

イミン基を含むポリアルキルフルオレン、オキサゾール基の効果

東邦大理 岩田 尚紀, 石井 淳一, 長谷川 匡俊

【緒言】

π 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、高い発光効率および優れた溶液加工性から有機発光ダイオード (OLED) 用発光層材料として注目されている。これまでに数多くの PAFL

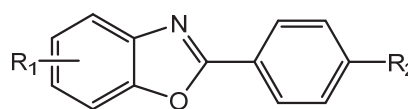


図 1 2-PhBO 誘導体の化学構造

が開発されてきたが、従来の PAFL はホール輸送に有利な反面、電子輸送に乏しく、電極から電子を注入する際のエネルギー障壁も高いという欠点があった。そこで、PAFL を主骨格とし、電子輸送性と電子注入性の改善を期待して電子求引性のベンゾオキサゾール (BO) 基の導入を試みた。本稿では、図 1 に示した 2-フェニルベンゾオキサゾール (2-PhBO) 誘導体をジブロモ化し、クロスカップリングによって共重合した BO 基含有 PAFL の特性を調査したので報告する。

【実験】

モノマーの合成；本研究で使用した BO 基含有モノマーの合成経路を図 2 に示す。 γ -ブチロラクトン (GBL) に溶解させた 2-アミノ-4-ブロモフェノールと 4-ブロモベンゾイルクロリドにピリジンを加えてアミド体を生成後、酸触媒として *p*-トルエンスルホン酸一水和物 (*p*-TSA) を加えて 200 °C 還流し、2A4BrBO を合成した。生成物は ¹H-NMR、FT-IR、DSC、元素分析により同定した。

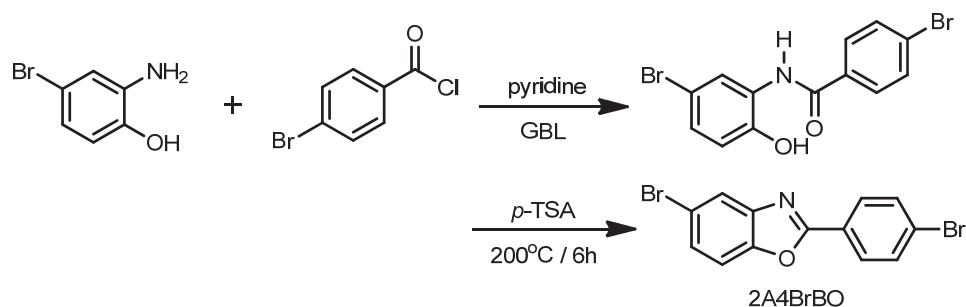


図 2 BO 基含有モノマー (2A4BrBO) の合成経路

m.p. 187 °C (DSC, 5 °C/min, under N₂), FT-IR (KBr, cm⁻¹); 3085(v_{Ar-H}), 1606(v_{C=N}), ¹H-NMR (400MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm); 7.62 (dd, 1H, *J* = 2.0, 8.7 Hz), 7.80 (1H, d, *J* = 8.7 Hz), 7.85 (2H, d, *J* = 8.6 Hz), 8.08 (sd, 1H, *J* = 2.0 Hz), 8.13 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), Elemental analysis; C₁₃H₇Br₂NO; calcd.(%) C, 44.23; H, 2.00; N, 3.97; found.(%) C,44.29; H, 2.14; N, 4.01

BO 基含有 PAFL の合成 ; BO 基含有 PAFL を、図 3 に示す鈴木-宮浦クロスカップリング反応を用いて合成した。得られたポリマーは酸と塩基で抽出洗浄後、THF に再溶解させ、メタノールに再沈殿させる工程を繰り返して精製した。

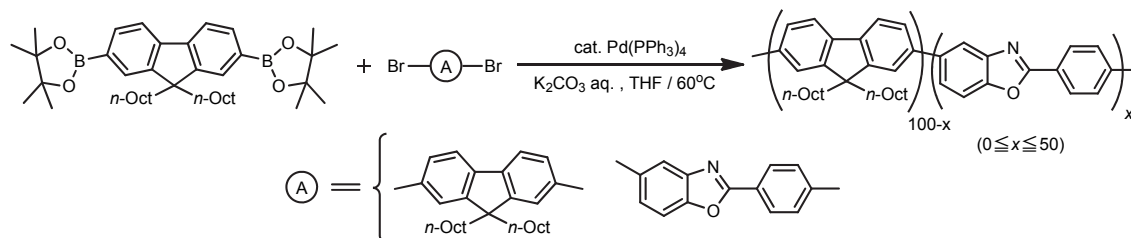


図 3 BO 基含有 PAFL の合成経路および使用したモノマー

【測定方法】

GPC 測定 ; LC-Net II/ADC (日本分光) を用いて、カラム Shodex KF-806L (昭和電工)、UV-Vis 検出器 UV-2075 (日本分光)、溶離液 THF、流速 1 mL/s、UV 検出波長 254 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。

