

# ドナーアクセプター型ポリフルオレンの 蛍光ソルバトクロミズム

平成 27 年度  
三重大学大学院 工学研究科 分子素材工学専攻  
高分子設計化学講座

安藤 大輝

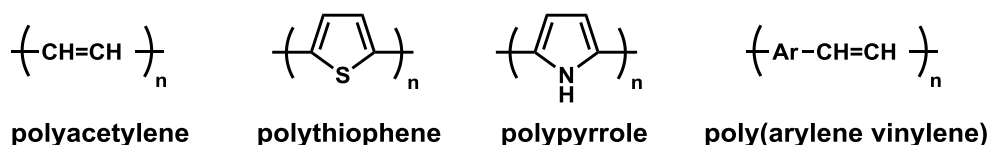
## 目次

第 1 章	緒言	1
第 2 章	実験項	6
	スキーム集	7
2-1	2,7-dibromo-9,9-bis(5-ethoxycarbonylpentyl)fluorene ( <b>2</b> ) の合成	16
2-2	4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole ( <b>4</b> ) の合成	17
2-3	poly[4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-2,7-(9,9-bis(5-ethoxycarbonylpentyl)fluorene)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)] ( <b>PFBT-ester</b> ) ( <b>6</b> ) の合成	18
2-4	poly[4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-2,7-(9,9-bis(5-carboxypentyl)fluorene)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)] ( <b>PFBT-CO<sub>2</sub>H</b> ) ( <b>7</b> ) の合成	19
2-5	2,7-dibromo-9,9-bis(6- <i>tert</i> -butoxycarbonylaminohexyl)fluorene ( <b>10</b> ) の合成	
2-5-1	2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)fluorene ( <b>8</b> ) の合成	20
2-5-2	2,7-dibromo-9,9-bis(6-azidohexyl)fluorene ( <b>9</b> ) の合成	21
2-5-3	2,7-dibromo-9,9-bis(6- <i>tert</i> -butoxycarbonylaminohexyl)fluorene ( <b>10</b> ) の合成	22
2-6	poly[4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-(9,9-bis(6- <i>tert</i> -butoxycarbonylaminohexyl)fluorene)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)] ( <b>PFBT-NHBoc</b> ) ( <b>11</b> ) の合成	23
2-7	poly[4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-(9,9-bis(6-aminohexyl)fluorene)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)] ( <b>PFBT-NH<sub>2</sub></b> ) ( <b>12</b> ) の合成	24
2-8	試薬・溶媒の精製	25
2-9	使用した装置	25
	スペクトル集	26
第 3 章	結果と考察	57
第 4 章	総括	72
	参考文献	75
	謝辞	76

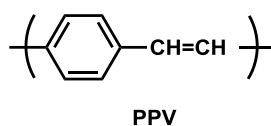
# 第 1 章

## 諸言

$\pi$  共役高分子は、C-C 単結合と C=C 二重結合（もしくは C=N 結合など）が交互に結合した主鎖構造を有するものであり、最も簡単な構造をしている  $\pi$  共役高分子はポリアセチレンである。ポリアセチレンは、アセチレンのチーグラマー・ナッタ触媒により古くから知られてはいたが、その不溶・不融の性質のために、役に立つ材料として注目されることはなかった。しかし、1974 年に白川らによって薄膜状のポリアセチレンが初めて合成され<sup>1)</sup>、さらに、1977 年にドーピングによって電気伝導性が発現することが見出されると<sup>2)</sup>、 $\pi$  共役高分子は、「電気を通すプラスチック」として注目を浴び、盛んに研究されるようになった。特に、チオフェンやピロールなどの電解酸化重合は、電極上にポリマー薄膜が直接得られることから、1980 年代には精力的に研究された。また、ポリアセチレンの低い環境安定性を改善するために、アリーレンとの互共重合体に相当するポリアリーレンビニレンに関しても多くの合成報告がなされた。



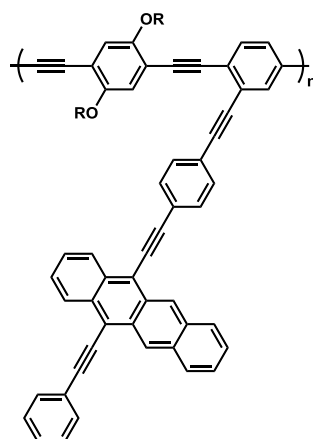
さらに、 $\pi$  共役高分子の性質として、三次の非線形光学特性が明らかになってからは、レーザー技術の発達に伴い、波長変換素子の材料としても関心を集めた。すなわち、 $\pi$  共役高分子は、電子的機能材料ばかりでなく、光学的機能材料としても注目を集めるようになった。特に、1990 年に Burroughes らが、薄膜ポリフェニレンビニレン (PPV) の電界発光を報告してからは<sup>3)</sup>、次世代のフラットパネルディスプレイ用高分子系有機 EL 材料 (OLED 材料) として、飛躍的に研究が進んだ。



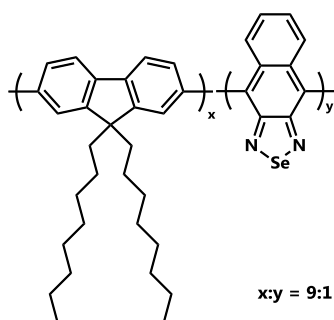
高分子系有機 EL 材料の最大の特徴は、低分子系有機 EL 材料と異なり、薄膜形成の技術として塗布技術が適応できることである。すなわち、真空蒸着のように大型の設備を必要とせず、比較的小型で安価な製造設備を用いて、広い面積に均一に薄膜を作製することができる。しかも、インクジェット技術などを使えば、パターンニングも容易であるので、低コストで大画面ディスプレイを製造できる長所を有している。このような理由から、高分子系有機 EL 材料の開発が、ここ 10 年で急速に進んできている。高分子系有機 EL 材料の主流は、 $\pi$  共役高分子である。これまでに、膨大な種類の  $\pi$  共役高分子が合成され、その発光特性（発光波長、発光輝度、寿命）が調べられてきている。その中でもポリフルオレン系  $\pi$  共役高分子は、現在のところ、高分子系有機 EL 材料の中心となっている。ポリフルオレンそのものは、高輝度の青色発光が特徴であるが、その 9-位にヘキシル基やオクチル基などの長鎖アルキ

ル基を導入することで、劣化の原因となる 9-位のカルボニル化反応が抑制されるとともに、有機溶媒に対する溶解性が向上するので、塗布による薄膜化が容易になり、素子の作製に有利となる。水存在下でも反応が進行するホウ酸エステルとハロゲン化アリールとのカップリング反応（鈴木カップリング）という強力な合成ツールが見出されたことも、フルオレン系  $\pi$  共役高分子の合成が進展した一因である。さらに、ポリフルオレン主鎖にさまざまな芳香族環あるいはヘテロ環部位を導入することで、その発光色を青色から赤色までチューニングすることが可能なことから、これまでに数多くのポリフルオレン誘導体が合成されてきている。一方、このように高分子主鎖中に異なる二つの発色団が存在する場合、発色団における分子間あるいは分子内のエネルギー移動が、その蛍光色に影響を及ぼすことが観測されている。

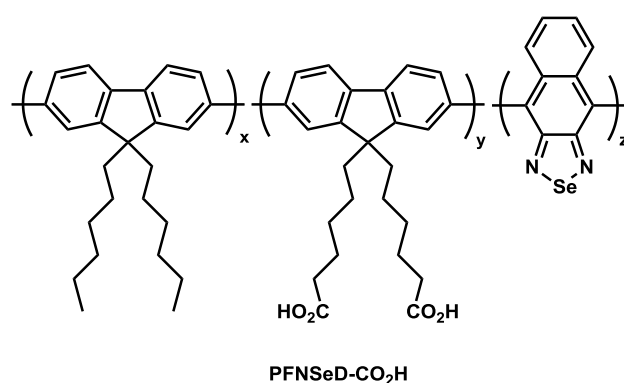
最近になって、ドナー、アクセプター型側鎖を有する共役高分子の溶液に酸素をバブリングすると蛍光スペクトルが変化することが見出された<sup>4)</sup>。これは、酸素の付加反応のために、ドナーアクセプター相互作用が変化したためであると説明されている。



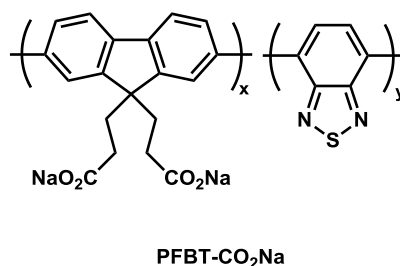
以下に示したナフトセレナジアゾール部位を有するドナーアクセプター型ポリフルオレンの場合、溶液と固体で蛍光スペクトルが異なることが報告されている<sup>5)</sup>。希薄溶液状態では、フルオレン部位からの青色発光とナフトセレナジアゾール部位からの赤色発光が同時に観測されるのに対し、薄膜（固体）状態では、高分子鎖が凝集しているので、分子間の相互作用が生じ、ドナーアクセプター間のエネルギー移動のために、発光波長の長波長シフトが起こり、長波長側の赤色発光のみが観測されると説明されている。



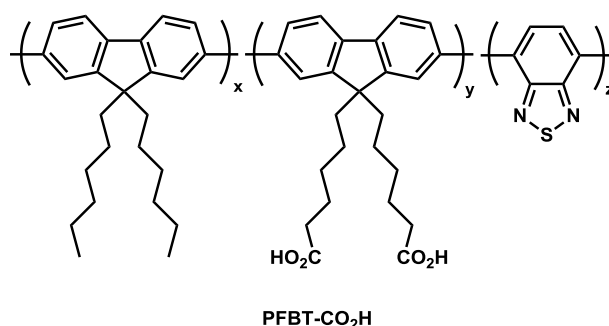
平成 25 年度、当研究室の西川はドナーアクセプター型ポリフルオレンの溶液状態における会合状態を制御するために、側鎖にカルボキシル基を導入した PFNSeD-CO<sub>2</sub>H を合成し、蛍光ソルバトクロミズムが観測されることを見出した<sup>5)</sup>。蛍光ソルバトクロミズムは、溶媒の pH や極性によって、蛍光スペクトルが変化する。このような性質を示す化合物は、センサー、生体における分子イメージング、光記録材料などに用いることができる。PFNSeD-CO<sub>2</sub>H は、カルボキシル基間に水素結合が可能な THF などの低極性溶媒中では赤色発光するのに対し、水素結合を切断する高極性溶媒（メタノール）あるいは酸を添加すると赤色発光が弱まり、青色発光の強度が増加することがわかった。



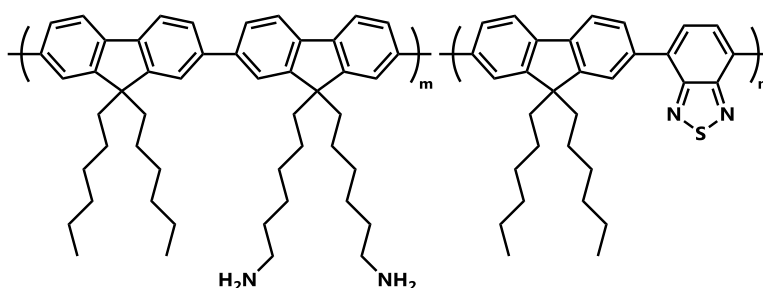
また、Yu らは、カルボキシレート基を有するポリフルオレンとベンゾチアゾールとの共重合体 PFBT-CO<sub>2</sub>Na が、水中でタンパク質との相互作用によって蛍光色が変化することを報告した<sup>6)</sup>。この場合も、タンパク質とポリフルオレンとの錯体形成に由来する二つの発色団間のエネルギー移動もしくは電子移動が関与していると考えられている。



そこで本研究では、ポリフルオレン側鎖に導入されたカルボキシル基間の水素結合がポリマー鎖の会合状態に影響を及ぼし、蛍光ソルバトクロミズムが観測される新たな系として、ポリフルオレンとベンゾチアゾール部位から成る油溶性の PFBT-CO<sub>2</sub>H を新規に合成し、その蛍光スペクトルに与える溶媒の極性や酸の添加効果を調べることにした。



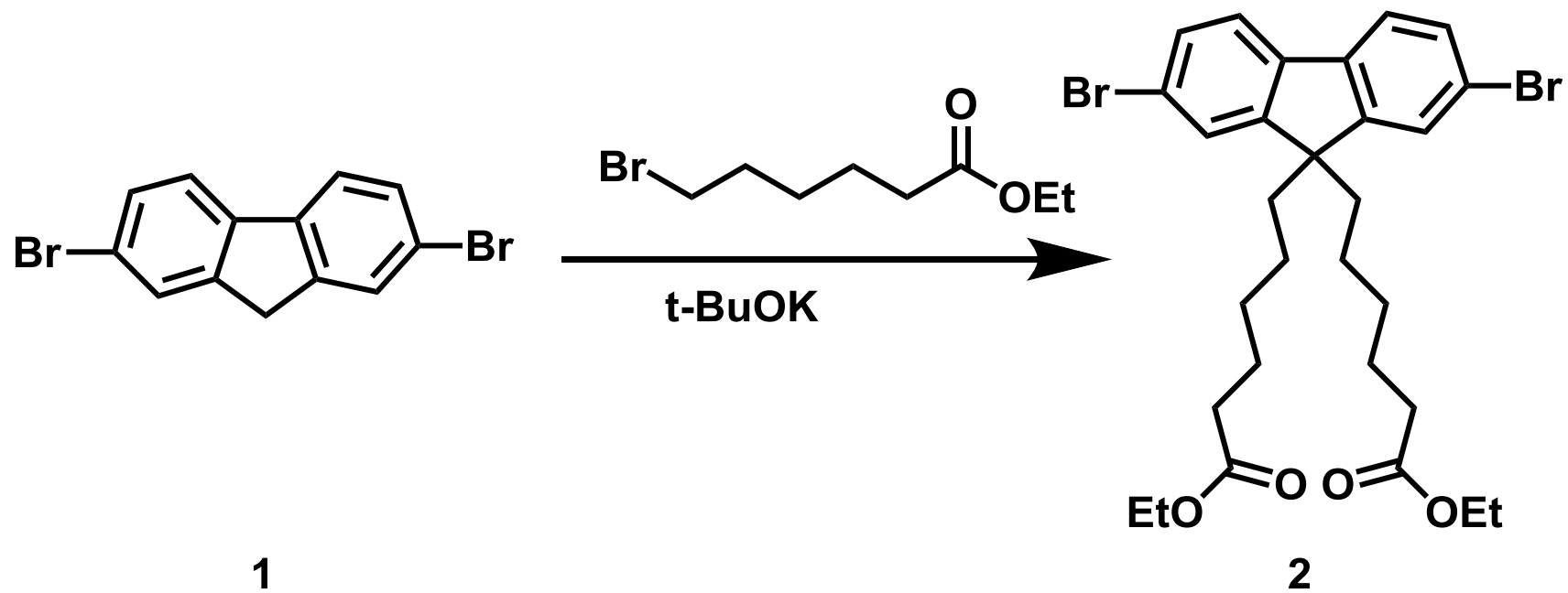
さらに、これまでは、分子間の会合を誘起するのに重要な役割を果たしてきた官能基としてカルボキシル基（もしくはその塩）に利用注目してきたが、新たな会合誘起官能基としてアミノ基を検討した。この場合は、ポリアクリル酸や多価カルボン酸化合物の存在によって、ポリマー鎖の会合が起こり、蛍光スペクトルの発光波長変化が観測されると期待され、酸の検出センサーとしての用途が考えられる。



