

# アルキルフルオレンをベースにした可溶性ポリアゾメチン (2)

東邦大理 ○山田 貴也, 石井 淳一, 長谷川 匡俊

## 【緒言】

現在、面発光照明として有機発光ダイオード (OLED) の実用化が進んでいる。現在の OLED 照明は、真空蒸着プロセスによって製造されるが、製造コストや大面積化技術に課題がある。これらの課題を克服する材料として ink-jet 印刷などで基板上 (ITO; Indium Tin Oxide) に溶液塗布製膜が可能な電界発光 (EL) ポリマーが注目されている (図 1)。 $\pi$ 共役ポリマーの 1 つであるポリアルキルフルオレン (PAFL) は OLED 用発光層材料として有望であるが、その製造プロセスは煩雑であり、触媒残差等の除去も容易ではない。一方、芳香族ポリアゾメチン (PAzM) は、触媒を使用せず、脱水重縮合反応で簡便に合成可能な  $\pi$ 共役ポリマーであり、 $\pi$ 共役性に起因した興味深い特性や高耐熱性を示すが、PAzMs の多くは溶媒溶解性に乏しいために高分子量体を得難く、PAFL のような蛍光特性を示すことも少ない。本研究では、溶媒に可溶な PAFL をベースにしたイミン基含有 Poly(AFL-AzM) (図 2) の溶媒溶解性および蛍光特性について検討したので報告する。

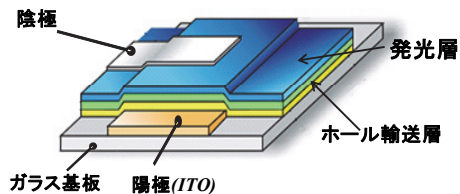


図 1 EL ポリマーを用いた一般的な素子 (ボトムエミッション) 構造

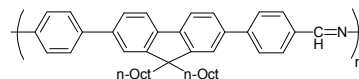


図 2 Poly(AFL-AzM) の化学構造

## 【実験】

**モデル化合物の合成**; CN model の合成経路を図3に示す。2,7-ジブロモフルオレンにオクチル基を導入後、リチオ化反応からボロン酸エステルを合成、その後得られたボロン酸エステルをカップリング反応によりジアルデヒド体 (OAFL) を得た。最後にアニリンと反応させ CN model を合成した。生成物は <sup>1</sup>H-NMR、FT-IR、元素分析により同定した。その他、評価に用いたモデル化合物の構造を図4に示す。

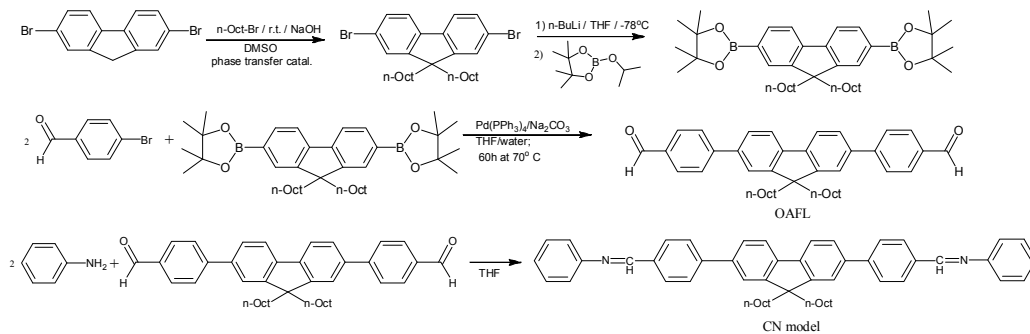


図 3 CN model の合成経路

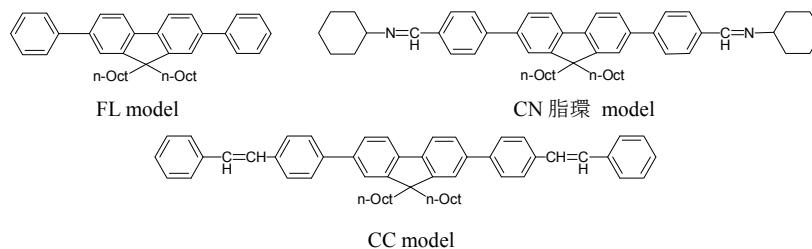


図 4 モデル化合物の構造

**カップリング反応による Poly(AFL-AzM)の合成**；イミン基の導入率を変化させるために、図5に示すカップリング反応を用いてイミン基導入率の異なる Poly(AFL-AzM)を合成した。得られたポリマーは、再溶解、再沈殿を繰り返すことで精製した。