溶液と薄膜の UV-Vis 吸収・蛍光スペクトル・CIE 色座標 ; 溶液における UV-Vis 吸収・蛍光測定はクロロホルムに溶解させたポリマー溶液 (UV-Vis 吸収測定: 1.0×10^{-5} base M、蛍光測定: 1.0×10^{-6} base M) を測定した。一方、薄膜における UV-Vis 吸収・蛍光測定はトルエン 1 wt% に溶解させたポリマー溶液をスピコーターで石英板に塗布し、熱風乾燥機によって $100^\circ\text{C}/1$ 時間乾燥して得た膜を測定した。溶液および薄膜における蛍光測定は、吸収極大波長 $\lambda_{\text{max,UV}}$ で励起させて測定した。また、蛍光量子収率 (Φ) および CIE 色座標は、絶対 PL 量子収率測定装置 Quantaaurus-QY (浜松ホトニクス) にて求めた。

サイクリックボルタンメトリー(CV)測定 ; 電解液に 0.1 M Tetrabutylammonium hexafluorophosphate アセトニトリル溶液を用いて、ALS600E 電気化学アナライザー (BAS) によってスキャン速度 0.1 V/s で測定した。作用電極であるカーボン上にポリマー薄膜を形成させ、参照電極には非水溶媒系 (Ag/Ag^+)、カウンター電極には白金を用いた。基準物質としてフェロセン (HOMO: 4.8 eV) を用いて、ポリマーの HOMO 準位を算出した。ポリマーの光学バンドギャップ E_g (eV) はポリマー薄膜の吸収スペクトル on set 波長より求め、CV の結果から LUMO を算出した。

熱分析 ; ポリマー粉末のガラス転移温度 (T_g) は、DSC3100 (NETZSCH) によって昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、窒素雰囲気下で測定した。ポリマー粉末の 5% 重量減少温度 (T_d^5) は、TG-DTA 2000S (NETZSCH) を用いて昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、窒素気流下 ($100 \text{ mL}/\text{min}$) で測定した。

【結果・考察】

1. 重合結果と溶解性 ; PAFL 中の BO 基が発光特性に与える影響を確認するために BO 基含有モノマー (2A4BrBO) の共重合比を $0 \leq x \leq 50 \text{ mol}\%$ で変化させ図 3 のス

キームに従って重合した。得られたポリマーの共重合組成比は、原材料仕込み比と同じであることを元素分析により確認した。表1に得られたポリマーの分子量と溶解性を示す。重量平均分子量(M_w)はBO基含有モノマーの増加に伴い減少し、50 mol%では13,000であった。これは、溶解性を高めるためにフルオレン9位に導入した *n*-オクチル (*n*-Oct)基がBO基含有モノマーの増加に伴い相対的に減少し、その結果、重合途中でポリマーの一部が析出したためと考えられる。しかしながら、全てのポリマー粉末は、表1に示す溶媒に1 wt%濃度で一部可溶であり、特にクロロホルムやトルエンには室温で完全に溶解し、製膜性も良好であった。

表1 BO基含有PAFLの分子量と有機溶媒に対する溶解性

x (mol%)	M_w	M_w/M_n	Solubility				
			Chloroform	Toluene	Methanol	Acetone	Ethyl acetate
0	55,000	4.5	++	++	±	±	±
25	33,000	3.6	++	++	±	±	±
50	13,000	2.4	++	++	±	±	±

(++); 室温で溶解、(±); 加熱して一部溶解

2. ガラス転移温度 (T_g) と 5%重量減少温度 (T_d^5)

BO基含有モノマーの共重合比(x)を変化させたときのDSC曲線を図4に示す。0 mol%、つまり、ホモポリマーでは107 °Cに明瞭な T_g が観測されたが、25 mol%以上では観測されなかった。おそらく、BO基含有モノマーが比較的剛直な構造であり、かつ、BO基含有モノマーの導入に伴い *n*-オクチル基が相対的に減少したことでポリマー鎖の分子運動が抑制されたためと考えられる。一方、500 °Cにおける重量減少率は x の増加とともに抑制された(図5)。これもまた、BO基含有モノマーの導入に伴い *n*-オクチル基が相対的に減少したことが原因と考えられる。しかしながら、5%重量減少温度では0 mol%で415 °C、25 mol%で409 °C、50 mol%で396 °CとBO基の増加に伴って減少した。耐熱性が高いと考えられるBO基が増加しているにもかかわらず分解開始温度が低温にシフトしたことについては、現在原因を調査中である。