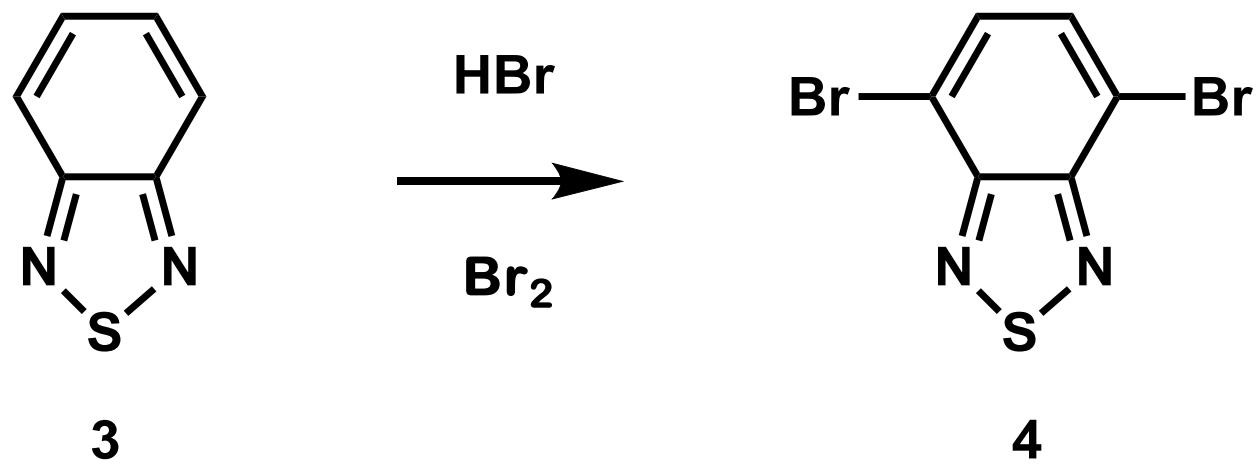
## 第 2 章

## 実験項

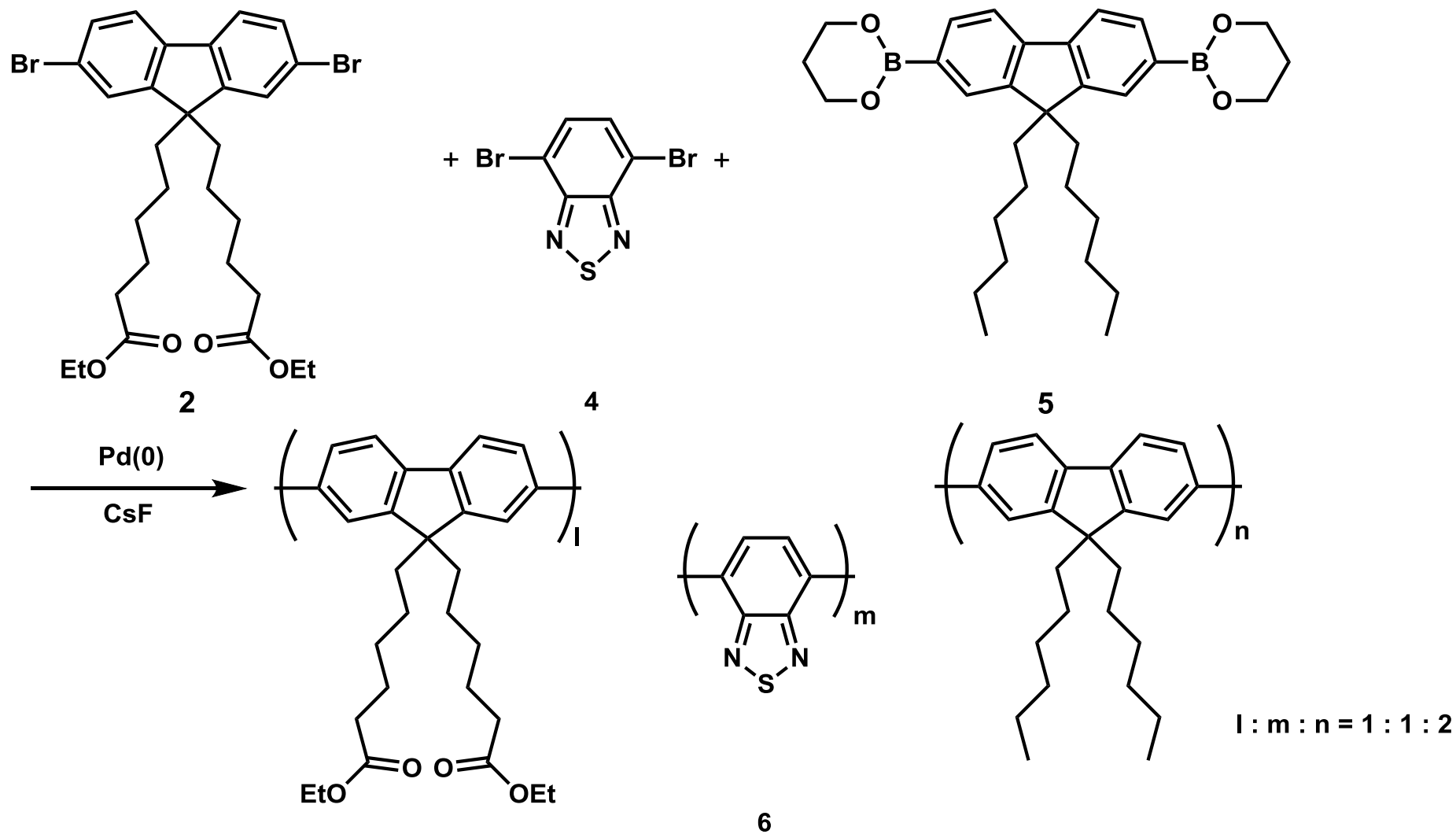




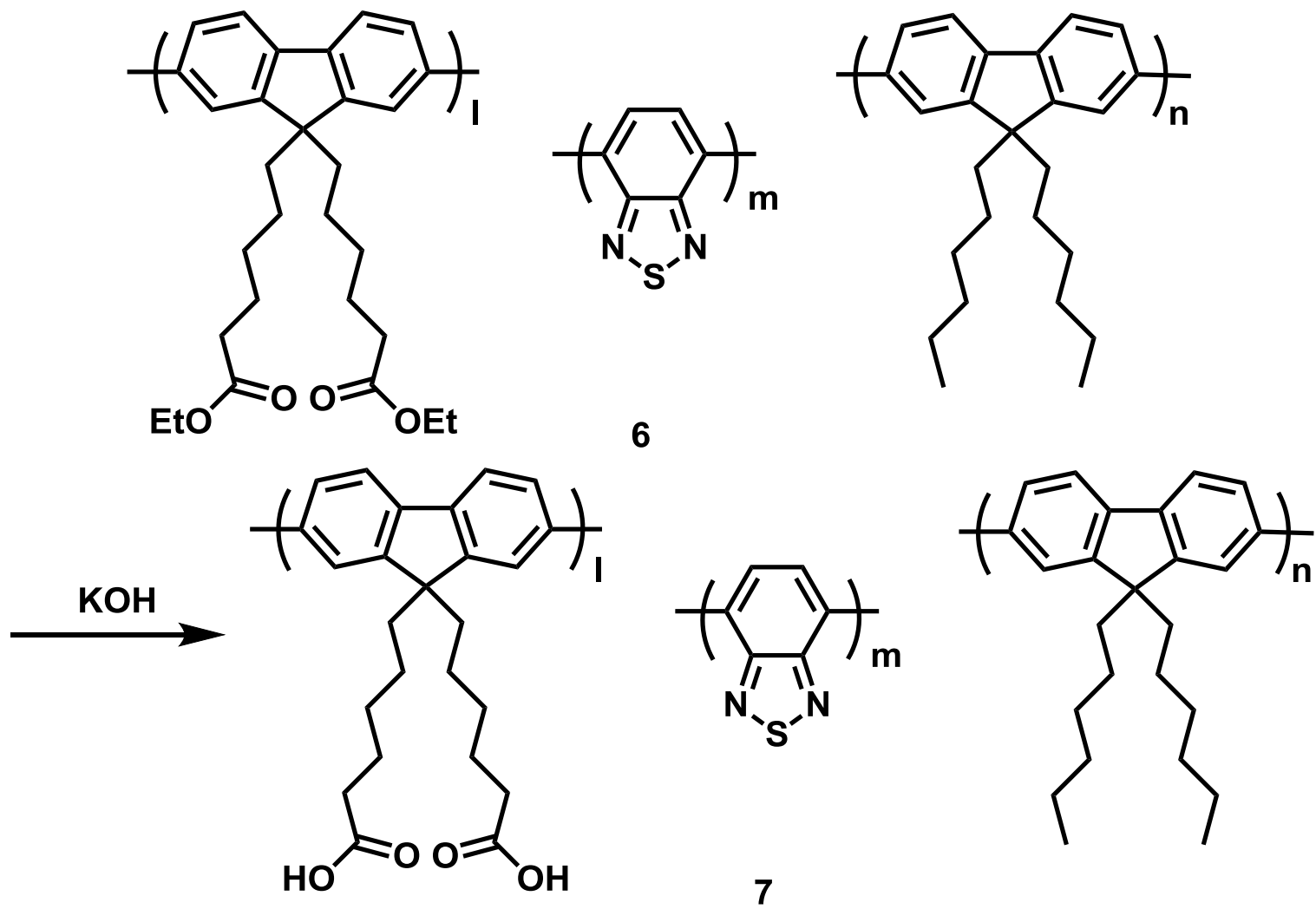
Scheme 1



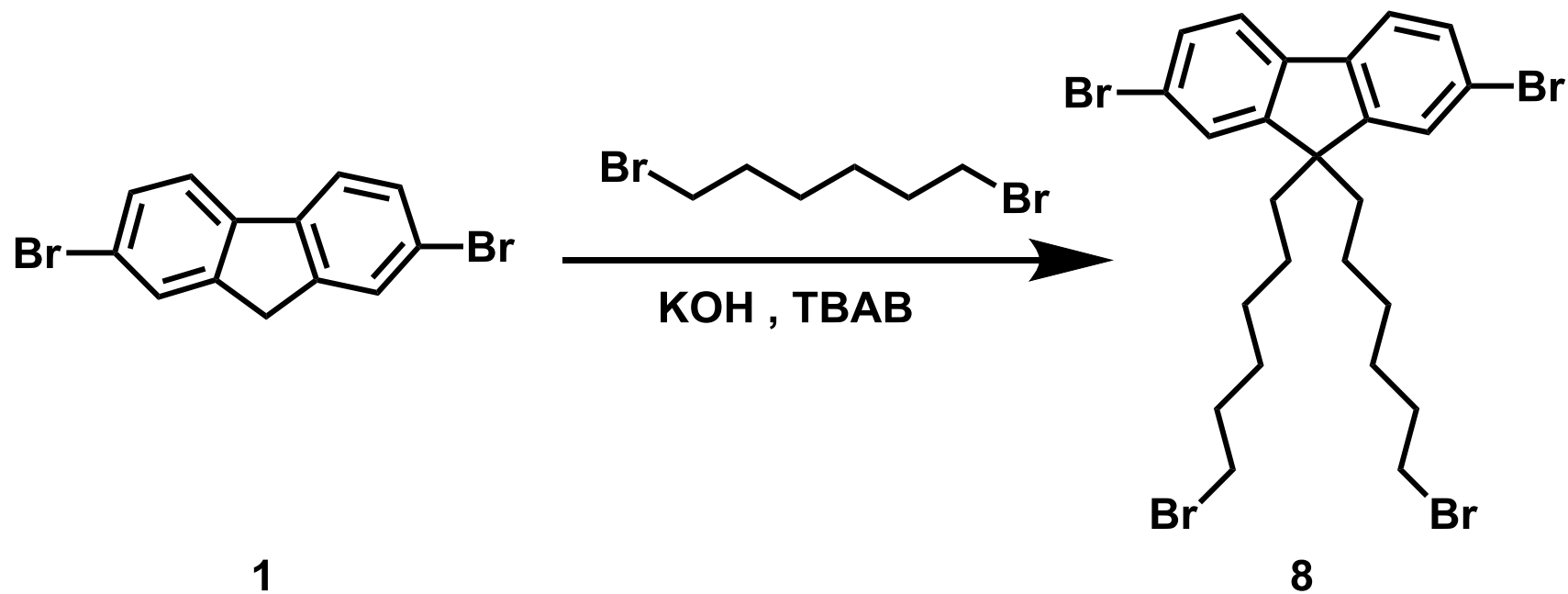
**Scheme 2**



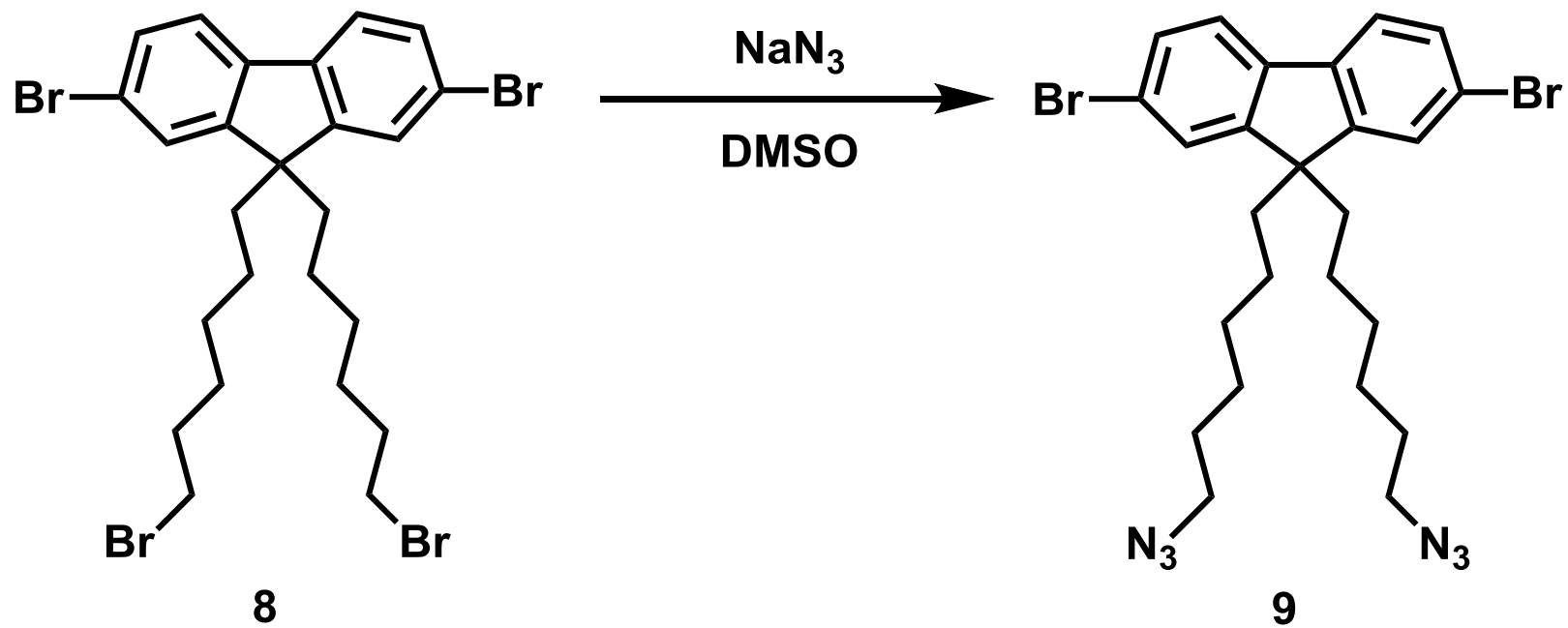
Scheme 3



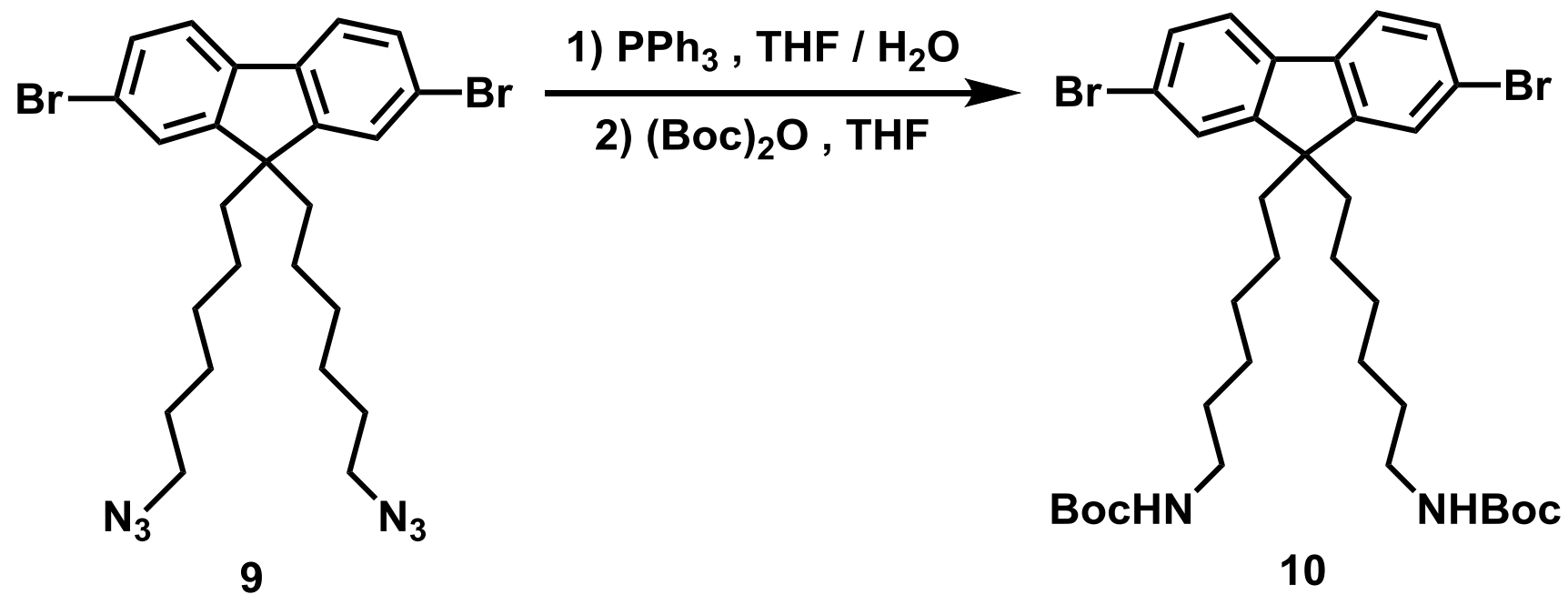
## Scheme 4



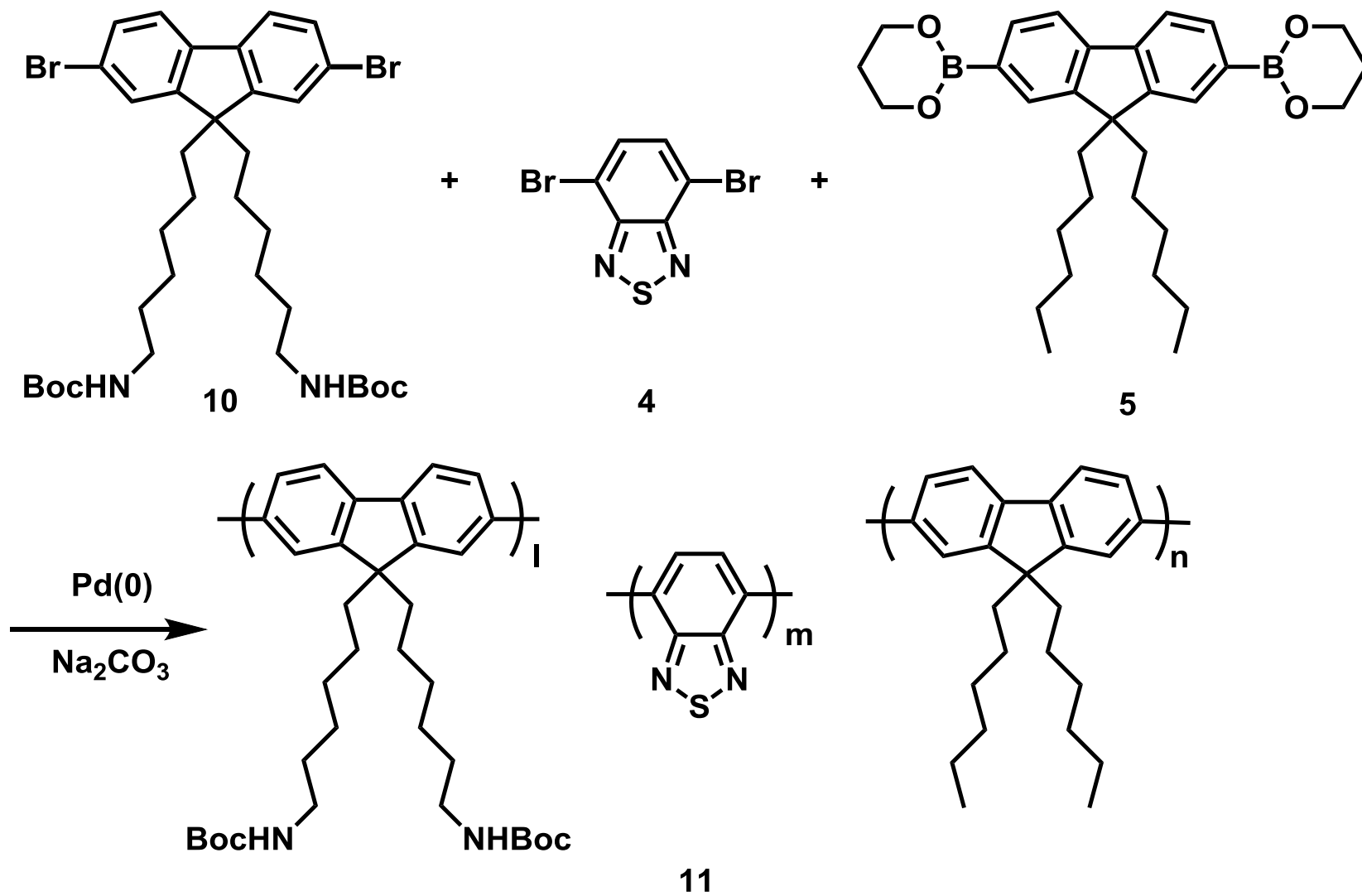
Scheme 5



Scheme 6

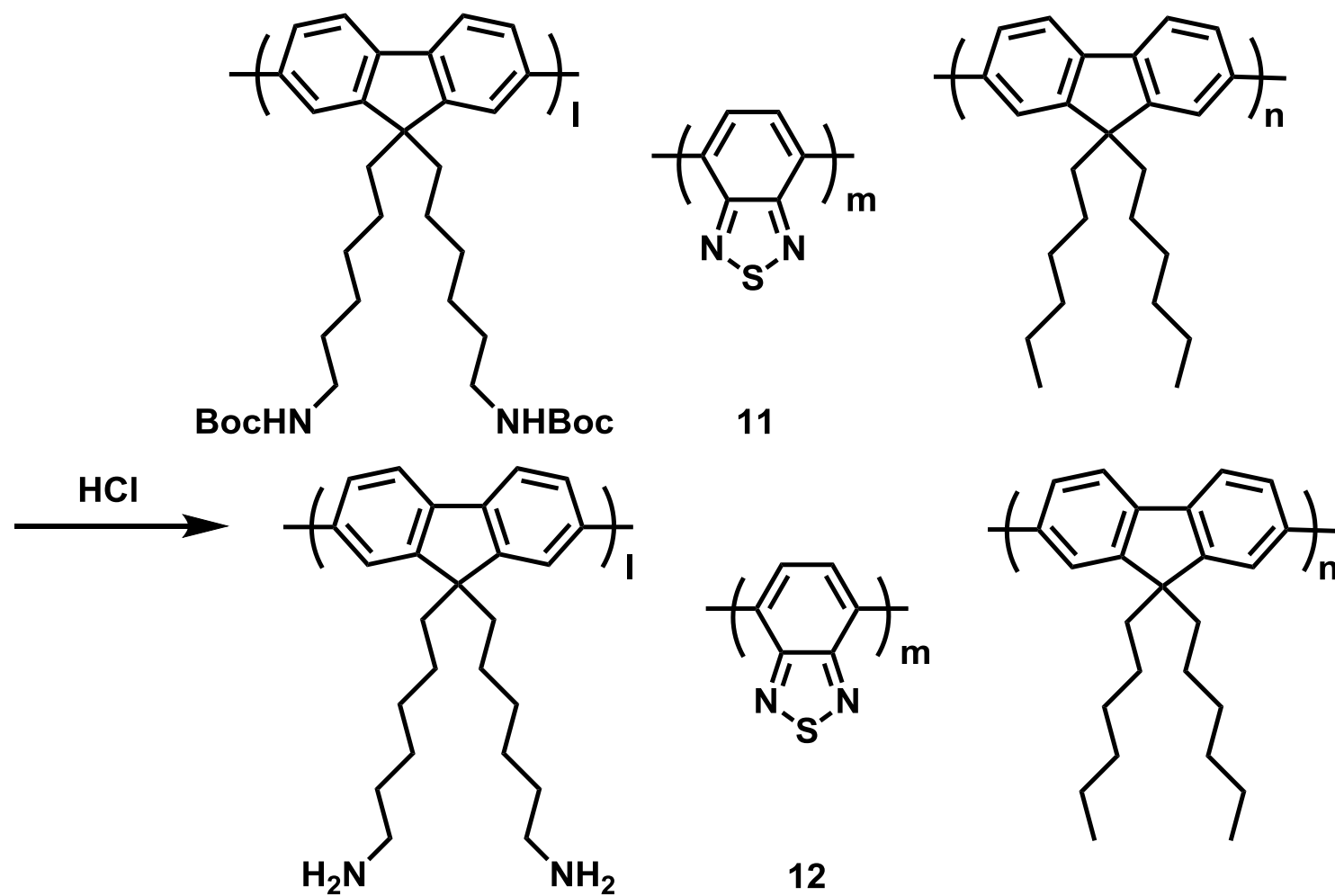


Scheme 7



Scheme 8





Scheme 9

## 2-1 2,7-dibromo-9,9'-bis(5-ethoxycarbonylpentyl)fluorene (**2**) の合成 <sup>7)</sup> (Scheme 1)

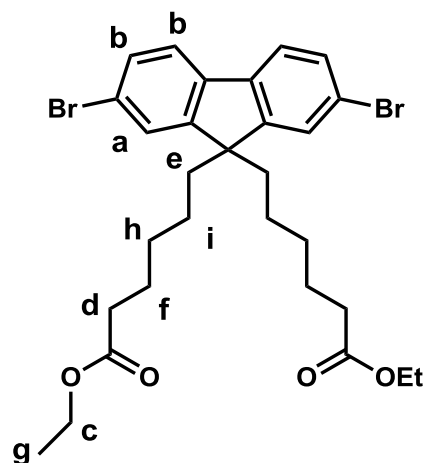
マグネティックスターラーを装備した 100 ml 二つ口ナスフラスコに 2,7-dibromofluorene (**1**) 2.6 g (8.0 mmol) 、*t*-BuOK 3.4 g (30 mmol) 、dry THF 50 ml を入れ窒素雰囲気下、室温で 1 時間攪拌後、ethyl 6-bromohexanoate 5.4 g (24 mmol) を加え、さらに 16 時間加熱還流を行った。溶媒を減圧留去し、ジクロロメタンで抽出、水で洗浄し、有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥後した。溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラム (酢酸エチル / ヘキサン = 1 / 9) による精製を行い、ヘキサンから再結晶を行うことにより淡黄色粉末として **2** を得た。

Yield 2.9 g (59 %)

mp 85.0-86.0 °C

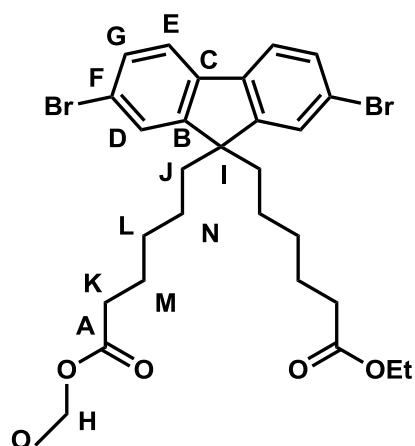
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm (Fig. 1)

- a) 7.58 (d, *J*=6.75 Hz, 2H)
- b) 7.48 (m, 4H)
- c) 4.06 (q, *J*=7.1 Hz, 4H)
- d) 2.11 (t, *J*=7.5 Hz, 4H)
- e) 1.93 (t, *J*=3.75 Hz, 4H)
- f) 1.38 (m, 4H)
- g) 1.20 (t, *J*=3.5 Hz 6H)
- h) 1.10 (m, 4H)
- i) 0.59 (m, 4H)



<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm (Fig. 2)

- A) 173.6 H) 60.1
- B) 152.1 I) 55.5
- C) 139.2 J) 40.0
- D) 130.3 K) 34.1
- E) 126.0 L) 29.3
- F) 121.5 M) 24.5
- G) 121.2 N) 23.3
- O) 14.2



IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) (Fig. 3)

3089 , 3052 (ν<sub>C-H</sub>) 2991 (ν<sub>CH3</sub>) 2929 , 2858 (ν<sub>CH2</sub>) 1724 (ν<sub>C=O</sub>) 1176 (ν<sub>C(=O)-O</sub>)

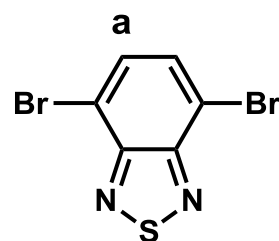
## 2-2 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (4) の合成<sup>8)</sup> (Scheme 2)

マグネティックスターラー、ジムロート冷却器、滴下ロートを装備した 100 ml 二つ口ナスフラスコに、2,1,3-benzothiadiazole (3) 3.4 g (25 mmol)、45% HBr 7.5 ml を入れ加熱還流を行った。臭素 12 g (75 mmol) を滴下した後、再び 45% HBr 5 ml を加えさらに 6 時間加熱還流した。ろ過で沈殿物を回収し水で洗浄した。エタノールから再結晶を行うことで淡黄色結晶として 4 を得た。

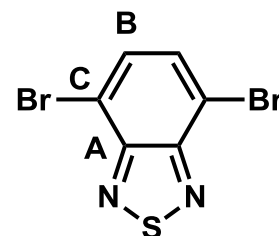
Yield 5.1 g (69 %)

mp 179 -180 °C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm (Fig. 4)  
a) 7.73 (s, 2H)



<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm (Fig. 5)  
A) 159.9  
B) 132.3  
C) 113.8



IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) (Fig. 6)  
3076, 3046 (ν<sub>C-H</sub>) 1578, 1498, 1477 (ν<sub>C=C, C=N</sub>)

2-3 poly[4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-2,7-(9,9-bis(5-ethoxycarbonylpentyl)fluorene)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)] (**PFBT-ester**) (**6**) の合成<sup>9)</sup> (Scheme 3)

マグネティックスターラー、ジムロート冷却器、セラムキャップを装備した 50 ml 二つ口ナスフラスコに 2,7-dibromo-9,9'-bis(5-ethoxycarbonylpentyl)fluorene (**2**) 0.18 g (0.3 mmol) 、4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (**4**) 0.09 g (0.3 mmol)、9,9-dihexylfluorene-2,7-diboronic acid bis (1,3-propanediol) ester (**5**) 0.30 g (0.6 mmol) 、トルエン 20 ml、CsF 0.18 g (1.2 mmol) 、tris{tris [3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]phosphine}palladium 24 mg (0.012 mmol) を加え脱気した後、窒素雰囲気下で攪拌しながら加熱還流を 96 時間行った。メタノールで再沈殿させ触媒や低分子量成分を除去し、アセトンを溶媒としたソックスレー抽出を行い、で再沈殿することで黄色粉末として **6** を得た。

Yield 0.05 g (13 %)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm (Fig. 7)

IR (NaCl, cm<sup>-1</sup>) (Fig. 8)

2958 (ν<sub>CH3</sub>) 2929, 2858 (ν<sub>CH2</sub>) 1754 (ν<sub>C=O</sub>) 1180 (ν<sub>C(=O)-O</sub>)

PL (THF solution) nm (Fig. 9)

λ<sub>em</sub> = 405 、570

UV-vis (THF solution) nm (Fig. 10)

λ<sub>max</sub> = 415 、430

GPC (TSK gel MultiporeH<sub>XL</sub>-M)

M<sub>w</sub> = 2381

M<sub>n</sub> = 6824

PDI = 2.80

**2-4** poly[4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-2,7-(9,9-bis(5-carboxypentyl)fluorene)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)] (**PFBT-CO<sub>2</sub>H**) (**7**) の合成 <sup>9)</sup> (Scheme 4)

マグネティックスターラー、ジムロート冷却器を装備した 10 ml ナスフラスコに **PFBT-ester** (**6**) 30 mg、THF 2 ml、1.5M KOH 水溶液 4 ml を加え、48 時間加熱還流を行った。1N HCl aq を pH = 4 になるまで添加し、水で洗浄し、遠心分離により単離することで、黄色粉末として **7** を得た。

Yield 25 mg (83 %)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm (Fig. 11)

IR (NaCl, cm<sup>-1</sup>) (Fig. 12)

2958 (ν<sub>CH3</sub>) 2926, 2851 (ν<sub>CH2</sub>) 1707 (ν<sub>C=O</sub>) 1458 (ν<sub>C-O-H</sub>) 1275 (ν<sub>C-O</sub>)

PL (THF solution) nm (Fig. 13)

λ<sub>em</sub> = 405、570

UV-vis (THF solution) nm (Fig. 14)

λ<sub>max</sub> = 310、432

## 2-5 2,7-dibromo-9,9-bis(6-*tert*-butoxycarbonylaminohexyl)fluorene (**10**) の合成

### 2-5-1 2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)fluorene (**8**) の合成 <sup>10)</sup> (Scheme 8)

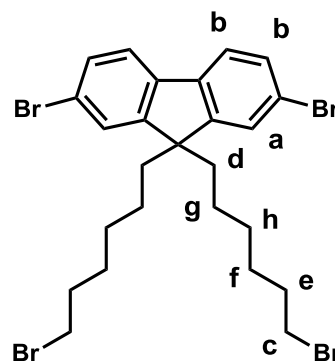
マグネティックスターラーを装備した 100 ml ナスフラスコに 2,7-dibromofluorene (**1**) 4.9 g (15 mmol)、1,6-dibromohexane 50 ml (325 mmol)、tetrabutylammonium bromide (TBAB) 0.96 g、45 % KOH 水溶液 30 ml を加え、80 °C で 5 時間攪拌した。ジクロロメタンにより抽出、水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧蒸留 (89-91 °C / 10 mm Hg) により黄色液体を得た。シリカゲルカラム (クロロホルム / ヘキサン = 1 / 9) で精製を行い、ヘキサンで再結晶を行うことで白色固体として **8** を得た。

Yield 7.5 g (76 %)

mp 70-71 °C

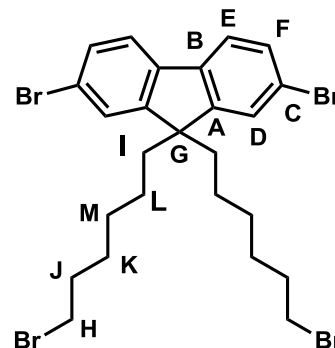
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm (Fig. 15)

- a) 7.52 (d, *J*=8.00 Hz, 2H)
- b) 7.47-7.43 (m, 4H)
- c) 3.31 (t, *J*=8.00 Hz, 2H)
- d) 1.92 (m, 4H)
- e) 1.67 (m, 4H)
- f) 1.20 (m, 4H)
- g) 1.08 (m, 4H)
- h) 0.59 (m, 4H)



<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm (Fig. 16)

- A) 152.1 H) 40.0
- B) 139.1 I) 33.8
- C) 130.3 J) 32.6
- D) 126.1 K) 28.9
- E) 121.5 L) 27.7
- F) 121.2 M) 23.4
- G) 55.5



IR (NaCl, cm<sup>-1</sup>) (Fig. 17)

3066, 3008 (ν<sub>C-H</sub>) 2930, 2852 (ν<sub>CH2</sub>)

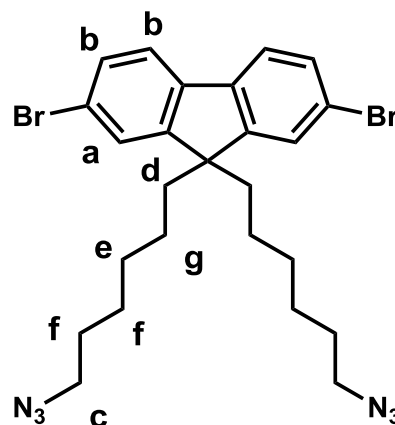
## 2-5-2 2,7-dibromo-9,9-bis(6-azidoheptyl)fluorene (**9**) の合成 <sup>11)</sup> (Scheme 6)

マグネティックスターラーを装備した 50ml ナスフラスコ 2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)fluorene (**8**) 2.3 g (3.5 mmol) 、NaN<sub>3</sub> 0.57 g (8.6 mmol) 、DMSO 20 ml を入れ 70 °C で 14 時間攪拌を行った。エーテルで抽出、水で洗浄し、抽出溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、無色透明液体として **9** を得た。

Yield 1.9 g (95 %)

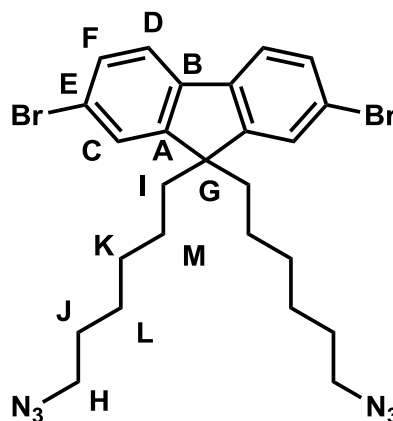
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm (Fig. 18)

- a) 7.54 (q, *J*=4.2 Hz, 2H)
- b) 7.43 (m, 4H)
- c) 3.16 (m, 4H)
- d) 1.94 (m, 4H)
- e) 1.42 (m, 4H)
- f) 1.14 (m, 8H)
- g) 0.60 (m, 4H)



<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm (Fig. 19)

- A) 152.1 H) 51.3
- B) 139.0 I) 40.0
- C) 130.3 J) 29.3
- D) 126.0 K) 28.6
- E) 121.5 L) 26.2
- F) 121.2 M) 23.5
- G) 55.5



IR (NaCl, cm<sup>-1</sup>) (Fig. 20)

3051 (ν<sub>C-H</sub>) 2932, 2857 (ν<sub>CH<sub>2</sub></sub>) 2095 (ν<sub>N=N=N</sub><sup>+</sup><sub>=N<sup>-</sup></sub>)

### 2-5-3 2,7-dibromo-9,9-bis(6-*tert*-butoxycarbonylaminoethyl)fluorene (**10**) の合成<sup>11)</sup> (Scheme 7)

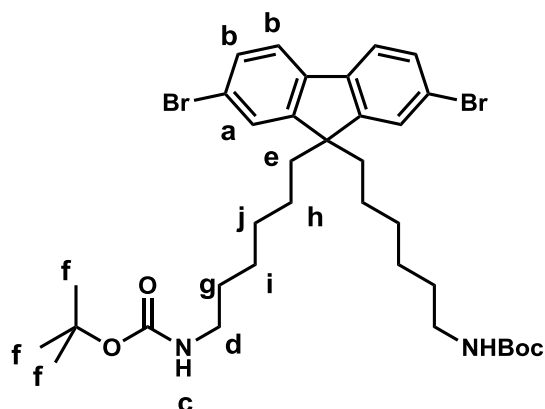
マグネティックスターラーを装備した 100ml ナスフラスコ 2,7-dibromo-9,9-bis(6-azidoethyl)fluorene (**9**) 1.7 g (3.0 mmol) 、triphenylphosphine 1.8 g (7.0 mmol) 、THF 25 ml 、H<sub>2</sub>O 5 ml を入れ、室温で 12 時間攪拌した。その後、THF 30 ml に溶かした di-*tert*-butyl dicarbonate 1.8 g (8.1 mmol) を加え、室温で 2 時間攪拌した。反応終了後、シリカゲルカラム (酢酸エチル / ヘキサン = 1 / 3) により精製し、ヘキサンで再結晶を行い白色結晶として **10** を得た。

Yield 1.6 g (73 %)

mp 87.0-88.0 °C

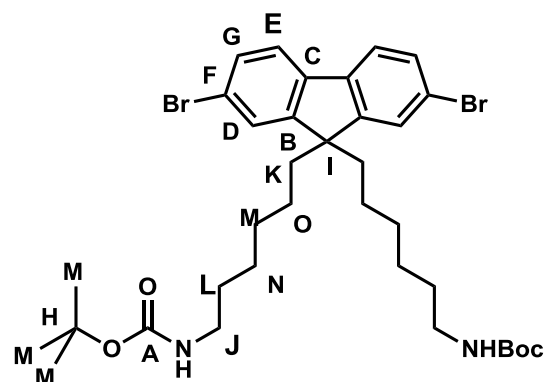
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm (Fig. 21)

- a) 7.52 (d, *J*=6.5 Hz, 2H)
- b) 7.44 (m, 4H)
- c) 4.48 (s, 2H)
- d) 2.98 (m, 4H)
- e) 1.90 (m, 4H)
- f) 1.41 (s, 18H)
- g) 1.26 (m, 4H)
- h) 1.06 (m, 8H)
- i) 0.57 (m, 4H)



<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm (Fig. 22)

- A) 155.9 H) 78.9
- B) 152.2 I) 55.5
- C) 139.9 J) 40.3
- D) 130.2 K) 39.9
- E) 126.0 L) 29.4
- F) 121.4 M) 28.3
- G) 121.1 N) 26.3
- O) 23.5



IR (NaCl, cm<sup>-1</sup>) (Fig. 23)

3047 (ν<sub>C-H</sub>) 2974 (ν<sub>CH3</sub>) 2929, 2857 (ν<sub>CH2</sub>) 1752 (ν<sub>C=O</sub>) 1698 (ν<sub>N-H</sub>) 1172 (ν<sub>C(=O)-O</sub>)



**2-6** poly[4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-(9,9-bis(6-*tert*-butoxycarbonylaminohexyl)fluorene)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)] (**PFBT-NHBoc**) (**11**) の合成<sup>11)</sup> (Scheme 8)

マグネティックスターラー、ジムロート冷却器、セラムキャップを装備した 50 ml ニロナスフラスコに 2,7-dibromo-9,9-bis(6-*tert*-butoxycarbonylaminohexyl)fluorene (**10**) 0.14 g (0.2 mmol)、4,7- dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (**4**) 0.05 g (0.2 mmol) 、9,9-dihexylfluorene-2,7-diboronic acid bis(1,3-propanediol)ester (**5**) 0.2 g (0.4 mmol) 、トルエン 15 ml、Aliquat336 3 滴、2M 炭酸ナトリウム水溶液 1.5 ml、tris{tris[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]phosphine}palladium 8 mg を加え脱気した後、窒素雰囲気下で攪拌しながら加熱還流を 24 時間行った。メタノールで再沈殿させ触媒や低分子量成分を除去し、アセトンを溶媒としたソックスレー抽出を行い、メタノールで再沈殿することで黄色粉末として **11** を得た。

Yield 0.29 g (60%)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm (Fig.24)

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) (Fig.25)  
1740 (ν<sub>C=O</sub>) , 1538 (ν<sub>N-H</sub>)