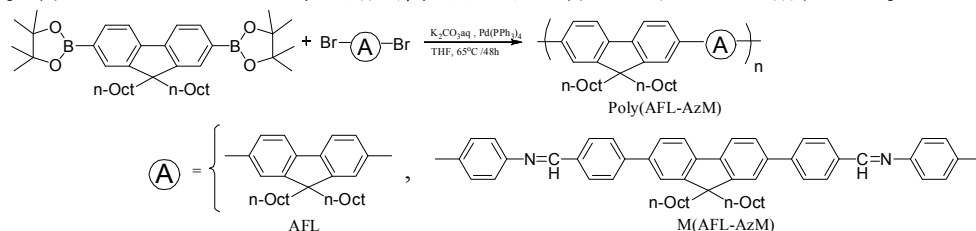


図5 Poly(AFL-AzM)の合成経路および使用したモノマー

**重縮合反応による Poly(AFL-AzM)の合成**；図6に示すジアミンを *m*-cresol に溶解後、これと等モルのジアルデヒド (O AFL) を加え、室温で数日間攪拌を行った後、大量のメタノール中に滴下し粉末として Poly(AFL-AzM)を得た。

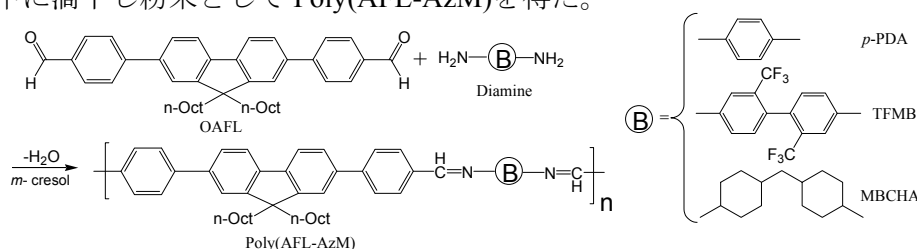


図6 Poly(AFL-AzM)の合成経路および使用したモノマー

### 【測定方法】

**溶解性試験**；Poly(AFL-AzM)粉末を 1wt%になるように有機溶媒で溶解させ、溶解性を確認した。

**GPC による分子量測定**；THF に可溶性ポリマー粉末は、溶離液を THF とし、Shodex KF-806L カラムを用いて流速 1 mL /s、UV 検出波長 300 nm で標準ポリスチレン換算より数平均分子量 ( $M_n$ )、重量平均分子量 ( $M_w$ )、分子量分散 ( $M_w / M_n$ ) を決定した。

**溶液・薄膜の紫外可視吸収・蛍光スペクトル・CIE 色座標測定**；溶液 (または薄膜) における蛍光測定は、吸収極大波長  $\lambda_{EX}$  で励起し、励起側と蛍光側のスリット幅をそれぞれ 10 nm, 10 nm (薄膜は 5 nm, 5 nm) で側面測光 (薄膜は表面測光) によって測定した。そして励起波長での吸光度を  $A_{EX}$ 、相対蛍光強度を  $I_f$  として蛍光量子収率に比例する値  $I$  (溶液  $I = I_f / A_{EX}$ , 薄膜  $I = 1 - \exp(-2.303 \times A_{EX})$ ) に換算して蛍光スペクトルを得た。蛍光量子収率 ( $\Phi$ ) は、溶液の場合 1N 硫酸キニーネ水溶液 ( $\Phi = 0.55$ )、薄膜の場合はペリレンビスイミドを分散した PMMA フィルム ( $\Phi = 0.95$ ) を標準にして求めた。蛍光発光の発光色を示す CIE 色座標は JIS-Z-8701 に従い計算した。

### 【結果・考察】

**モデル化合物の検討**；図2に示したアルキルフルオレンをベースにしたポリアゾメチンの蛍光特性を調査するために、図2の構造を反映する化学構造、および結合様式の異なるモデル化合物を合成し、クロロホルム溶液 ( $1.0 \times 10^{-6}$  M) の吸収および蛍光スペクトルを測定した (図7, 8)。PAFL のモデル化合物である FL model の吸収極大波長 ( $\lambda_{max, Abs}$ ) は 327 nm であり、蛍光量子収率  $\Phi$  も 0.70 とフルオレン由来の強い蛍光が観測された (表1)。次に CN 脂環 model は表1に示すように吸収極大が 346 nm となり FL model からイミン基にまで共役が拡張された結果 FL model よりも 19 nm 長波長シフトしたと考えられる。このモデル化合物の  $\Phi$  は共役長が FL model よりも拡張されているにもかかわらず FL model に比べ約半分以下になった。一方、CC model のようにイミン基ではなく炭素-炭素二重結合の場合は、 $\Phi$  が 0.72 と高い蛍光量子収率を示した。後述する CN model と CC model を比較することで、イミン基が蛍光特性に影響を与えていることが

