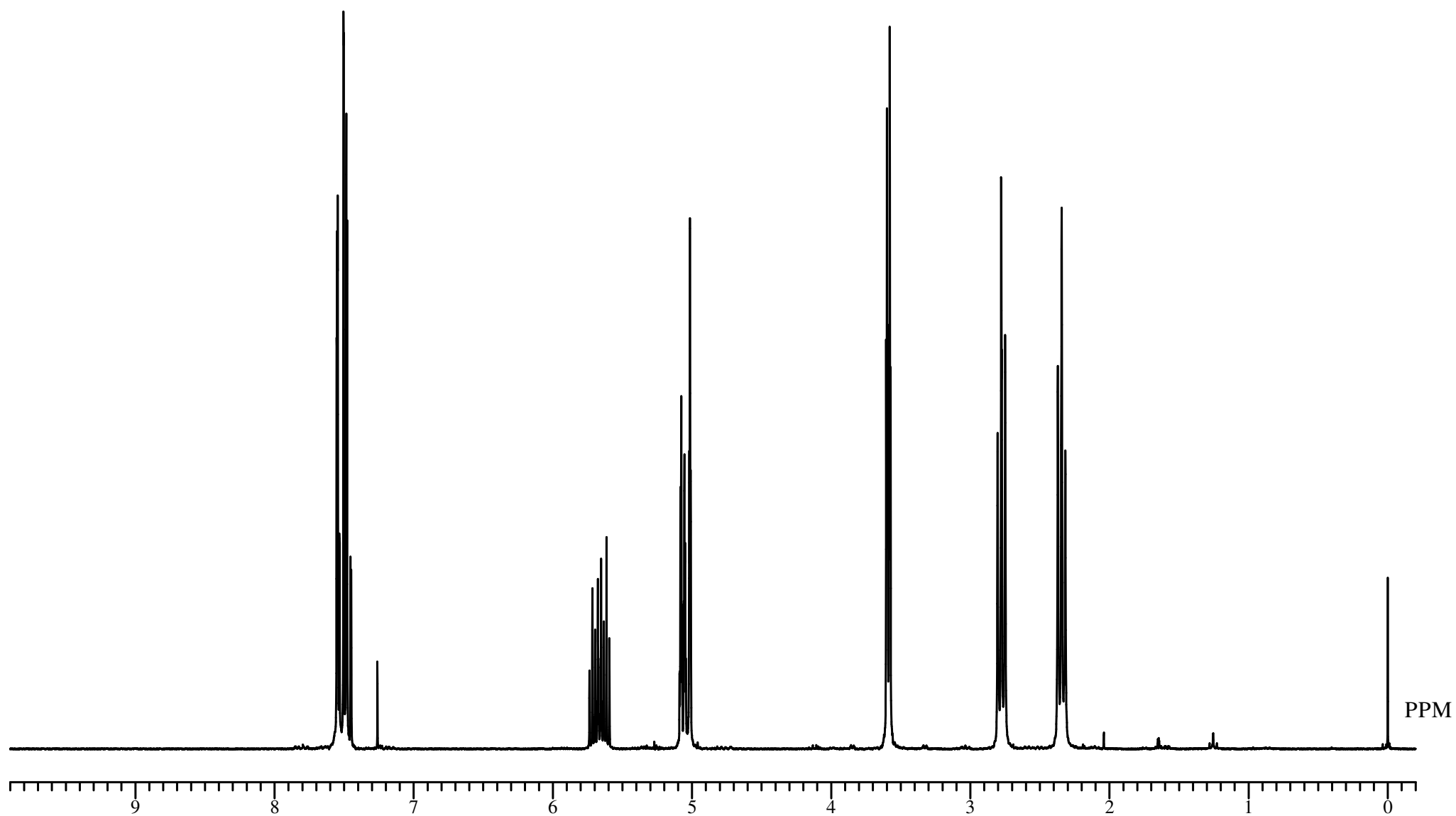


Figure 13. ^1H NMR spectrum of 2,7-dibromo-9,9-diallyloxyethyl-fluorene (**7**) (CDCl_3)

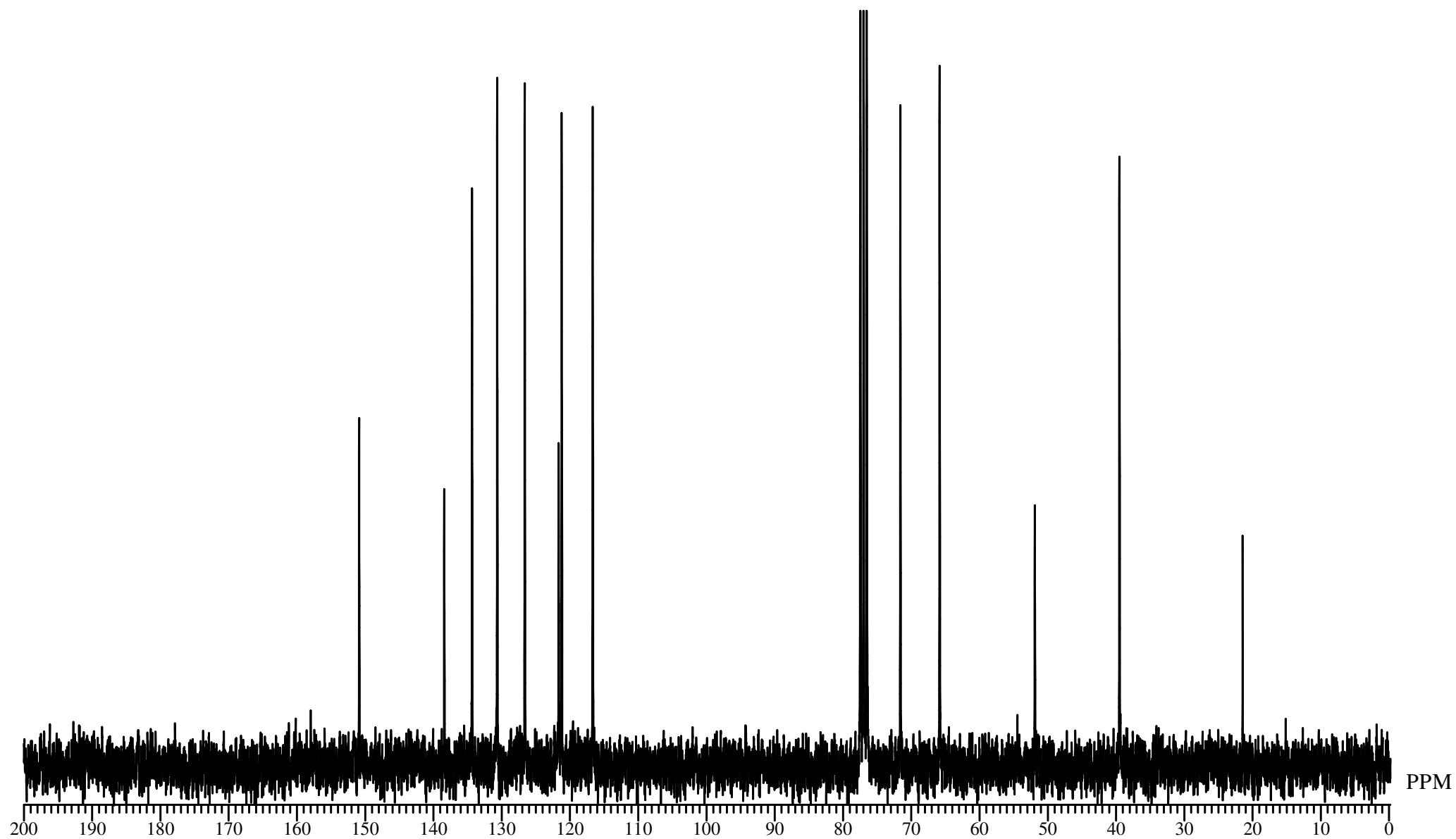


Figure 14. ^{13}C NMR spectrum of 2,7-dibromo-9,9-diallyloxyethyl-fluorene (**7**) (CDCl_3)

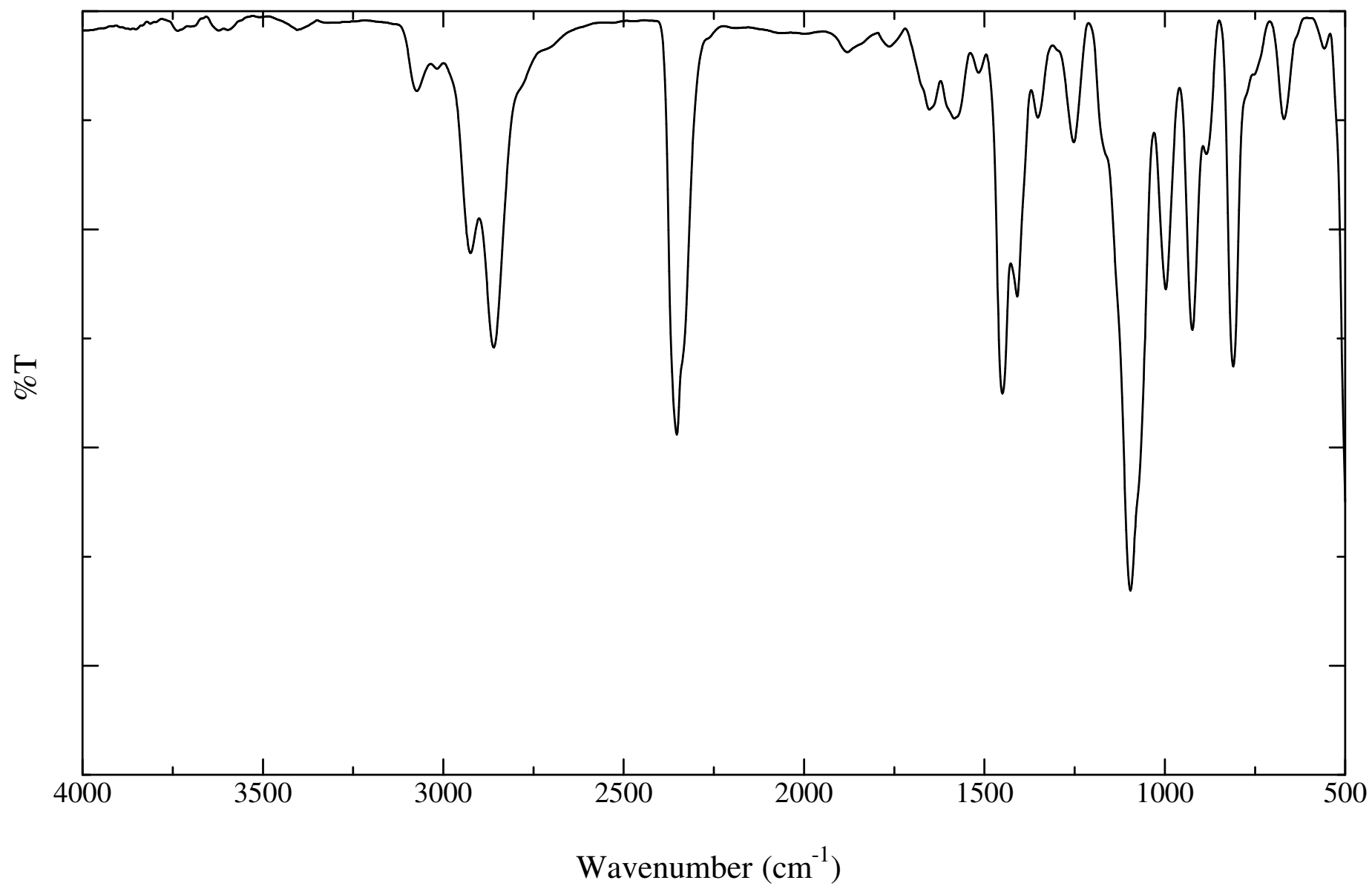


Figure 15. IR spectrum of 2,7-dibromo-9,9-diallyloxyethyl-fluorene (**7**) (NaCl)

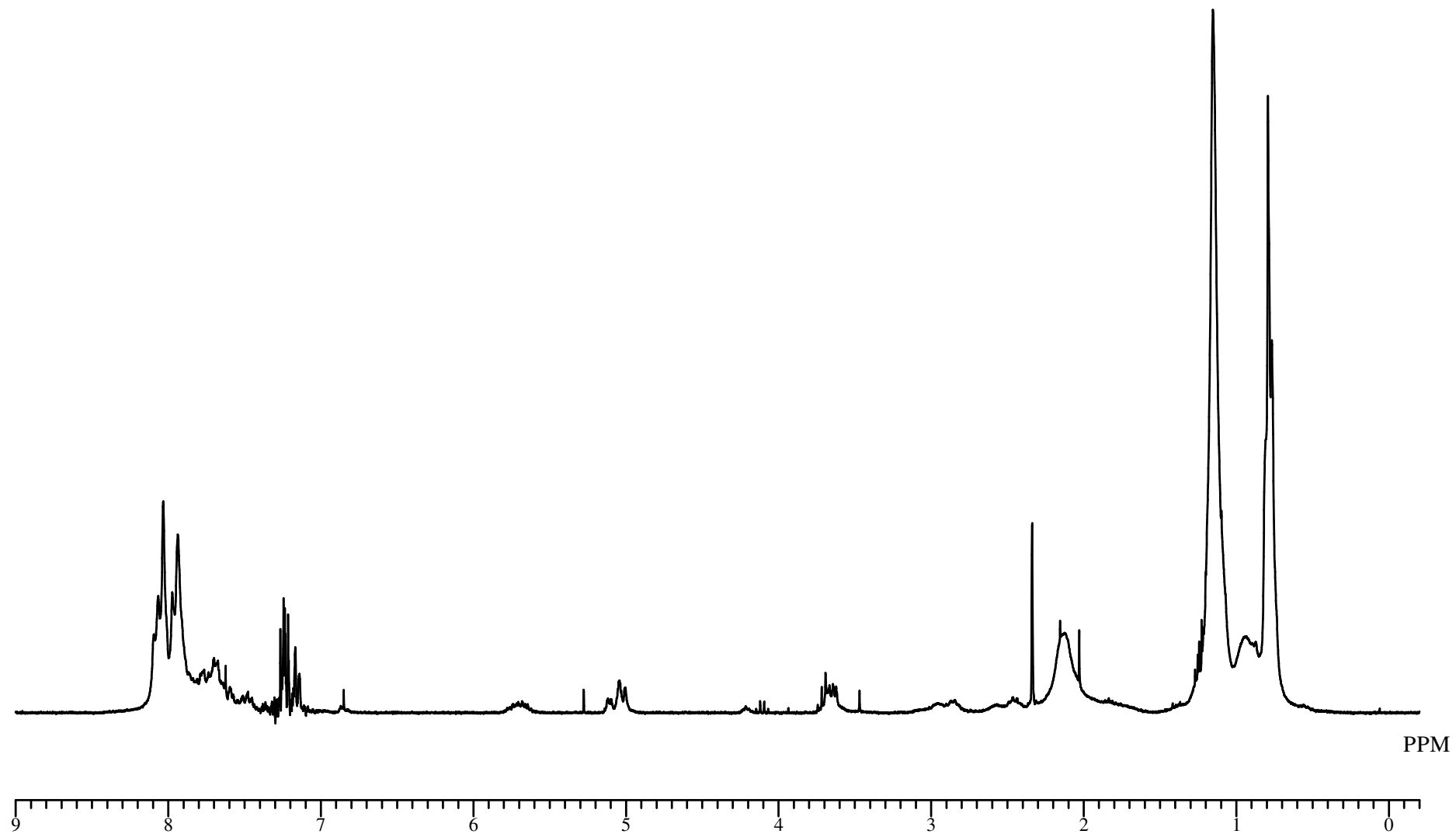


Figure16. ^1H NMR spectrum of poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-(9,9-diallyloxyethyl-fluorene)] (**10**) (CDCl_3)

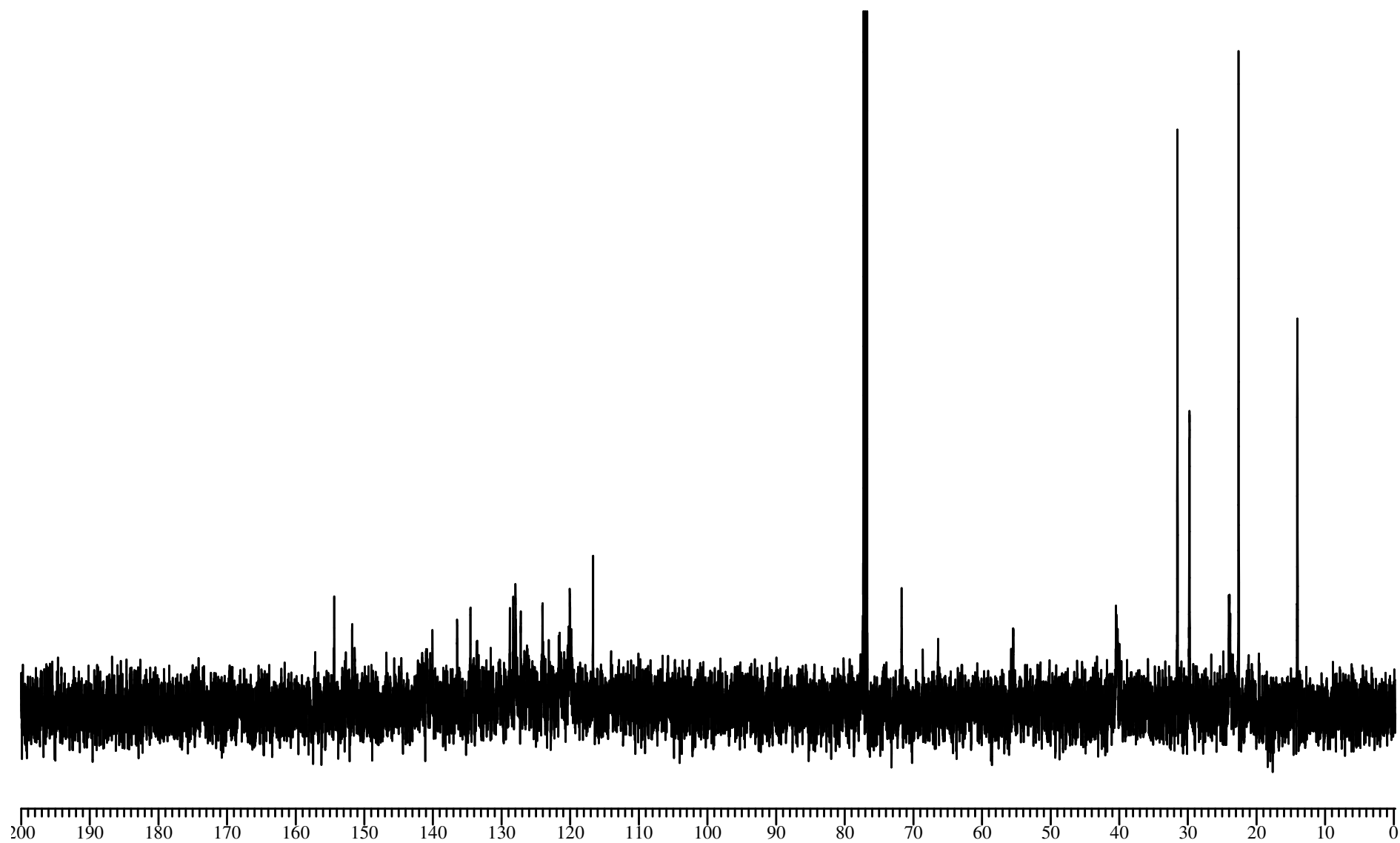


Figure 17. ^{13}C NMR spectrum of poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-(9,9-diallyloxyethyl-fluorene)] (**10**) (CDCl_3)