PL (THF solution) nm (Fig.26)  
λ<sub>em</sub> = 570

UV-vis (THF solution) nm (Fig.27)  
λ<sub>max</sub> = 368 、 432

GPC (TSK gel MultiporeH<sub>XL</sub>-M)  
M<sub>w</sub> = 3019  
M<sub>n</sub> = 5265  
PDI = 1.7

**2-7** poly[4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-(9,9-bis(6-aminohexyl)fluorene)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)] (**PFBT-NH<sub>2</sub>**) (**12**) の合成 <sup>11)</sup> (Scheme 9)

マグネティックスターラーを装備した 50 ml ナスフラスコに **PFBT-NHBoc** (**11**) 20 mg、dioxane 10 ml、濃塩酸 3 ml を入れ室温で攪拌した。溶媒を減圧留去し、アセトンで再沈殿を行い沈殿物を回収した。ナスフラスコに沈殿物、THF 3 ml、5% NaOH 水溶液 2 ml を入れ、室温で 1 時間攪拌した。水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥し黄色粉末として **12** を得た。

Yield 10 mg (52 %)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm (Fig.28)

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) (Fig.29)  
1634 (ν<sub>N-H</sub>)

PL (THF solution) nm (Fig.30)  
λ<sub>em</sub> = 410 、 430 、 573

UV-vis (THF solution) nm (Fig.31)  
λ<sub>max</sub> = 315 、 434

## 2-8 使用した溶媒の精製

### ・テトラヒドロフラン (THF)

市販の THF に金属ナトリウム及びベンゾフェノンを加え、窒素雰囲気下で数時間還流後、蒸留した。

bp 65.8°C

## 2-9 使用した装置

### (1) $^1\text{H}$ NMR、 $^{13}\text{C}$ NMR スペクトル測定

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

multi : ポンプ JASCO PU-2080

検出器 TOSOH UV-8020

カラム TOSOH TSKgel G2500H + TSKgel G3000H

solvent : THF

standard : Polystyrene

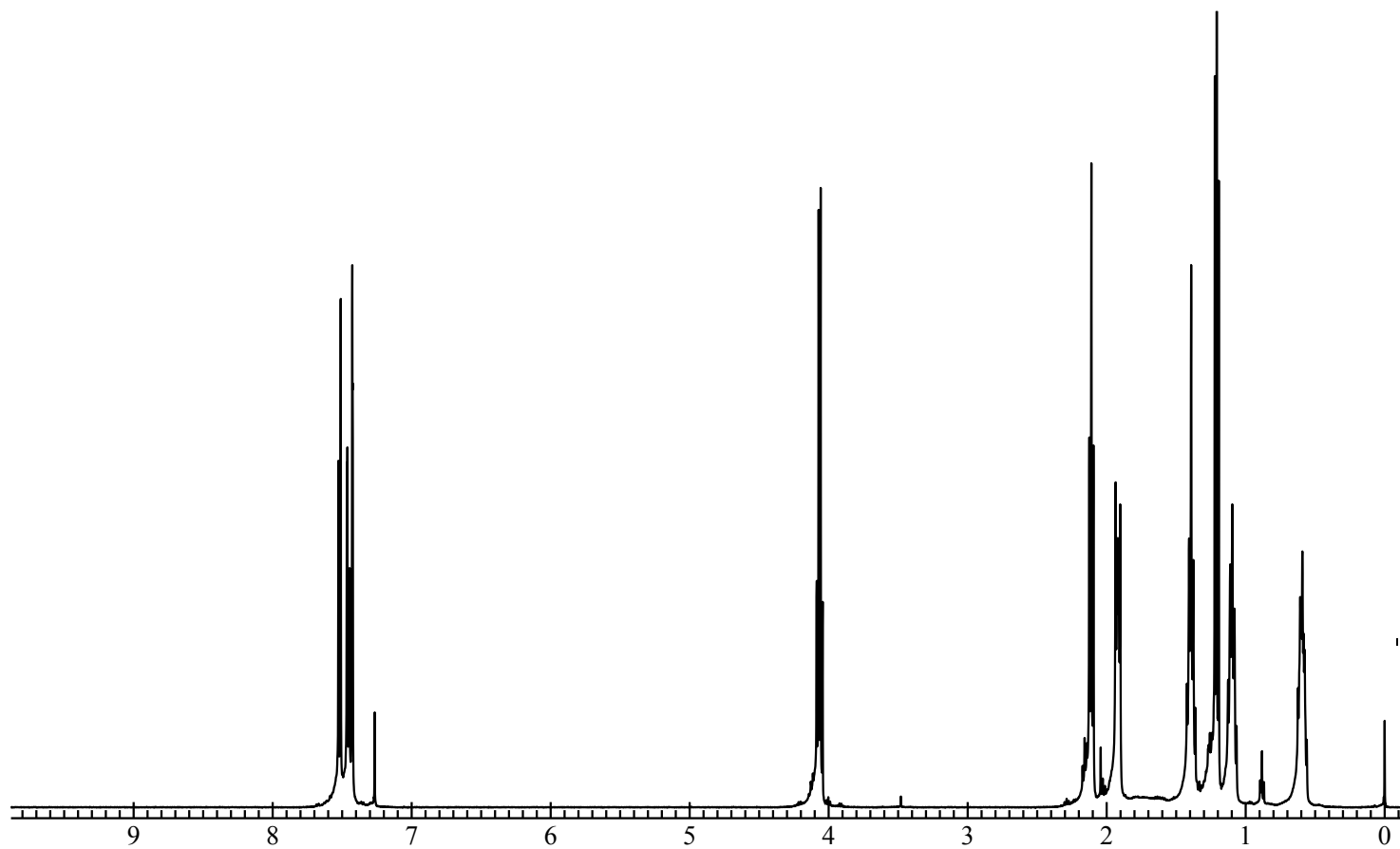
### (4) 蛍光スペクトル測定

HAMAMATSU PMA-11 マルチチャンネル検出器

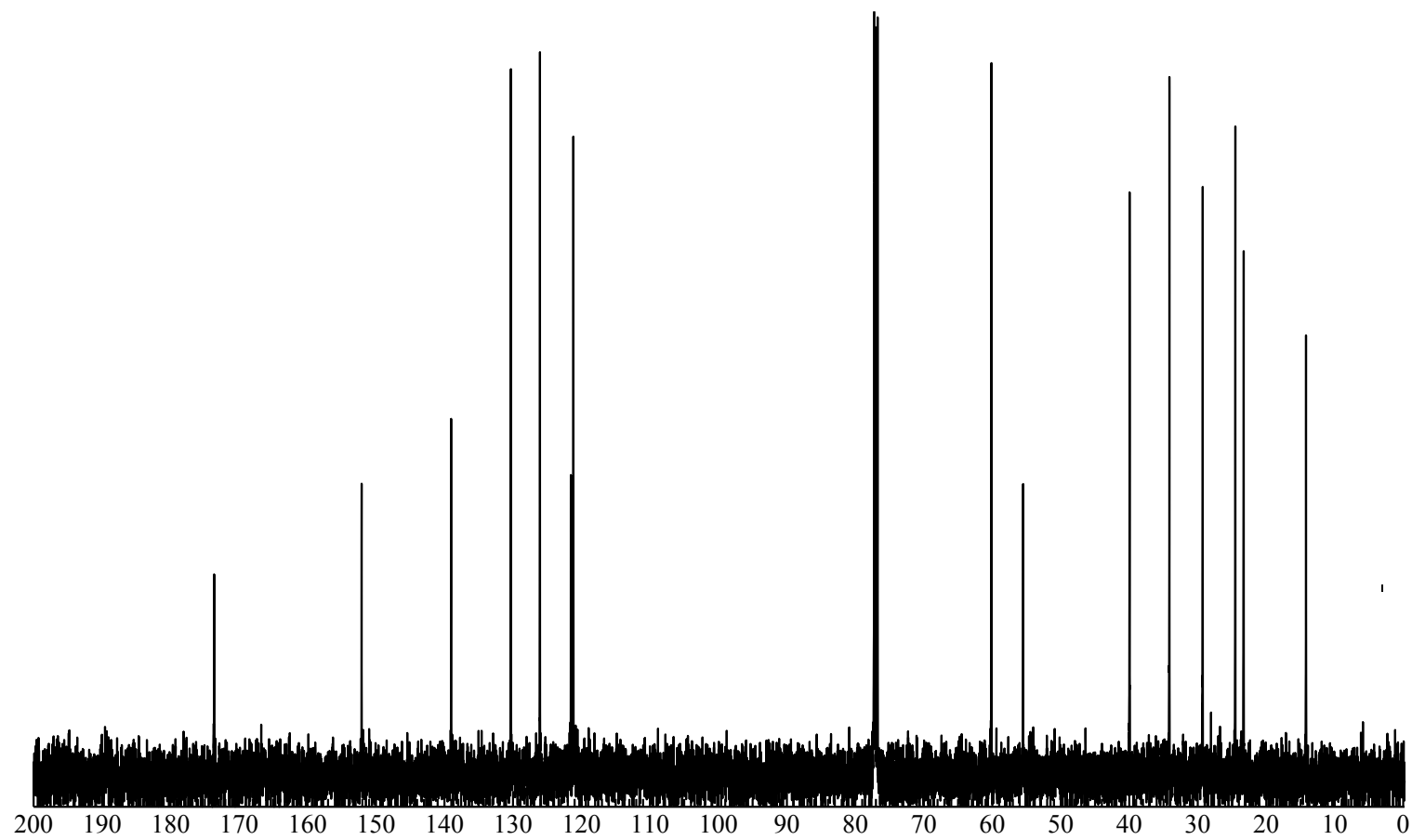
美館 MSPT-UV LED 集光照明装置

### (5) UV-vis スペクトル測定

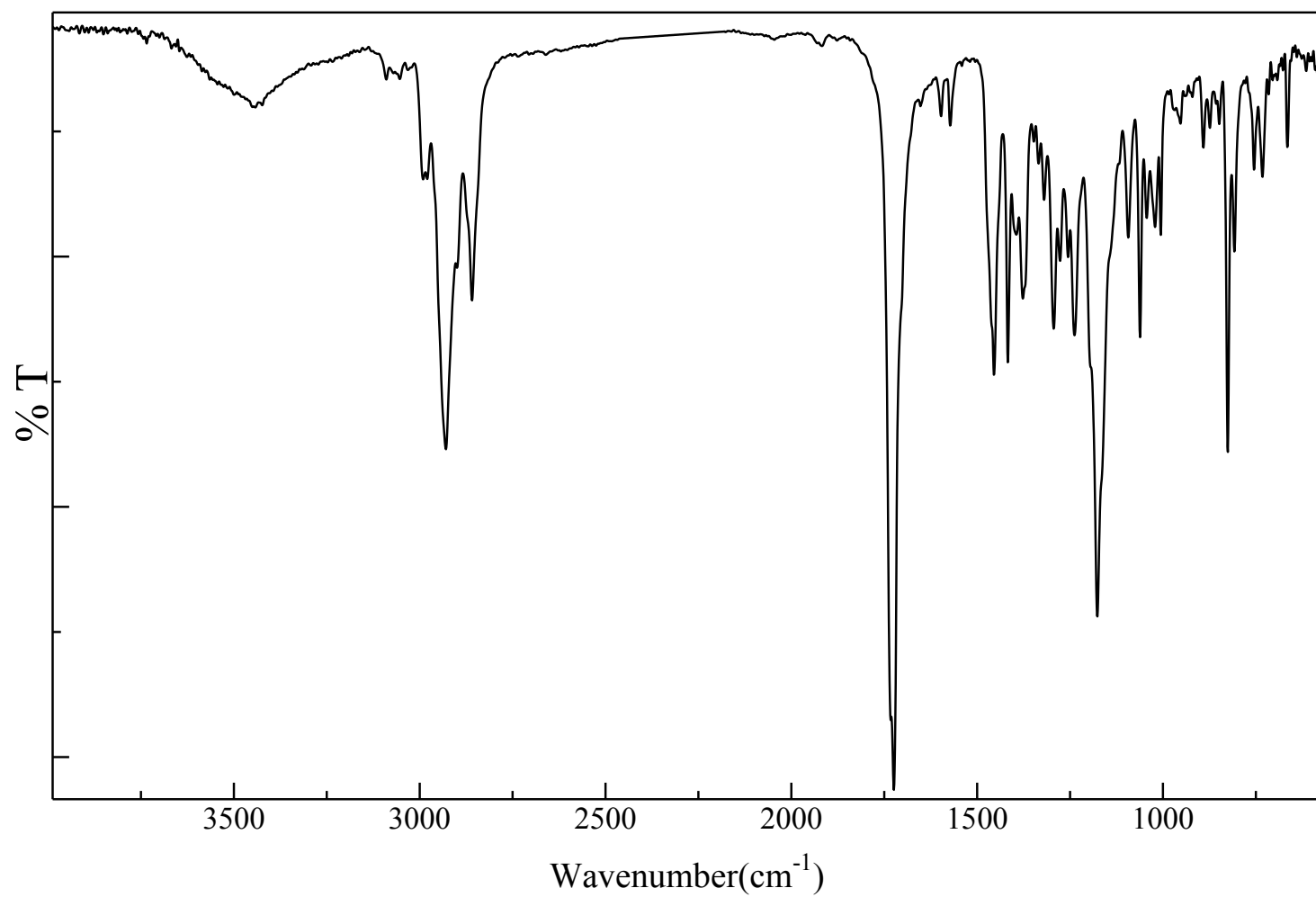
SHIMADZU UV-2550 型 紫外可視分光光度計



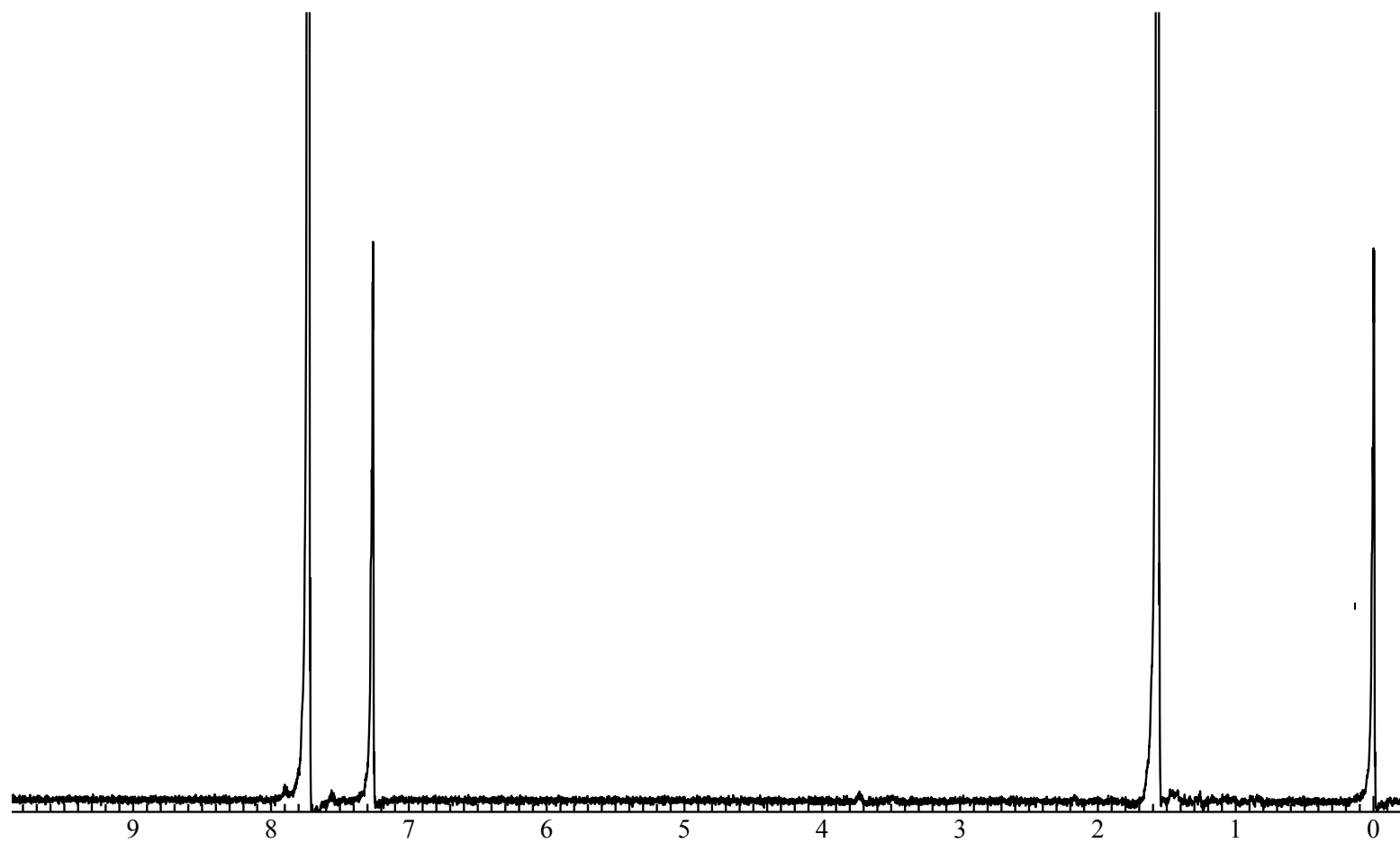
**Fig. 1**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2,7-dibromo-9,9'-bis(5-ethoxycarbonylpentyl)fluorene (**2**) ( $\text{CDCl}_3$ )



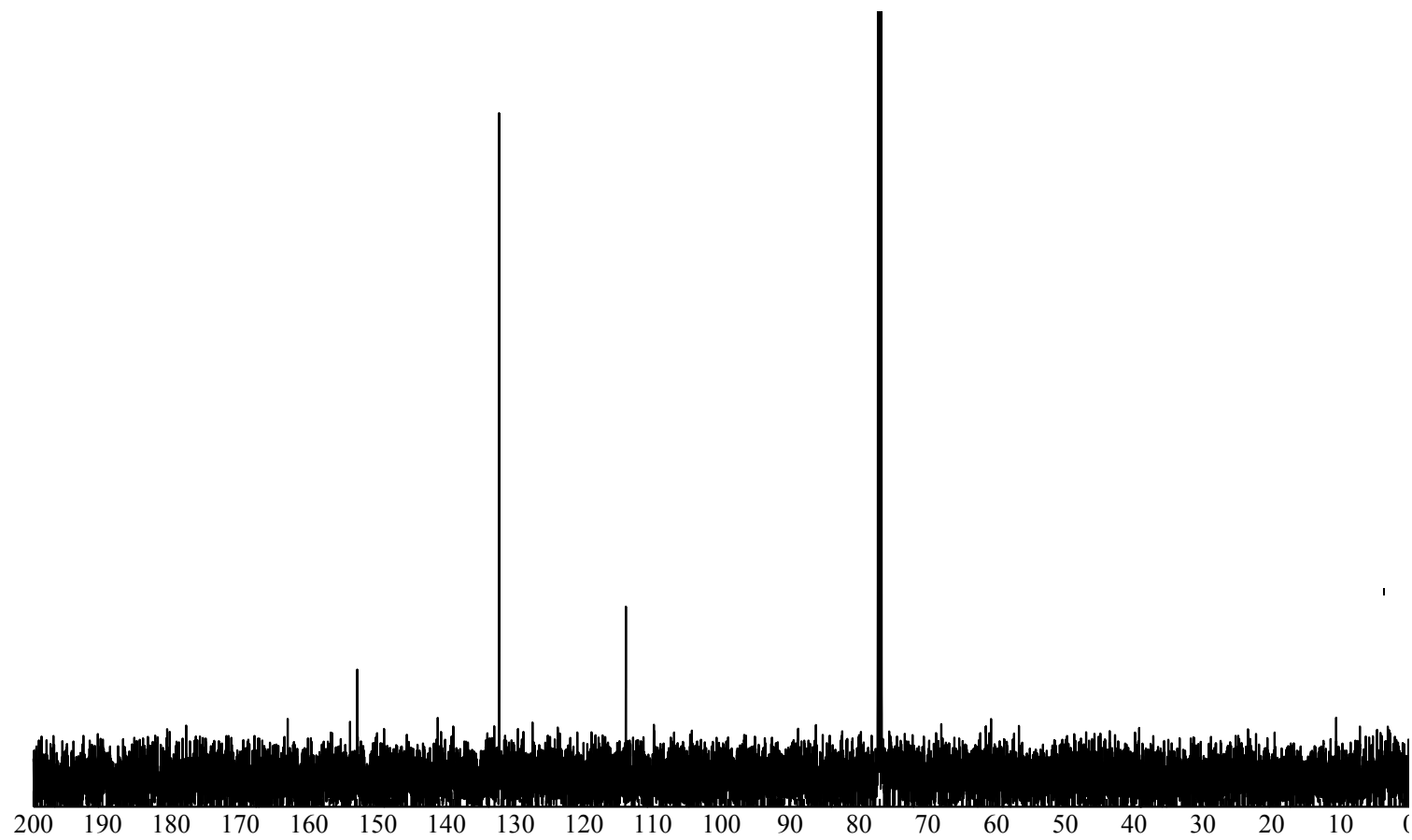
**Fig. 2**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 2,7-dibromo-9,9'-bis(5-ethoxycarbonylpentyl)fluorene (**2**) ( $\text{CDCl}_3$ )



