

分子鎖末端に蛍光性イミド基を導入したポリスチレンの光吸収・蛍光特性の評価 Optical Absorption and Fluorescent Properties of End-functionalized Polystyrene with Excited State Proton Transfer Fluorophore

○齊藤 大輔¹、鹿末 健太¹、石曾根 隆²、後関 頼太²、安藤 慎治¹

D. Saito, K. Kanosue, T. Ishizone, R. Goseki, S. Ando

1: 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1 東京工業大学 物質科学専攻

TEL&FAX: +81-3-5734-2889

2: 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1 東京工業大学 有機・高分子物質専攻

TEL: +81-3-5734-2138

End-functionalized polystyrene (Ef-PSt) with excited state proton transfer (ESIPT) fluorophore was newly synthesized, and its UV/visible absorption and fluorescent properties were examined. It exhibited a characteristic emission spectra in the solid film differing from chloroform solution. Efficient intra- or intermolecular energy transfer occurs from the phenyl rings of PSt to the end groups in the solid state, and it does not cause ESIPT emission. The Ef-PSt can be used as a fluorescent probe for monitoring aggregation structures of polymers in solids.

励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 機構を有する化合物の蛍光特性は、溶媒の極性や pH などの周囲の環境に対して敏感に応答するため、高分子の凝集状態を解明するためのプローブとしての応用が期待される。最近、我々は屈曲構造を有するポリイミドの分子鎖末端に ESIPT 蛍光性イミド基を導入して常圧下や超高压下における蛍光分析を行い、分子鎖の化学構造と凝集状態との相関性について報告した¹⁾。

本検討では、分子鎖末端に ESIPT 蛍光性イミド基を導入したポリスチレンを新たに合成し、その溶液と固体 (薄膜) 状態での光吸収・蛍光分析を行った。その結果、クロロホルム (CHCl₃) 溶液では観測されない蛍光ピークが薄膜試料のスペクトルの 450 nm 付近に観測された。一方、同一の蛍光成分を有する低分子のイミド化合物の固体 (粉末) や、それを PMMA 中に分散させて薄膜とした試料では、CHCl₃ 溶液とほぼ同波長 (533 nm) に単一のピークしか観測されなかった。薄膜試料においては高分子鎖が密に凝集しているため、ポリスチレン側鎖のベンゼン環で励起された電子のエネルギーが分子鎖内や分子鎖間を経て末端基へと移動し、ESIPT を経由しない蛍光、すなわち末端基の構造変化を伴わずに起こる発光が優勢となるため上記のような現象が起きたと推定した。

ポリイミドやポリスチレン以外的高分子についても、蛍光性官能基を導入した際に高分子鎖の凝集状態の違いにより蛍光特性が変化すれば、四酸

化オスmium (OsO₄) のような有害な染色剤を用いずにブロック共重合体を構成するセグメントの凝集状態を解析するなど新たな蛍光性プローブとしての応用が期待される。今後は本実験で合成した末端官能基化ポリスチレンの低温溶液での蛍光測定や波長の異なる蛍光成分の蛍光寿命測定など、多面的なアプローチによって凝集状態の違いによる蛍光特性変化の原因を裏付ける予定である。

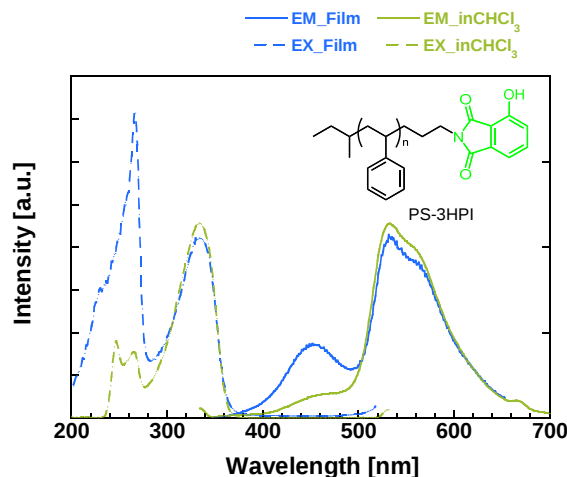


Fig.1 Excitation (dotted) and fluorescence (solid) spectra of an end-functionalized polystyrene with ESIPT fluorophore in CHCl₃ solution and in the solid state (film).

- 1) H. Fukudome, K. Takizawa, S. Ando, 日本ポリイミド・芳香族系高分子会議予稿集, 21, P21 (2013).