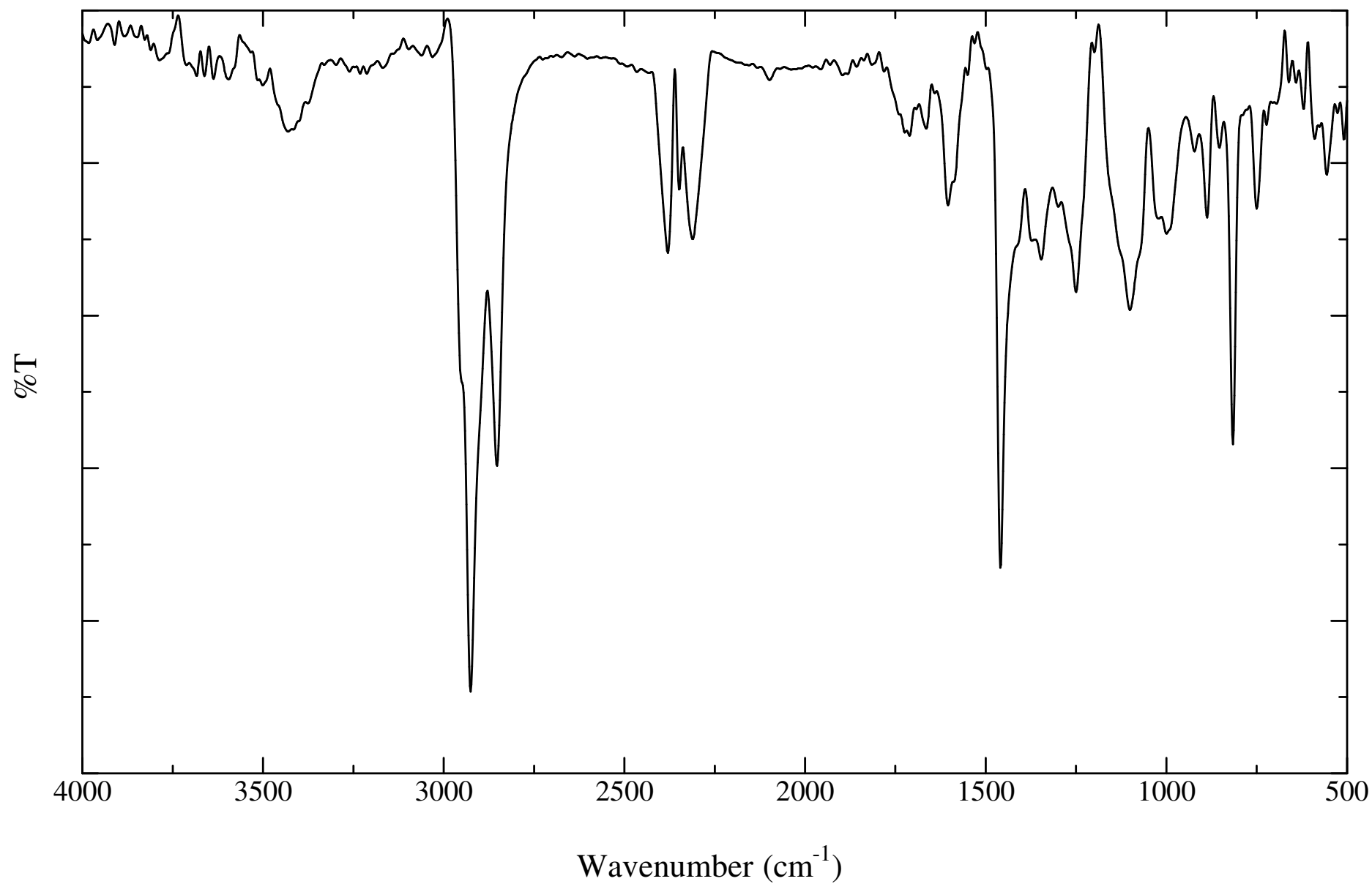


Figure 18. IR spectrum of poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-(9,9-diallyloxyethyl-fluorene)] (**10**) (NaCl)

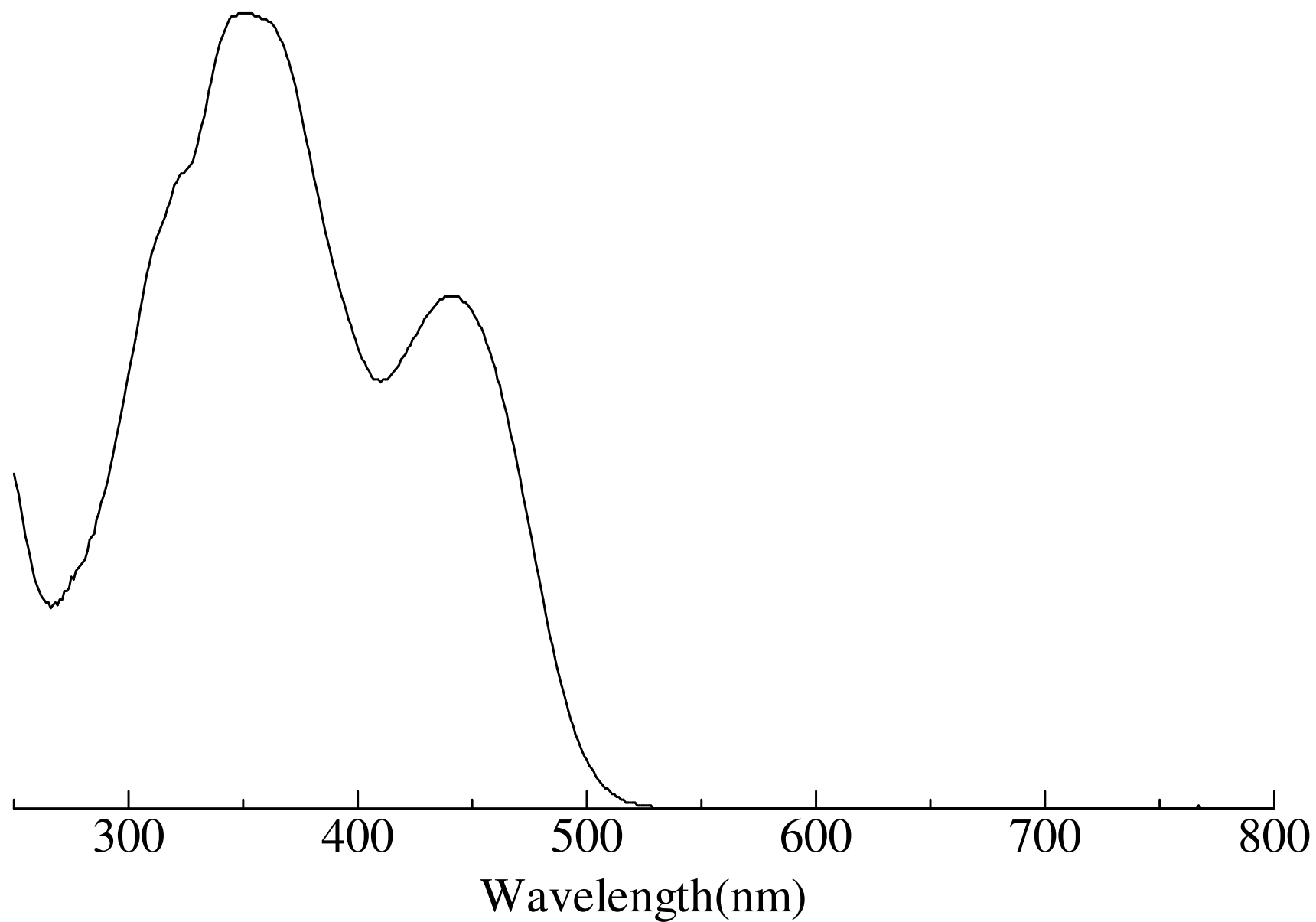


Figure 19. UV-vis spectrum of poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-(9,9-diallyloxyethyl-fluorene)] (10) (THF)

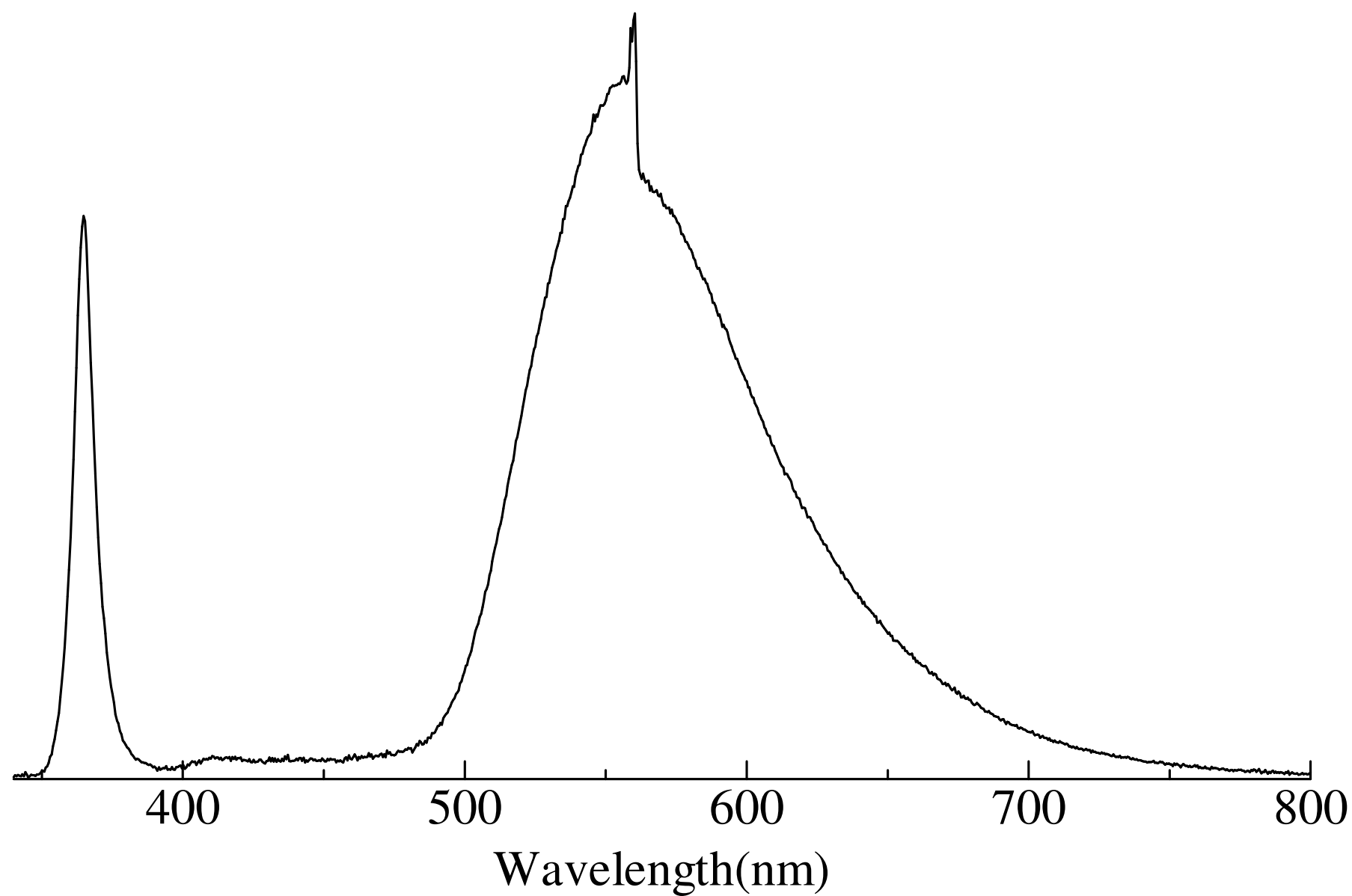


Figure 20. PL spectrum of poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-(9,9-diallyloxyethyl-fluorene)] (**10**) (THF)

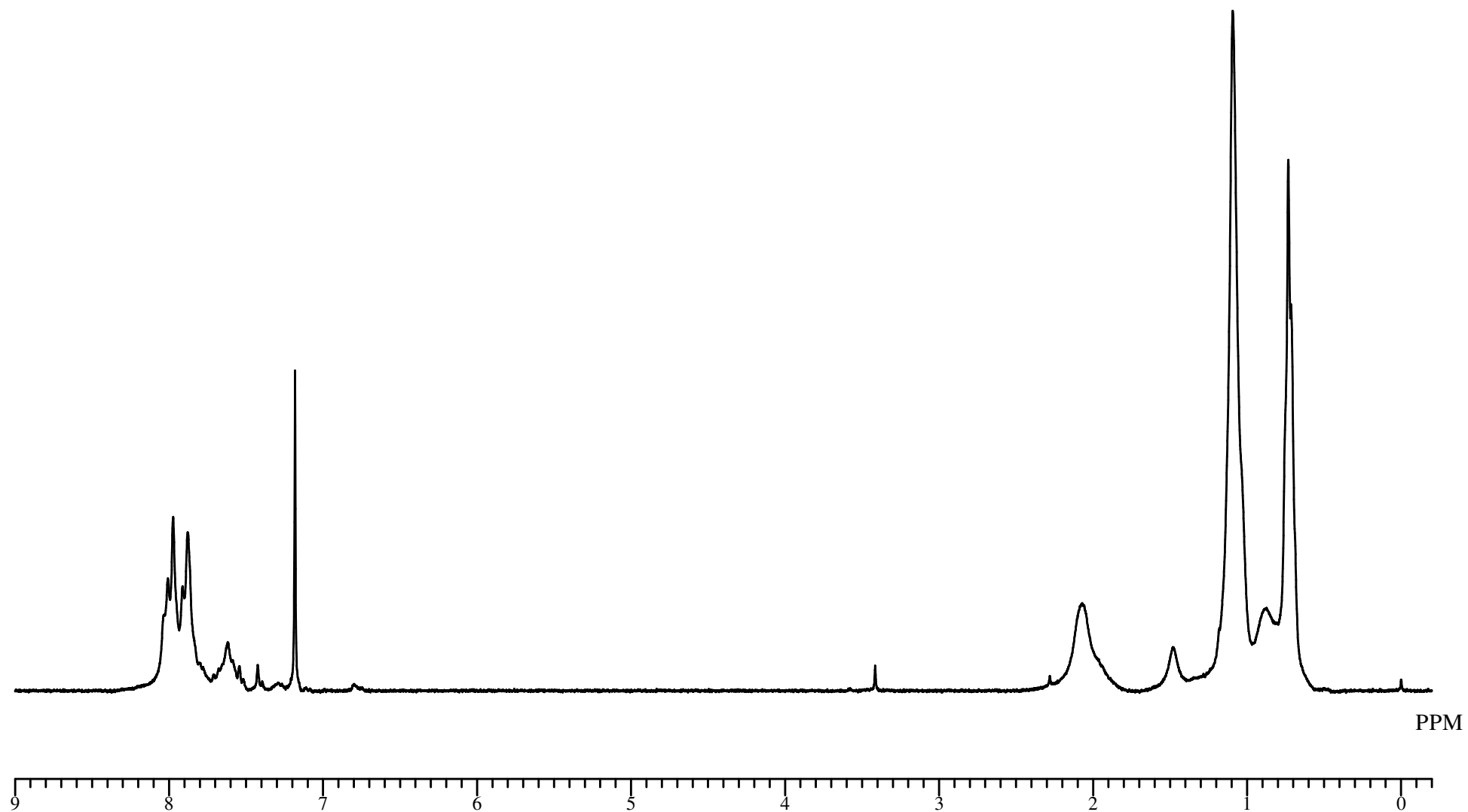


Figure 21. ^1H NMR spectrum of poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)] (12) (CDCl_3)