**Fig. 3** FT-IR spectrum of 2,7-dibromo-9,9'-bis(5-ethoxycarbonylpentyl)fluorene (**2**) (KBr)

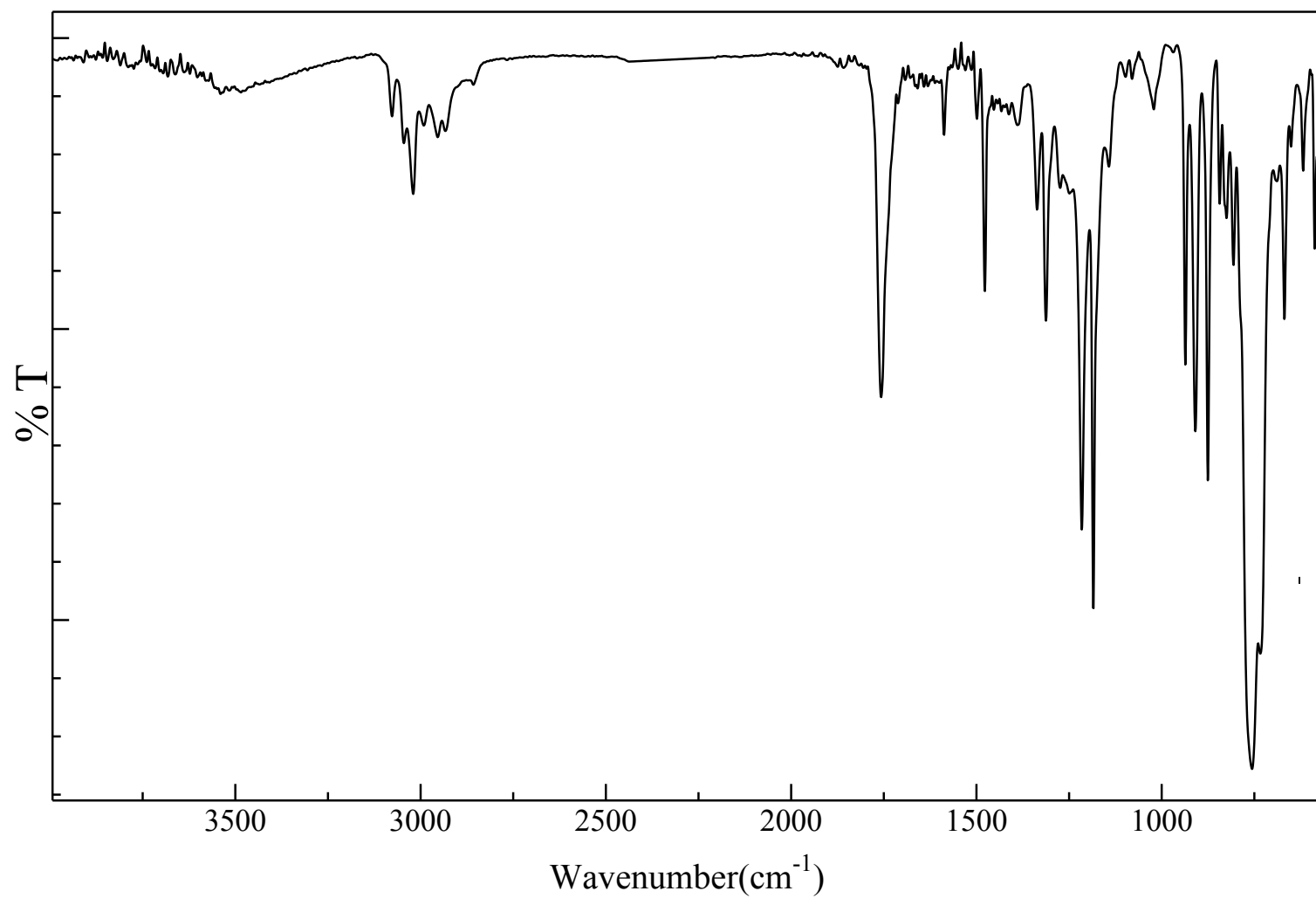


**Fig. 4**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (**4**) ( $\text{CDCl}_3$ )

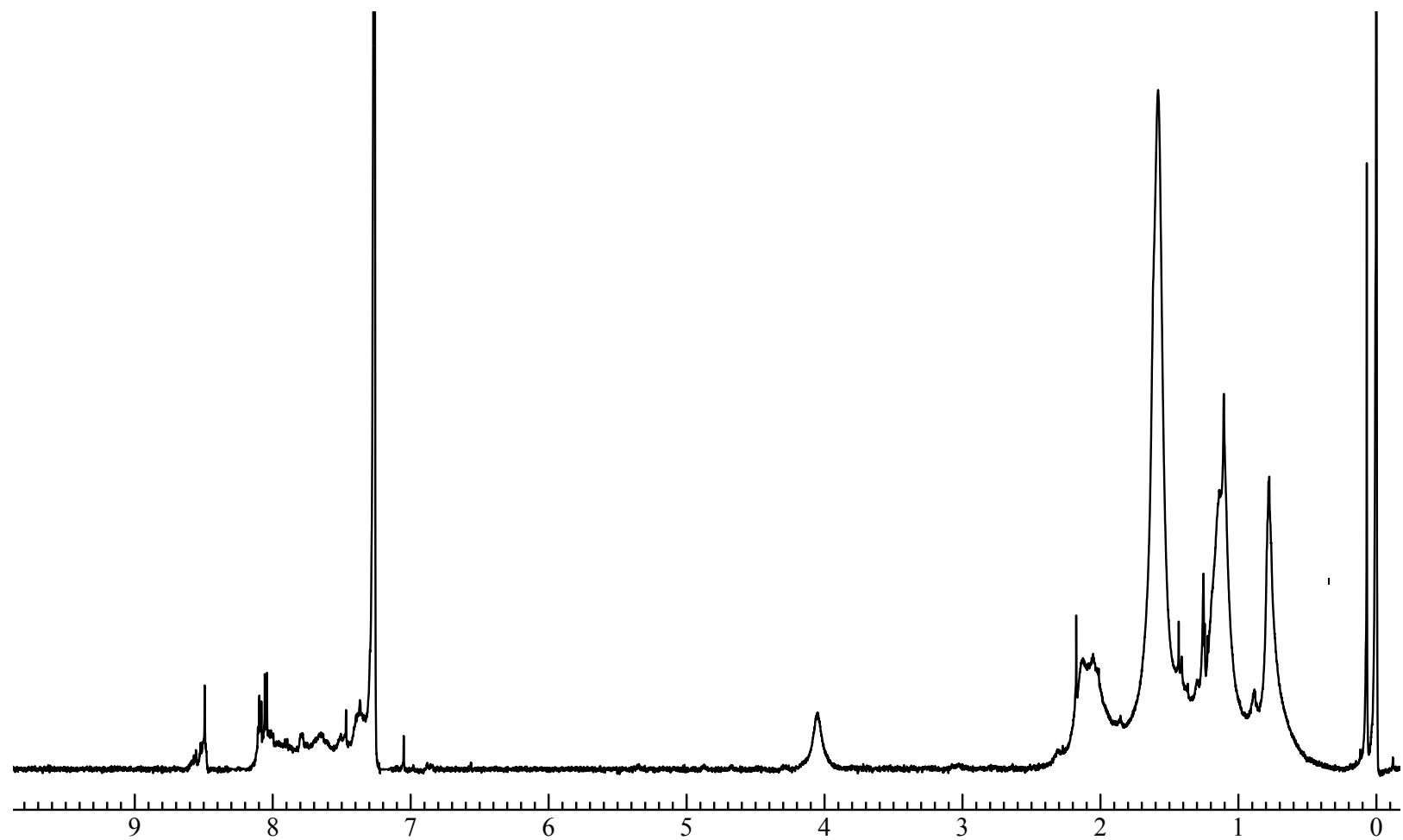


**Fig. 5**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (**4**) ( $\text{CDCl}_3$ )

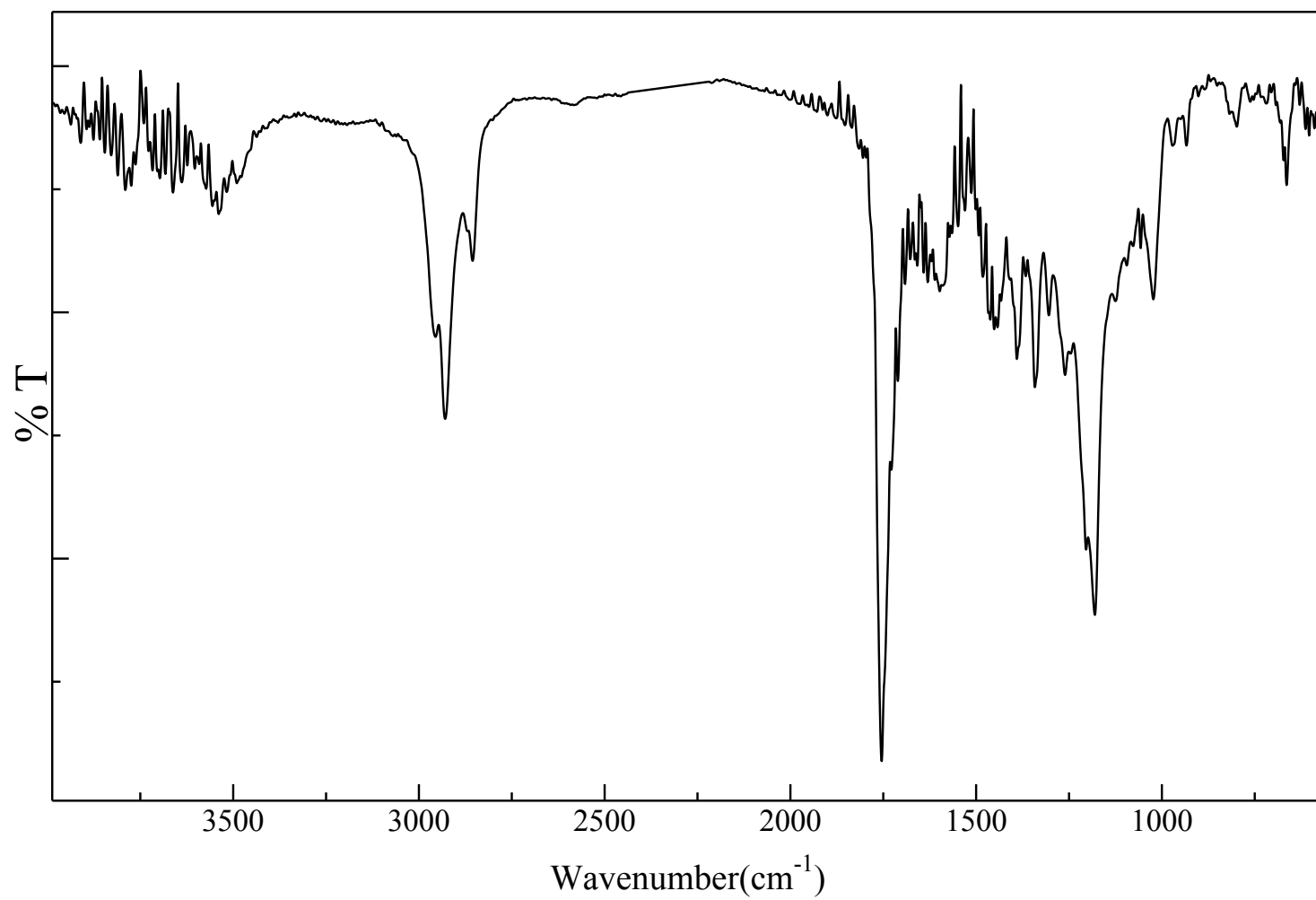




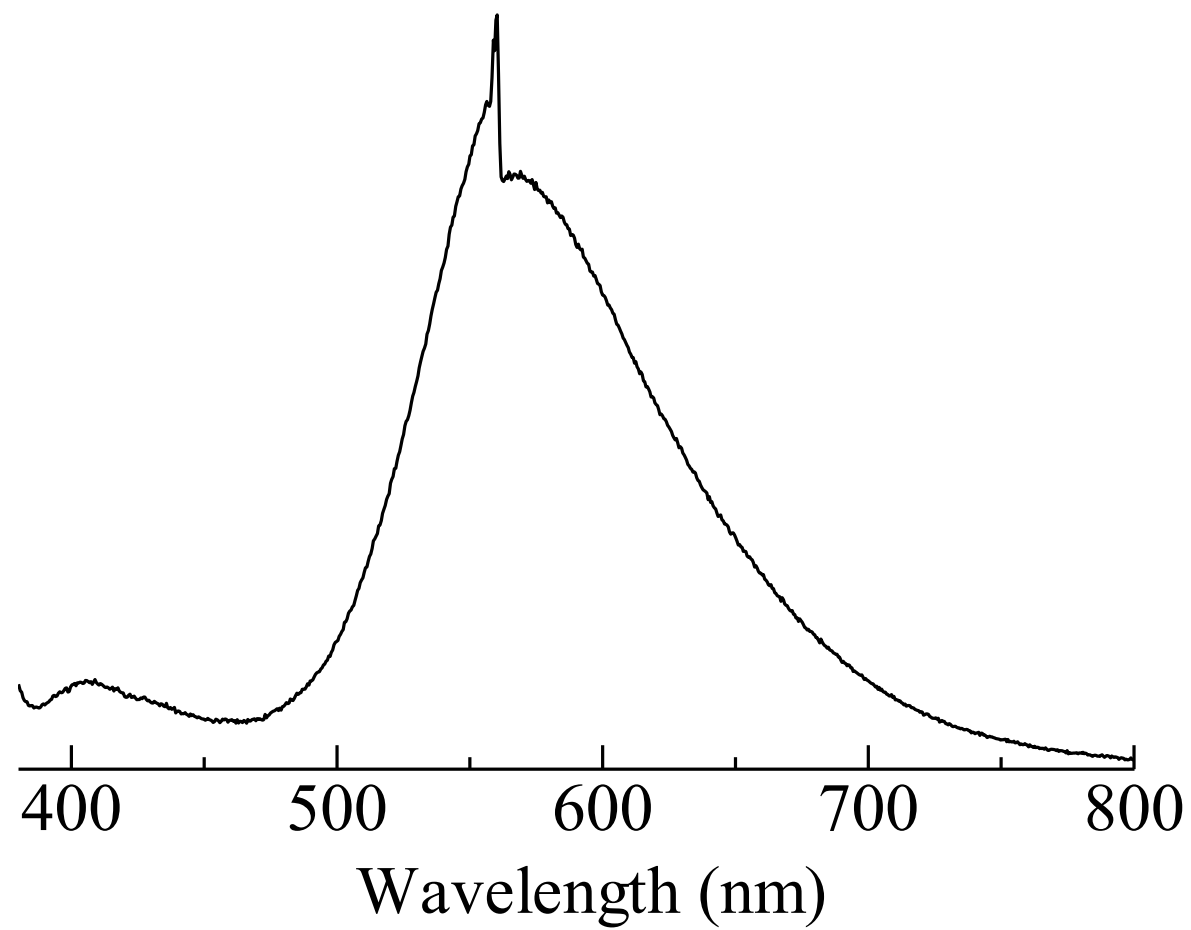
**Fig. 6** FT-IR spectrum of 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (**4**) (KBr)



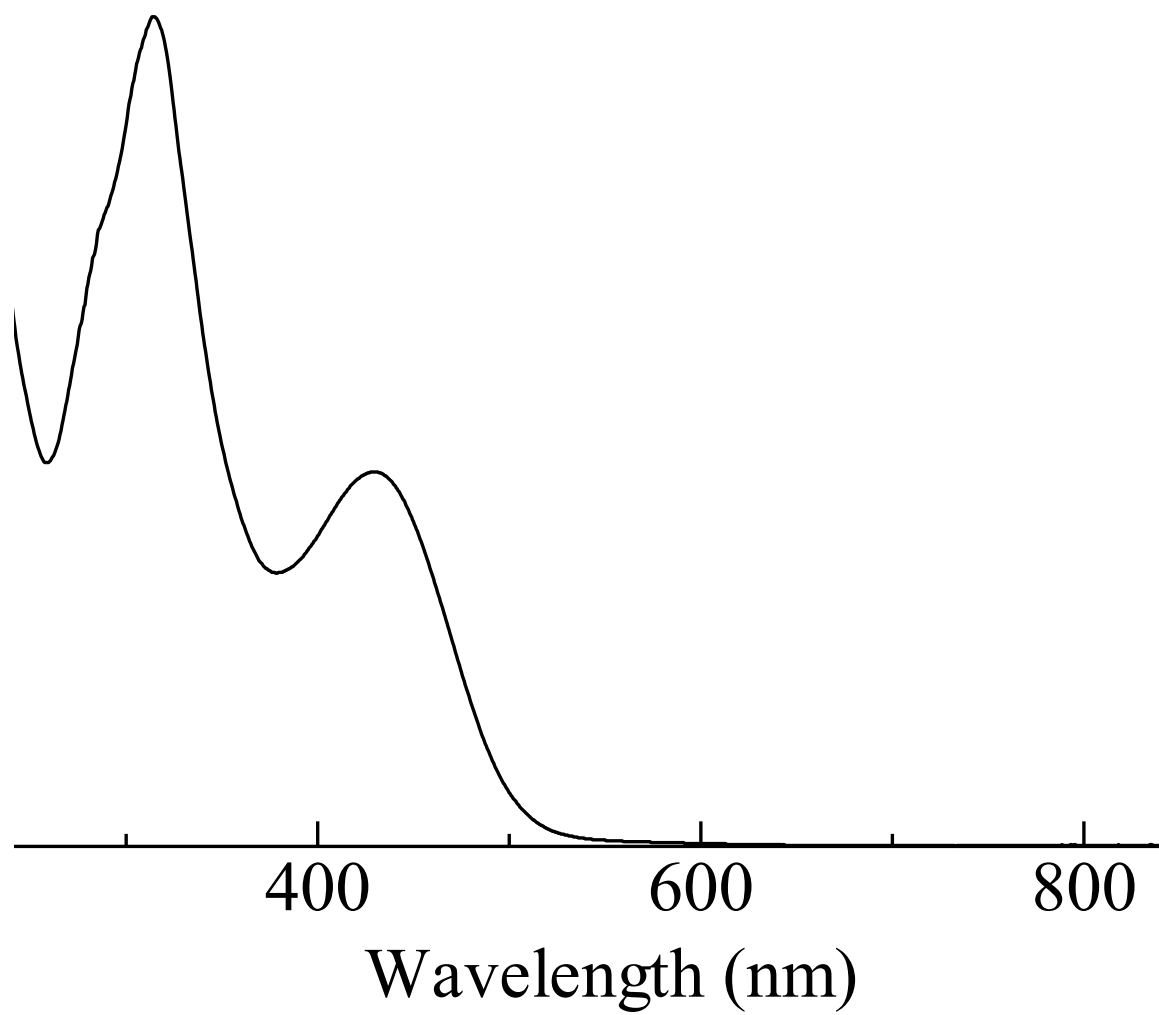
**Fig. 7**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **PFBT-ester (6)** ( $\text{CDCl}_3$ )



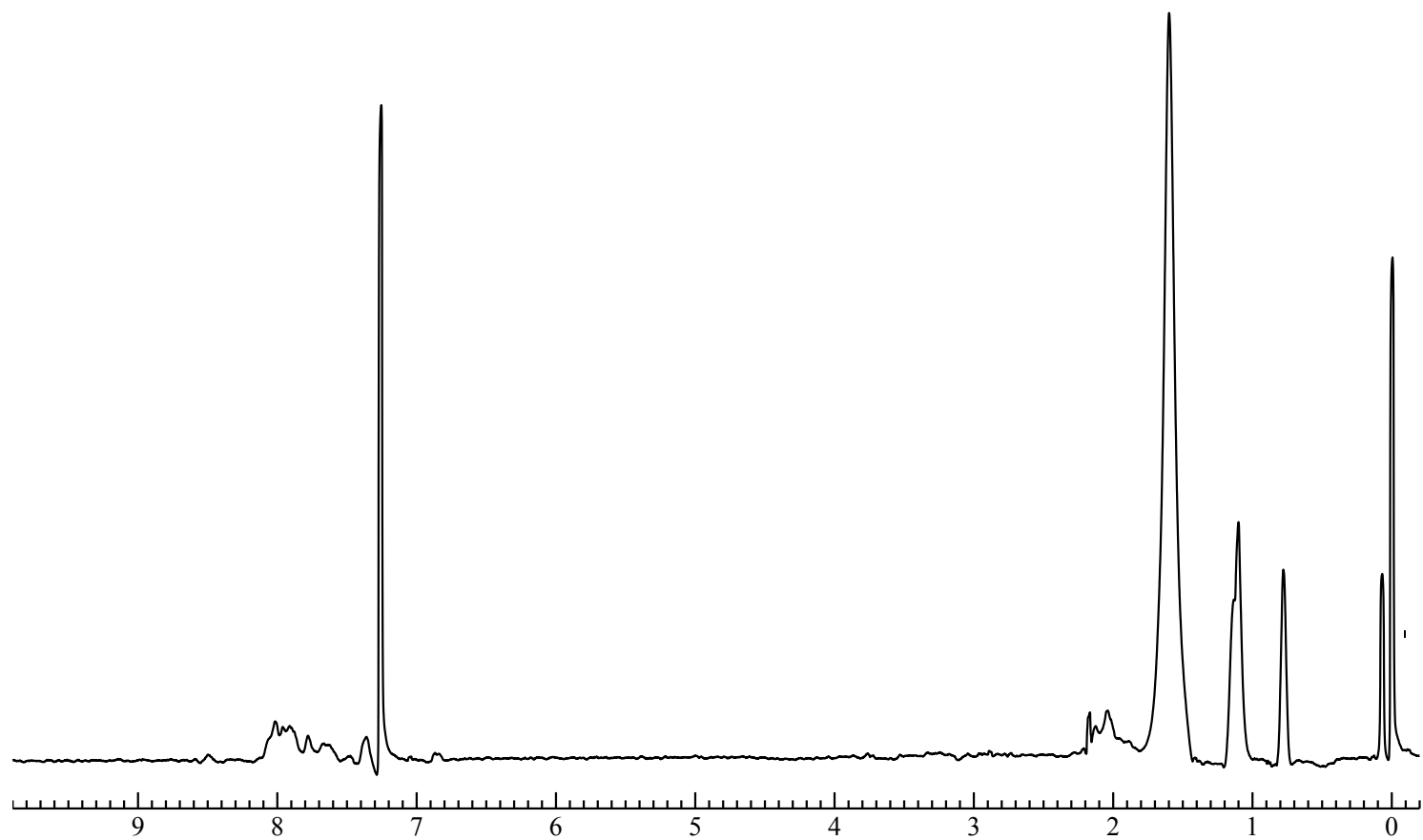
**Fig. 8** FT-IR spectrum of **PFBT-ester (6)** (NaCl)



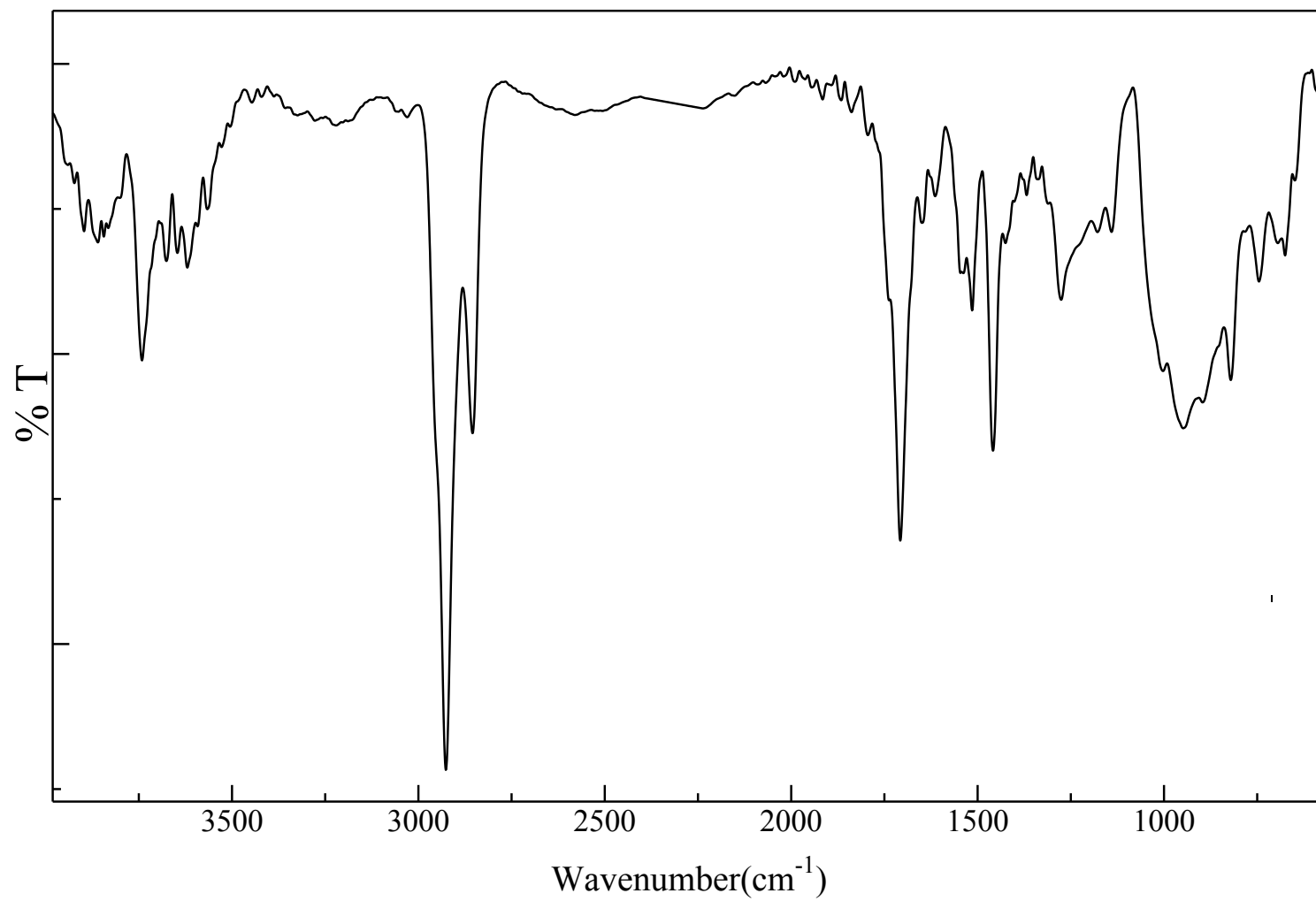
**Fig. 9** PL spectrum of **PFBT-ester (6)** (THF)



**Fig. 10** UV-vis spectrum of **PFBT-ester (6)** (THF)



**Fig. 11**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **PFBT- $\text{CO}_2\text{H}$  (7)** ( $\text{CDCl}_3$ )



**Fig. 12** FT-IR spectrum of **PFBT-CO<sub>2</sub>H (7)** (NaCl)

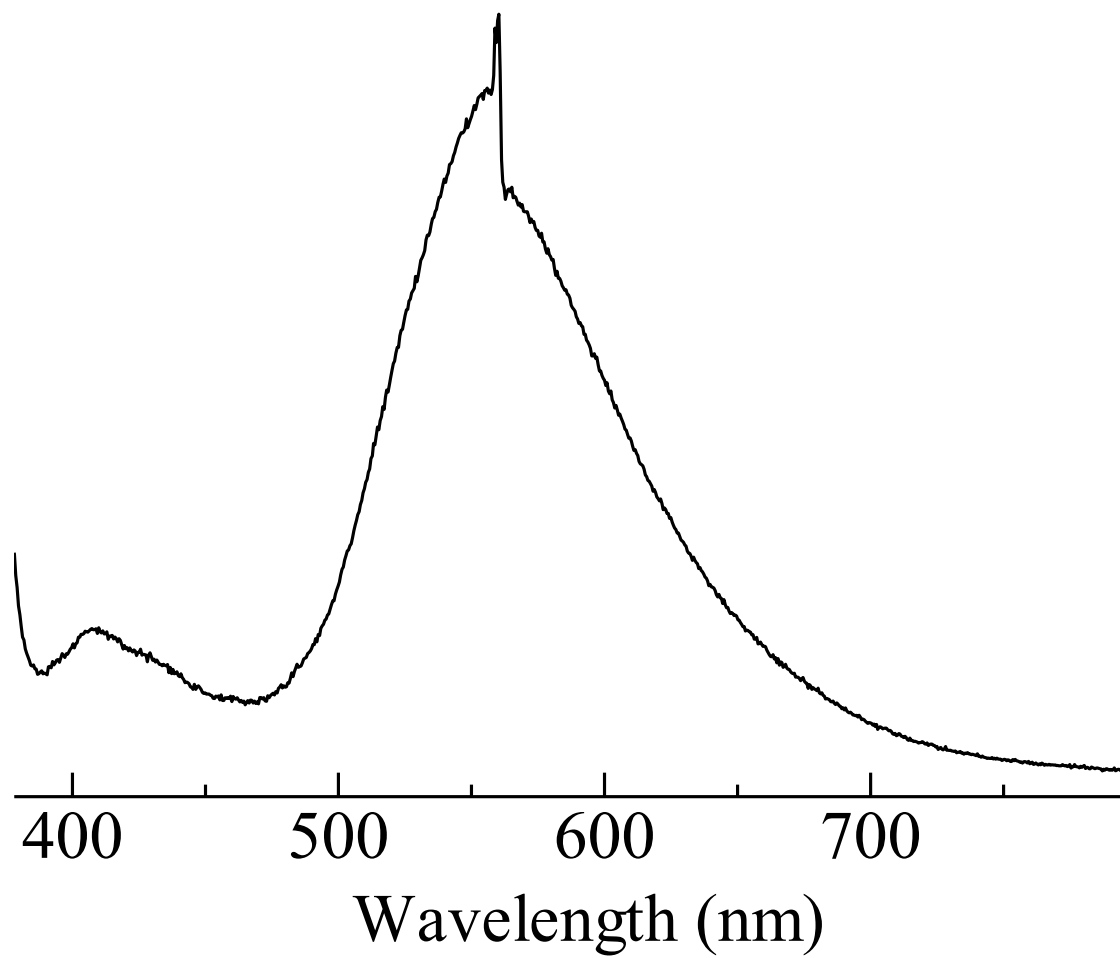
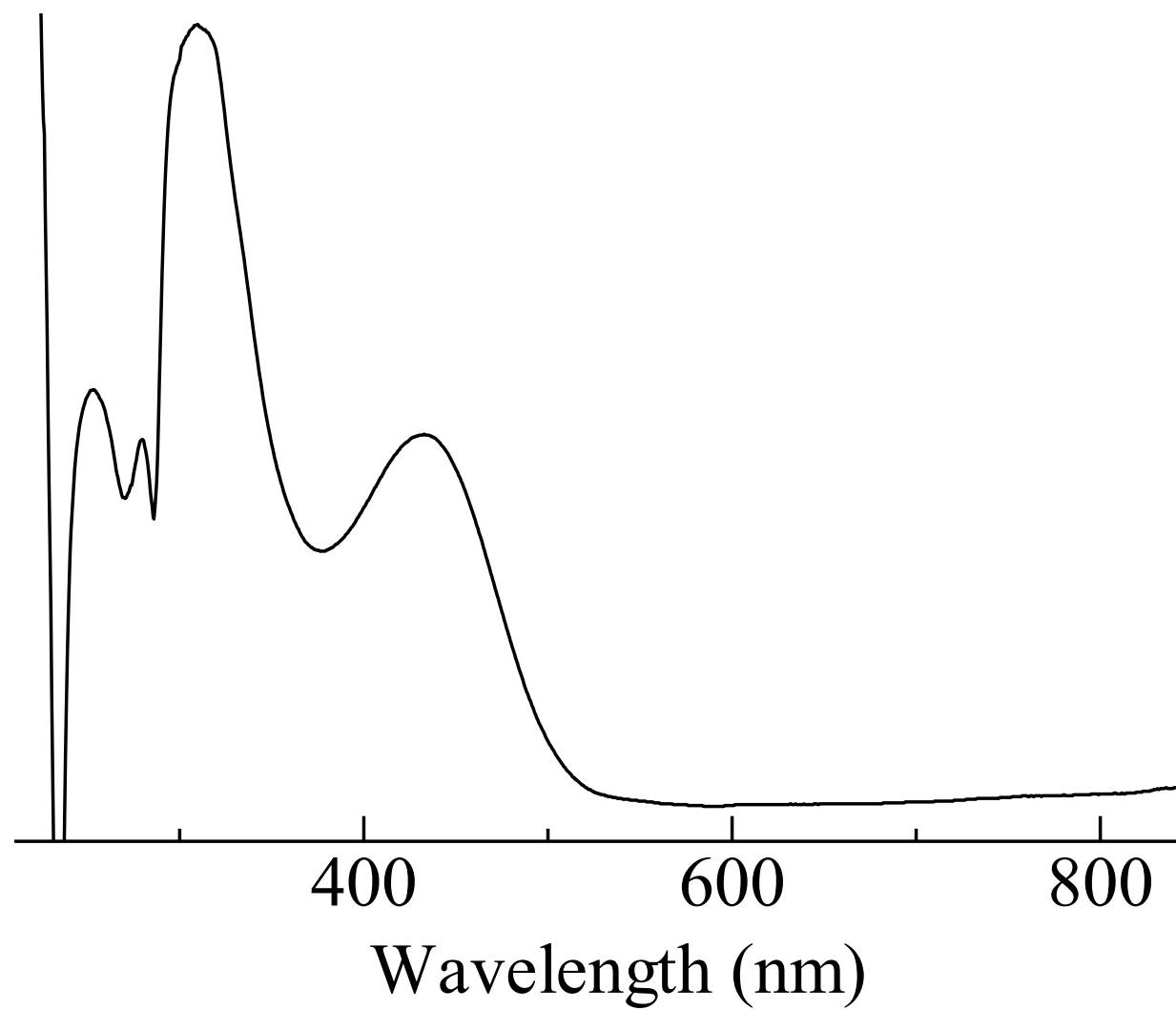
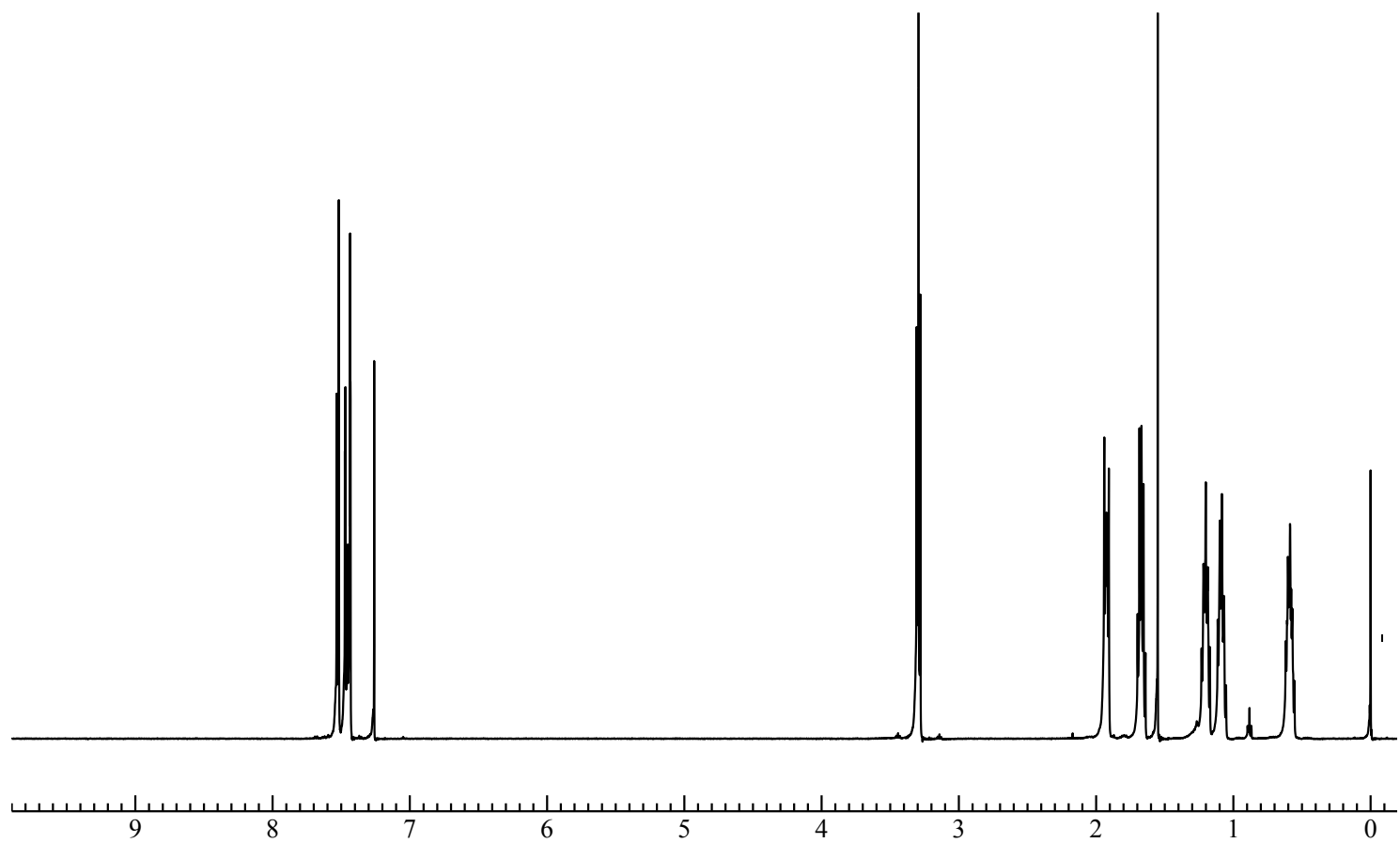


Fig. 13 PL spectrum of **PFBT-CO<sub>2</sub>H (7)** (THF)