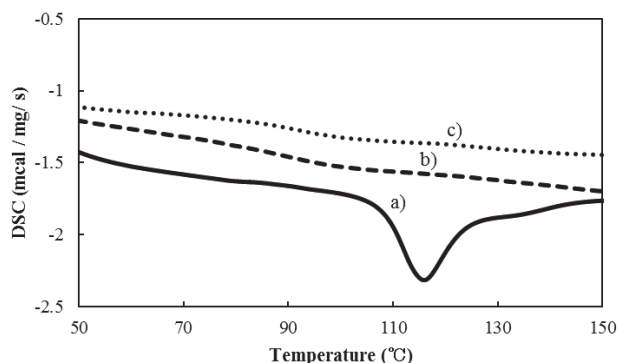


図4 BO基含有モノマーの各共重合比率におけるDSC曲線
a) 0 mol%, b) 25 mol%, c) 50 mol%

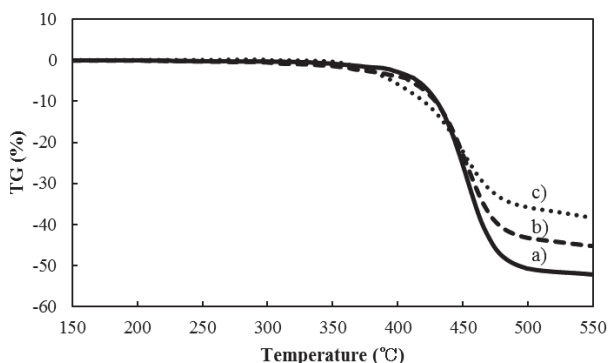


図5 BO基含有モノマーの各共重合比率におけるTG曲線
a) 0 mol%, b) 25 mol%, c) 50 mol%

3. 溶液と薄膜の UV-Vis 吸収・蛍光スペクトル、エネルギー準位

BO 基含有モノマーの共重合比率 (x) を変化させて得られたポリマーのクロロホルム溶液中の UV-Vis 吸収スペクトル (1.0×10^{-5} base M)、および、吸収極大波長 ($\lambda_{\max,UV}$) で励起したときの蛍光スペクトル (1.0×10^{-6} base M) を図 6、各光学パラメータを表 2 に示す。BO 基含有モノマーを 0 から 50 mol% へと増加させることで、吸収極大波長が 383 から 370 nm へブルーシフトし、さらに、蛍光スペクトルはフルオレン由来の振動構造が見られなくなった。蛍光量子収率 (Φ) は BO 基含有モノマーが増加するに従って増加していき、50 mol% では 0.92 と高い値を示した。また、CIE 色座標は $x = 0.16, y = 0.06 \sim 0.07$ と、深い青色発光であり PAFL 本来の発光色を維持していた。一方、薄膜の UV-Vis 吸収スペクトル、および蛍光スペクトルも蛍光量子収率の低下を除いては BO 基の増加に伴い溶液と同様の挙動を示した (図 7、表 2)。薄膜の HOMO-LUMO 準位に関しては、BO 基の導入とともに変化し、電子求引性基による効果が見られた。

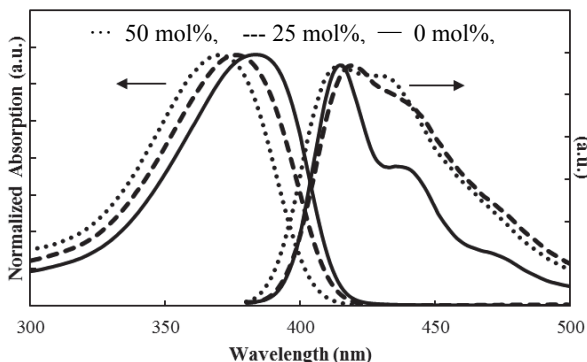


図 6 溶液における BO 基含有 PAFL の吸収・蛍光スペクトル

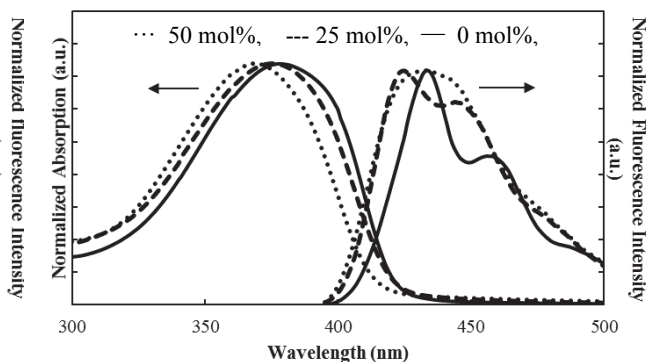


図 7 ポリマー薄膜における BO 基含有 PAFL の吸収・蛍光スペクトル

表 2 BO 基含有 PAFL の UV-Vis 吸収および蛍光特性とエネルギー準位

x (mol%)		$\lambda_{\max,UV}$ (nm)	$\lambda_{\max,FL}$ (nm)	Φ	CIE (x, y)	E_g (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
0	Solution	383	415	0.54	(0.16, 0.06)	—	—	—
	Thin film	378	434	0.14	(0.15, 0.08)	2.94	5.79	2.85
25	Solution	376	419	0.79	(0.16, 0.07)	—	—	—
	Thin film	376	425	0.08	(0.16, 0.09)	2.95	5.87	2.92
50	Solution	370	415	0.92	(0.16, 0.06)	—	—	—
	Thin film	369	433	0.12	(0.16, 0.09)	2.98	5.90	2.92

【まとめ】 PAFL への BO 基導入は、PAFL の明瞭なガラス転移温度を消失させ、溶液中において高い蛍光量子収率を示し、ポリマー薄膜では HOMO-LUMO のエネルギーレベルに変化を与えた。今後、BO 基の構造異性体等の効果を確認する予定である。

【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。