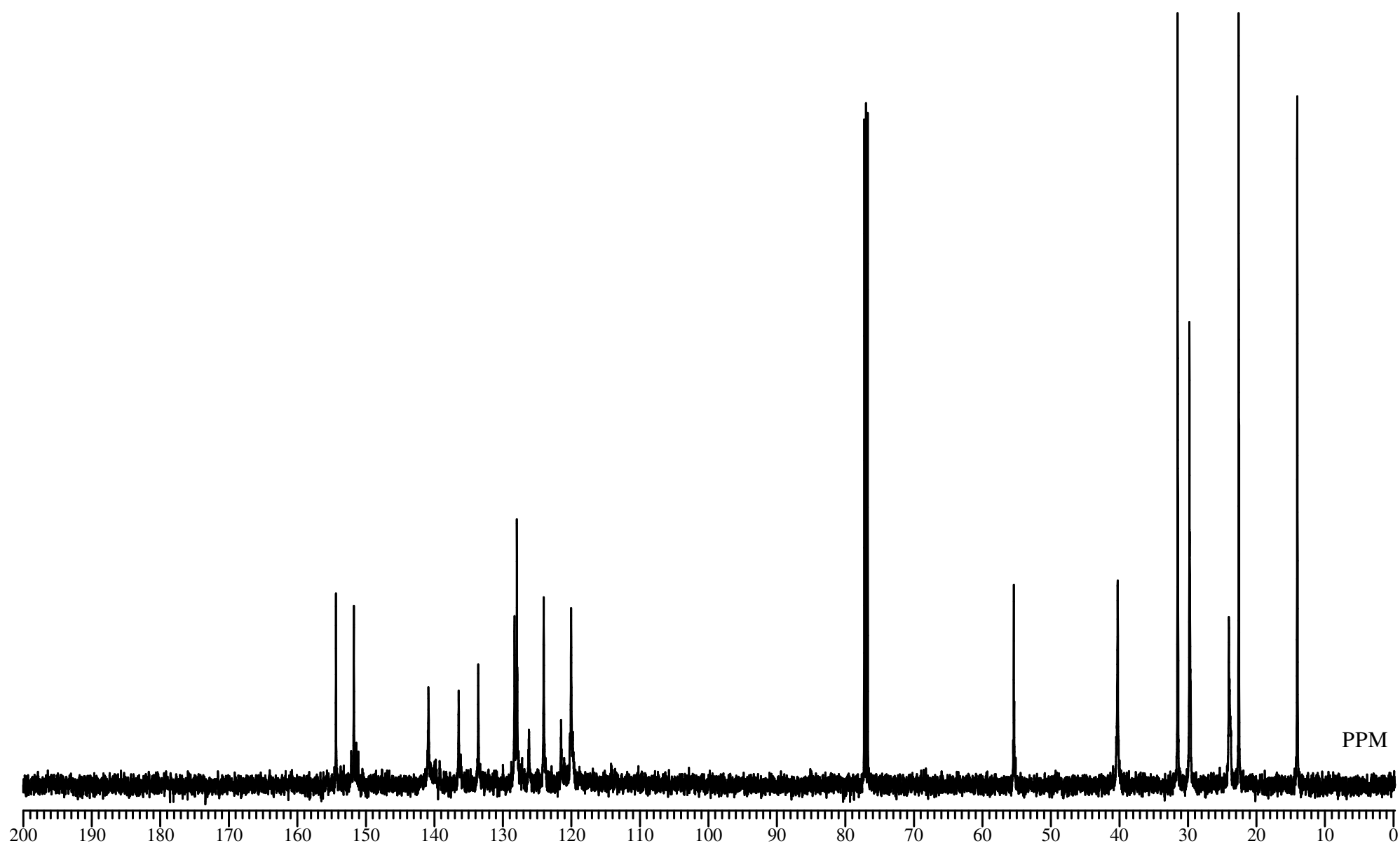


Figure 22. ^{13}C NMR spectrum of poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)] (12) (CDCl_3)

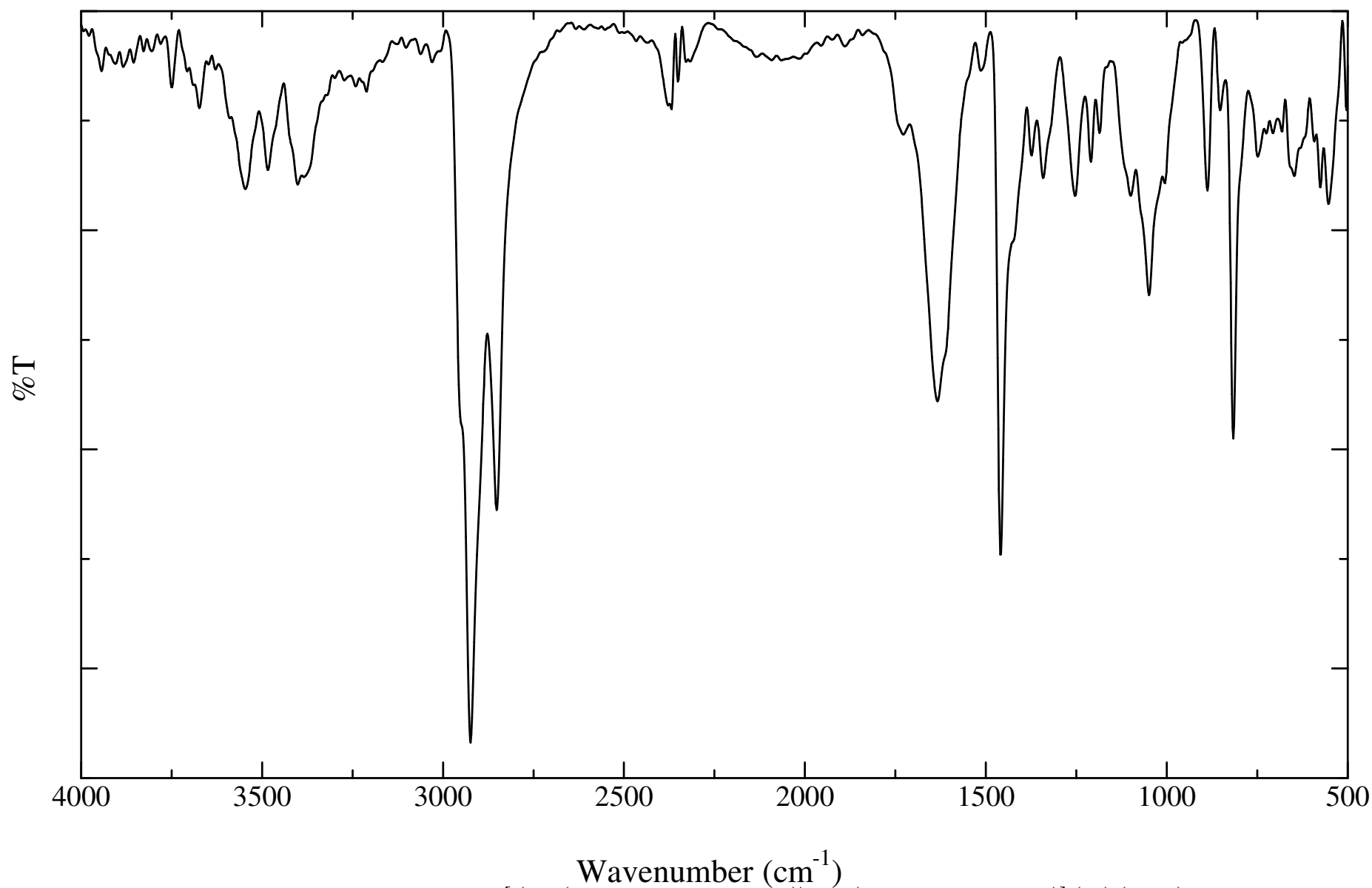


Figure 23. IR spectrum of poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)] (**12**) (NaCl)

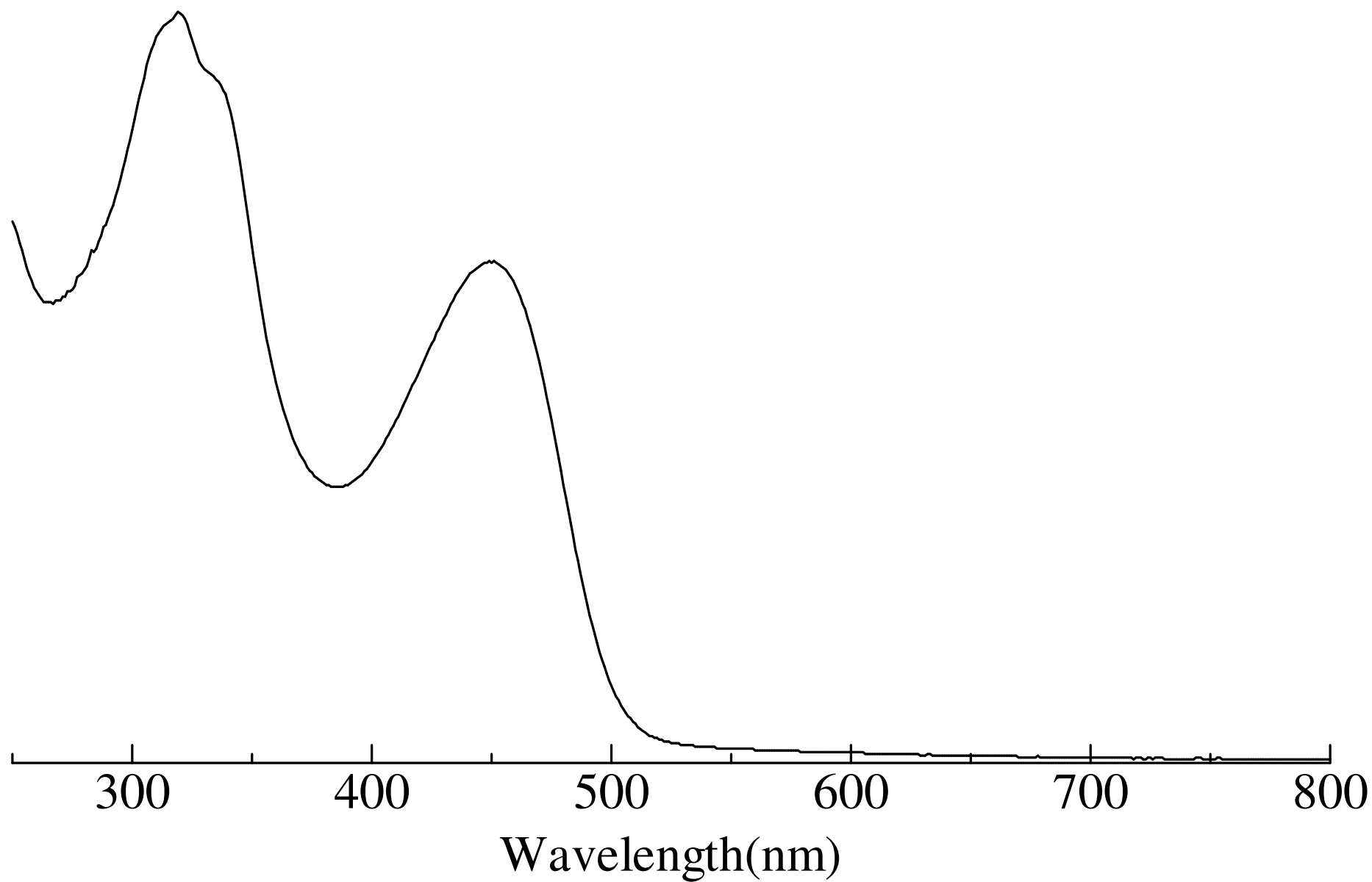


Figure 24. UV-vis spectrum of poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)] (12) (THF)

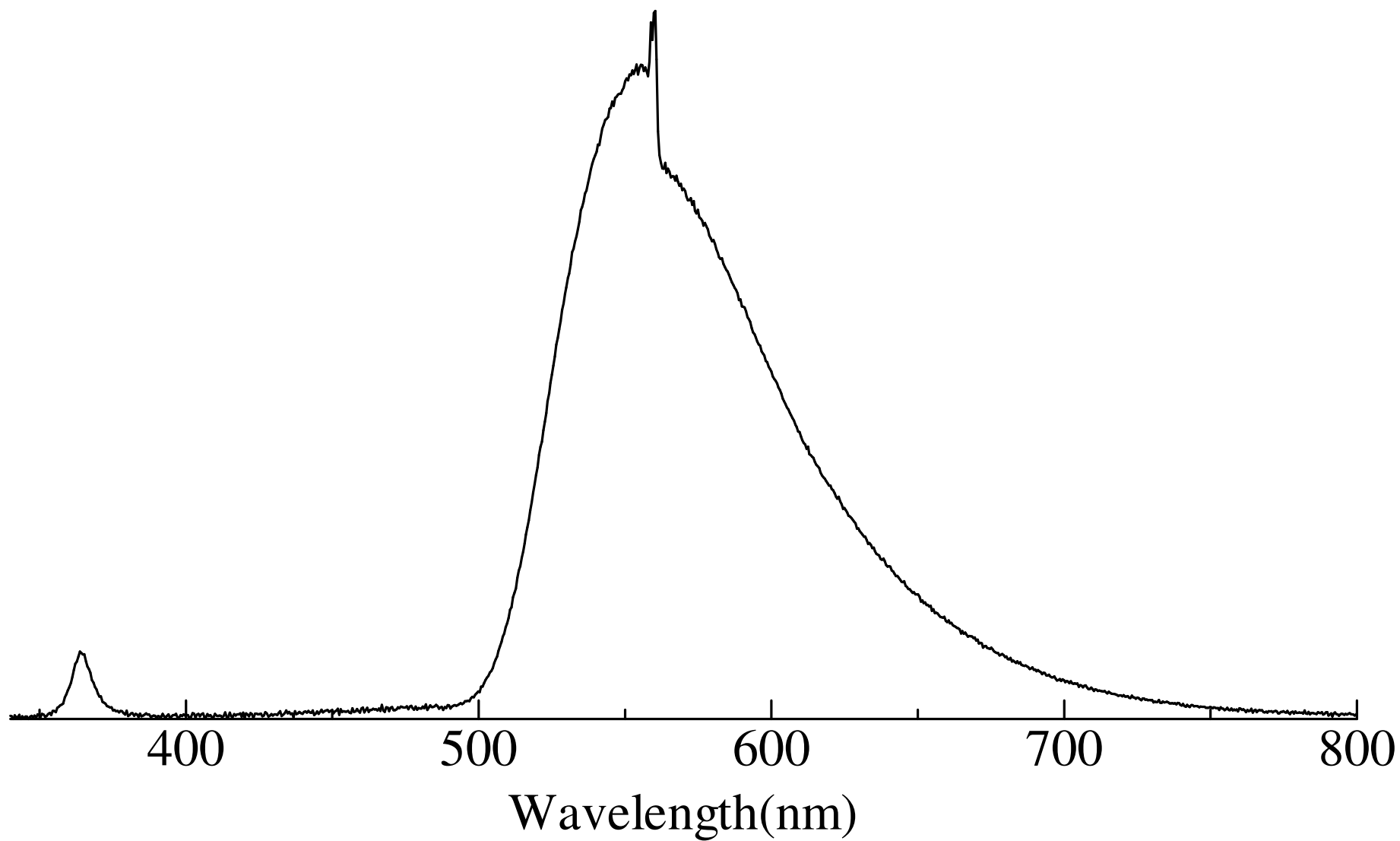


Figure 25. PL spectrum of poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)] (**12**) (THF)

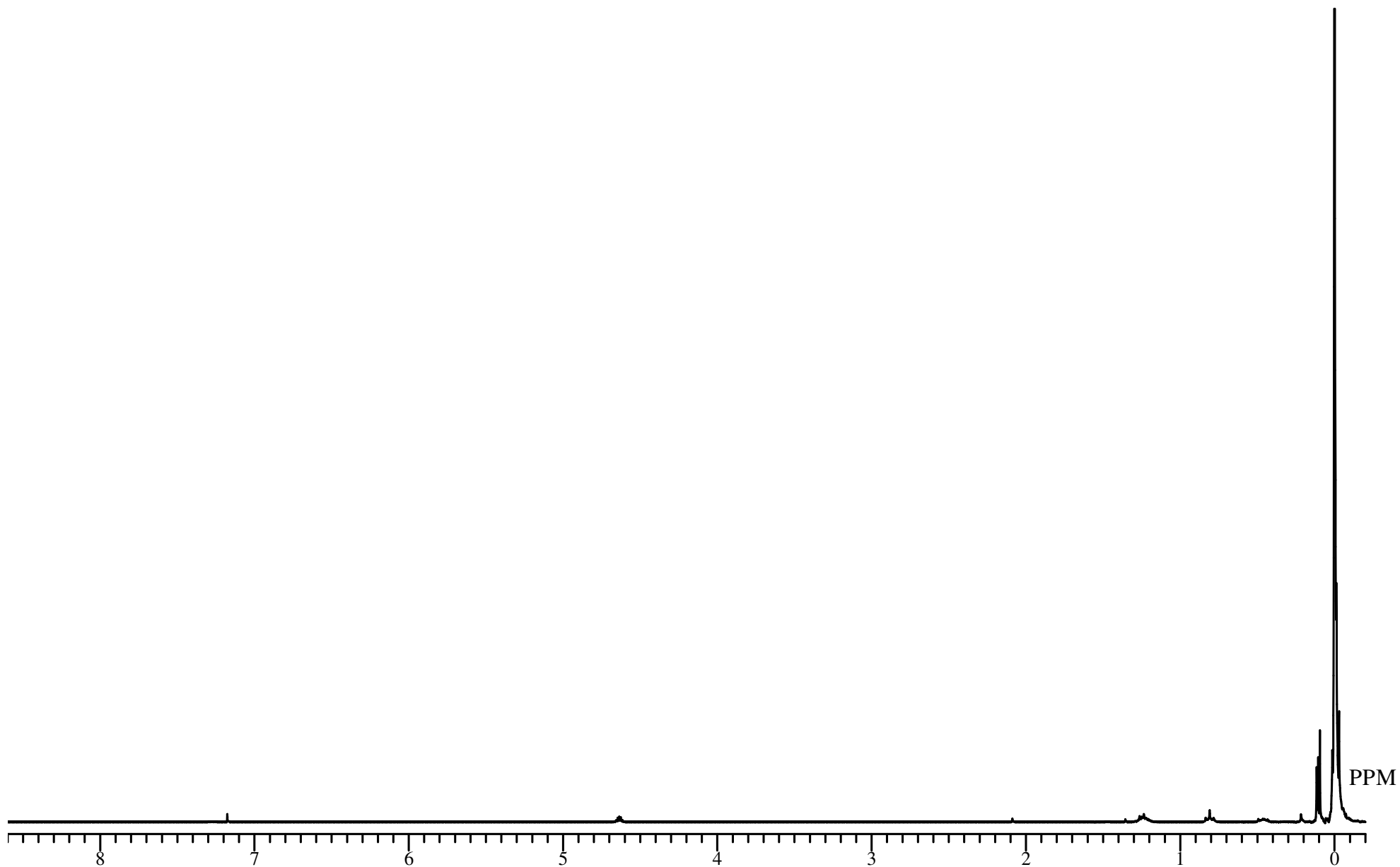


Figure 26. ^1H NMR spectrum of polydimethylsiloxane Si-H endgroup (**14**) (CDCl_3)