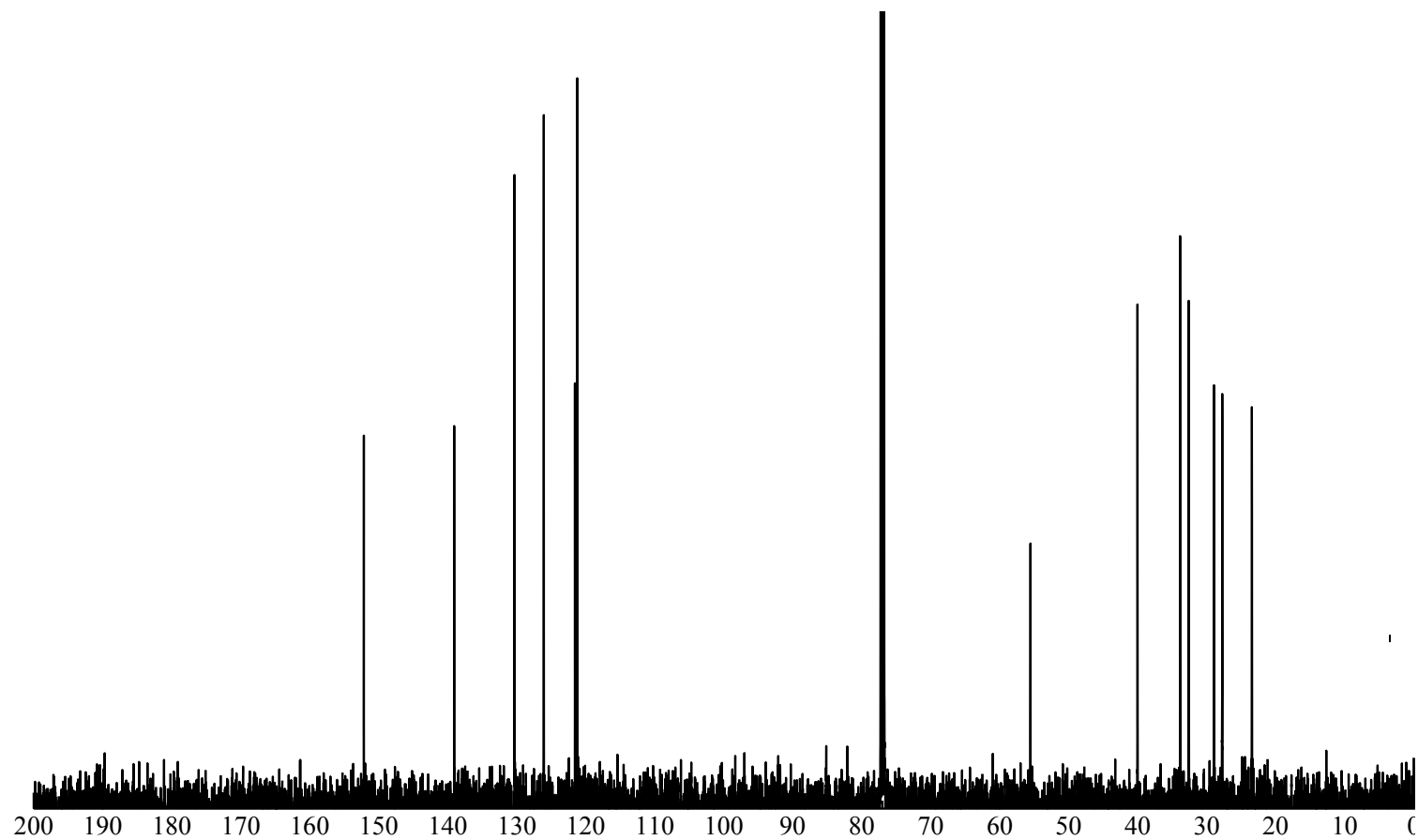




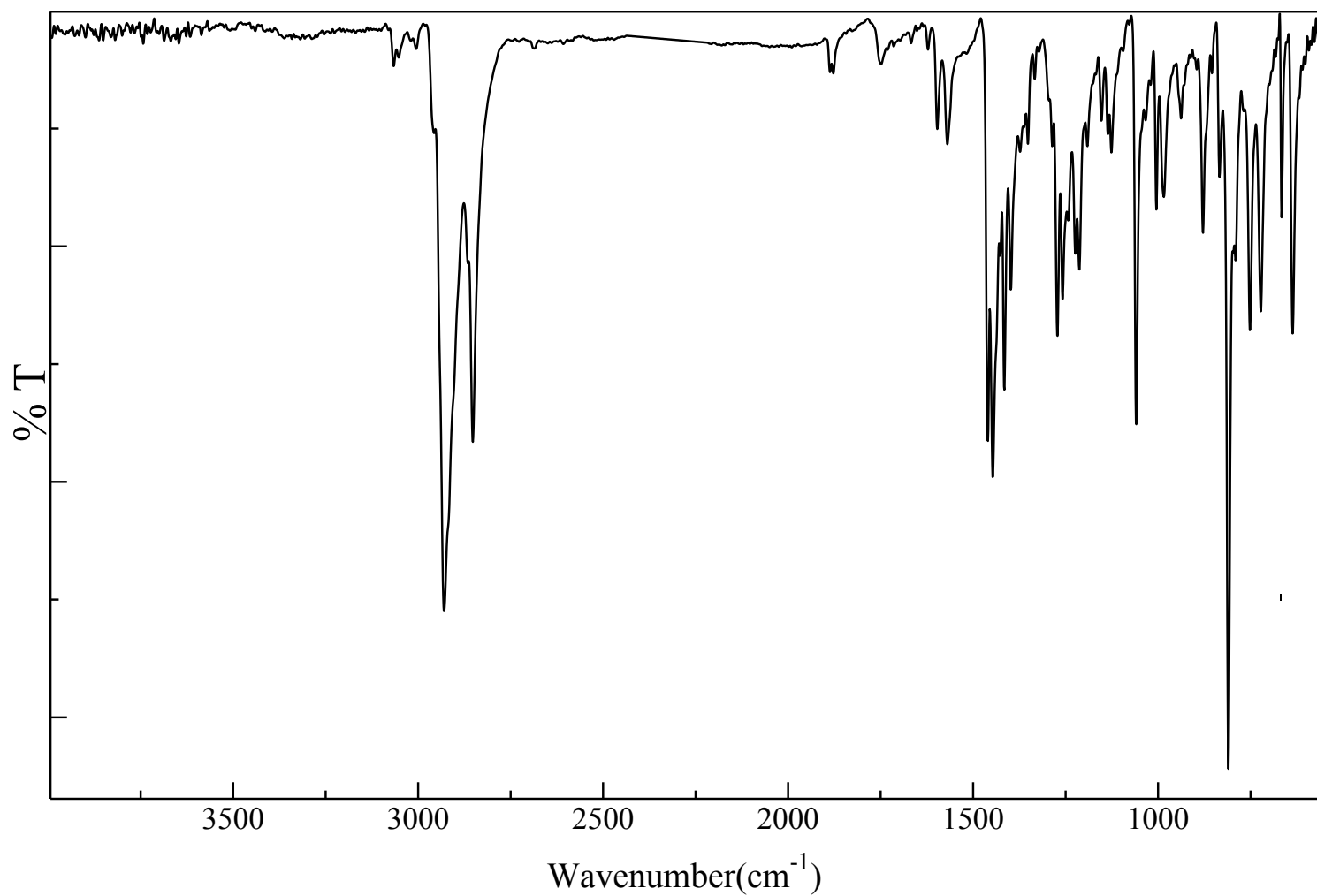
**Fig. 14** UV-vis spectrum of **PFBT-CO<sub>2</sub>H (7)** (THF)



**Fig. 15**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)fluorene (**8**) ( $\text{CDCl}_3$ )

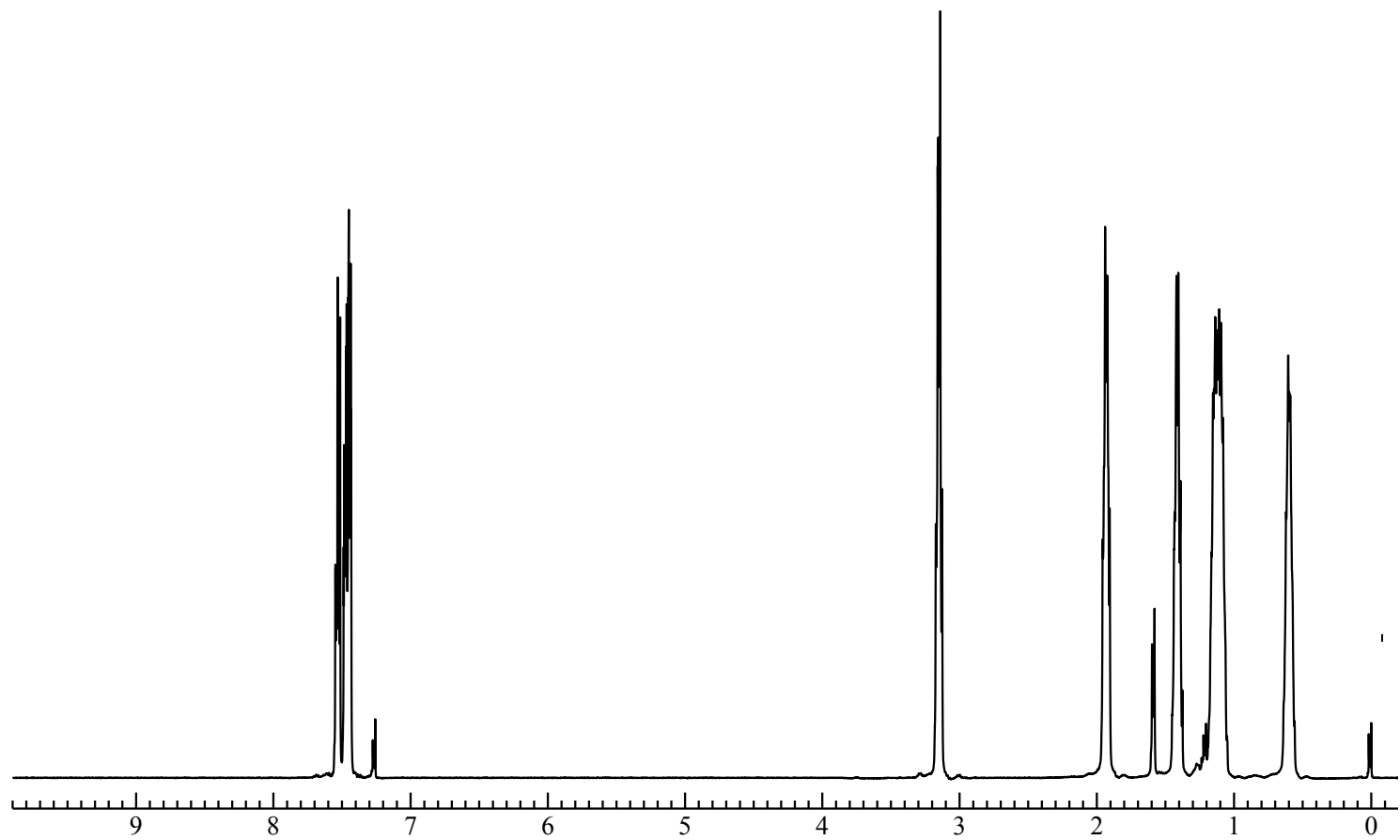


**Fig. 16**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)fluorene (**8**) ( $\text{CDCl}_3$ )

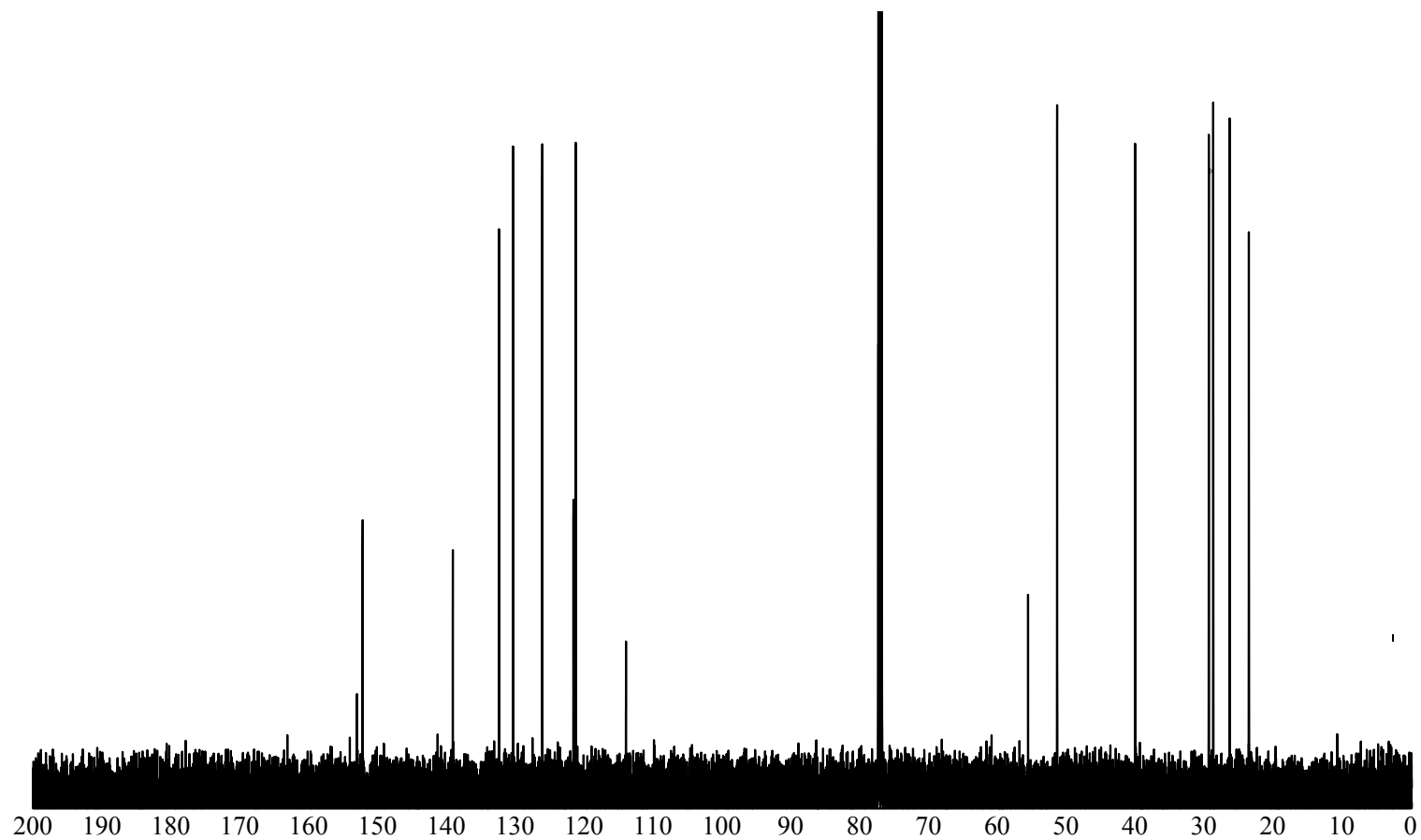


**Fig. 17**

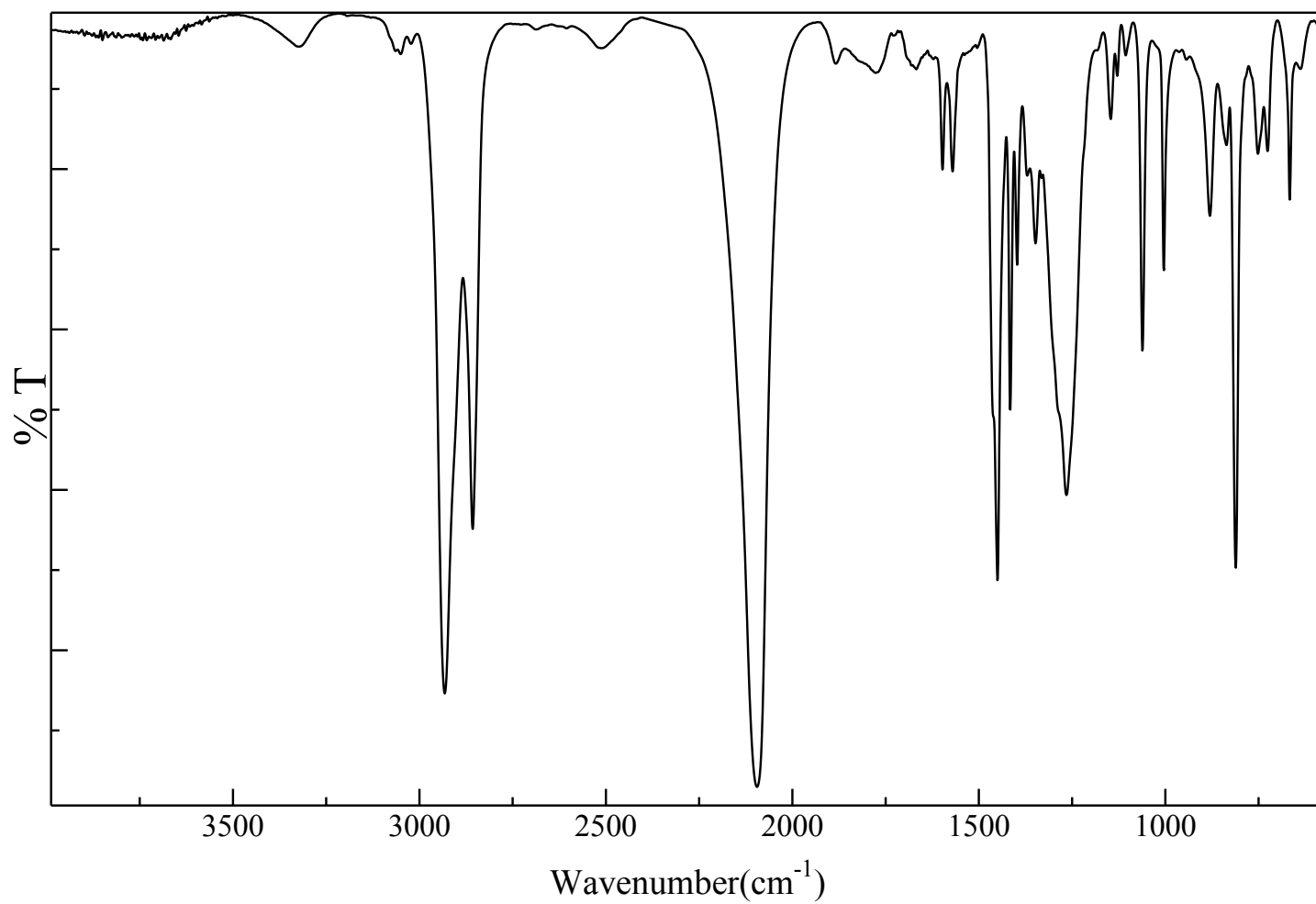
FT-IR spectrum of 2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)fluorene (**8**) (KBr)



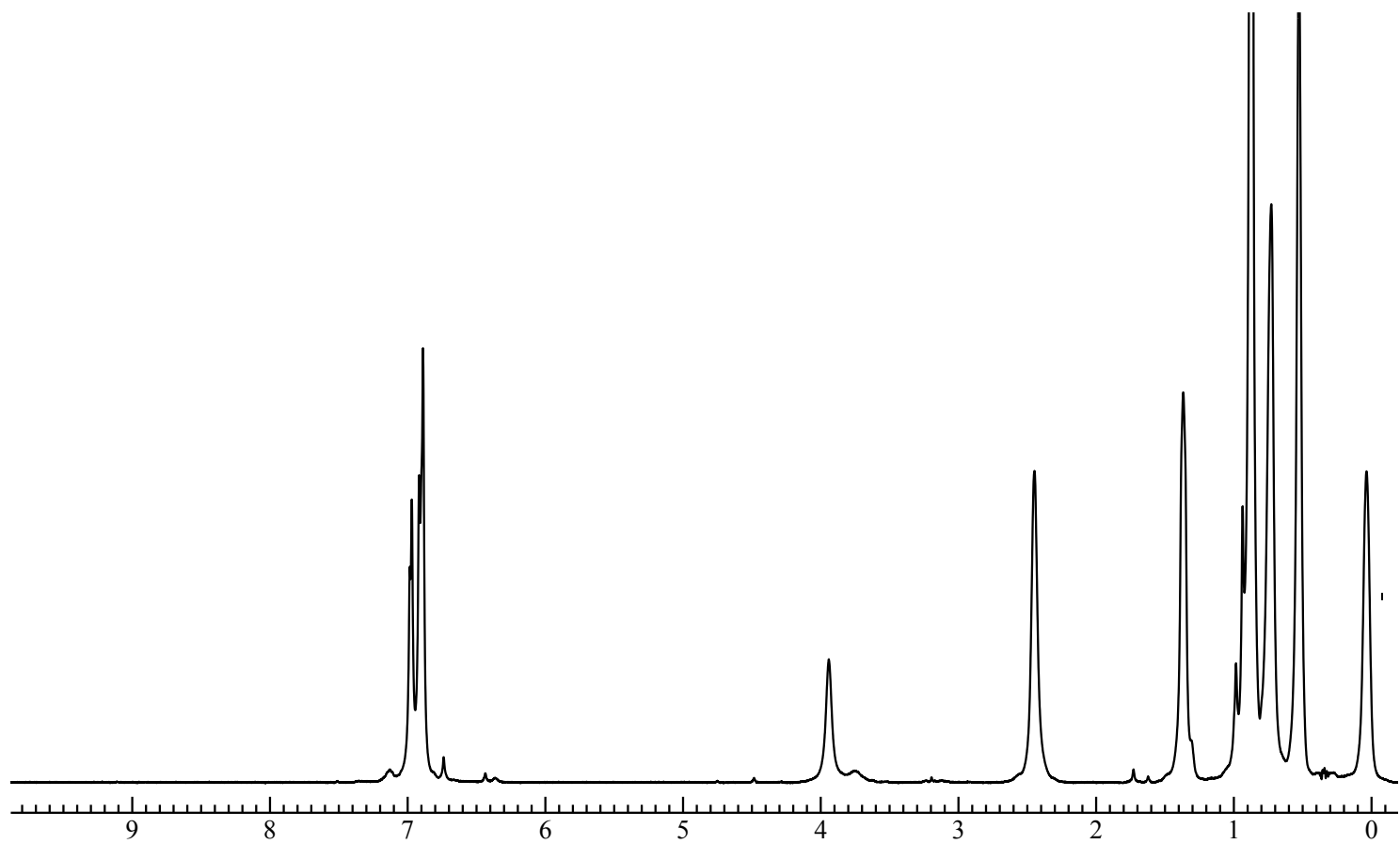
**Fig. 18**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2,7-dibromo-9,9-bis(6-azidohexyl)fluorene (**9**) ( $\text{CDCl}_3$ )



**Fig. 19**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 2,7-dibromo-9,9-bis(6-azidohexyl)fluorene (**9**) ( $\text{CDCl}_3$ )

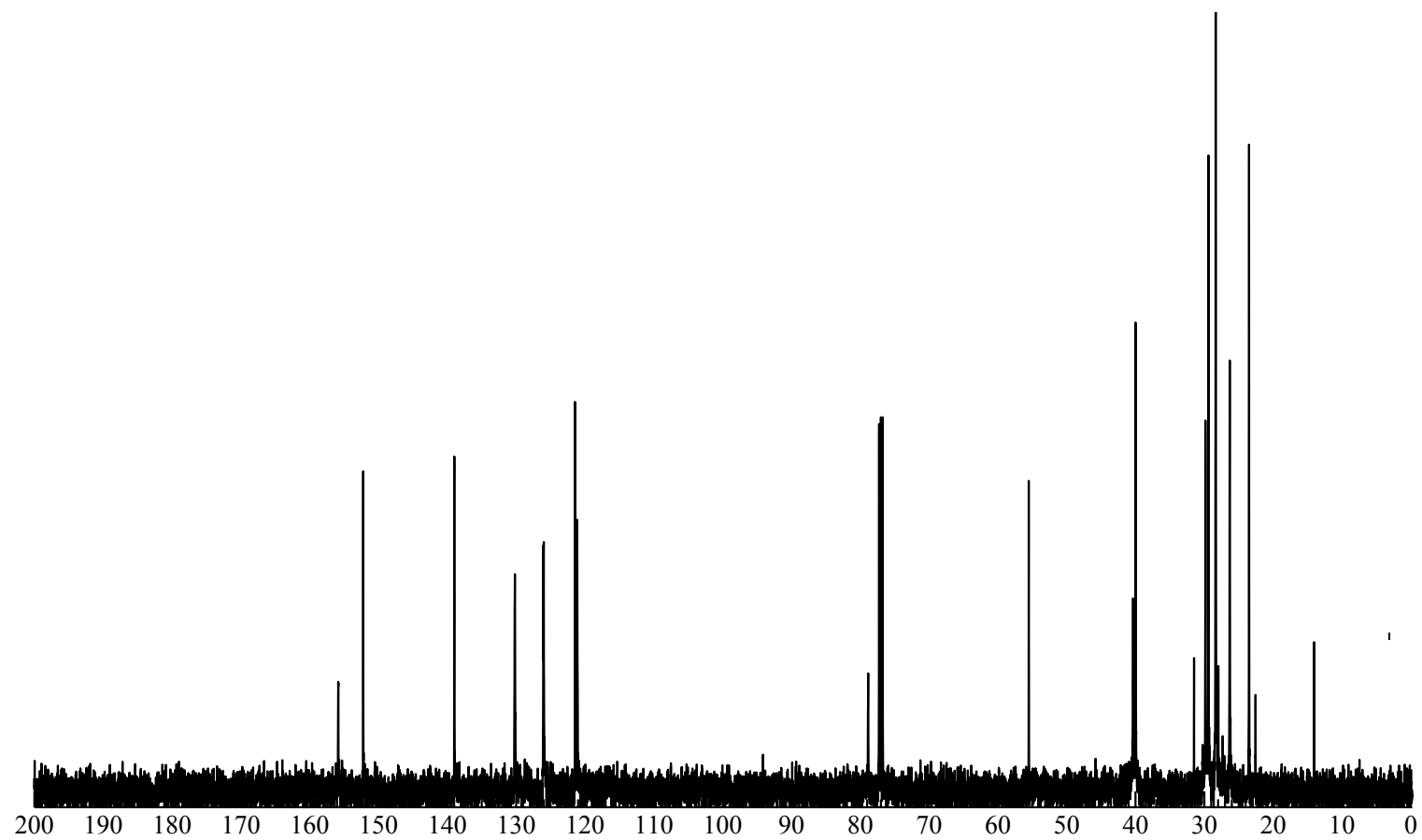


**Fig. 20** FT-IR spectrum of 2,7-dibromo-9,9-bis(6-azidohexyl)fluorene (**9**) (KBr)

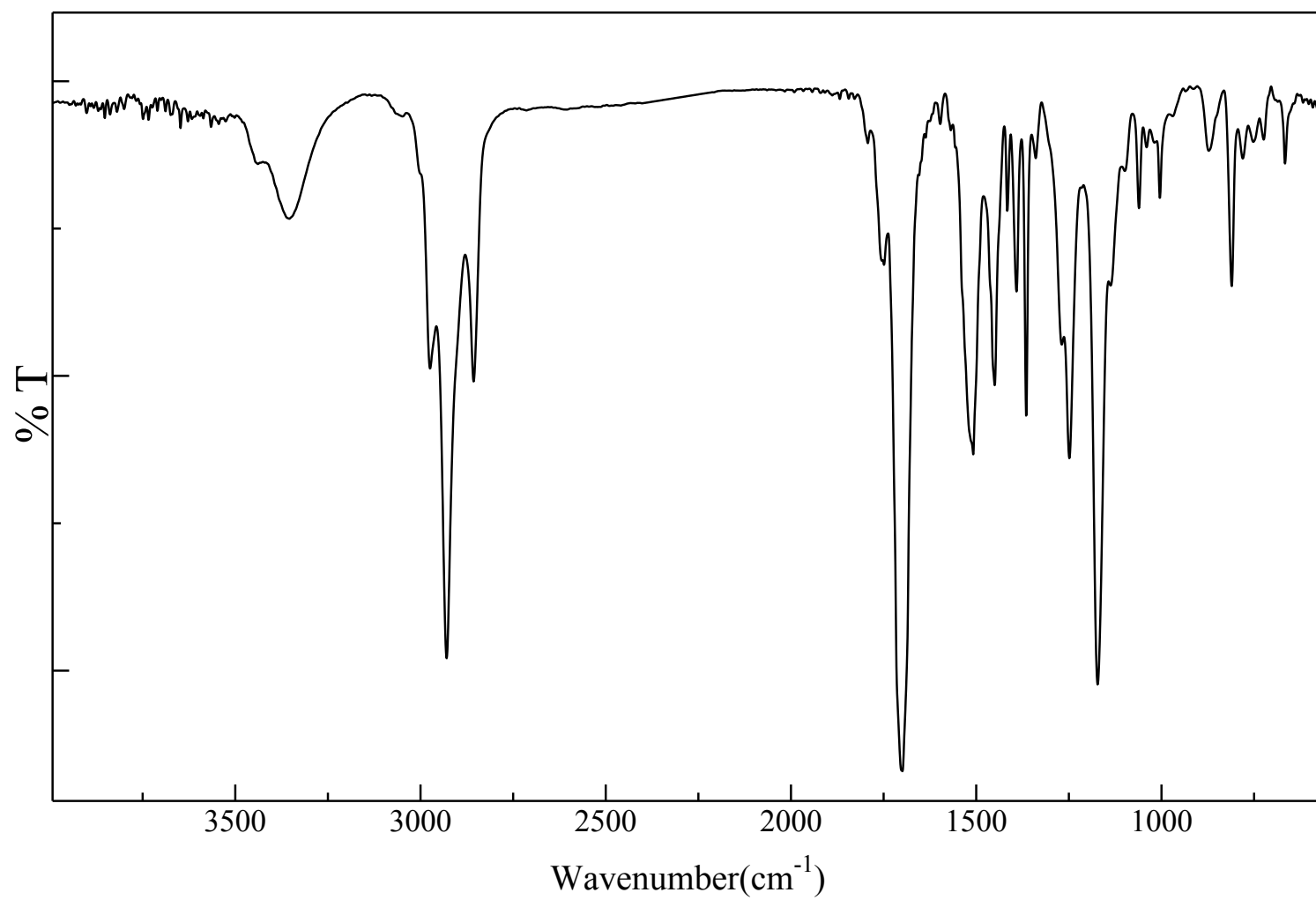


**Fig. 21**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2,7-dibromo-9,9-bis(6-*tert*-butoxycarbonylaminoethyl)fluorene (**10**) ( $\text{CDCl}_3$ )