分かった。最後に図2の芳香族 Poly(AFL-AzM)の構造を反映する CN model の吸収極大波長は 365 nm であり、全てのモデル化合物で最も長波長に吸収が現れ、その時のモル吸光係数 ( $\epsilon_{\lambda_{max}}$ ) は CC model と並び大きな値を示した。しかしながら、蛍光は完全に消光された。この消光メカニズムの考察は、後述する。

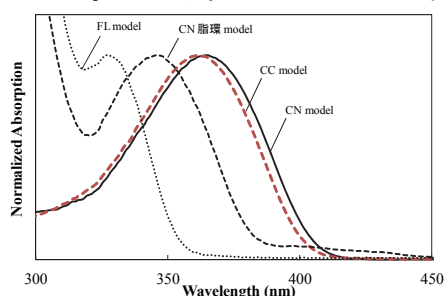


図7 モデル化合物の吸収スペクトル

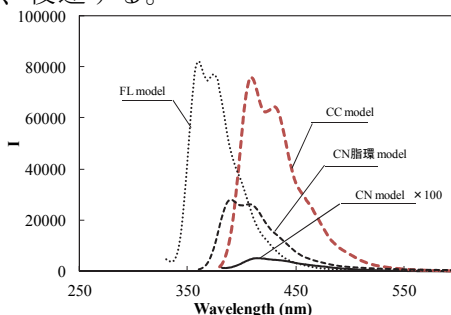


図8 モデル化合物の蛍光スペクトル

表1 モデル化合物の吸収・蛍光特性

Model	$\lambda_{max, Abs}$ (nm)	$\epsilon_{\lambda_{max}}$	$\lambda_{max, FL}$ (nm)	$\Phi$	CIE (x, y)
FL	327	43,000	360	0.70	---
CN 脂環	346	58,000	389	0.30	(0.17, 0.06)
CC	361	94,000	409	0.72	(0.16, 0.05)
CN	365	82,000	416	0.001	(0.18, 0.08)

### Poly(AFL-AzM)中のイミン基濃度が与える影響

図5に示すイミン基を含むモノマーM(AFL-AzM)の共重合比を0~100 mol%の間で変化させたPoly(AFL-AzM)のクロロホルム溶液 ( $1.0 \times 10^{-6}$  base M) 中における蛍光を測定した。図9に示すようにイミン基の導入に伴い指数的に  $\Phi$  が減少した。本来であれば励起した発光サイト (FL model 部位) から強い蛍光が観測されるはずであるが、主鎖中に存在するイミン基濃度 (-CH=N-Ph-) が增大するにつれて蛍光が消光されることからイミン基 (-CH=N-Ph-) が分子内で消光サイトとして作用していることが示唆された。一方、耐熱性の指標であるガラス転位温度 ( $T_g$ ) は、オクチル鎖の相対的な減少と剛直なイミン基の増加によって分子運動が制限された結果、上昇したと考えられる (図10)。

### 重縮合で得られた Poly(AFL-AzM)の特性

**①重合結果と溶解性**；様々なジアミンを用いた Poly(AFL-AzM)を図6のスキームによって重合し、そのポリマーの溶解性について表2にまとめた。ジアミンに *p*-PDA を用いた Poly(AFL-AzM)の溶媒溶解性は、ジオクチル基の効果により NMP などの極性溶媒に可溶であったが、トルエン等の非極性溶媒には不溶であった。そこで *p*-PDA の代わりに嵩高いトリフルオロメチル基を含むジアミン (TFMB) や屈曲した脂環構造のジアミン (MBCHA) を使用したところ、優れた溶解性を示した。これら Poly(AFL-AzM)の  $M_w$  は 31,000~50,000 であり、良好な製膜性が確認された。