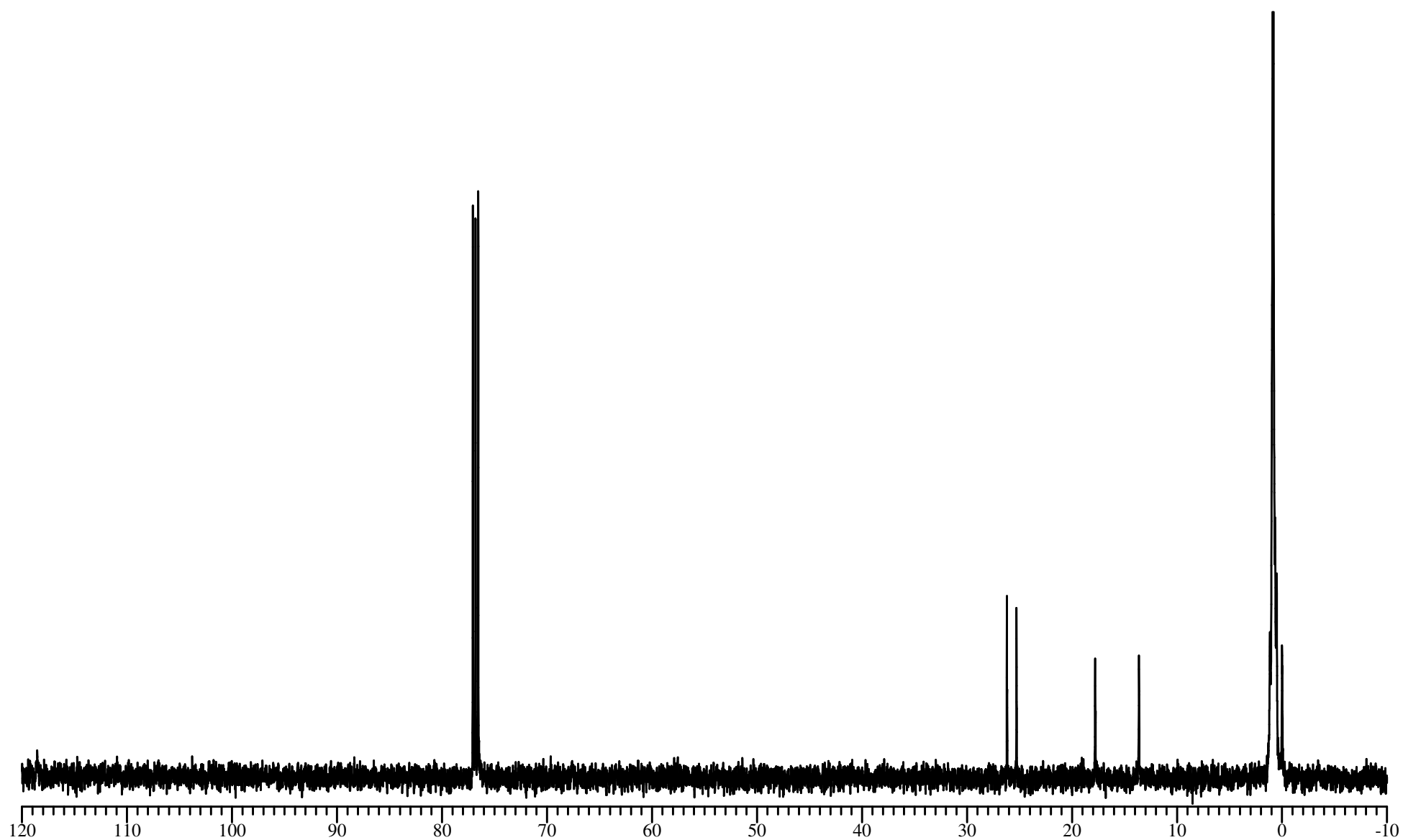


Figure 27. ^{13}C NMR spectrum of polydimethylsiloxane Si-H endgroup (14) (CDCl_3)

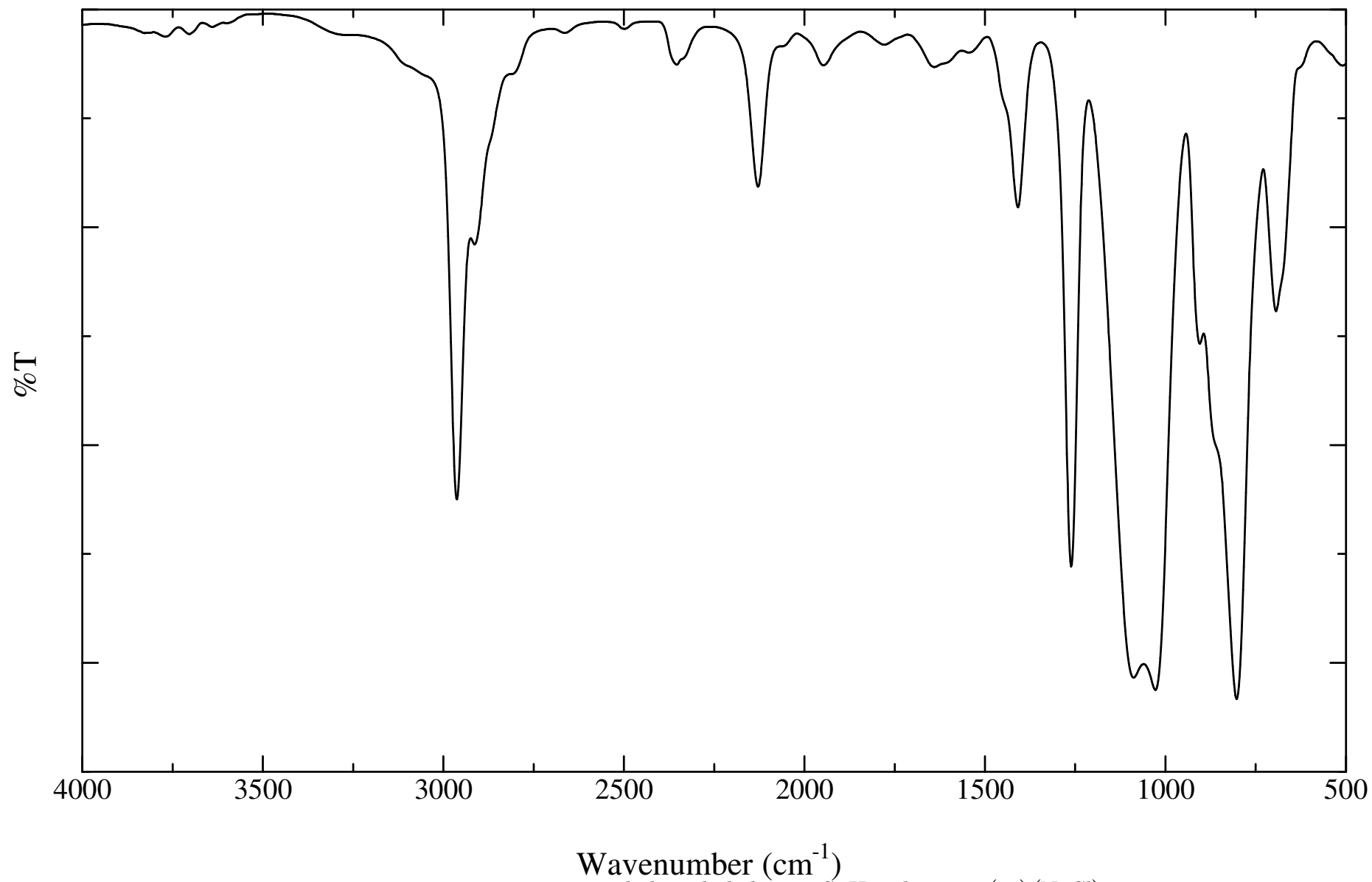


Figure 28. IR spectrum of polydimethylsiloxane Si-H endgroup (14) (NaCl)

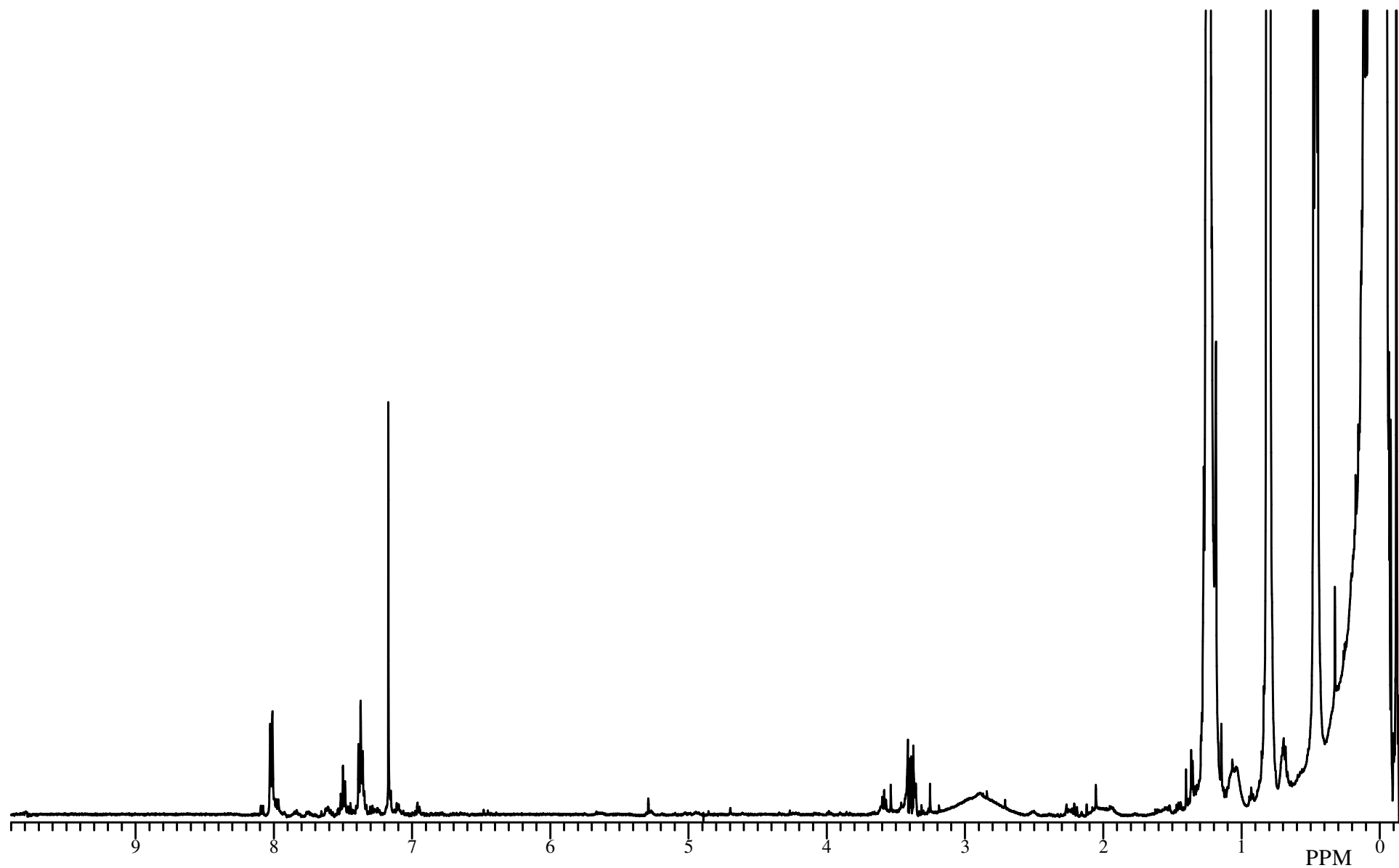


Figure 29. ^1H NMR spectrum of poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co- (9,9- bis((polydimethylsiloxane)ethoxyethyl)-fluorene)] (**15**) (CDCl_3)

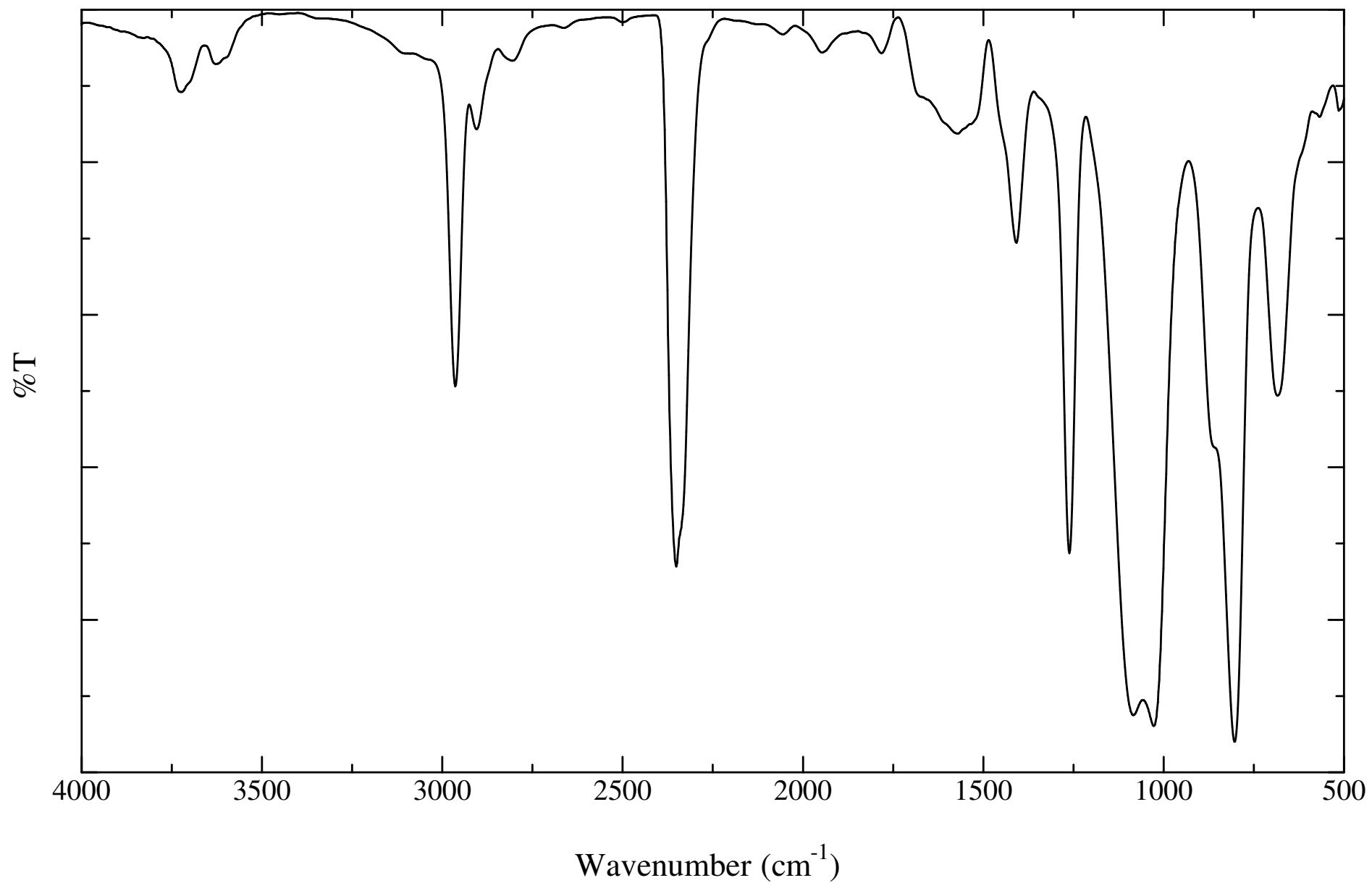


Figure 30. IR spectrum of poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co- (9,9- bis((polydimethylsiloxane)ethoxyethyl)-fluorene)] (**15**) (NaCl)