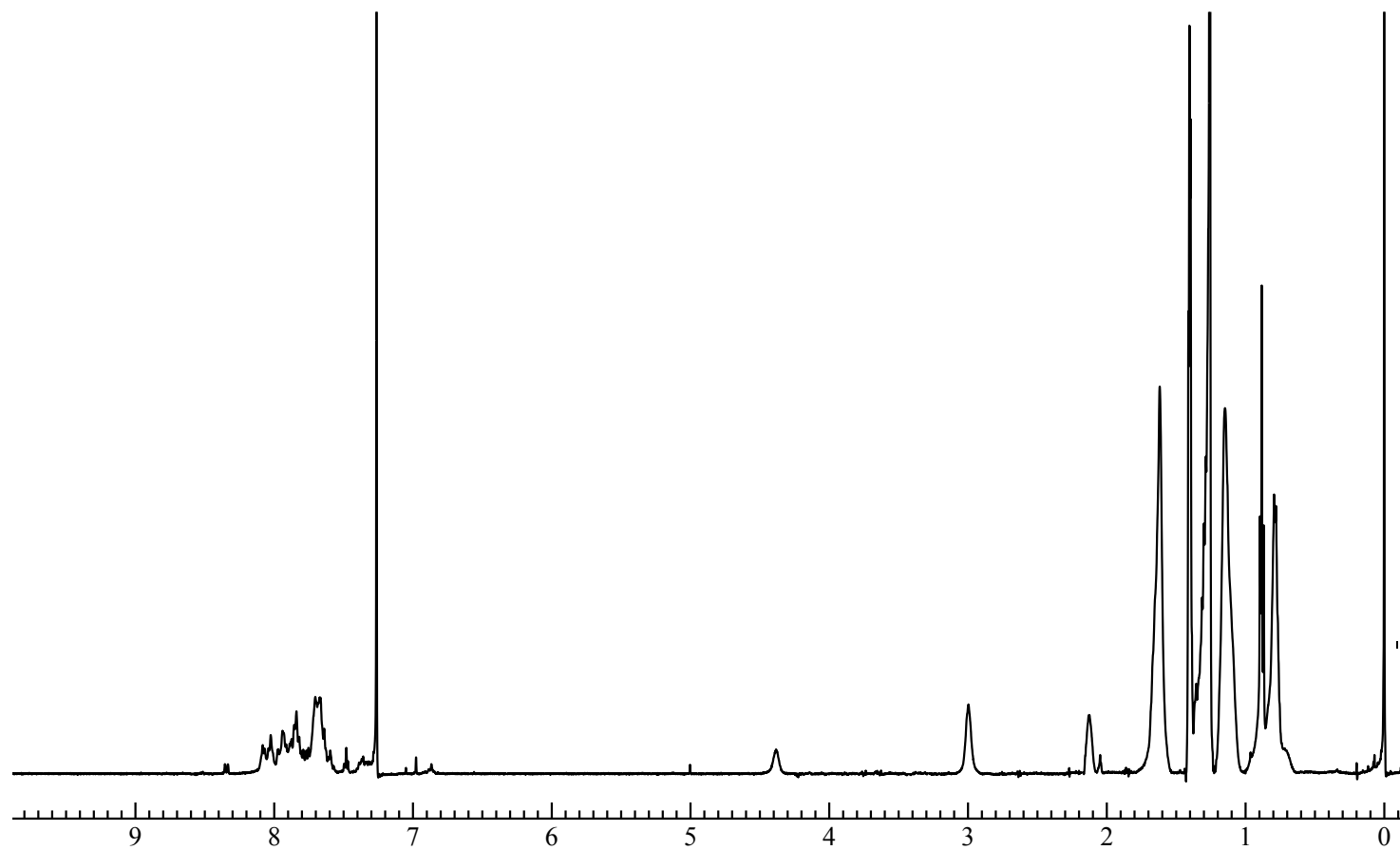




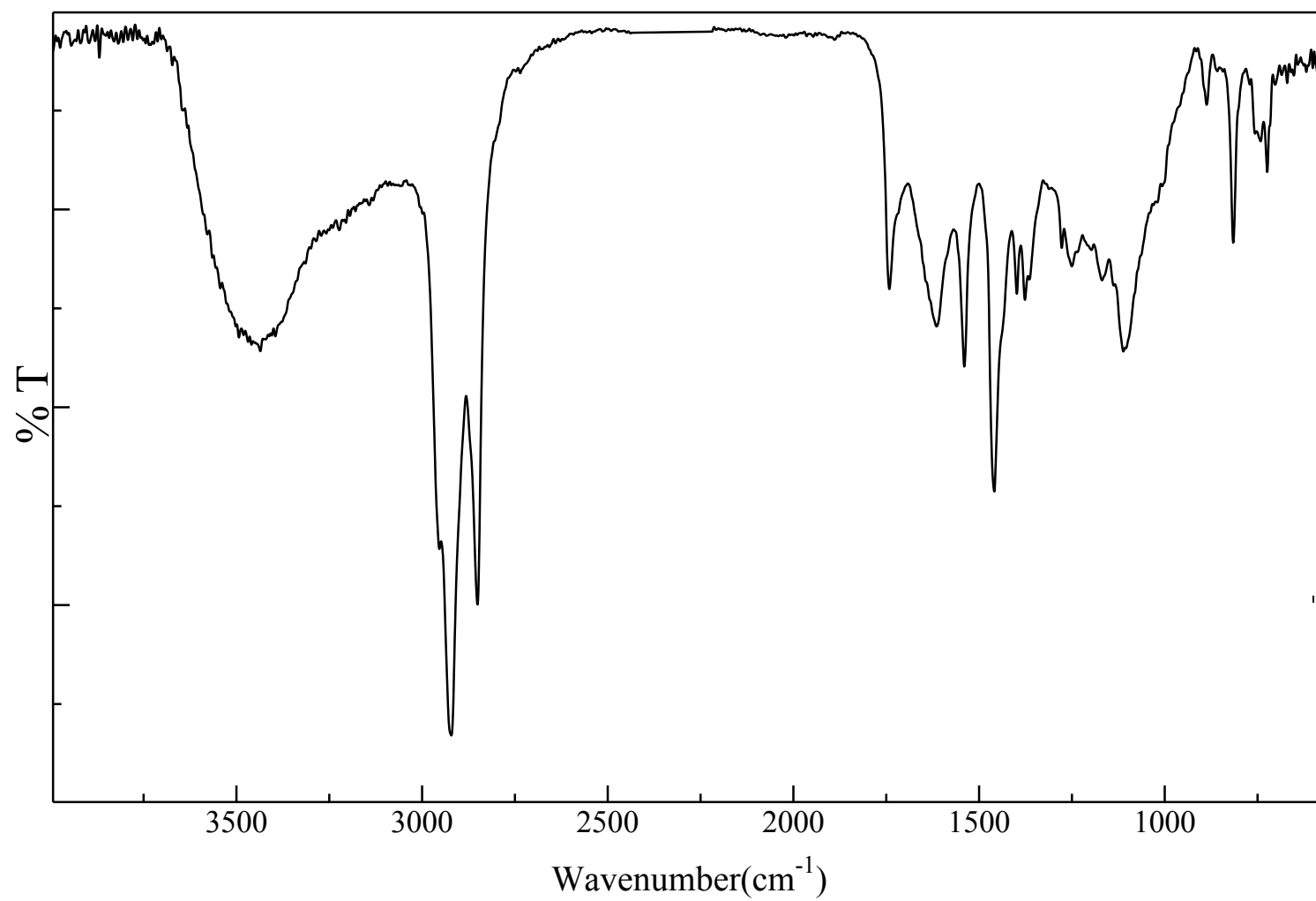
**Fig. 22**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 2,7-dibromo-9,9-bis(6-*tert*-butoxycarbonylaminoethyl)fluorene (**10**) ( $\text{CDCl}_3$ )



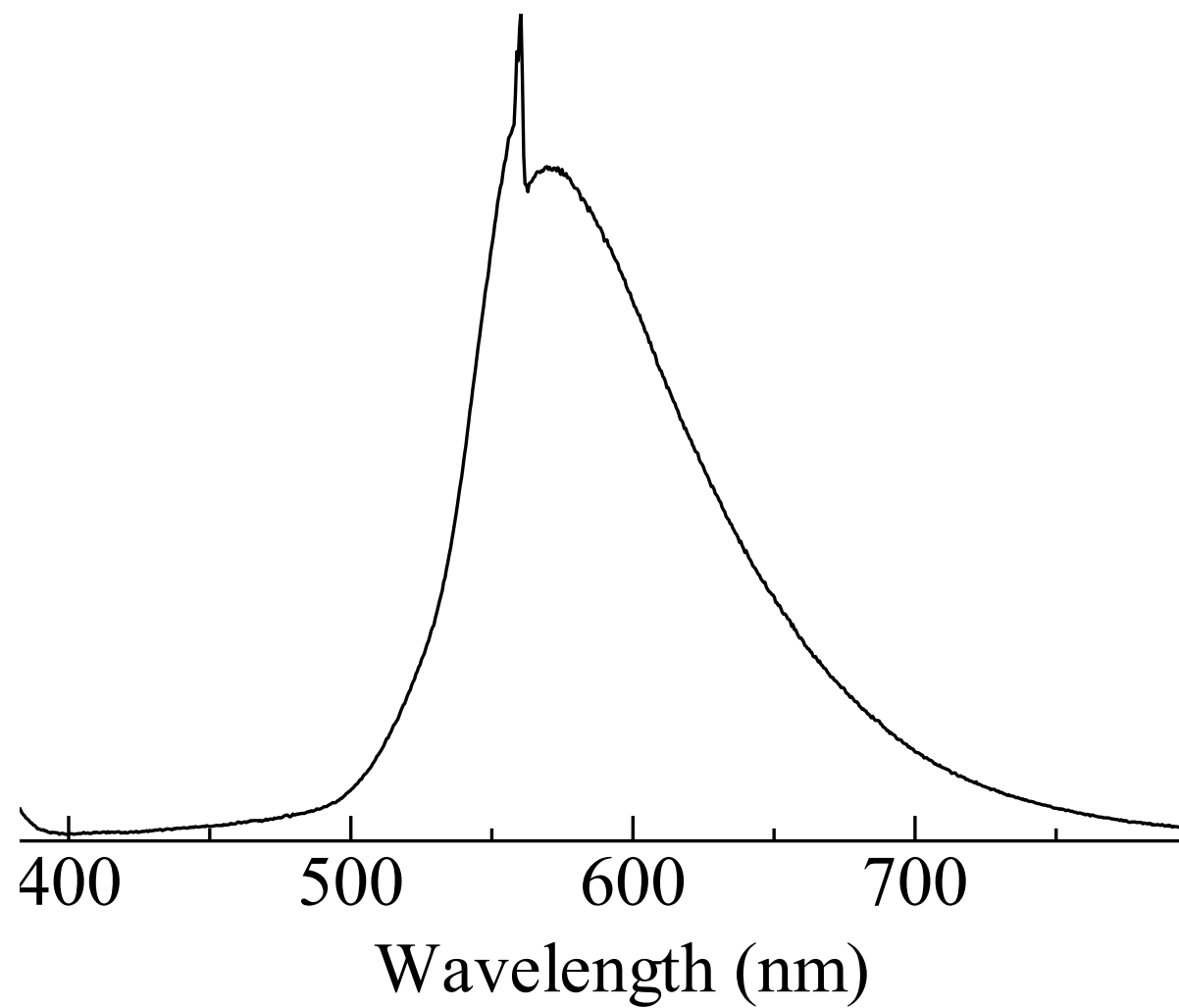
**Fig. 23** FT-IR spectrum of 2,7-dibromo-9,9-bis(6-*tert*-butoxycarbonylaminoethyl)fluorene (**10**) (KBr)



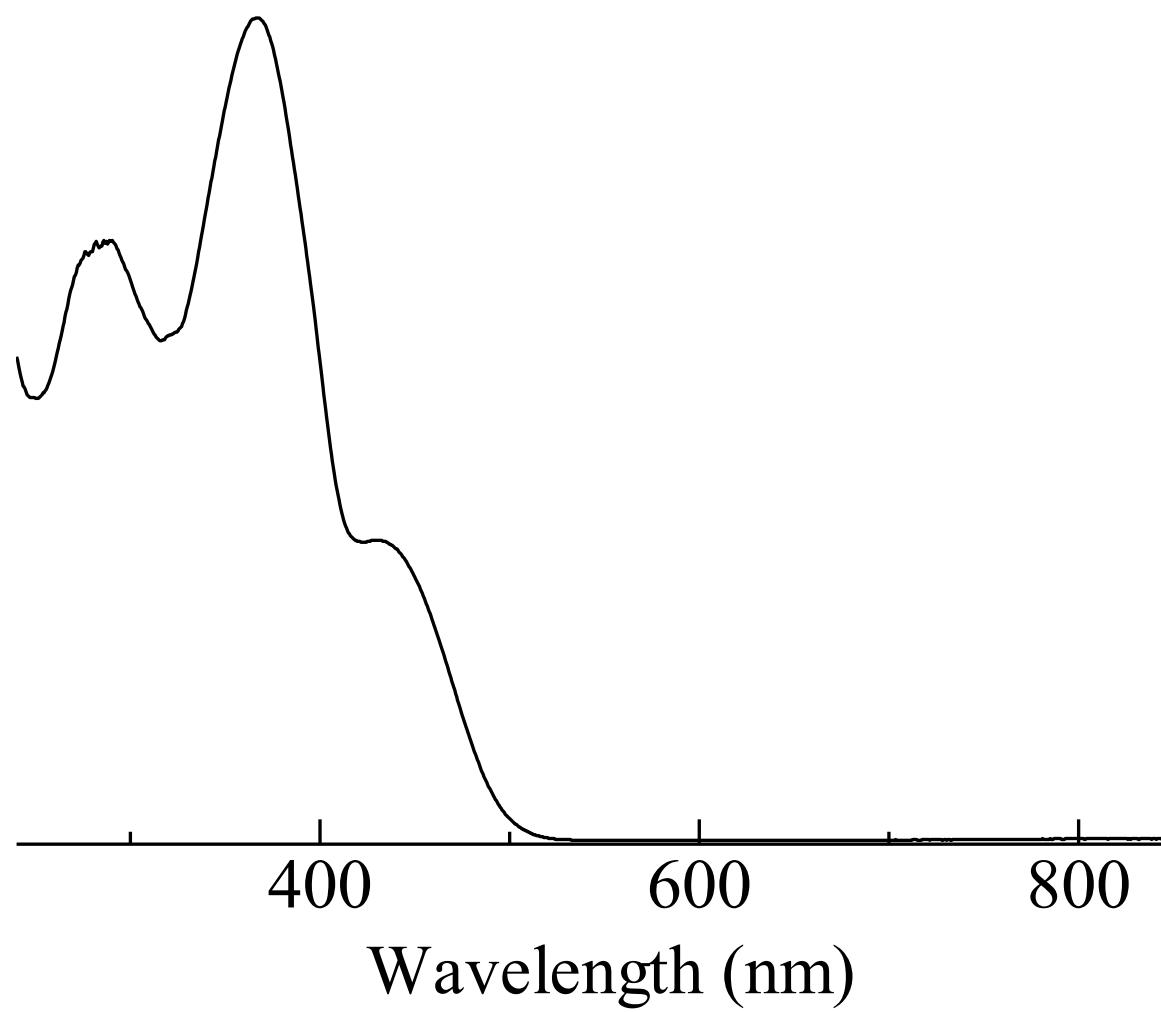
**Fig. 24**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **PFBT-NHBoc (11)** ( $\text{CDCl}_3$ )



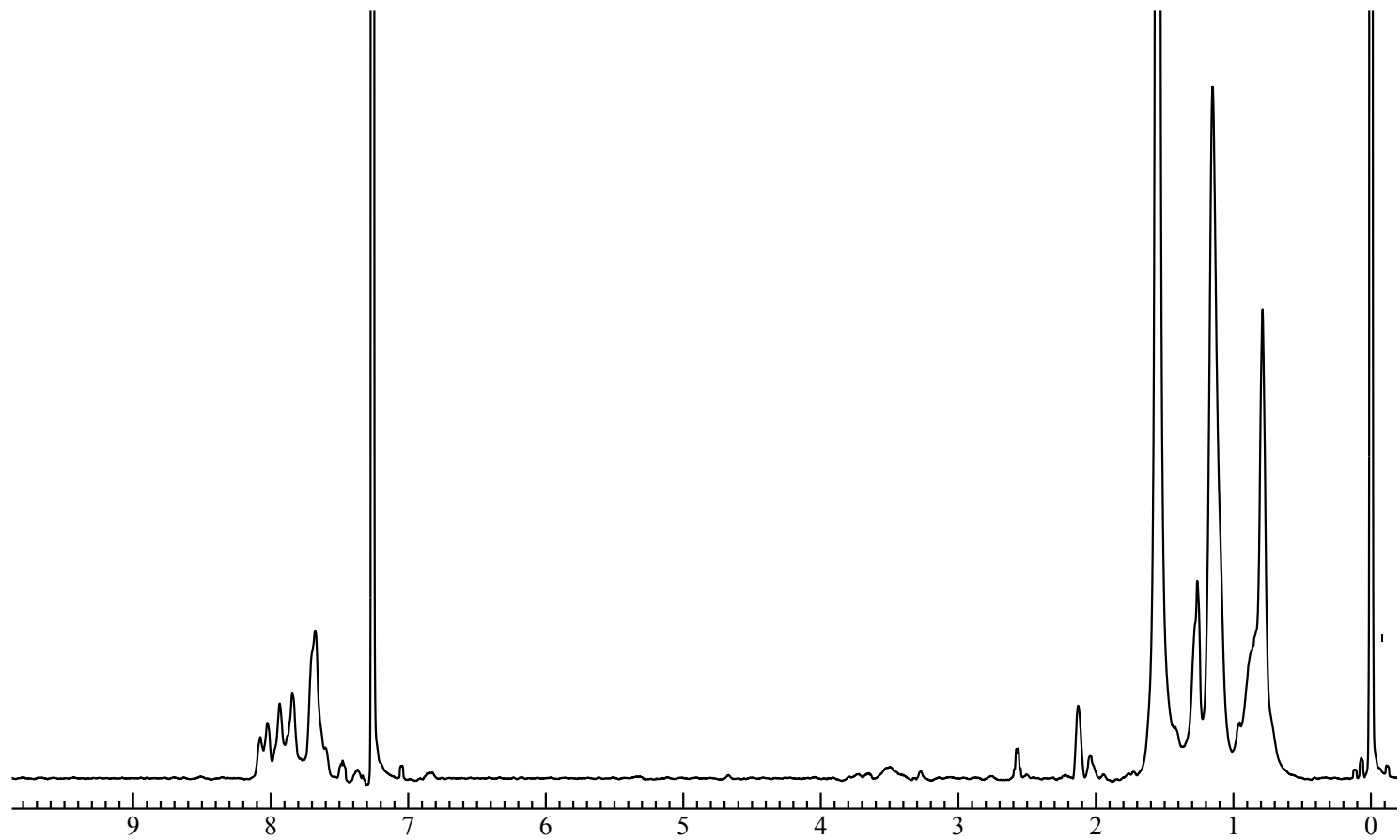
**Fig. 25** FT-IR spectrum of **PFBT-NHBoc (11)** (NaCl)



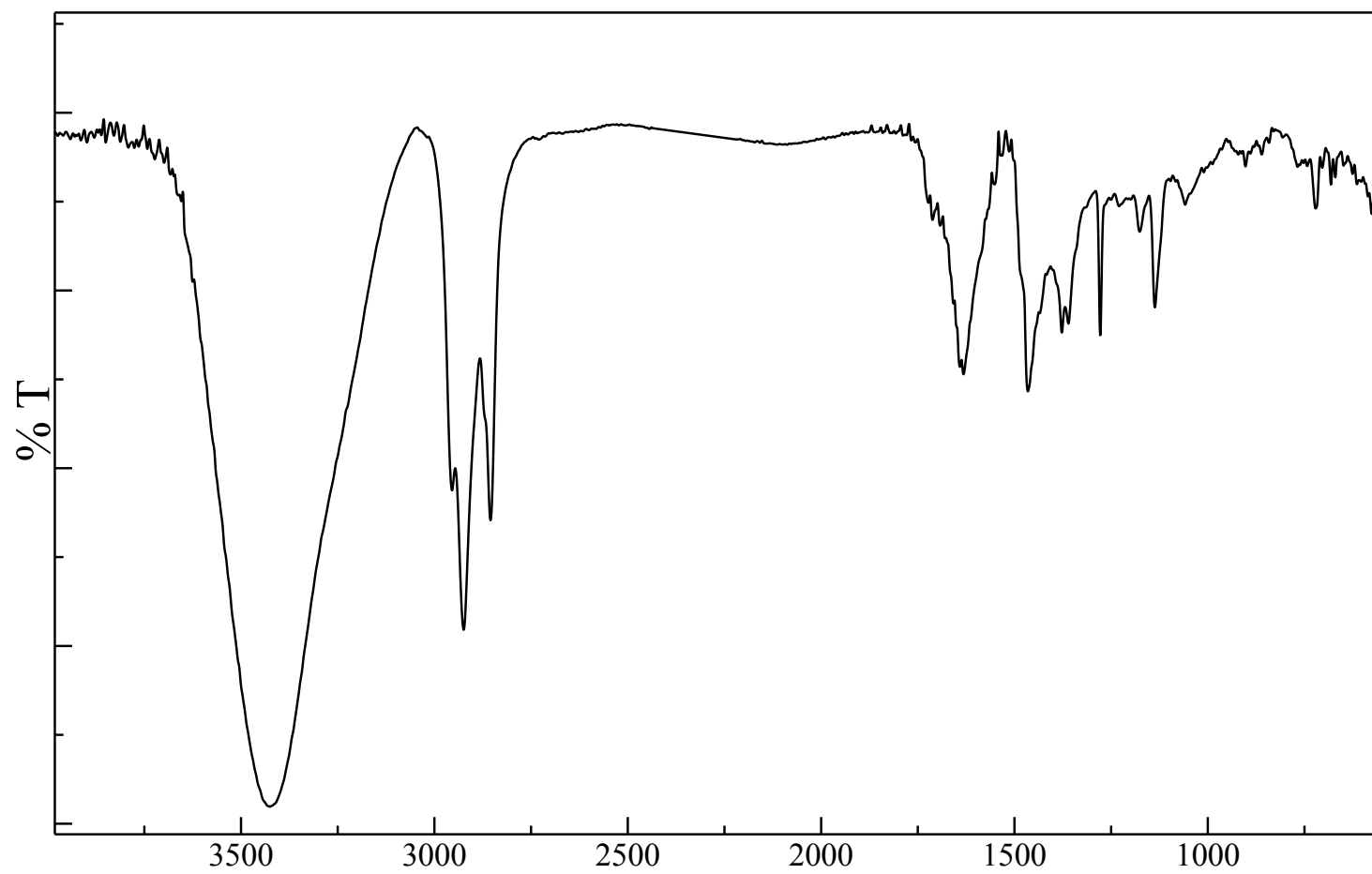
**Fig. 26** PL spectrum of **PFBT-NHBoc (11)** (THF)



**Fig. 27** UV-vis spectrum of **PFBT-NHBoc (11)** (THF)

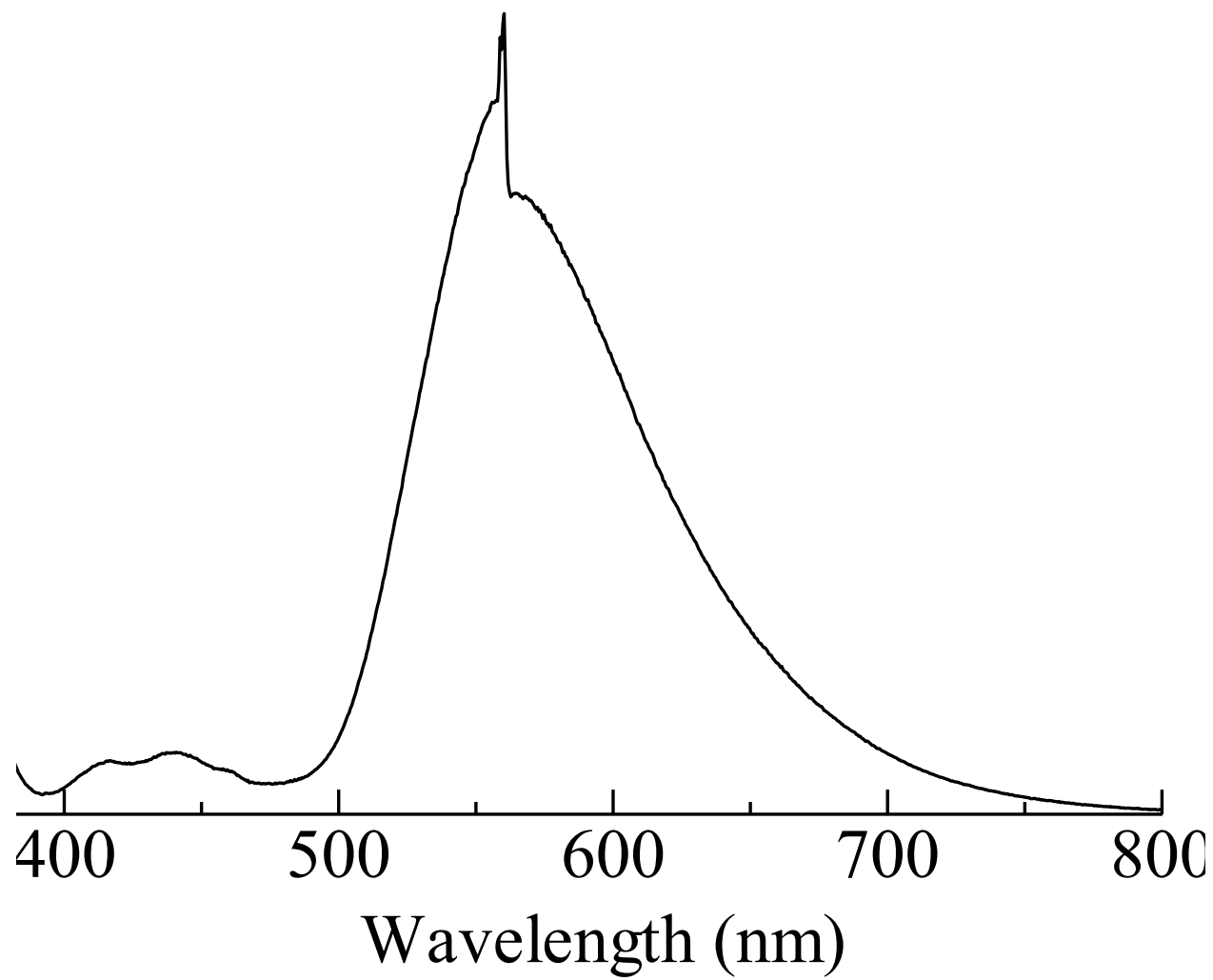


**Fig. 28**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **PFBT-NH<sub>2</sub> (12)** (CDCl<sub>3</sub>)

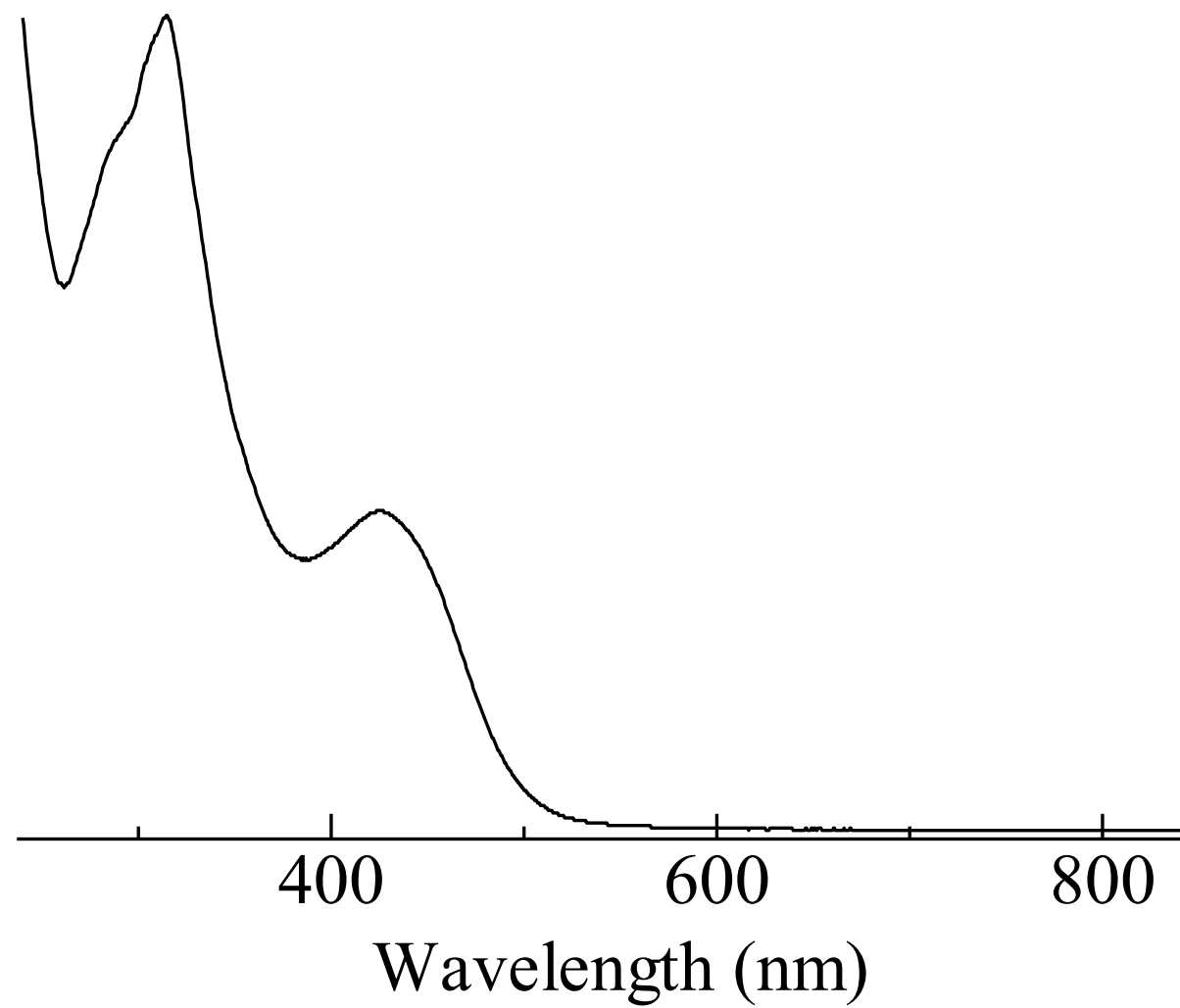


**Fig. 29** FT-IR spectrum of **PFBT-NH<sub>2</sub> (12)** (NaCl) Wavenumber(cm<sup>-1</sup>)





**Fig. 30** PL spectrum of **PFBT-NH<sub>2</sub> (12)** (THF)



**Fig. 31** UV-vis spectrum of **PFBT-NH<sub>2</sub> (12)** (THF)

## 第 3 章

### 結果と考察

### 3-1 2,7-dibromo-9,9'-bis(5-ethoxycarbonylpentyl)fluorene (2) の合成

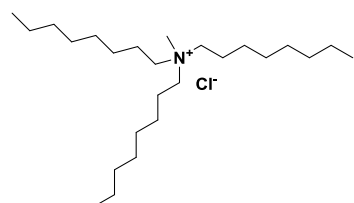
ポリフルオレン側鎖にカルボキシル基を導入するため、Yamaguchi らの文献記載の方法<sup>7)</sup>に従い、合成を行った。ethyl 6-bromohexanoate を加えることで反応系内は橙色から灰色に変化した。反応終了後、溶媒を減圧留去することで黄色固体を得た。その後、シリカゲルカラムにより未反応物と黄色の副生成物であるフルオレノン除去し、カルボキシル基がエステルで保護されたフルオレン誘導体を得た。構造は  $^1\text{H}$  NMR (Fig. 1)、 $^{13}\text{C}$  NMR (Fig. 2)、IR (Fig. 3) で確認した。 $^1\text{H}$  NMR から9位のメチレンプロトンに由来するピーク (3.86 ppm) が消失し、フルオレン隣接メチレンプロトンに由来するピーク (1.93 ppm) を観測したことから反応の進行を確認した。