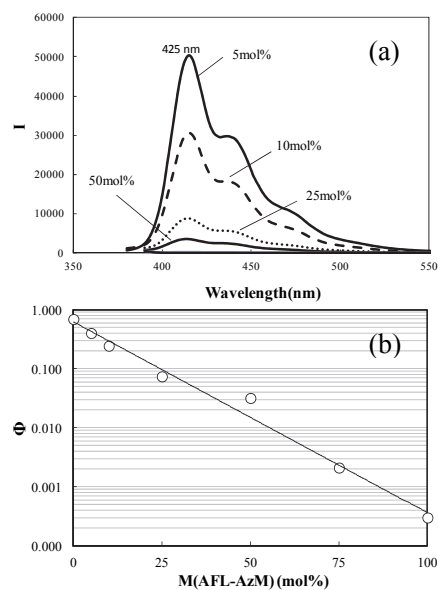


図9 Poly(AFL-AzM)中の M(AFL-AzM) 共重合比による蛍光挙動;(a)蛍光スペクトル変化 (b)蛍光量子収率変化

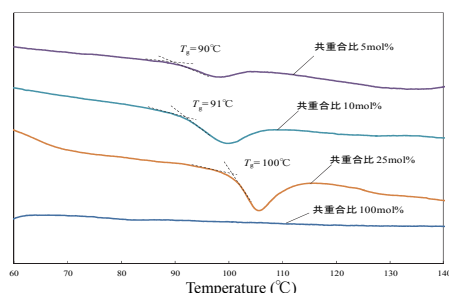


図10 Poly(AFL-AzM)中の M(AFL-AzM) 共重合比による DSC 曲線変化

表2 Poly(AFL-AzM)の分子量と溶解性

Diamine	$\eta_{inh}$ (dL/g)	$M_w$	$M_w/M_n$	Solubility				
				NMP	<i>m</i> -cresol	Toluene	THF	Chloroform
<i>p</i> -PDA	---	---	---	+	+	-	-	-
TFMB	0.36	31,000	2.6	++	+	++	++	++
MBCHA	0.77	50,000	3.4	++	++	++	++	++

(++) soluble at room temperature, (+) soluble upon heating and remained homogeneous after cooling to room temperature, (-) insoluble.

②**蛍光特性**；*p*-PDA系は、NMP中で無蛍光性であり、CN modelと同様の結果であった。TFMB（芳香族）系とMBCHA（脂環）系のクロロホルム溶液（ $1.0 \times 10^{-6}$  base M）における吸収と蛍光スペクトルを図11に示す。両系を比較するとTFMB系の吸収極大波長が374nmへと長波長シフトした。これはイミン基を介して共役が拡張された結果と考えられ、モデル化合物の挙動と一致する。また、蛍光特性もモデル化合物と同様な結果となり、脂環構造が入ることによって $\Phi$ の値が0.41と比較的高い値を示した。これまでのモデル化合物とイミン基の導入率変化による検討から消光はイミン基によるものと判断できるが、詳細な消光メカニズムについては不明な点が多い。本報告では詳細を割愛したが、CN modelの77 Kにおける剛性溶媒中からのりん光と蛍光が観測されなかったことから、項間交差による最低励起三重項状態からの無輻射失活による消光<sup>[1]</sup>とE/Z光異性化<sup>[2]</sup>による消光の可能性は考え難く、他の消光過程が示唆された。最後に、Poly(AFL-AzM)トルエン溶液からの製膜（乾燥温度100℃）が可能であったTFMBとMBCHA系の蛍光特性について表3にまとめた。溶液中においてMBCHA系は比較的高い蛍光量子収率を示したが、薄膜では強い消光を受けた。恐らく濃度消光等による影響と考えられる。

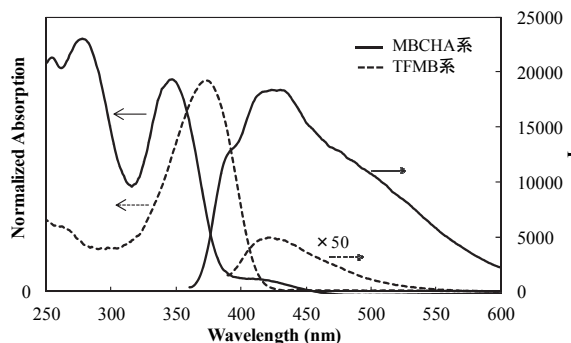


図11 Poly(AFL-AzM)の吸収・蛍光スペクトル

表3 Poly(AFL-AzM)の吸収・蛍光特性

Diamine		$\lambda_{max,Abs}$ (nm)	$\lambda_{max,FL}$ (nm)	$\Phi$	CIE (x, y)
TFMB	溶液	374	422	0.001	(0.16, 0.08)
	薄膜	372	434	0.003	(0.29, 0.20)
MBCHA	溶液	347	423	0.41	(0.21, 0.20)
	薄膜	344	415	0.067	(0.18, 0.12)

【結論】イミン基を含むPoly(AFL-AzM)の蛍光特性について主に溶液中で検討した結果、イミン基による消光作用が確認された。その消光は発光サイト（FL model 部位）に連結しているイミン基（-CH=N-Ph-）の化学構造に影響され、芳香族ジアミンから誘導されるPoly(AFL-AzM)は強く消光し、脂環式構造から誘導される場合は消光が弱まることが分かった。一方、薄膜では全ての系で消光された。イミン基による消光のメカニズムは不明な点が多く、今後詳細な検討が必要である。

【謝辞】本研究の一部は文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業（2012年-2016年）の助成により実施された。

#### 【参考文献】

- [1]Yoshino et al., *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 7496–7503.  
 [2]S. Barik, W. G. Skene, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2563–2572.