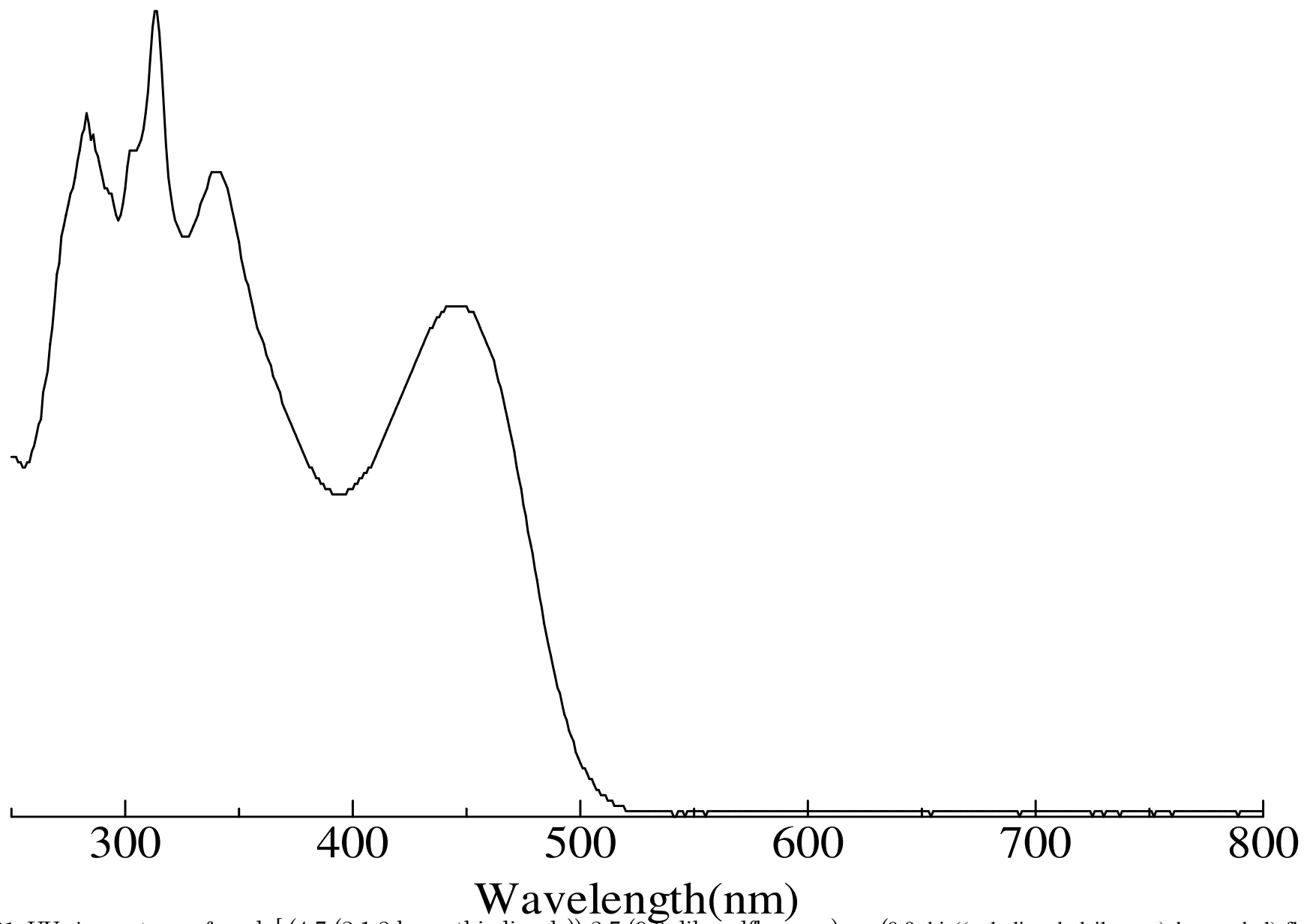


Figure 31. UV-vis spectrum of poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-(9,9-bis((polydimethylsiloxane)ethoxyethyl)-fluorene)] (**15**) (THF)

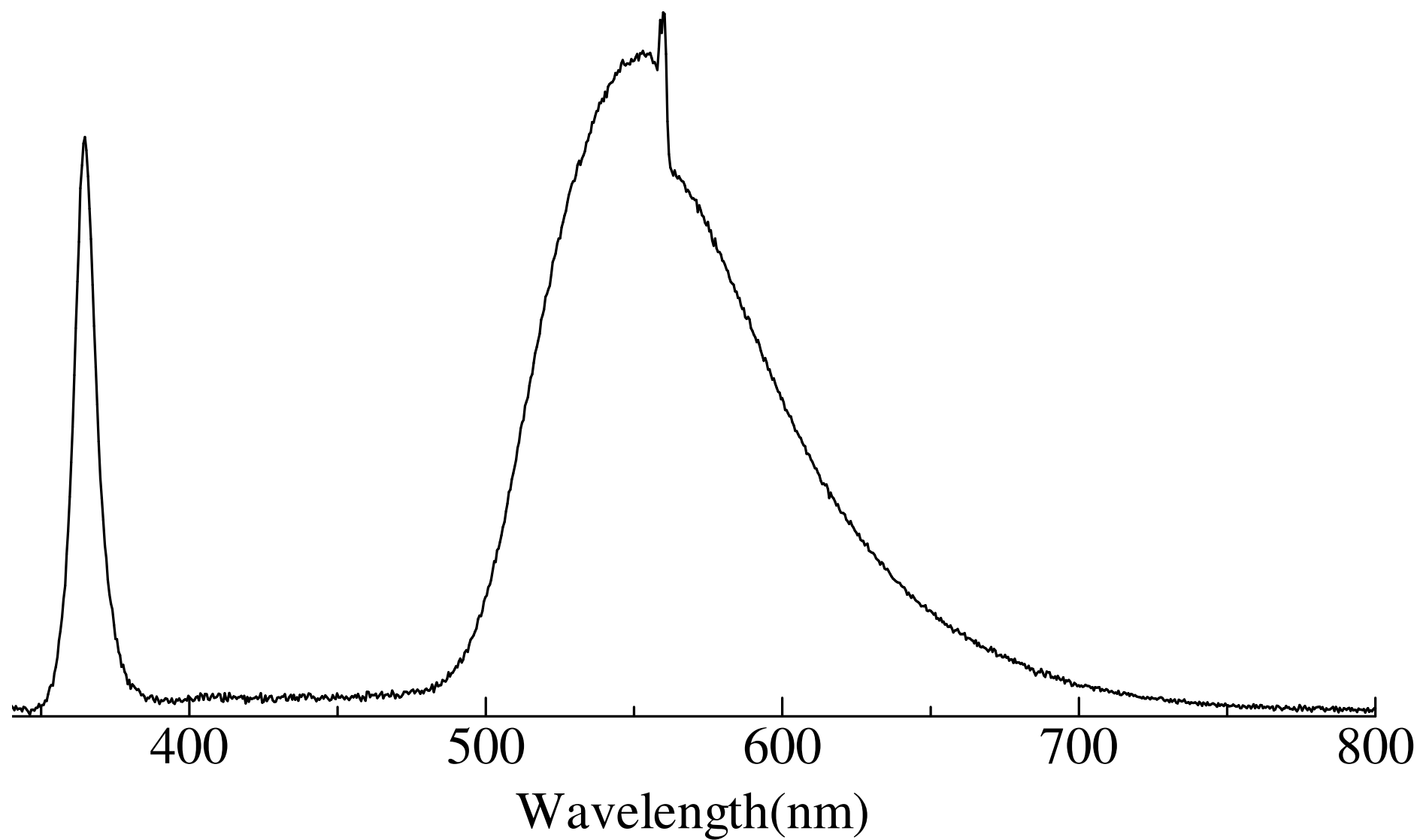


Figure 32. PL spectrum of poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-(9,9-bis((polydimethylsiloxane)ethoxyethyl)-fluorene)] (**15**) (THF)

第 3 章

結果と考察

第 1 部

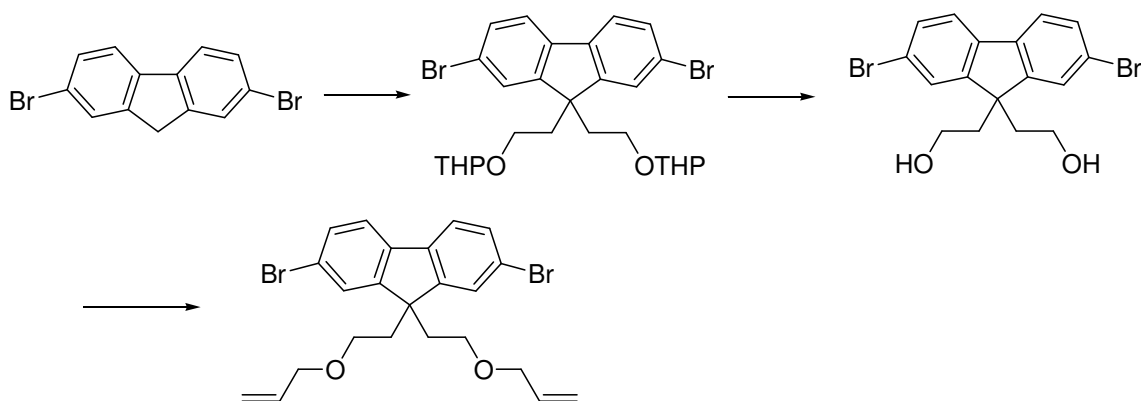
フルオレン骨格のポリジメチルシロキサン含有
 π 共役高分子の合成

3.1 poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-(9,9-bis((polydimethylsiloxane)ethoxyethyl)-fluorene)] (**15**) の合成

ポリジメチルシロキサンをポリマー中にグラフト化させる方法として有機ケイ素化合物の合成として広く用いられているヒドロシリル化反応に着目した。ヒドロシリル化反応はアルキンまたはアルケンに遷移金属触媒を用いてヒドロシリル基と結合させる直接的で原子効率の高い方法である。

そのためポリマー側鎖にアリル部位を持たせることができれば末端ヒドロシリル基 (Si-H) のポリジメチルシロキサンと結合できると考え、今回の実験ではアリル部位を持つ化合物(**7**)をコモノマーとして用いた。

3.1.1 モノマー (**7**) の合成



上のスキームにしたがってモノマー (**7**) の合成を行った。比較的高収率でモノマー (**7**)を黄色粘性液体として得ることができた。 ^1H NMR よりアリル部位に帰属できるピーク (5.74 ~ 5.01、Figure 1) が観察でき、また ^{13}C NMR、IR も構造を確認することができた。

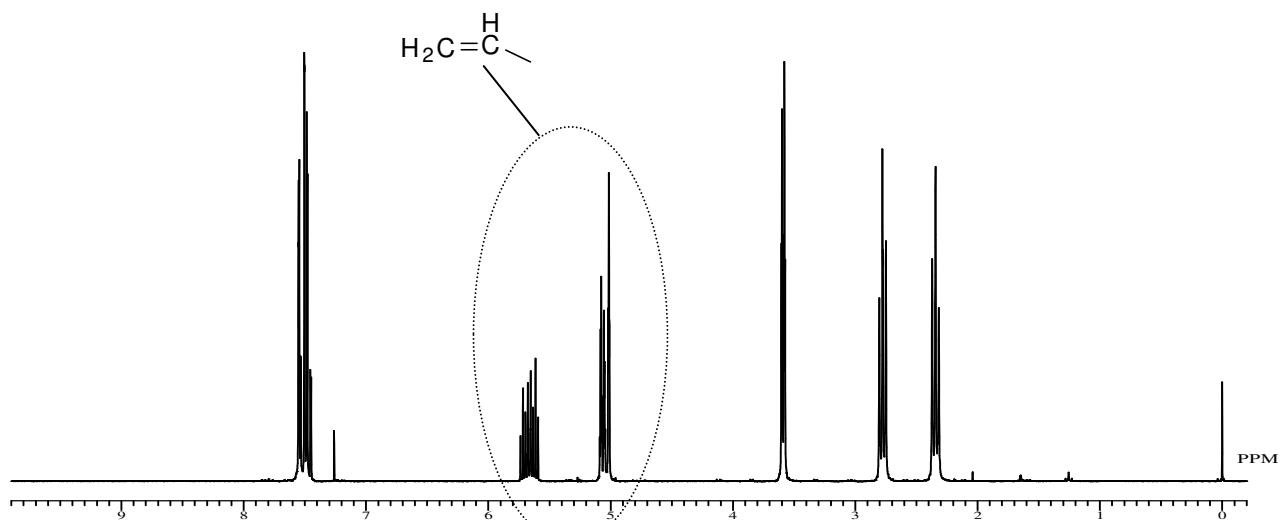
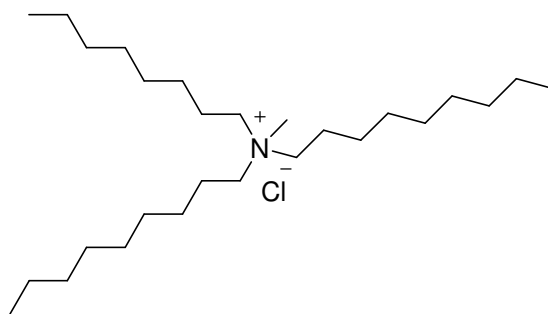


Figure 1

3.1.2 Suzuki カップリングを利用したポリマーの合成

π 共役高分子の合成は代表的な手法である Suzuki カップリング反応を用いて行った。Suzuki カップリングは Pd 触媒と塩基を用いて有機ホウ素化合物とハロゲン化アリールをクロスカップリングする反応である。条件は比較的安定で取り扱いやすく、含水溶媒中でも反応が進行すること、副生成物が水溶性で除去しやすく、毒性も低いなど実用上の利点が大きいため良く用いられている。

また、不均一系で行う Suzuki カップリングの反応の反応速度を上げるために相間移動触媒として Aliquat®336 を用いて反応を行った。



Aliquat®336

3.1.2.1 Suzuki カップリング反応を利用したポリマー (10) の合成 (Scheme 4)

モノマー (7)、(8)、(9) を用い、溶媒としてトルエン、水を用いた不均一系で行った。また塩基として 2M 炭酸ナトリウム水溶液、相間移動触媒として Aliquat®336 を用いた。ポリマーは黄色固体であり、THF、クロロホルムへの溶解性は高く、メタノール、エタノールへの溶解性は乏しかった。365nm の紫外光を照射すると、黄色の発光を観測した。構造は ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR、UV-vis、PL スペクトルによって行った。

3.1.2.2 アリル基含有ポリマー(polymer(10))の構造確認

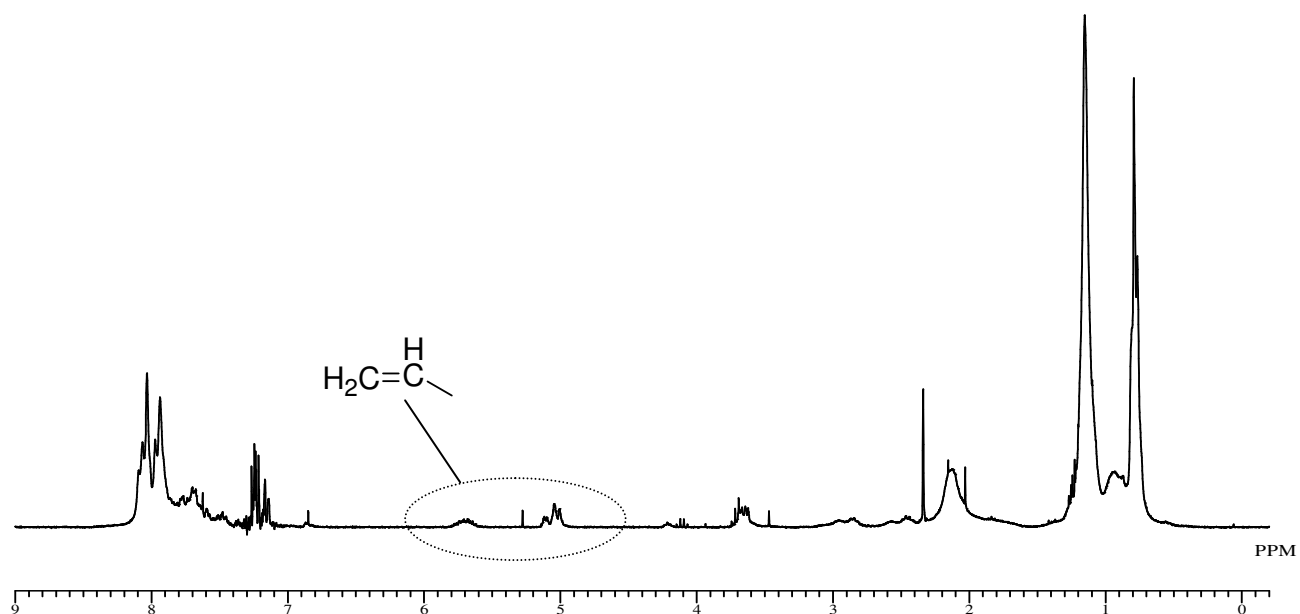


Figure 2

側鎖にアリル部位を導入したポリマーはアリル基含有モノマーの ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) 含有量が全体の 25%となるような仕込み比で合成した。実際の含有量は ^1H NMR の積分比より約 30%と算出することができ、仕込み比とよく一致した値が得られた。(Figure 2)

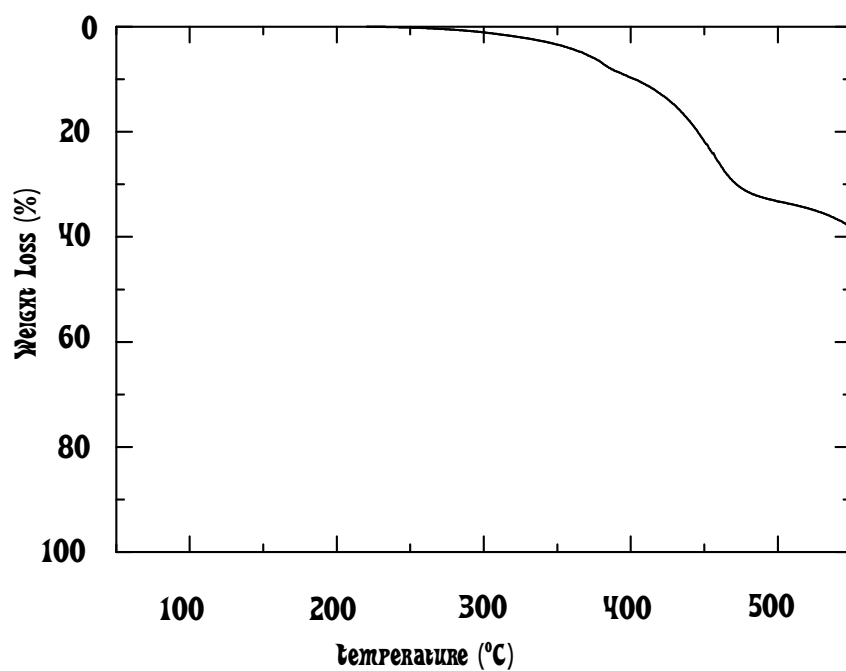


Figure 3

Figure 3 に TGA 測定を示す。ポリマー (10) を空气中でTGAを測定したところ、重量減少が始まっているのは 300°C 辺りからであり、通常の LED の光源付近における到達温度は 120°C では熱的に安定であることが分かった。