### 3-2 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (4) の合成

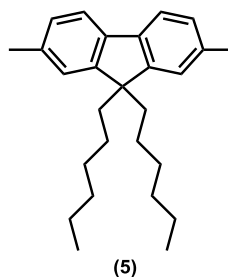
Yang らの文献記載の方法<sup>8)</sup>に従い合成を行った。反応の進行に伴い、黒色沈殿物を確認した。反応終了後、溶液を冷却せずそのまま吸引ろ過を行い、黒色固体を回収し、再結晶を行うことで黄色針状結晶を得た。構造は  $^1\text{H}$  NMR (Fig. 4)、 $^{13}\text{C}$  NMR (Fig. 5)、IR (Fig. 6) で確認した。

### 3-3 poly[4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-2,7-(9,9-bis(5-ethoxycarbonylpentyl)fluorene)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)] (PFBT-ester) (6) の合成

Schanze らの文献記載<sup>9)</sup>の方法を参考に Suzuki カップリング反応を行った。また、エステル基含有フルオレンと BT 部位の含有量を調製するためにヘキシルフルオレン (5) を用いた。フルオレンからの発光は、ベンゾチアジアゾールの励起光として消費される。蛍光溶媒バトロミズムを示すには、十分な量のフルオレン部位が必要となるため、モノマーは (2) : (4) : (5) = 1:1:2 の仕込み比で行った。不均一系で行う Suzuki カップリング反応では反応速度を上げるために相間移動触媒として Aliquat<sup>®</sup>336 を用いて反応を行った。エステルが重合を阻害する恐れがあったので塩基としてフッ化セシウム、溶媒としてトルエンを用いた。ポリマーは黄色固体で、THF、クロロホルムへの溶解性は高く、アセトンには少し溶け、メタノール、ヘキサンへの溶解性は乏しかった。THF に溶解させ 365 nm の紫外光を照射することで、黄色の発光を観測した。



Aliquat<sup>®</sup>336



(5)

### 3-4 poly[4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-2,7-(9,9-bis(5-carboxypentyl)fluorene)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)] (PFBT-CO<sub>2</sub>H) (7) の合成

加水分解反応を行った。構造は <sup>1</sup>H NMR (Fig. 11)、IR (Fig. 12) で確認した。エステル基が加水分解し、カルボン酸に変化したことを IR 測定を用いて調査した。エステル基の 1754 cm<sup>-1</sup> の吸収が低周波側の 1707 cm<sup>-1</sup> へとシフトした。これはカルボキシル基間の水素結合によって二量化しているためであると考えられる。このことから、加水分解の進行を確認した。

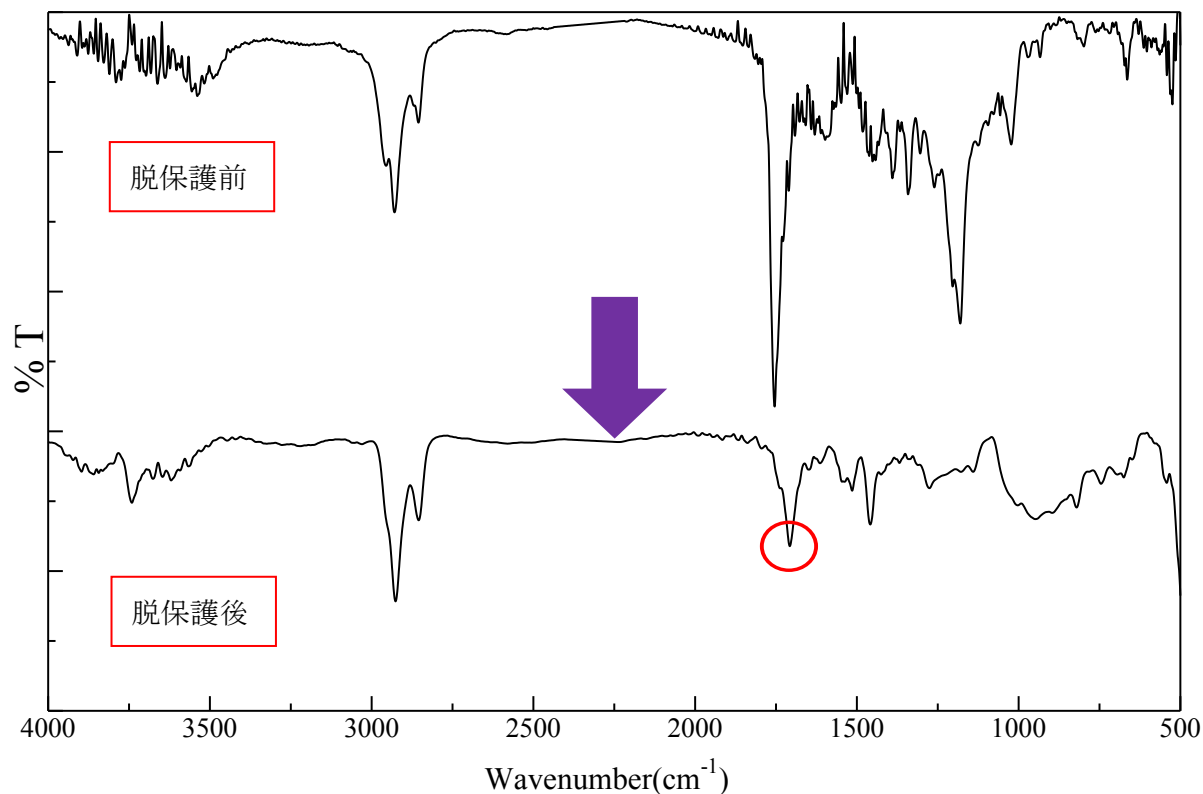


Fig. 32 IR スペクトル

#### 3-4-1 PFBT-CO<sub>2</sub>H の溶解性の調査

溶解性の調査結果を Table 1 に示した。エステル基が加水分解され、カルボキシル基になることで、高極性のメタノールにも可溶になった。ペンダントカルボキシル基はポリマー全体の極性に影響を与え、溶解性がエステル基のものと大きく異なることがわかった。そこで、高極性のメタノール及び比較的低極性の THF を溶媒に用いて、スペクトルを測定した。

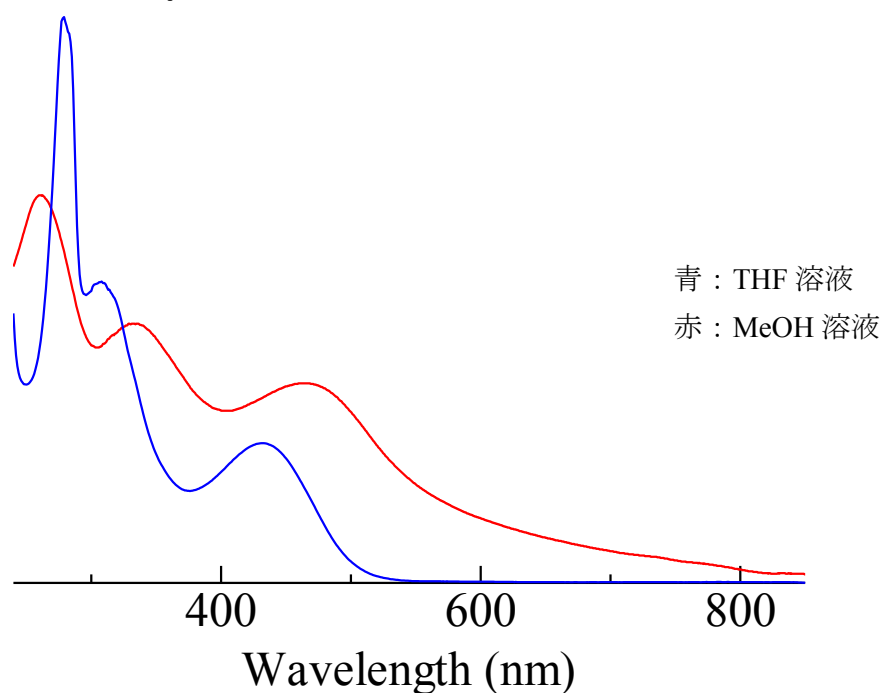
Table 1 溶解性調査の結果

polymer	THF	MeOH
(6)	s	is
(7)	s	s

• s = soluble , is = insoluble

### 3-4-2 PFBT-CO<sub>2</sub>H の UV - vis 測定

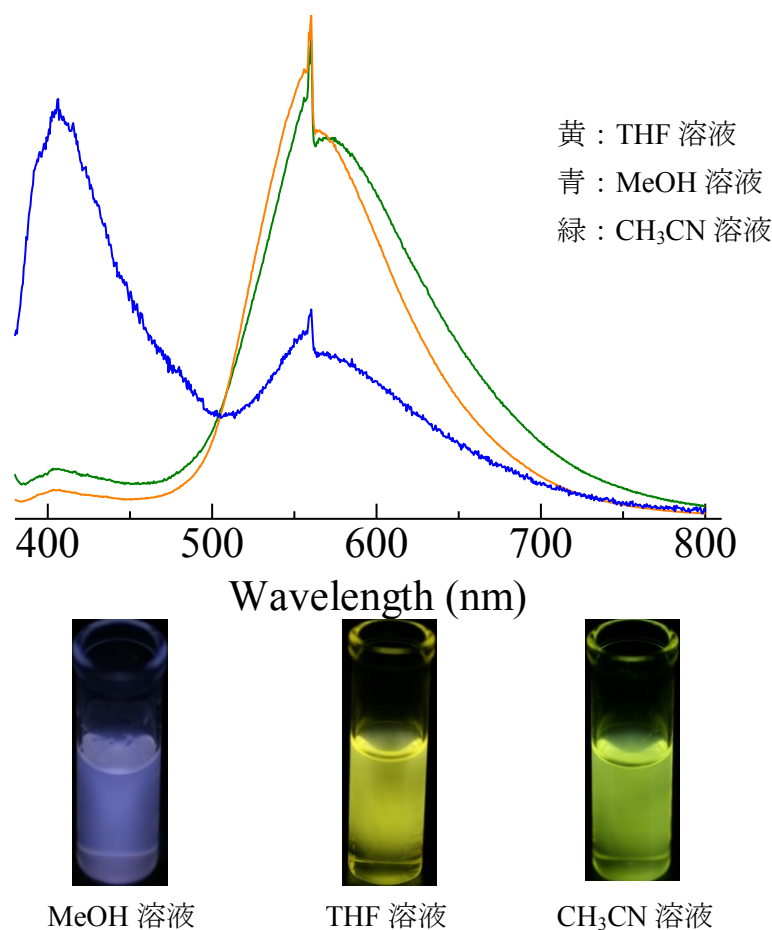
カルボキシル基含有ポリフルオレンベンゾチアジアゾール共重合体の紫外・可視吸収スペクトルを**Fig. 33**に示す。測定はTHF及びメタノールを溶媒として行った。いずれの溶媒中においても、280、330、及び460 nm付近に三つの吸収極大を示しているものの、メタノール溶媒で長波長シフトが観測された。このことは、THF中と比較して、メタノール中では $\pi$ 共役平面がより広がった構造をとっていることを示唆している。すなわち、メタノール中においては、ポリマー鎖が広がったコンホメーションをとっているのに対し、THF中では、ポリマー鎖がある程度会合を起こし、その結果、主鎖の $\pi$ 共役構造にねじれが生じたためであると解釈することができる。側鎖に存在するカルボキシル基が会合状態に影響を与えたためであると考えることができる。



**Fig. 33** UV-vis スペクトル

### 3-4-3 PFBT-CO<sub>2</sub>H の PL 測定

高極性溶媒の MeOH と低極性溶媒の THF を溶媒としたときの蛍光スペクトルを **Fig. 34** に示す。得られたポリフルオレンは、高極性溶媒であるメタノール中の蛍光と低極性溶媒である THF 中の蛍光が異なることがわかった。すなわち、メタノール中では主にフルオレン部位からの発光に由来する青色の蛍光を示したのに対し、THF 中では、黄色の蛍光を示した。蛍光スペクトルを測定した結果、メタノール中では、420 nm の発光のみが観測されたのに対し、THF 中では、420 nm の発光に加えて 560 nm の発光が観測された。これは、低極性溶媒中では、カルボキシル基間の水素結合に基づいた分子間の会合が生じ、結果としてドナー・アクセプター間のエネルギー移動が起こり、発光の長波長シフトが起こったことが蛍光溶バトクロミズムを引き起こしたと考えられる。メタノール同様、高極性溶媒であるアセトニトリル中においては、THF 中とほぼ同じ発光を示した。すなわち、水酸基を含有する溶媒中でのみ、二つの発色団からの蛍光が観測した。このことは、カルボキシル基間の水素結合がポリマー分子の会合に由来するドナーアクセプター相互作用に重要な役割を果たしていることを裏付けた。

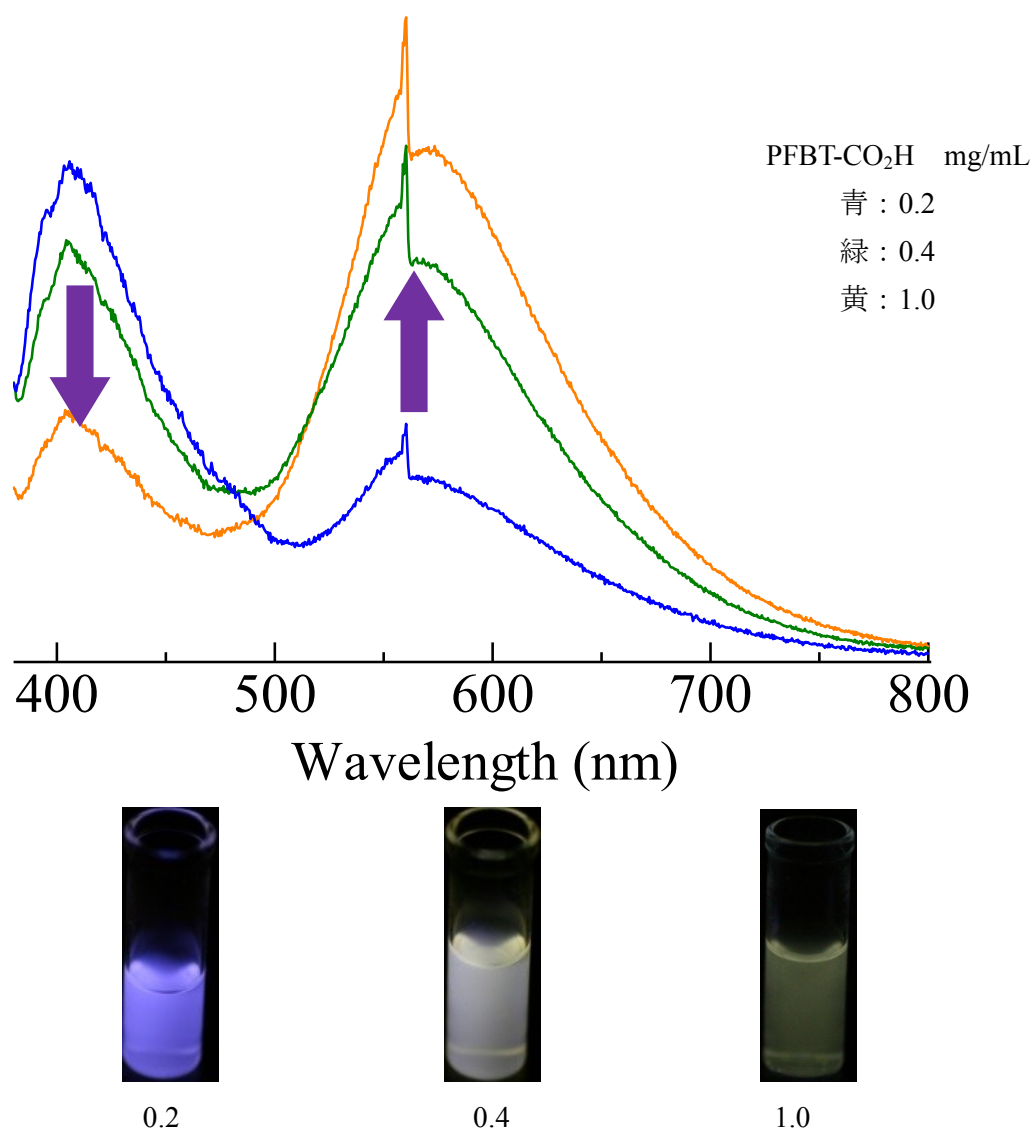


**Fig. 34** PL スペクトル、発光写真

### 3-4-4 濃度変化による蛍光スペクトルの調査

ポリマーの会合が蛍光スペクトルに影響を及ぼしたことを確認するために、ポリマーの濃度を変えて、蛍光スペクトルを測定した。その結果を **Fig. 35** に示す。希薄メタノール溶液のスペクトルは、ポリマー鎖が孤立分散しているため、短波長が観測される。しかし、ポリマー濃度が高くなるにつれ、短波長の発光強度が低下し、長波長の強度が増大した。すなわち、ポリマー濃度が高くなることによって、ポリマー鎖同士が接触するチャンスが増加し、そのためにエネルギー移動が起こったためであると考えられる。

また、肉眼で蛍光を確認したところ、希薄メタノール溶液では青色発光を観測し、高濃度では黄色発光を観測したが、希薄溶液と比較し弱い発光を観測した。これは高濃度の溶液中におけるカルボキシル基間の相互作用による凝集起因消光が原因であることを示唆している。



**Fig. 35** 濃度変化における PL スペクトル、発光写真



### 3-4-4 酸添加実験

次に、水素結合を切断する酸の影響を調べた。その結果を **Fig. 36** に示す。カルボキシル基含有ポリフルオレンを THF に溶解させ、濃塩酸を添加した。低極性溶媒である THF 中ではカルボキシル基同士の相互作用が生じるので、鎖が折りたたまれ、その結果として、長波長側に大きな発光が観測される。しかし、水素結合を切断する塩酸を添加するにつれ、水素結合が切断されてポリマー鎖が拡がり始めるので、青色発光が観測されるようになった。

ただし、塩酸を加えても、発光色が黄色から青色に変化するような顕著な蛍光スペクトルの変化は観測できなかった。これは、塩酸がポリマーにとっては、貧溶媒であるため、添加量を増加すると、貧溶媒効果によるポリマー鎖の会合が再び生じるためであると考えられた。

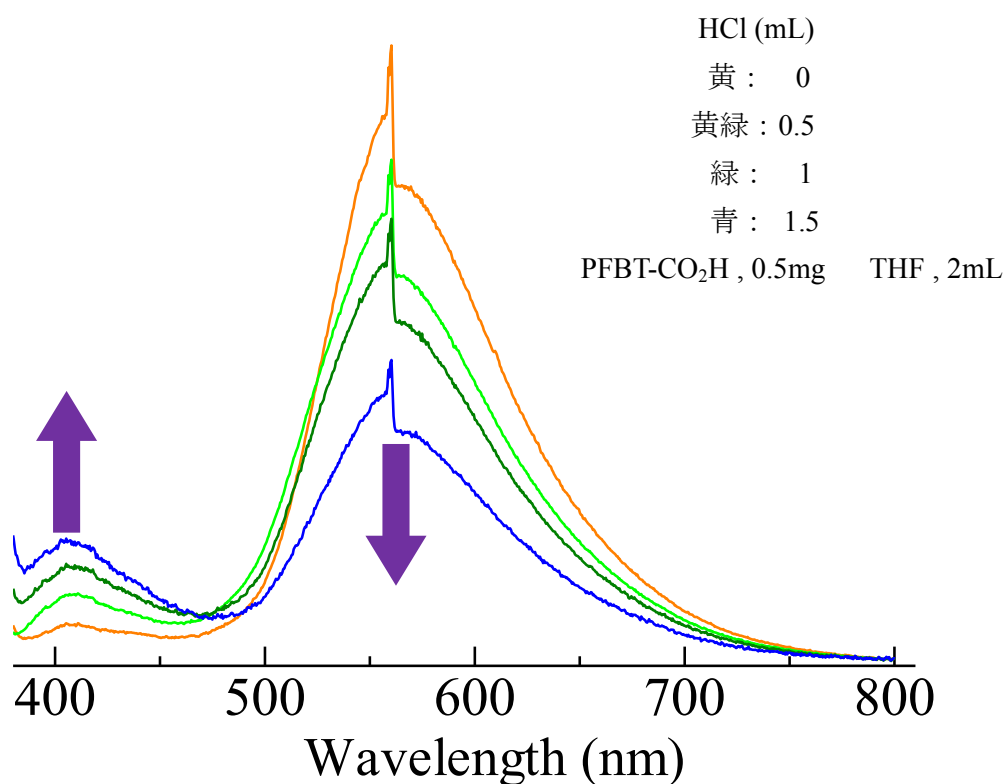
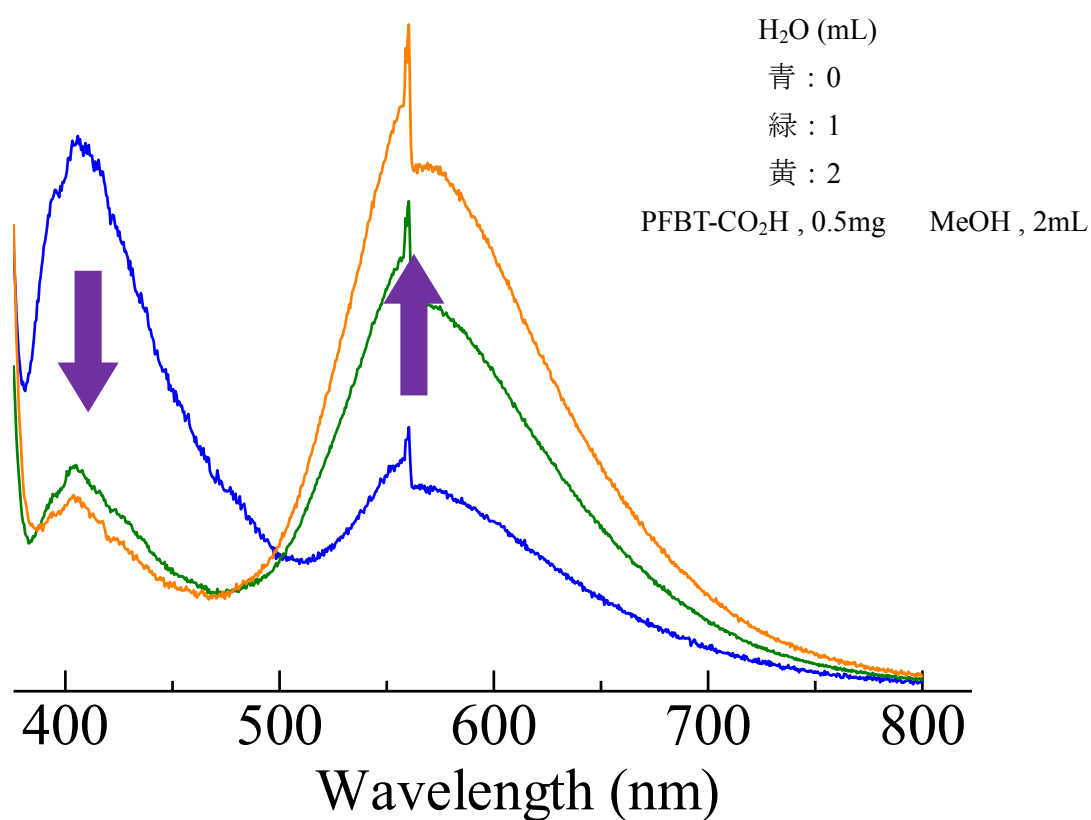


Fig. 36 酸添加実験における PL スペクトル

### 3-4-5 貧溶媒添加実験

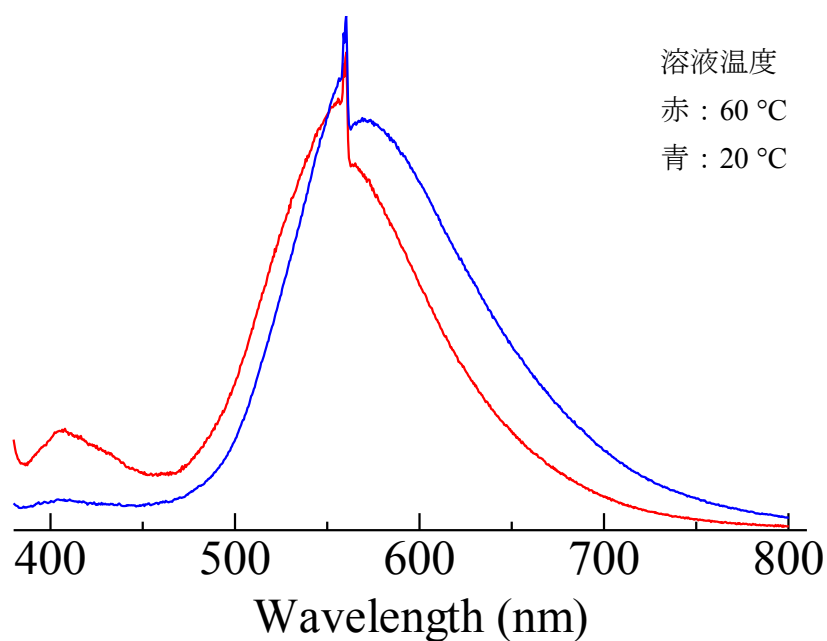
貧溶媒の添加効果を調べた。その結果を **Fig. 37** に示す。メタノール中では、短波長側に強い発光が観測されている。しかし、貧溶媒である水を添加すると、長波長側の発光が増加した。これは、ポリマーの良溶媒中であるメタノール中では、ポリマー鎖が孤立分散し、フルオレンに由来する短波長の発光のみが観測されるのに対し、水を添加することで、ポリマー鎖の溶媒和がなくなり、ポリマーが糸まり状に折りたたまれる。その結果、発色団間のエネルギー移動が起こり、長波長側の黄色発光が観測されたと考えることができる。