3.1.2.3 Suzuki カップリング反応によるポリマー**10**の重合結果

run	monomer ratio 7 / 8 / 9	yield, %	$M_w(\text{GPC})$	allyl group monomer content of polymer, mol % (theoretical)	allyl group monomer content of polymer, mol %
1 (polymer 10-1)	5 / 4 / 1	45	20000	10	10
2 (polymer 10-2)	2 / 1 / 1	40	18000	25	31

Table 1. solvent:toluene Base : 2M $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{aq.}$ 、相間移動触媒 : Aliquat® 336、
temperature : 90°C、Time : 24h

Suzuki カップリング反応による重合結果を Table 1 に示す。それぞれ異なるモノマー比で suzuki カップリングを行った。 ^1H NMR の積分比より run 1 (polymer **10-1**)、run 2 (polymer **10-2**) 共にアリル基含有モノマーの ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) 含有量が理論値とよい一致を示した。

3.1.2.4 Suzuki カップリング反応を利用したポリマー (**12**) の合成 (Scheme 4)

ポリマー (**10**) と同様な操作でモノマー (**8**)、(**9**)、(**11**) を用い、溶媒としてトルエン、水を用いた不均一系で行った。また塩基として 2M 炭酸ナトリウム水溶液、相間移動触媒として Aliquat®336 を用いた。ポリマーは黄色固体であり、THF、クロロホルムへの溶解性は高く、メタノール、エタノールへの溶解性は乏しかった。365nm の紫外光を照射すると、黄色の発光を観測した。構造は ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR、UV-vis、PL スペクトルによって行った。

3.1.3 poly[(4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-(9,9-bis((polydimethylsiloxane)ethoxyethyl)-fluorene)] (**15**)の合成 (Scheme 10)

アリル基含有ポリマー(polymer(**10**)) のアリル部位にポリジメチルシロキサンをグラフト化させるために片末端にヒドロシリル基 (Si-H) を持つポリジメチルシロキサンの合成を行い、Pt 触媒を用いてヒドロシリル化反応を行った。

3.1.3.1 polydimethylsiloxane Si-H endgroup(**14**)の合成 (Scheme 9)

モノマーとしてヘキサメチルシクロトリシロキサン (**D₃**) を用い、溶媒として精製シクロヘキサン、開始剤として *n*-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.6M) を使用し、窒素下、加熱還流中でリビングアニオン開環重合を行った。生長反応を速めるため少量のジエチレングリコールジメチルエーテル (dyglyme)、末端停止剤としてジメチルクロロシラン (DMCS) を用いた。ポリマーは透明粘性液体であり、THF、クロロホルム、ヘキサンへの溶解性は高く、メタノール、エタノールへの溶解性は乏しかった。構造は ¹H NMR、¹³C NMR、IR によって行った。

3.1.3.2 リビングアニオン重合によるポリマー**14**の重合結果

run	D ₃ , g (mmol)	<i>n</i> -BuLi, mL (mmol)	DMCS, mL (mmol)	solvent / mL	time, h	temp, °C	yield, g (%)	M _w (theory)	M _w (GPC)	M _w /M _n
1	2.0 (9.0)	4.9 (3.0)	1.7 (15)	-	1	0	-	670	-	-
2	2.0 (9.0)	4.9 (3.0)	1.7 (15)	-	12	0	-	670	-	-
3	4.0 (18)	1.1 (1.8)	1.0 (9.0)	THF / 4	6	rt	-	2200	-	-
4	4 (18)	1.1 (1.8)	1.0 (9.0)	cyclohexane / 4	6	rt	-	2200	-	-
5	3.0 (14)	0.83 (1.4)	0.75 (6.8)	cyclohexane / 3	12	reflux	-	2200	-	-
6	3.0 (14)	0.83 (1.4)	0.75 (6.8)	cyclohexane / 2.8 →THF / 0.60	24	rt	0.53 (12)	2200	3900	1.2
7	3.0 (14)	0.83 (1.4)	0.75 (6.8)	cyclohexane / 2.8 →THF / 0.60	72	rt	2.2 (73)	2200	3900	1.1
8	3.0 (14)	0.083 (0.14)	0.075 (0.68)	cyclohexane / 2.8 →diglyme / 0.60	3	reflux	2.7 (90)	22000	42000	1.5
9	6.0 (27)	1.6 (2.7)	1.5 (13.5)	cyclohexane / 2.8 →diglyme /	3	reflux	4.9 (81)	2200	3300	1.2

Table 2

リビングアニオン開環重合の重合結果を Table 2 に示す。

run 1 ~ 4 は反応時間が短く、反応温度が低いためにアニオン開環重合が起きなかったと考えられたため重合条件の検討を考えた。

run 5 は反応時間を延ばし、反応温度を上げて重合を行ったが目的物は得られなかった。反応時間が短いためであると考えられた。run 1 ~ 5 はいずれも未反応の D_3 が得られたため開環が十分におきていないと考えられ、触媒の添加が必要であると考えた。

run 6,7 は生長反応を速めるため反応中 2 時間後に極性溶媒である THF を加えた。反応時間が延びるにつれコンバージョンが増加したが、反応温度、極性溶媒の検討を考えた。

run 8,9 は加熱還流反応中 2 時間後に diglyme を加え、加熱還流を行った。3 時間でほとんどのモノマーが消費され、短時間で良い収率を示した。分子量は理論値と比較して 2 倍程度の値を示したが、狭い分子量分布を示した。これは添加した開始剤が半分程度の未反応が存在すると考えられた。

以上より加熱還流反応中に diglyme を加えると効果的に重合が起きる事が分かった。

3.1.3.3 アリル基含有ポリマー(polymer(10)) のヒドロシリル化反応 (ポリマー (15) の合成) (Scheme 10)

アリル基含有ポリマー (polymer(10))、片末端 Si-H ポリジメチルシロキサンを用い、溶媒として精製トルエン触媒として酸化白金を使用した。窒素下、加熱還流中でヒドロシリル化反応を行い、黄色粘性液体を得た。THF、クロロホルム、ヘキサンへの溶解性は高く、メタノール、エタノールへの溶解性は乏しかった。構造は ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR、UV-vis、PL スペクトルによって行った。

3.1.3.4 PDMS 含有ポリマー(polymer(**15**))の構造確認

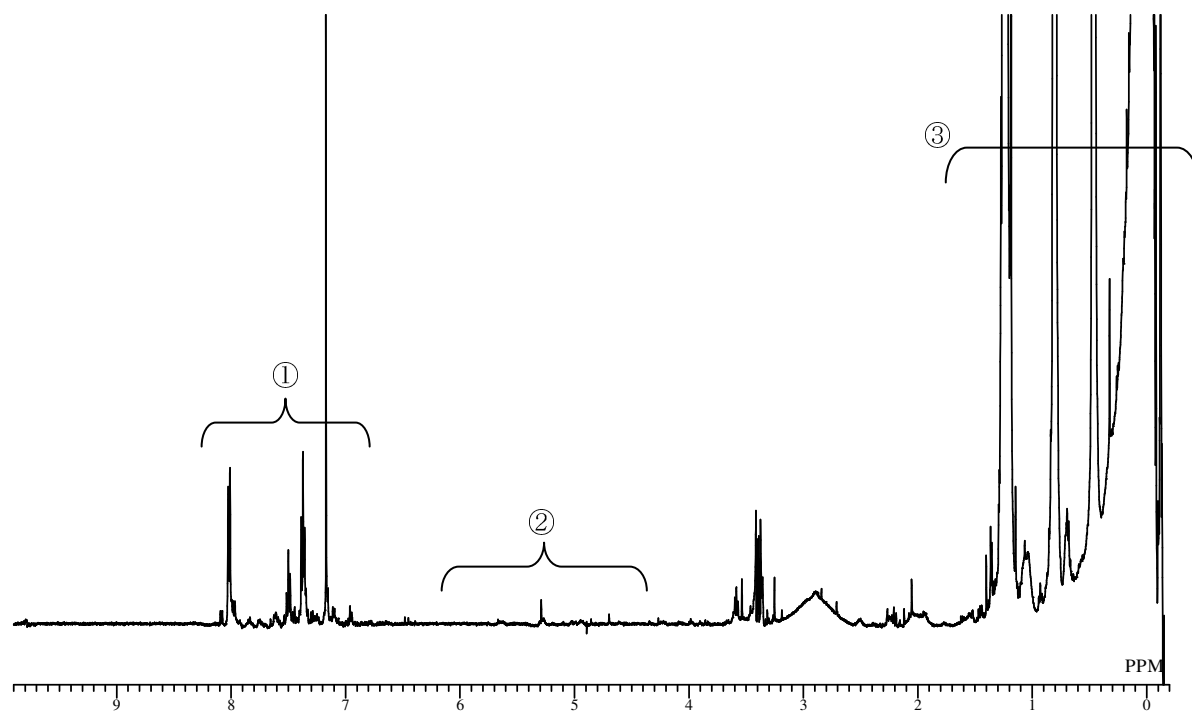


Figure 4

Figure 4にポリジメチルシロキサンをグラフト化させたポリマー**15**の ^1H NMRのスペクトルを示す。

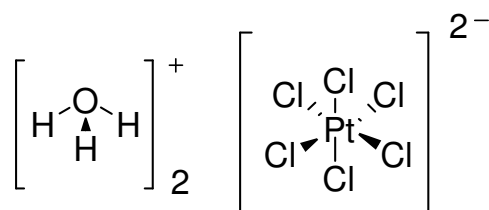
①、③にそれぞれポリフルオレン (7.0 ~ 8.0ppm) とポリジメチルシロキサン (1.5 ~ 0.0ppm) のピークが観察された。

②のピークはポリフルオレンのアリル部位 (5.6 ~ 5.0) とポリジメチルシロキサンのヒドロシリル部位 (4.6ppm) である。それぞれのピークは観察されずヒドロシリル化反応が起きていることが示唆された。

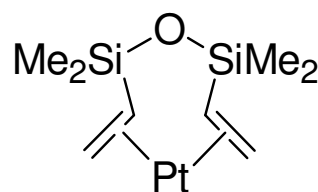
3.1.3.5 ヒドロシリル化反応によるポリマー (15) の合成結果と GPC による調査 (Table 3)

ヒドロシリル化反応はアルキンを位置選択的かつ立体選択的に行うため、多くの遷移金属触媒が考案されている。遷移金属触媒は Pt 触媒 (Speier 触媒、Karstedt 触媒) や Rh 触媒 ($[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ 、 $\text{RhCl}[\text{nbd}]_2$)、Wilkinson 触媒などが使用されている。その中の Pt 触媒に着目し、ヒドロシリル化反応条件の調査を行った。

触媒はアダムス触媒 (酸化白金)、Karstedt 触媒 (白金ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体)、Speier 触媒 ((ヘキサクロロ白金 (IV) 酸) を使用し、それぞれの比較を行った。



Speier's catalyst



Karstedt's catalyst

run	polymer / mg	PDMS, g	catalyst / mg	polymer (10), M _w	PDMS, M _w	M _w
1	polymer 10-2 / 20	1.6	Speier's catalyst / 15	18000	6400	-
2	polymer 10-2 / 20	1.0	PtO ₂ / 25	18000	3300	78000
3	polymer 10-2 / 20	1.6	PtO ₂ / 25	14000	42000	210000
4	polymer 10-2 / 20	1.6	Karstedt's catalyst / 100	18000	6400	21000
5	/ 20	1.6	Speier's catalyst / 15	20000	6400	-
6	polymer 10-1 / 20	1.0	PtO ₂ / 25	20000	3300	-
7	polymer 10-1 / 20	1.6	Karstedt's catalyst / 100	20000	6400	-

Table 3. solvent : Toluene 10mL、Time : 24 h、temperature : 90°C、polymer **10-1** : allyl group monomer content of polymer (10mol %)、polymer **10-2** : allyl group monomer content of polymer (31mol %)

ヒドロシリル化反応による合成結果を Table 3 に示す。

run 1 は触媒に Speier's catalyst を使用した。反応終了後、黒色の粘性液体が得られた。ポリマー特有の黄色の蛍光が失われた。GPC 測定を試みたが白金触媒を完全に取り除くことはできなかったため原因を特定することは困難であった。

run 2 は触媒に酸化白金を使用した。反応終了後、酸化白金をろ過により取り除き透明黄色粘性液体を得た。構造は ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR によって行った。(GPC、Figure 5)

run 3 は触媒に酸化白金を使用し PDMS の分子量を増加させ run 2 よりも高分子量のポリマー (15) を得ようと考えた。反応終了後、透明黄色固体を得た。これは分子量が高すぎ、PDMS 鎖

同士が絡み合い粘度が高く流動性がなくなってしまった結果であると考えた。構造は ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR によって行った。(GPC、Figure 6)

run4 は触媒に Karstedt's catalyst を使用した。反応終了後、酸化白金をアルミナカラムによって取り除き透明黄色粘性液体を得た。構造は ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR によって行った。(GPC、Figure 7)

run5 ~ 7 はアリル含量が run1 ~ 4 と比較して少ない。それぞれ不均一の液体が得られた。これはアリル含量が少なく、効率よくヒドロシリル化反応が行われなかったためと考えられた。

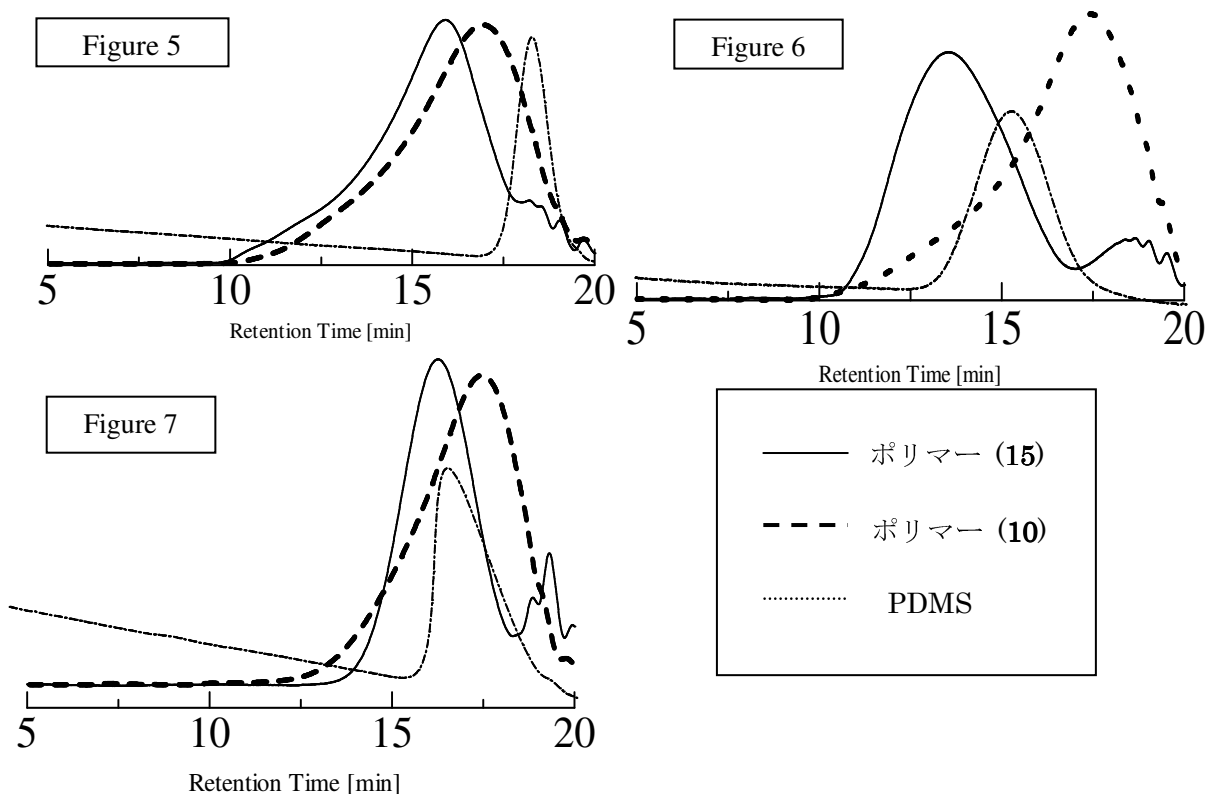


Figure 5、6、7 を比較するとそれぞれヒドロシリル化反応後のポリマー (15) の分子量は反応前のポリマー (10)、PDMS の分子量より高分子量側にシフトし、分子量が増加していることが観察できた。

よって GPC の結果よりヒドロシリル化反応が起き、分子量が増加していると考えた。

3.1.3.6 ヒドロシリル化のモデル実験

ポリマー (15) のアシル部位の反応であるか確認するため、ポリマー鎖にアシル基の代わりにヘキシル基を持つポリマー (12) を合成し、ヒドロシリル化反応を行った。反応終了後、ろ過によって酸化白金を取り除き不均一の黄色粘性液体を得た。

今回のモデル実験で得られた黄色粘性液体とポリマー (15) の写真を Figure 8 に示す。均一の液体であるポリマー(15)と比較すると明らかに不均一の液体であった。これはポリジメチルシロキサン中にポリマー(12) が孤立分散しているために不均一であると示唆された。