**Fig. 37** 貧溶媒添加実験における PL スペクトル

### 3-4-5 温度変化における蛍光スペクトルの調査

ポリマーの会合に水素結合が関与していることを確認するため、蛍光スペクトルの温度変化を調べた。その結果を **Fig. 38** に示す。分子間水素結合が存在する THF 中では、主に長波長の発光のみが観測される。溶液温度を 60 °C に上げたところ、発光波長の短波長シフトと同時に、短波長側の発光強度がわずかに増加した。THF 中では分子間水素結合が存在し、溶液温度が上がることで、水素結合の一部が解消されたためであると考えられる。室温まで温度を下げたところ、短波長側の発光強度は再び消え、最初と同じ発光スペクトルになった。



**Fig. 38** 温度変化における PL スペクトル

### 3-5-1 2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)fluorene (8) の合成

ポリフルオレン側鎖にアミノ基を導入するためのキ化合物の合成を行った。

まず初めに Yang らの文献記載の方法<sup>10)</sup>に従い (8) の合成を行った。副反応を抑えるために過剰量の 1,6-dibromohexane、相間移動触媒として tetrabutylammonium bromide を加え反応を行った。反応終了後、未反応の 1,6-dibromohexane を減圧留去 (69-71 °C / 3.3 mmHg) により除去し、シリカゲルカラムにより第二成分を分取した。構造は <sup>1</sup>H NMR (Fig. 15)、<sup>13</sup>C NMR (Fig. 16)、IR (Fig. 17) で確認した。<sup>1</sup>H NMR から 9 位のメチレンプロトンに由来するピーク (3.86 ppm) が消失し、フルオレン隣接メチレンプロトンに由来するピーク (1.92 ppm) を観測したことから反応の進行を確認した。

### 3-5-2 2,7-dibromo-9,9-bis(6-azidohexyl)fluorene (9) の合成

次に末端のブロモ基をアジド基に変換した。Guo らの文献記載の方法<sup>11)</sup>に従い (9) の合成を行った。構造は <sup>1</sup>H NMR (Fig. 18)、<sup>13</sup>C NMR (Fig. 19)、IR (Fig. 20) で確認した。<sup>1</sup>H NMR から臭素隣接メチレンプロトンに由来するピーク (3.31 ppm) が消失し、アジド基隣接メチレンプロトンに由来するピーク (3.15 ppm) を観測した。IR から N=N<sup>+</sup>=N<sup>-</sup>の吸収 (2095 cm<sup>-1</sup>) を観測したことから目的物の生成を確認した。

### 3-5-3 2,7-dibromo-9,9-bis(6-tert-butoxycarbonylaminoethyl)fluorene (10) の合成

最後に、アジド官能基をアミノ基に還元すると同時に Boc 基で保護を行った。Guo らの文献記載の方法<sup>11)</sup>に従い (10) の合成を行った。構造は <sup>1</sup>H NMR (Fig. 21)、<sup>13</sup>C NMR (Fig. 22)、IR (Fig. 23) で確認した。IR から N=N<sup>+</sup>=N<sup>-</sup>の吸収が消失し、C=O の吸収 (1698 cm<sup>-1</sup>) を確認したことから目的物の生成を確認した。

### 3-6 poly[4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-(9,9-bis(6-tert-butoxycarbonylaminoethyl)fluorene)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)] (PFBT-NHBoc) (11) の合成

Guo らの文献記載<sup>11)</sup>の方法を参考に Suzuki カップリング反応を行った。また、NHBoc 基含有フルオレンと BT 部位の含有量を調製するためにヘキシルフルオレン (5) を用いた。塩基として炭酸ナトリウム水溶液を用いて反応を行った。モノマーは (10):(4):(5)=1:1:2 の仕込み比で行った。ポリマーは黄色固体で、THF、クロロホルムへの溶解性は高く、アセトンには少し溶け、メタノール、ヘキサンの溶解性は乏しかった。THF に溶解させ 365 nm の紫外光を照射することで、黄色の発光を観測した。

### 3-7 poly[4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-(9,9-bis(6-aminohexyl)fluorene)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)] (PFBT-NH<sub>2</sub>) (12) の合成

Guo らの文献記載<sup>11)</sup>の方法に従って脱保護反応を行った。構造は<sup>1</sup>H NMR (Fig. 28)、IR (Fig. 29) で確認した。<sup>1</sup>H NMR より NHBoc 基隣接メチレンプロトンのピーク a (3.01 ppm)、*tert*-butyl 基に由来するピーク b (1.41 ppm) が消失し、アミノ基隣接メチレンプロトンに由来するピーク c (2.67 ppm) を観測したことから目的物の生成を確認した。また、ニンヒドリン反応を行い、紫色に呈色したことから反応の進行を確認した。

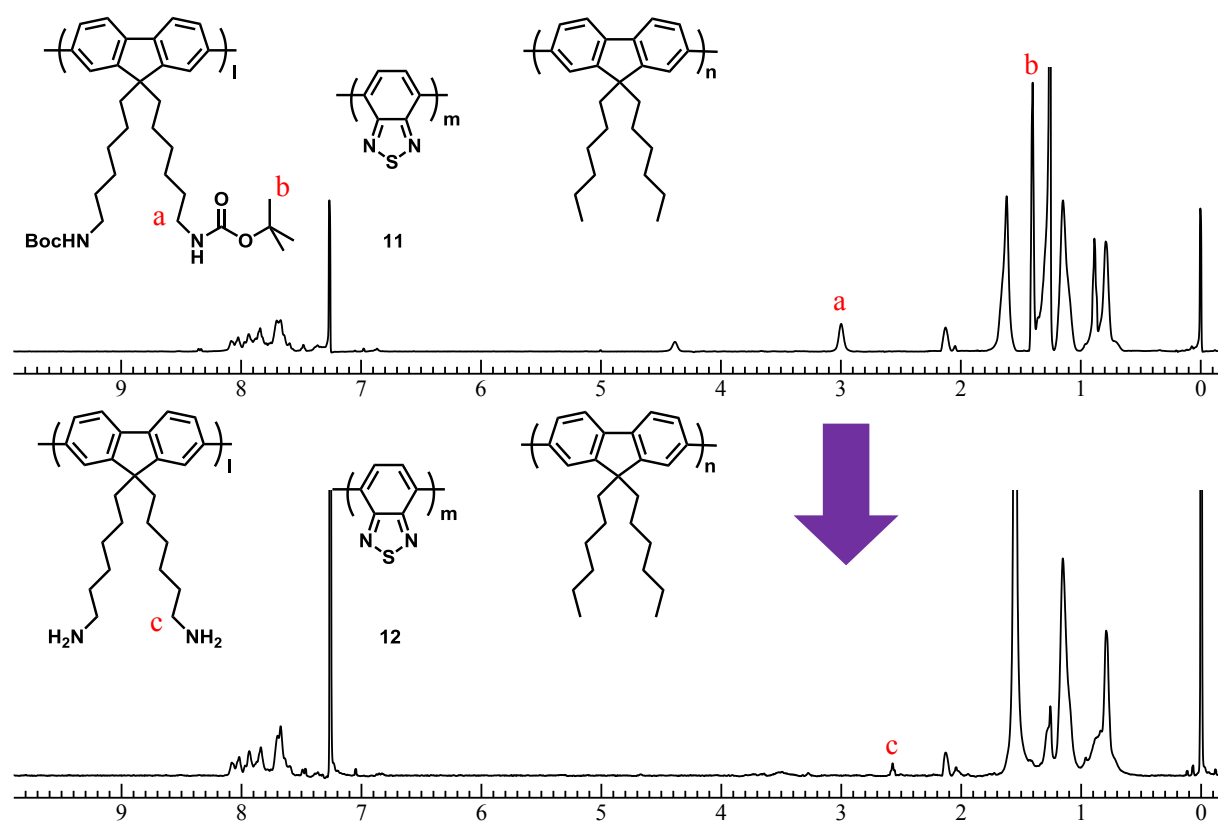


Fig. 39 <sup>1</sup>H NMR スペクトル

#### 3-7-1 PFBT-NH<sub>2</sub> の溶解性の調査

PFBT-CO<sub>2</sub>H (7) と同様に溶解性の調査結果を Table 2 に示す。NHBoc 基の脱保護により、アミノ基になることで、高極性のメタノールにも可溶になった。そこで、高極性のメタノール及び比較的低極性の THF を溶媒に用いて、スペクトルを測定した。

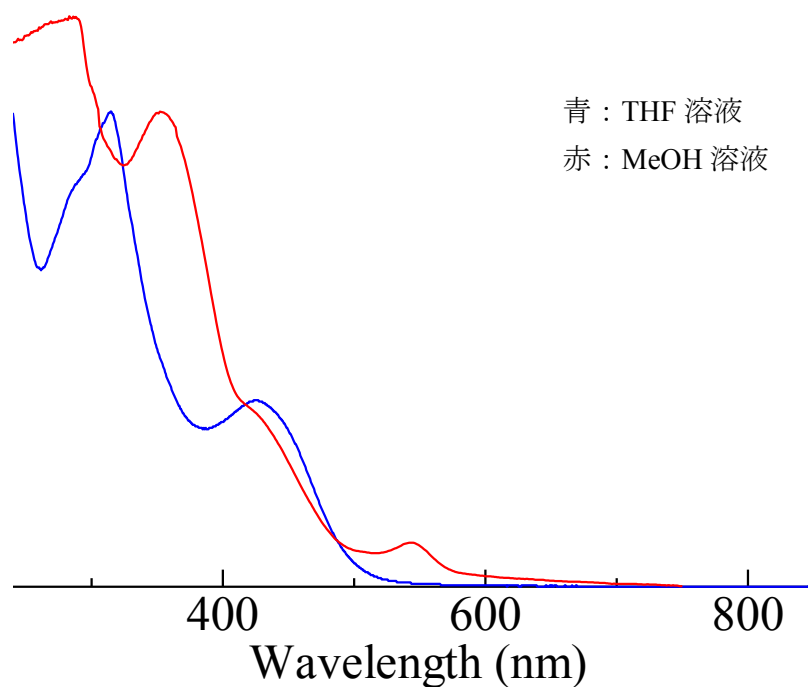
Table 2 溶解性調査の結果

polymer	THF	MeOH
(11)	s	is
(12)	s	s

• s = soluble , is = insoluble

### 3-7-2 PFBT-NH<sub>2</sub> の UV-vis 測定

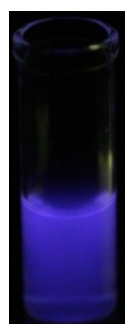
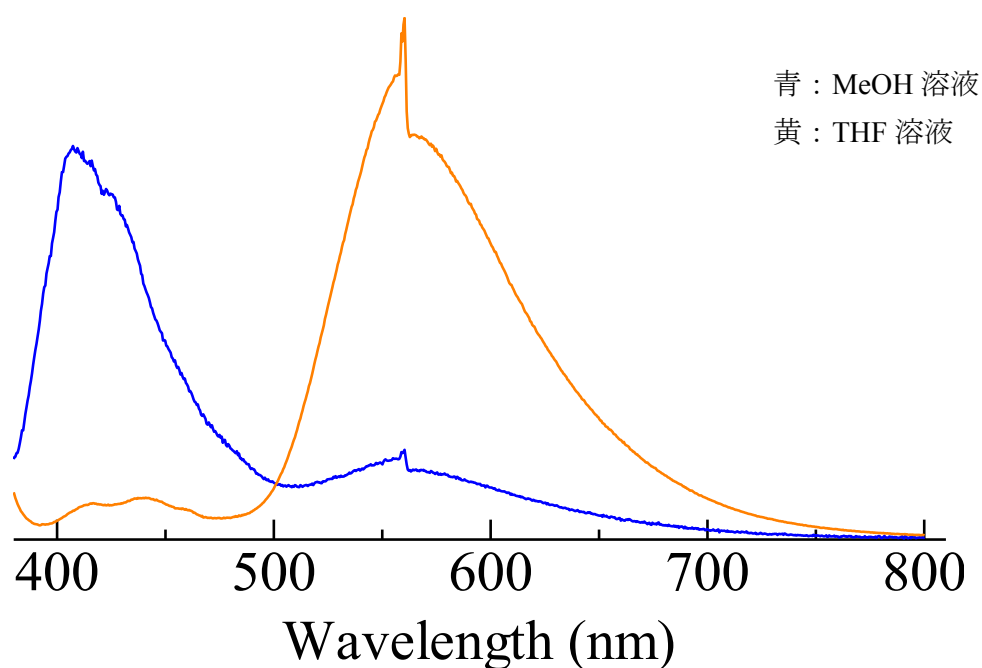
得られたアミノ基含有ポリフルオレンベンゾチアジアゾール共重合体の紫外・可視吸収スペクトルを **Fig. 40** に示す。PFBT-CO<sub>2</sub>H (7) と同様に、THF 中では 310 nm 付近に、MeOH 中では 350 nm 付近に  $\pi$ - $\pi^*$  遷移に由来するピークを確認した。このことから、アミノ基間の水素結合に基づくポリマー鎖の構造変化を説明することができた。



**Fig. 40** UV-vis スペクトル

### 3-7-3 PFBT-NH<sub>2</sub>の PL 測定

高極性溶媒の MeOH と低極性溶媒の THF を溶媒としたときの蛍光スペクトルを **Fig. 41** に示す。溶媒によって発光色が変化した。肉眼では MeOH 溶液は青色、THF 溶液は黄色の発光を示した。脂肪族第 1 級アミンが低極性溶媒中で会合することが知られていることから、THF 中ではアミノ基同士の水素結合によってポリマー鎖は折りたたまれた構造をしており、そのために、分子内エネルギー移動が起こり、結果として黄色発光が観測されたものと考えられた。また、極性溶媒のメタノール中では、水素結合が切断され、ポリマー鎖が伸び切り、青い発光が強く観測されたと考えた。



MeOH 溶液

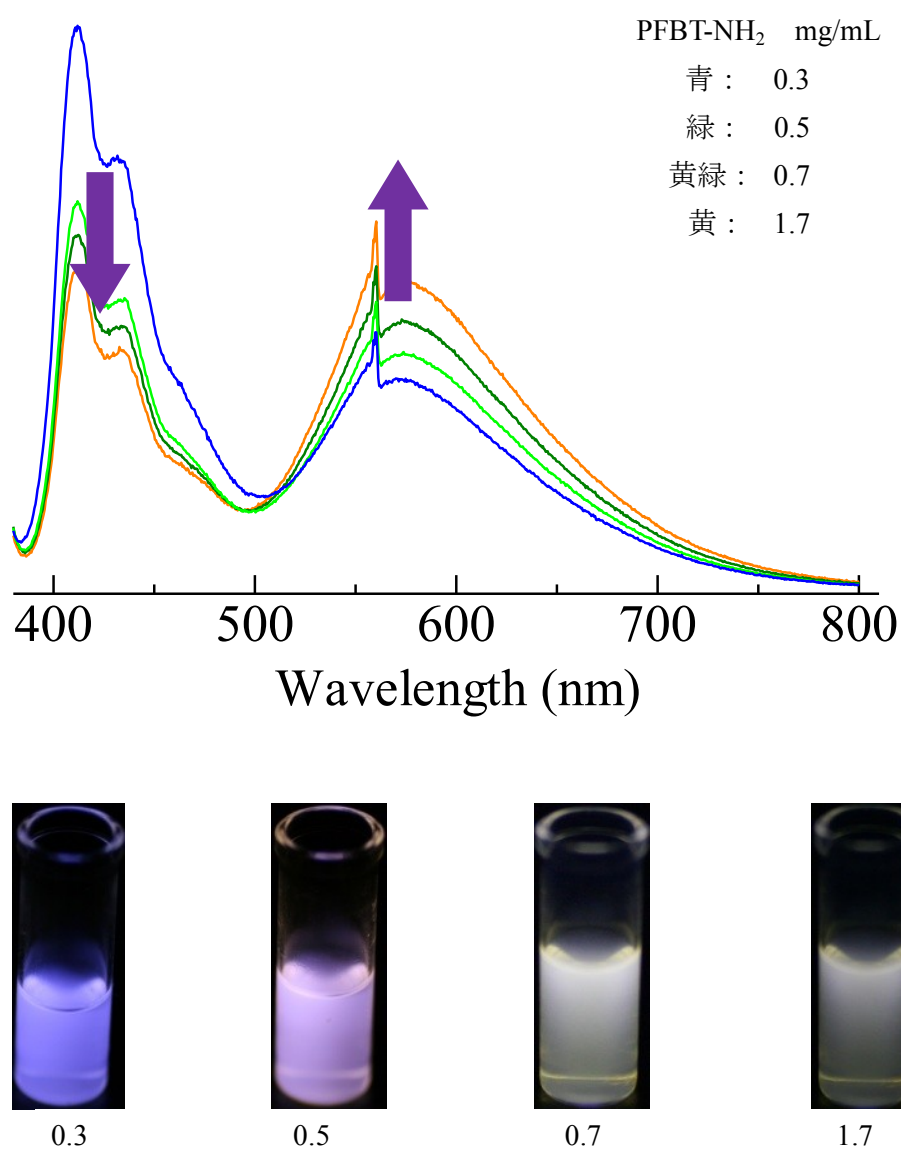


THF 溶液

**Fig. 41** PL スペクトル、発光写真

### 3-7-4 濃度変化による蛍光スペクトルの調査

ポリマーの会合が蛍光スペクトルに影響を及ぼすことを確認するために、ポリマーの濃度を変えて蛍光スペクトルを測定した。その結果を **Fig. 40** に示す。PFBT-CO<sub>2</sub>H と同様に、希薄メタノール溶液では、主に短波長側の青色発光が顕著であったのに対し、ポリマー濃度が高くなるにつれ、短波長側の 440 nm の発光ピークが減少し、長波長側の 560 nm の発光ピークが増大した。肉眼で蛍光を確認したところ、希薄メタノール溶液では青色発光を観測し、高濃度では弱い黄色発光を観測した。このことから、高濃度の溶液中においては、分子間相互作用が強くなり、エネルギー移動もしくは電子移動によって発光波長の長波長シフトが観測されることがわかった。

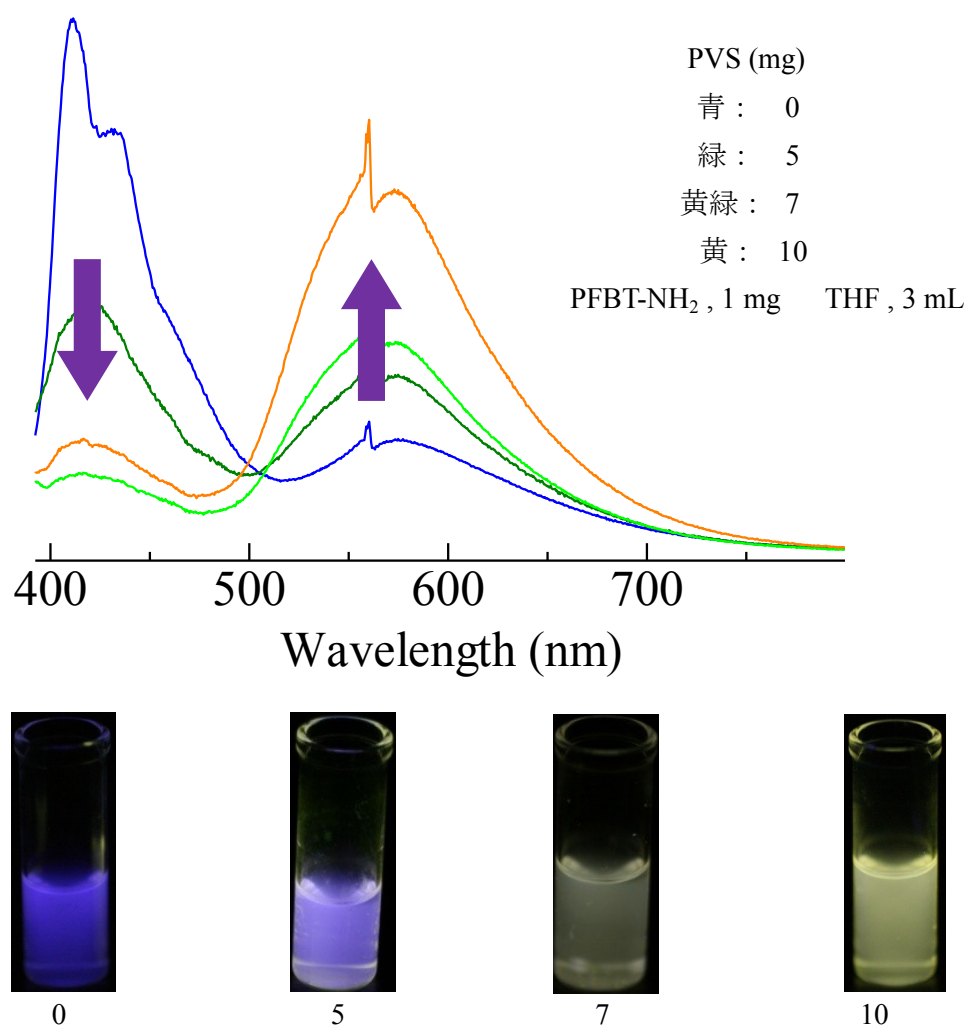


**Fig. 42** 濃度変化における PL スペクトル、発光写真



### 3-7-5 蛍光センサーの調査

最後に、蛍光センサーとしての機能発現について検討した。具体的には、ポリマー鎖に存在するアミノ基と酸・塩基相互作用するポリカルボン酸に対する検出実験を行った。アミノ基含有ポリフルオレンをメタノールに溶解し、ポリビニルスルホン酸 (PVS) を添加した際の蛍光スペクトルを **Fig. 43** に示す。PVS を添加するにつれ、青色発光が弱くなり、黄色発光が強くなっていることを確認した。このことは、PVS のスルホ基とポリフルオレン中に含まれるアミノ基との間の静電的な相互作用によって、会合状態が生成し、結果として、分子間のドナーアクセプター相互作用が生じたために、発光波長の長波長シフトが観測されたと考えた。すなわち、ポリスルホン酸の存在によって蛍光スペクトルが変化するセンサーとして機能することがわかった。



**Fig. 43** 蛍光センサーの調査における PL スペクトル、発光写真

## 第 4 章

### 総括

## 総括

ドナーアクセプター型ポリフルオレンの蛍光ソルバトクロミズムを、溶液状態における会合を制御し、分子間の相互作用を誘起することで実現する検討を行った。具体的には、アクセプター部位としてベンゾチアジアゾール (BT) 部位を有するポリフルオレンのアルキル側鎖にカルボキシル基が導入された PFBT-CO<sub>2</sub>H の合成を行った。まず、側鎖にカルボキシル基を導入するために、エステル基が導入されたフルオレンモノマーを合成し、ヘキシル基が導入されたフルオレンモノマー、BT との Suzuki カップリングを行い PFBT-ester を調製した。その後、塩基で加水分解を行うことで、目的の PFBT-CO<sub>2</sub>H を合成した。

得られた PFBT-CO<sub>2</sub>H は溶媒の種類によって、異なる蛍光スペクトルを示した。メタノール溶液からは青色発光が観測されたのに対し、比較的低極性溶媒である THF 中においては、黄色発光が観測された。これは、低極性溶媒中では、カルボキシル基同士の水素結合によって、ポリマー鎖がグロビュール構造をしており、そのために、分子内エネルギー移動が起こり、結果として黄色発光が観測されたものと考えられた。一方、高極性溶媒の MeOH 中では、水素結合が切断され、結果として、ポリマー鎖が伸び切り、青い発光が強く観測されたと考えられた。メタノール同様高い極性溶媒であるアセトニトリル溶媒からは、黄色発光が観測されたために、カルボキシル基間の水素結合が関与していることが確かめられた。

メタノール溶液中のポリマー濃度を変えて蛍光スペクトルを測定したところ、濃度の増加とともに黄色発光強度が増加したことから、分子間相互作用が発光波長の長波長シフトの原因であることが立証できた。さらに、THF 中に酸を加えることで水素結合の影響を調査した。酸の量が増加することで、黄色発光の強度は減少し、青色発光の強度が増加した。すなわち、酸性度が上昇することでカルボキシル基同士の水素結合が切断され、折りたたまれていたポリマー鎖が伸び切り、黄色発光が弱くなったと考えられた。このことから、カルボキシル基同士による水素結合がポリマーの構造に影響を与え、発光スペクトルに反映していることがわかった。

次に、ポリビニルスルホン酸 (PVS) に対する蛍光センサーとしての応用検討を行った。BT 含有ポリフルオレンにアミノ基が導入された PFBT-NH<sub>2</sub> の合成を行った。まず、側鎖にアミノ基を導入するために、フルオレンにアジド基を導入し、還元することでアミン基へ変換し、同時にアミン基を保護することで NHBoc 基を側鎖にもつフルオレンモノマーを合成した。その後、ヘキシル基が導入されたフルオレンモノマー、BT との Suzuki カップリングを行い PFBT-NHBoc を調製した。その後、酸で脱保護を行うことで、目的の PFBT-NH<sub>2</sub> を合成した。

得られた PFBT-NH<sub>2</sub> は PFBT-CO<sub>2</sub>H と同様に溶媒の極性によって蛍光ソルバトクロミズムを示した。比較的低極性溶媒である THF 中においては、アミン基同士の水素結合によって、黄色発光が観測され、高極性溶媒の MeOH 中では、水素結合が切断され、青い発光が強く観測されたと考えられた。また MeOH 中へのポリマーの添加量の増加により青色発光が減少し、黄色発光が増加した。

MeOH 中に PVS を添加することで酸に対する相互作用の影響を調査した。PVS の添加量の増加に伴い、青色発光が減少し、黄色発光が増加した。これは PVS のスルホン酸基と PFBT-NH<sub>2</sub> のアミノ基間の静電的相互作用によりポリマーが会合することで、ドナーアクセプター相互作用が起こり、発光スペクトルの長波長シフトが起こったと考えられた。このことから、ポリマーが PVS に対するセンサーとして機能することが明らかとなった。

## 参考文献

- 1) T. Itoh, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974).
- 2) H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang and A.J. Heeger, *J Chem. Soc. Chem. Comm*, 579 (1977).
- 3) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holms, *Nature (London)*, **347**, 539 (1990).
- 4) E. Altinok, Z. C. Smith, S. W. Thomas, *Macromolecules*, **48**, 6825, (2015).
- 5) 西川晋司、平成 25 年度三重大学修士論文
- 6) J. Yang, C. Jiang, Y. Zhang, R. Yang, W. Yang, Q. Hou, and Y. Cao, *Macromolecules*, **37**, 1211 (2004) .
- 7) S. Yamaguchi, T. Shirasaka, S. Akiyama, and K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8816 (2002).
- 8) R. Yang, R. Tain, J. Yan, Y. Zhang, J. Yang, Q. Hou, W. Yang, C. Zhang, and Y. Cao, *Macromolecules*, **38**, 244 (2005) .
- 9) R. Brookins, K.Schanze, J. R. Reynolds, *Macromolecules*, **40**, 3524 (2007)
- 10) S. H. Oh, S. I. Na, Y. C. Nah, D. Vak, S. S. Kim, D. Y. Kim, *Organic Electronics*, **8**, 773 (2007)
- 11) Z. S. Guo, L. Zhao, J. Pei, Z. L. Zhou, G. Gibson, J. Brug, S. Lam, S. S. Mao, *Macromolecules*, **43**, 1860 (2010) .

## 謝辞

本研究を行うにあたり、多大なご指導を頂いた伊藤敬人教授、久保雅敬教授、宇野貴浩助教、田村雅史技術員に心から感謝いたします。伊藤教授には、研究室に入ってからすぐの新入生歓迎会で飲み会でのお酒の飲み方を教わりました。あれから3年の間に何度も飲酒をする機会があり、日々自身の成長を実感することができました。久保教授には2研時代からお世話になりました。B4の頃は分からないことが多く、偉大な教授とチンピラの先輩に挟まれて、緊張の日々でした。時間がたつごとに少しずつ久保先生との会話ができるようになり、特に、平田という共通の話題（遊び道具）を得たことでますます会話が弾んだことで、今では毎日の会話を楽しみに研究室へ通うようになりました。実験においても私の未熟な実験データを人前に出せるようにしていただき、そのおかげで論文や学会へ参加することができました。このように様々な経験をすることができたことは、久保先生が私を最後まで見捨てずにいてくれたおかげです。不出来な生徒ではありましたが、本当にありがとうございました。宇野先生には九州学会で特にお世話になりました。初めての学会で色々分からないことも多く戸惑っていましたが、無事に終えて帰ることができたのは宇野先生のおかげでした。また、おいしい夕飯を御馳走になり、ありがとうございました。翌日の発表で緊張していましたが、お酒の力で気持ちよく和らげることができ、発表することができました。日ごろの研究室でも私が話しかけるたびに微妙な顔をして頂き、本当にありがとうございました。タムさんには、一時期に5研の住人として受け入れていただいたことで、居場所をつくっていただきました。実験に関すること、一般常識やサブカルチャーについて、無知な自分に様々なことを教えて下さり本当に感謝しています。研究室の先輩としてだけでなく、人生の先輩としてとても尊敬しています。次にお会いする時には、社会人として高尚な会話ができるようにします。今までありがとうございました。

研究室生活を続けていく上で、同期や後輩の力があつたおかげでここまで来ることができました。（割愛）今後は社会人として付き合っていきたいと考えています。

平成28年3月 安藤大輝