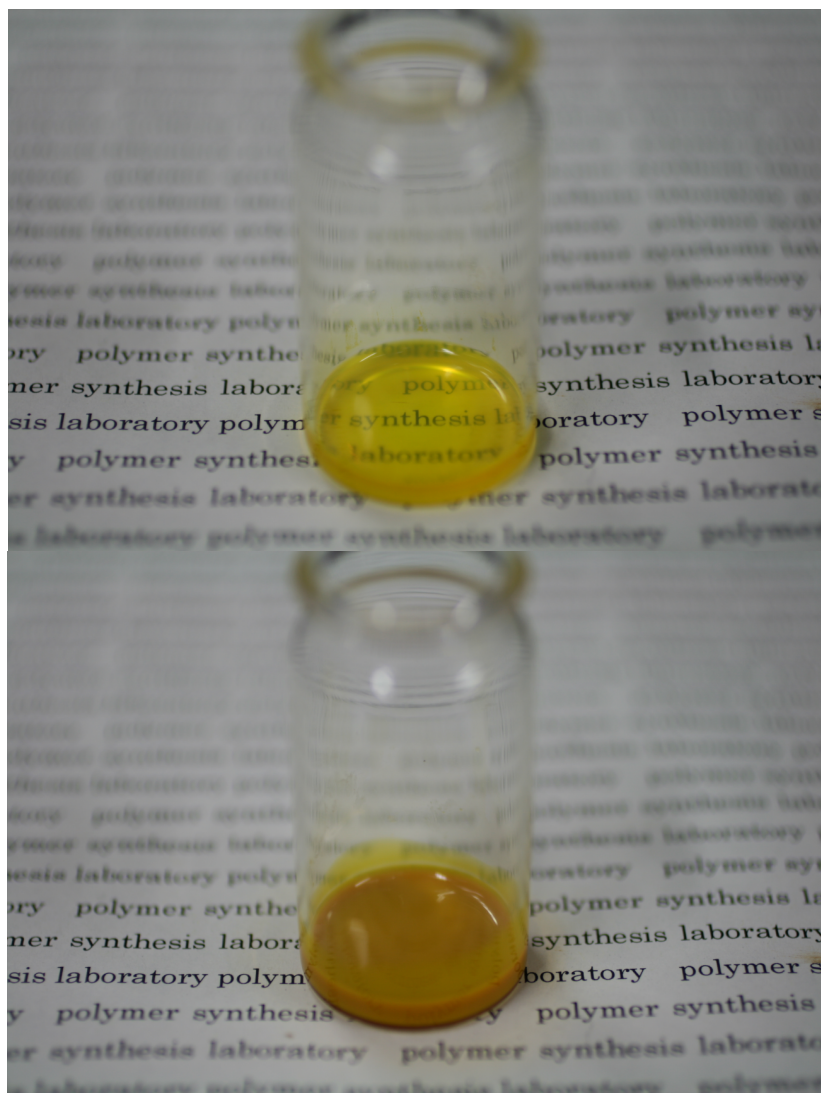


Figure 8

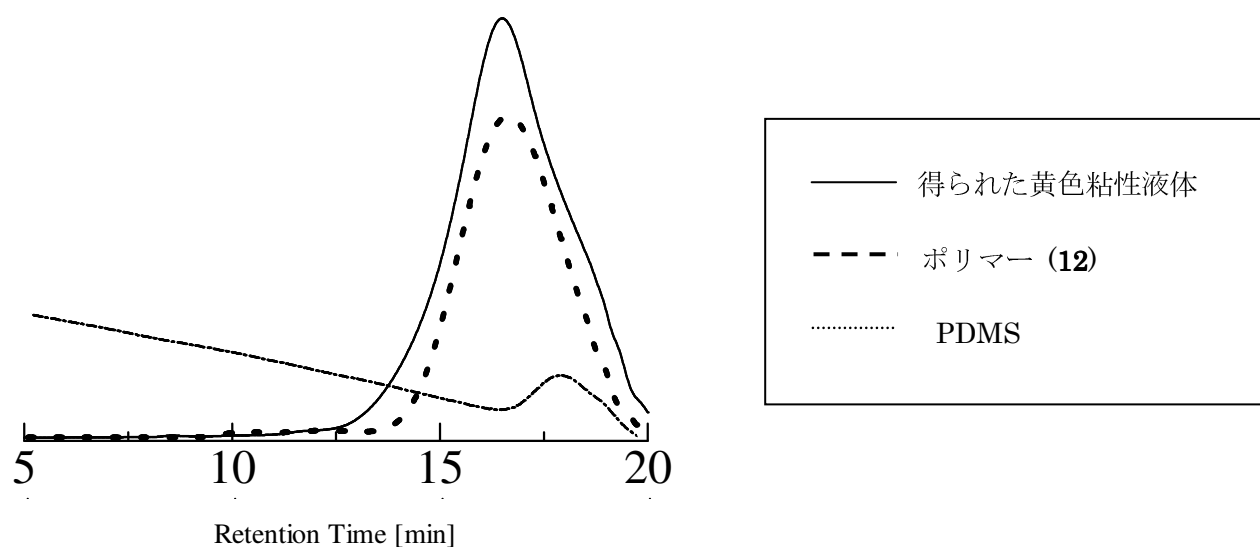
ポリマー (15)

モデル実験で得られた黄色粘性液体

3.1.3.7 ヒドロシリル化のモデル実験の GPC による調査

モデル実験によって得られた不均一の黄色粘性液体の GPC によって調査を行った。Figure 9 に GPC チャートを示す。得られた黄色粘性液体の M_w は 22000 であり、ポリマー (12) の M_w は 20000 であり分子量の変化はほとんど見られなかった。GPC チャートではピークのシフトは全く観察されなかった。

以上よりアリル部位がヒドロシリル化に効果的な官能基であることが確認できた。



第 2 部

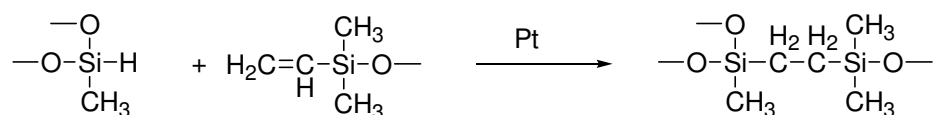
ハイブリッドシリコーンゴムの合成

3.2 ハイブリッドシリコーンゴムの合成

ハイブリッドシリコーンゴムの合成はビニル含有シリコーンの付加反応タイプ（白金硬化）とラジカル反応タイプの二つに大別される。本研究ではこの2つのハイブリッドシリコーンゴムを作成した。

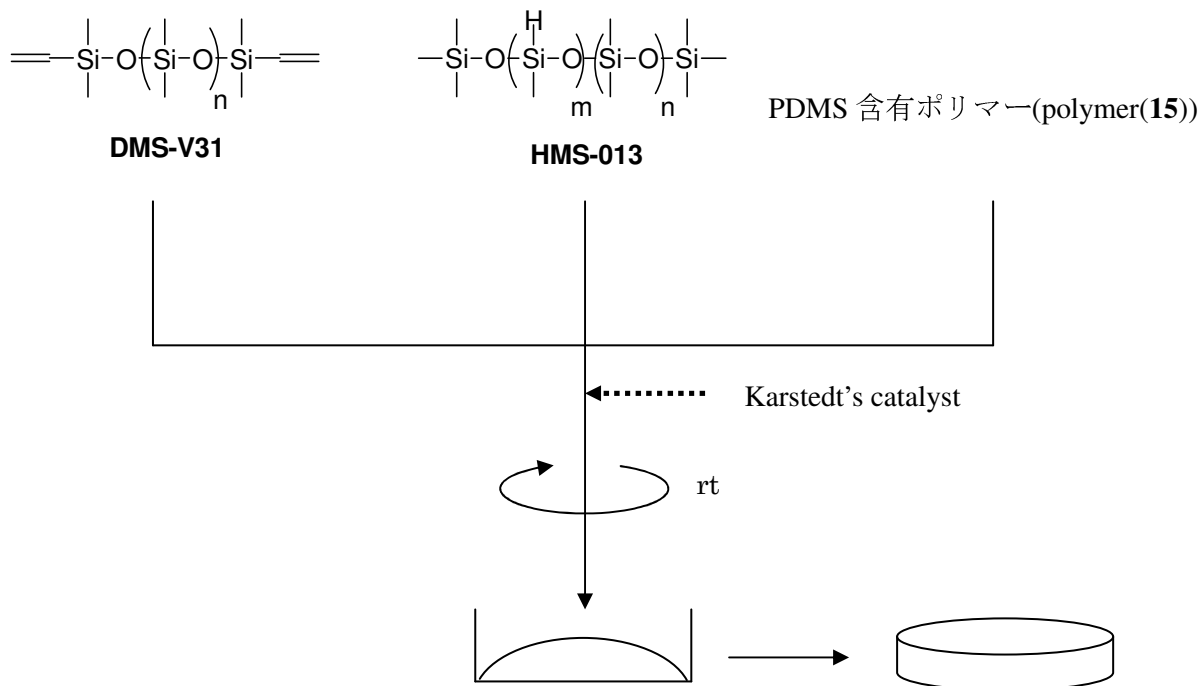
3.2.1 ハイブリッドシリコーンゴムの合成（付加反応（白金硬化）タイプ）

付加反応タイプは白金触媒によるヒドロシリル化反応で以下のように進む。



付加反応による硬化の特徴は副生成物がないことであり、各種部品の成型では優れた寸法安定性が得られる。触媒としては通常、アルコール、キシレン、ジメチルシロキサン又は環状ビニルシロキサンの白金錯体が用いられている。

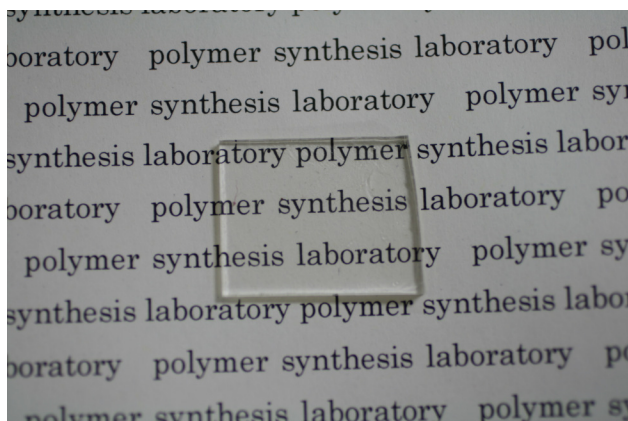
本研究では Karstedt 触媒（白金ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体ビニルシリコーン溶液）、末端ビニルポリジメチルシロキサン（DMS — V31、分子量 28,000、ビニル含有量 0.18 ~ 0.26 w%）、メチル H シロキサン—ジメチルシロキサンコポリマー（HMS - 013、分子量 55,000、MeHSiO モル%0.5 ~ 1.0）、PDMS 含有ポリマー(polymer(15))を使用し、以下の条件でシリコーンゴムを作成した。



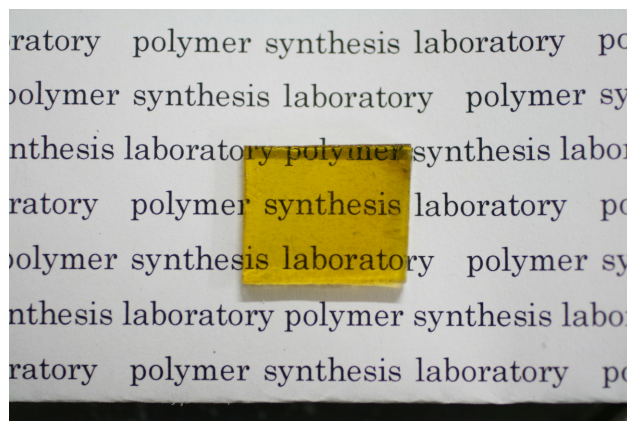
sample	DMS - V31, g	HMS – 013, g	polymer(15), mg	Karstedt's catalyst, mg	time, h
1	2.0	1.6	-	13	0.5
2	2.0	1.6	50	13	0.5
3	2.0	1.6	50	0.5	2

Table 4. temperature : 24°C

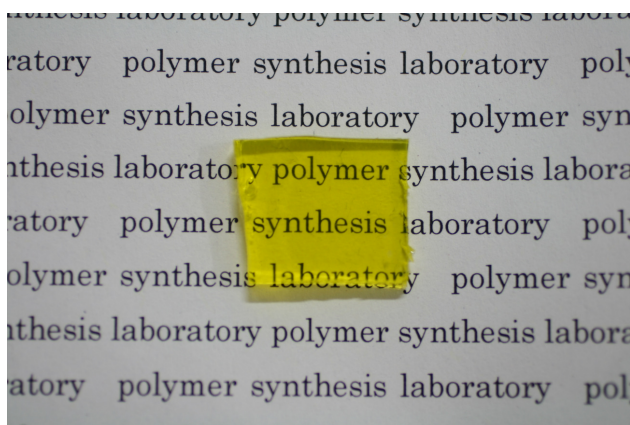
合成条件を Table 4 に示す。それぞれ室温でテフロンシャーレ上加え、スパチュラでかき混ぜた。数時間で硬化し、Sample 1 は透明、Sample 2,3 は黄色の均一のハイブリッドシリコーンが得られた。(Figure 9)



(sample 1)



(sample 2)

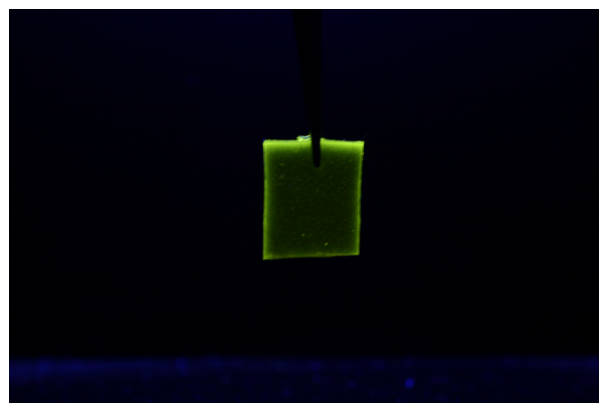
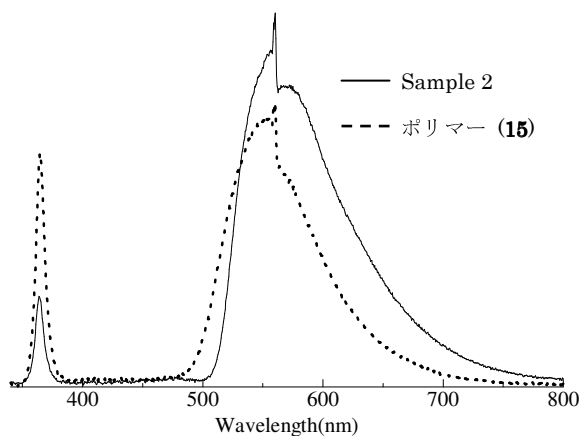


(sample 3)

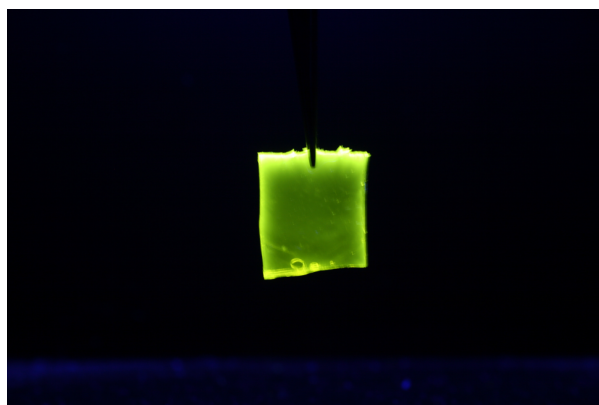
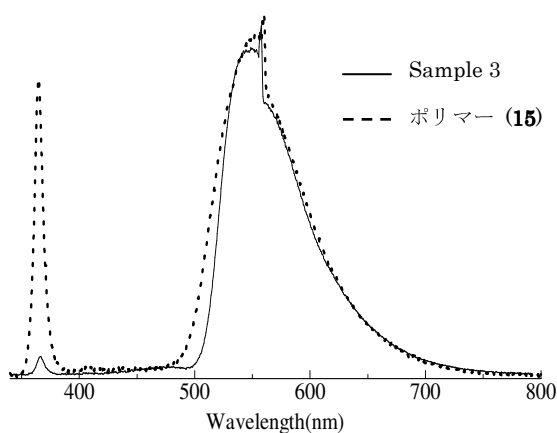
Figure 9

3.2.2 ハイブリッドシリコーンゴムの光学特性 (付加反応 (白金硬化) タイプ)

得られたハイブリッドシリコーンゴムの蛍光スペクトルを調査した。Figure 10 にポリマー (15) のハイブリッドシリコーンゴム及び THF 溶液の蛍光スペクトル (励起波長 = 365nm) を示した。またハイブリッドシリコーンゴムに UV (励起波長 = 365nm) を照射したときの写真を示した。



(sample 2)



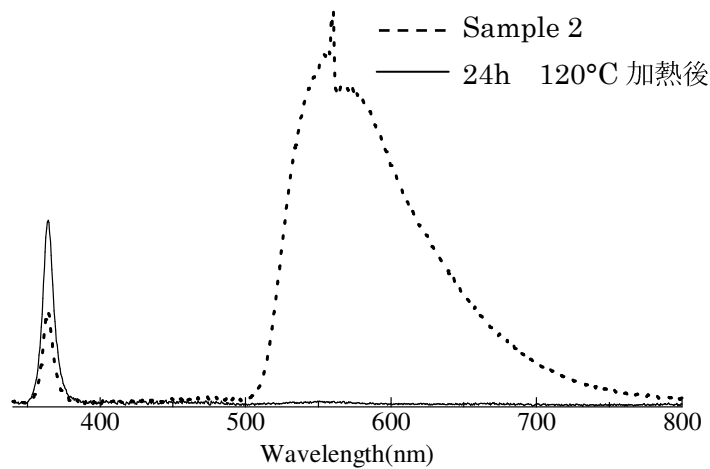
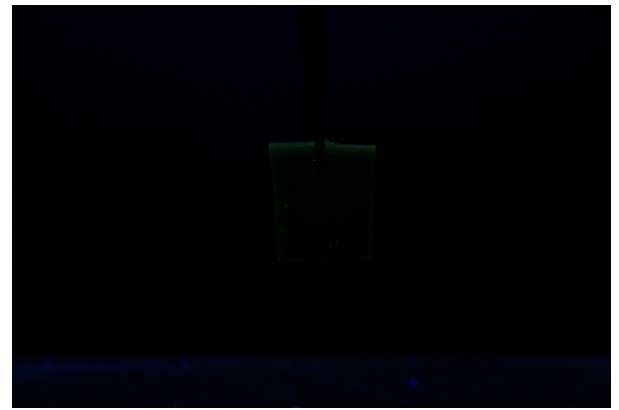
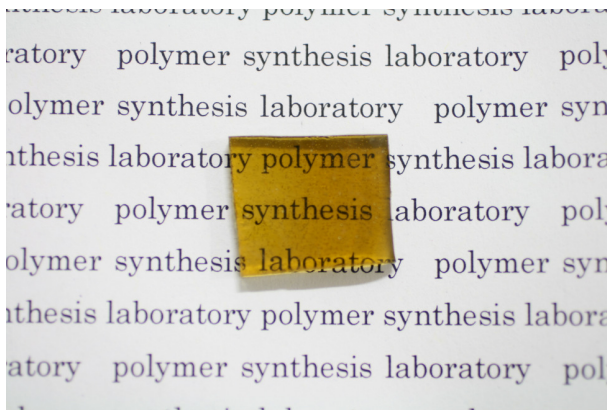
(sample 3)

Figure 10

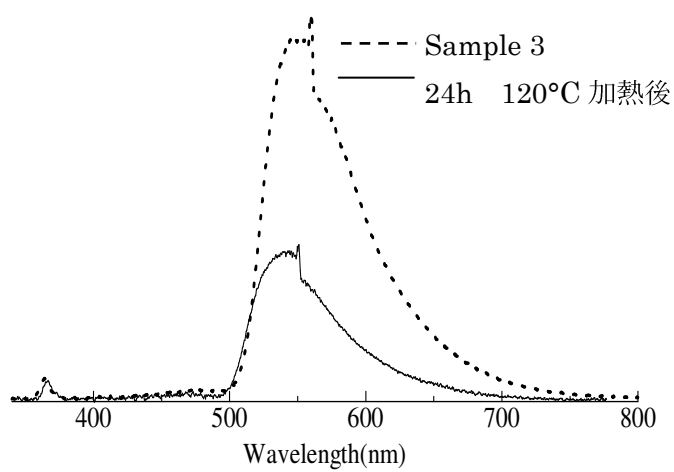
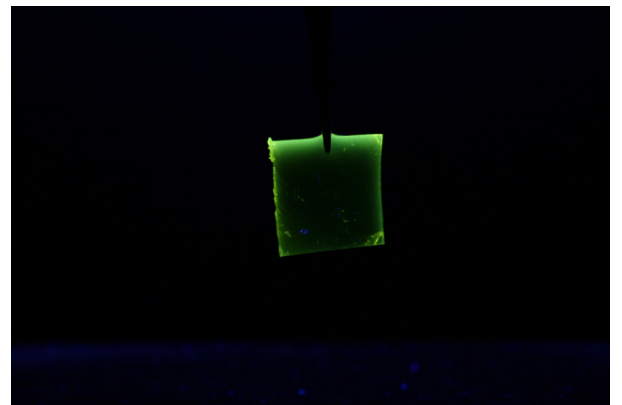
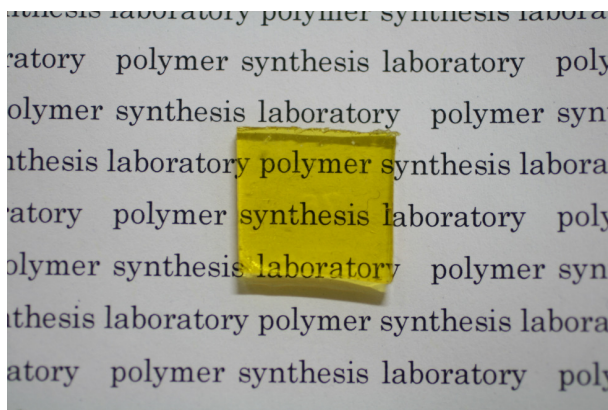
溶液とハイブリッドシリコーンゴムの蛍光スペクトルを比較すると、ハイブリッドシリコーンゴムの蛍光スペクトルは溶液のスペクトルとほぼ同じであった。これはシリコーンゴム中で π 共役を保持したままハイブリッド体が形成されているためである。つまりシリコーンゴム中でも均一に分散していることが分かった。

3.2.3 ハイブリッドシリコーンゴムの有用性

120°C（通常の LED の光源付近における到達温度）では熱的に安定であるか調査するために sample 2,3 を 120°C の恒温槽に入れ、24 時間静置した。Figure 11 にそれぞれの発光スペクトルと写真を示す。



(Sample 2)



(Sample 3)

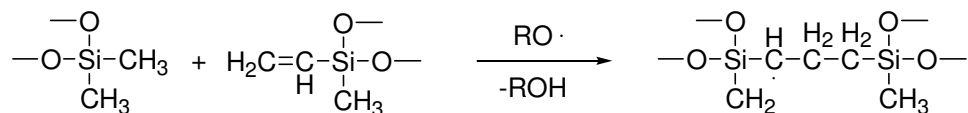
Figure 11

それぞれシリコーンゴムが黒みがかかり、発光も弱くなってしまった。

これは白金触媒の増加量により色が変わるため、シリコーンゴム中に白金が原因であると考えられた。

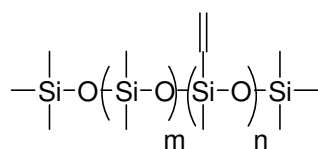
そのため白金触媒を使用しないタイプでのハイブリッドシリコーンゴムの合成を行う必要があると考えた。

ビニルメチルシロキサノコポリマーとビニル T 構造ポリマーは大半がパーオキシサイドによるラジカル反応で、メチルラジカルがビニル基と反応し以下の反応が起こる。



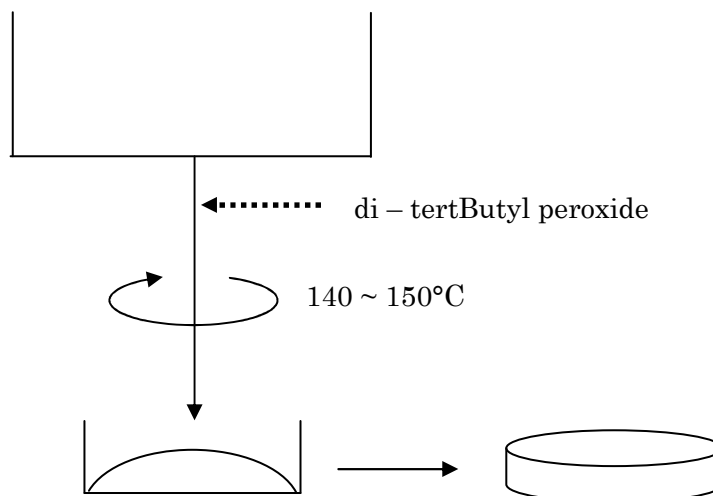
ビニル基とメチル基のフリーラジカル硬化はパーオキシドを使って 140 ~ 160°C で起きる。よく用いられるパーオキシドとしてジキュミルパーオキシド (炭酸カルシウムと混ぜた 40%物)、ジベンゾイルパーオキシド (シリコーンオイルの 50%溶液物)、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ビス (ジクロロベンゾイル) パーオキシド (芳香族含有ポリシロキサン用) が挙げられる。

本研究では液体であるジ-*t*-ブチルパーオキシド (di-*t*BuPO)、ビニルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー (VDT-731、ビニルメチルシロキサンモル% 7.0 ~ 8.0) を使用してハイブリッド化反応を使用し、以下の条件でシリコーンゴムを作成した。



VDT-731

PDMS 含有ポリマー(polymer(**15**))

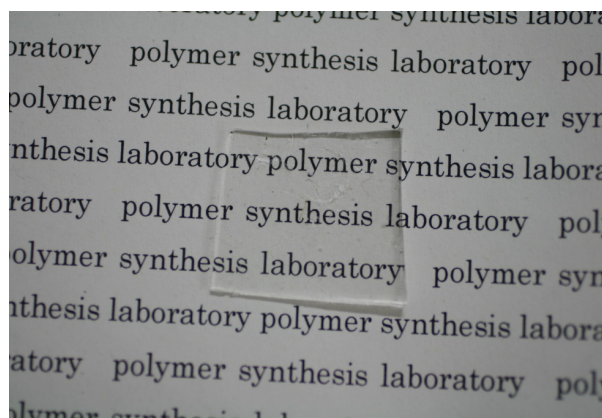


sample	VDT-731, g	polymer(15), mg	di-tBuPO, mg	time, h
1	2.0	-	15	70
2	2.0	50	15	70

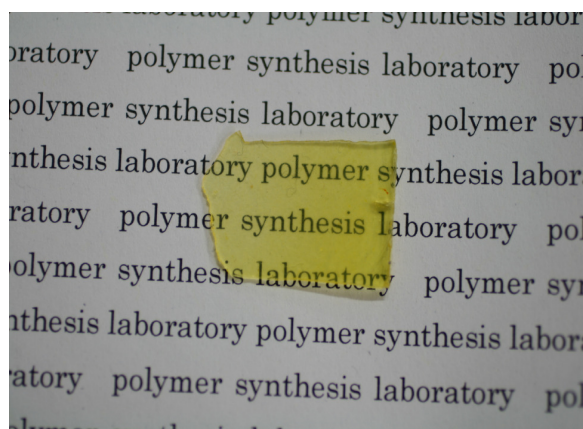
Table 5. temperature : 140 ~ 150°C

合成条件を Table 5 に示す。それぞれ室温でテフロンシャーレ上加え、スパチュラでかき混ぜた。数時間で硬化し、Sample 1 は透明、Sample 2 は黄色の均一のハイブリッドシリコーンが得られた。

得られたシリコーンゴムの写真を Figure 12 に示す。



Sample 1



Sample 2

Figure 12

3.2.5 ハイブリッドシリコーンゴムの光学特性 (ラジカル反応タイプ)

得られたハイブリッドシリコーンゴムの蛍光スペクトルを調査した。Figure 13 にポリマー (15) のハイブリッドシリコーンゴム及び THF 溶液の蛍光スペクトル (励起波長 = 365nm) を示した。またハイブリッドシリコーンゴムに UV (励起波長 = 365nm) を照射したときの写真を示した。

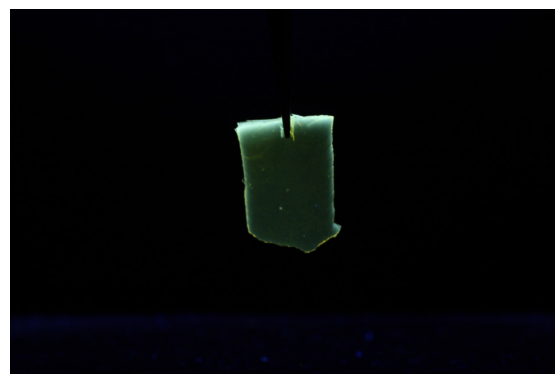
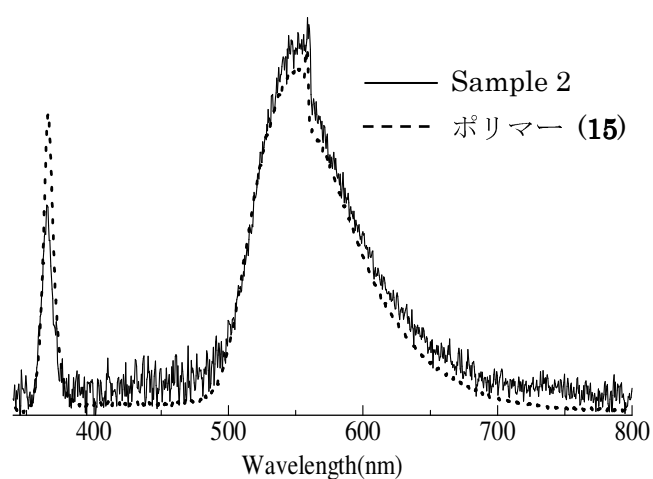


Figure 13

溶液とハイブリッドシリコーンゴムの蛍光スペクトルを比較すると、ハイブリッドシリコーンゴムの蛍光スペクトルは溶液のスペクトルとほぼ同じであり、シリコーンゴム中でも均一に分散していることが分かった。

また高温条件化での有用性は合成条件にて高温で数日反応させるため、高温でも耐久性があることが実証された。

第 4 章

総括

本章では π 共役高分子とシリコーンゴムとのハイブリッド化反応を行った。

第一部においては、フルオレン骨格のポリジメチルシロキサン含有の合成を行った。高輝度の黄色発光高分子であるポリフルオレンベンゾチアジアゾールを Suzuki カップリング反応を利用した三元共重合により調整した。またポリジメチルシロキサンをグラフト化させるため側鎖にアリル部位を持つフルオレンを合成し、共重合させることで目的のポリマーを得た。アリル基含有モノマーのモノマー比を調整することでポリマーのアリル基含有量に変化し、理論値とほぼ一致した。

またアリル基含有ポリフルオレンベンゾチアジアゾールにグラフト化させる末端 Si-H ポリジメチルシロキサンを合成するにあたって重合条件によって開環のし易さや重合速度の変化が現れることが分かった。具体的には反応途中で極性溶媒のジグリムを加えることでリビングアニオン開環重合が効率的に起きることが分かった。

そしてアリル基含有ポリフルオレンベンゾチアジアゾールに末端 Si-H ポリジメチルシロキサンをグラフト化させるため白金触媒を用いてヒドロシリル化反応を行い、均一の黄色粘性液体を得た。白金触媒により反応性は異なることが分かった。またアリル部位が少ないポリマーはヒドロシリル化反応が起きにくく、不均一の粘性液体が得られた。つまり適当なアリル基を含有する必要があることが分かった。今後はアリル基の含有量発光強度についての調査も望まれる。また、モデル実験として側鎖にアリル部位を持たない（ヘキシル基を持つ）ポリフルオレンベンゾチアジアゾールを合成し、ヒドロシリル化反応を行った。得られた液体は不均一であり、アリル部位がヒドロシリル化を形成するために有効であることが分かった。

第二部においては、第一部で合成したポリジメチルシロキサン含有ポリフルオレンベンゾチアジアゾールを用いてハイブリッドシリコーンゴムの調製を行った。シリコーンゴムの調製は付加反応タイプ（白金硬化）とラジカル反応タイプを行った。付加反応タイプにより合成すると1時間程度で目的の黄色発光シリコーンゴムが得られた。発光スペクトルを測定すると溶液状態と同じスペクトルを示し、均一に分散し、 π 共役を維持したままハイブリッド反応が起きていることが分かった。しかし付加反応タイプは熱を加えると白金触媒の添加量によってハイブリッドシリコーンゴムの発光性が失われた。これは白金触媒がシリコーンゴム中でなんらかの作用が起きているためであると考えられた。

そのため白金触媒を使用しない系でのシリコーンゴムの調製としてラジカル反応タイプを行った。この反応はパーオキサイドを使用するため白金を使用しない。また 150°C 程度の熱で反応させ、硬化するため得られたシリコーンゴムは熱に耐久性があった。またこちらも発光スペクトルを測定すると溶液状態とスペクトルが同じであった。付加反応タイプと同様にシリコーンゴム中で π 共役を保持したままハイブリッド体が形成されているためである。つまりシリコーンゴム中でも均一に分散していることが分かった。

以上の結果よりポリフルオレンにポリジメチルシロキサンをグラフト化させ、効率良くハイブリッドシリコーンゴムを得ることができた。今後はポリマー含有量によってシリコーンゴムの発光効率、発光強度などを測定することが望まれる。フレキシブル発光ダイオードとして応用するために導電性を持たせ発光強度が強く、そして白色発光を有するシリコーンゴムを作成することが今後の課題となるだろう。

謝辞

伊藤先生、久保先生、宇野先生そしてタムさんには1年間大変お世話になり深く感謝いたします。また本研究を行うにあたり、協力して頂いた全ての方々にも感謝いたします。

高分子設計研究室に配属され実験の技術を学び、また運動をすることのすばらしさを教えていただきました。

今後、研究室で学んだことを活かし精進し続けます。

参考文献

- 1) 「EL ディスプレイ」 時任 静止・安達 千波矢・村田 英幸 共著/オーム社 (2004)
- 2) 「よくわかる EL ディスプレイ」 河村 正行 著 (2003)
- 3) 「有機 EL 技術開発の最前線」 三上 明義 監修 (2008)
- 4) 「有機エレクトロニクス of 展開 情報機構 (2007)
- 5) 「ゾルーゲル法および有機－無機ハイブリッド材料」 技術情報協会 (2007)
- 6) 平成 18 年度 若松 洋平 著 修士論文
- 7) 平成 17 年度 道岡 裕也 著 卒業論文
- 8) 平成 19 年度 宮尾 あゆみ 著 修士論文
- 9) 実験化学講座 28 高分子合成 発行 海老原 熊雄 編者 日本化学会 (1992)
- 10) X.Han, X.Chen, G.Vamvounis, S.Holdcroft, *Macromolecules.*,**38**, 1114 (2005)
- 11) J.Camerano, M.Casado, M.Ciriano, F.Lahoz, L.Oro, *Organometallics.*,**24**, 5147 (2005)
- 12) J.Lee, H.Cho, B.Jung, N.Cho, H.Shim, *Macromolecules.*,**37**, 8523 (2004)
- 13) M.Zhang, Y.Wu, Q.Zhang, Y.Xia, T.Li *Jour of App Poly Sci.*,**10**, 2130 (2010)
- 14) H.Kazama, Y.Tezuka, K.Imai, *Polymer Journal.*,**19**, 1091 (1987)
- 15) H.Sun, Q.Zhang, M.Zhang, Y.Yu, J.Zong, *Chinese Chemical Letters.*,**19**, 1196 (2008)