

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 (3)

東邦大理 ○栗原 圭史, 石井 淳一, 長谷川 匡俊

【要旨】 鈴木・宮浦クロスカップリングを用いてベンジリデンアニリン (BA) 構造を Poly(9,9-di-n-octylfluorene) に共重合させると芳香族イミン部位が消光サイトとして働き、蛍光量子収率の急激な低下を招いた。そして消光作用はポリマー主鎖の屈曲性によって変化することが分かった。

【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。PAFL 誘導体の多くは、金属触媒を用いたクロスカップリング反応により重合するため、触媒の除去が難しく、高純度のポリマーが得られにくい欠点がある。一方、 π 共役ポリマーであるポリアゾメチン (PAzM) は、触媒を用いなくともジアルデヒドとジアミンの脱水重縮合によって容易に合成できる。しかしながら、イミン基 (CN 結合) を介して結合した多くの π 共役ポリマーは、無蛍光性になることが知られているため、イミン基による消光メカニズムを解明する必要がある。そこで、本研究ではジアルデヒドとジアミンによる脱水重縮合による検討前に、クロスカップリングで得られたベンジリデンアニリン (BA) 含有 PAFL の蛍光特性について調査した。

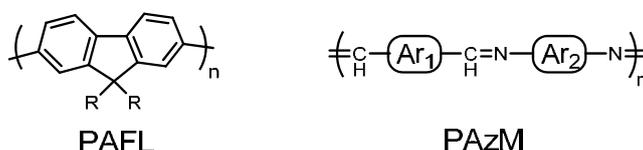


図 1 π 共役ポリマーの構造

【実験】 図 2 に示した 2,7-ジブromo-9,9-ジ-n-オクチルフルオレン (BrOFL)、そしてモノアルデヒドとモノアミンから合成したベンジリデンアニリンのジブromo誘導体 (44BrBA, 34BrBA, 33BrBA) を鈴木・宮浦クロスカップリングにより共重合した。得られたポリマーは加水分解を受けないことを確認した上で抽出-再沈殿により精製した。ポリマーの分子量は、GPC 測定によって標準ポリスチレン換算分子量(数平均; M_n と重量平均; M_w)によって算出した。共重合組成比は元素分析により確認した。

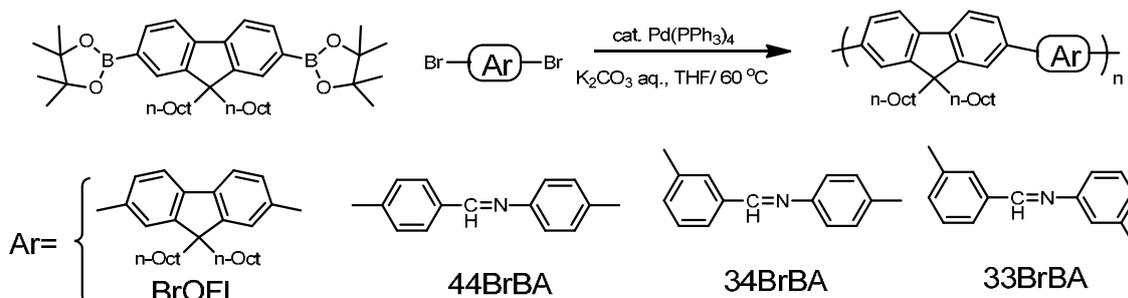


図 2 BA 含有 PAFL の合成スキームおよび使用したモノマー

【測定方法】GPC 測定; LC-Net II/ADC (日本分光製) を用いて、カラム Shodex KF-806L (昭和電工製)、UV-Vis 検出器 (日本分光製 UV-2075)、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。

UV-Vis 吸収・蛍光スペクトル; 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ンドーターで石英板に塗布し、熱風乾燥機によって 100°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 $\lambda_{\max,UV}$ で励起させて測定した。また、蛍光量子収率 (Φ_F) は、絶対 PL 量子収率測定装置 Quantaaurus-QY (浜松ホトニクス製) にて求めた。

【結果・考察】① BA 基 (44BrBA) 導入による蛍光特性

表 1 に 44BrBA からなる共重合体の特性を示す。全系において重量平均分子量 1 万以上を有し、クロロホルムやトルエンに対して高い溶解性を示した。蛍光特性についてホモポリマーである Poly(9,9-di-n-octylfluorene) は高い蛍光量子収率を示すが、44BrBA を共重合すると著しく蛍光量子収率が低下した。

薄膜ではポリマー鎖の凝集により更に消光の程度が大きくなった。44BrBA 導入による消光は、図 3 のような励起三重項を経由する無輻射失活や光異性化などの消光メカニズムが考えられ[1,2]、燐光 (@77 K) 測定、光照射実験など行い検証する予定である。

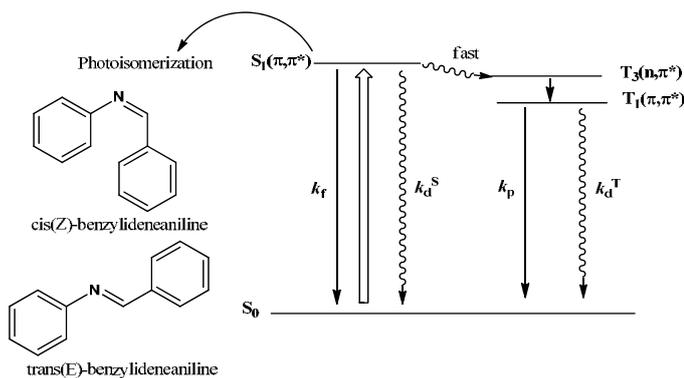


図 3 BA 含有 PAFL の消光メカニズム

表 1 BrOFL:44BrBA 共重合体の分子量と UV-Vis 吸収・蛍光特性

Ar			Solution (CHCl ₃)			Thin film		
BrOFL (mol%)	44BrBA (mol%)	M_w (M_w/M_n)	$\lambda_{\max,UV}$ (nm)	$\lambda_{\max,FL}$ (nm)	Φ_F	$\lambda_{\max,UV}$ (nm)	$\lambda_{\max,FL}$ (nm)	Φ_F
100	0	2.8×10^4 (3.7)	381	415	0.87	380	435	0.51
75	25	2.8×10^4 (4.3)	378	415	0.20	380	435	0.50×10^{-2}
50	50	2.4×10^4 (3.1)	383	414	0.80×10^{-1}	385	436	0.60×10^{-2}
25	75	1.2×10^4 (2.2)	384	415	0.10×10^{-1}	386	435	0.60×10^{-2}
0	100	1.9×10^4 (3.1)	385	415	0.10×10^{-4}	385	436	0.21×10^{-1}

② BA 基の構造異性体 (34BrBA、33 BrBA) 導入による蛍光特性

44BrBA の構造異性体である 34BrBA と 33BrBA について共重合した PAFL について同様の評価を行い表 2,3 にまとめた。これら構造異性体は 44BrBA よりも分子量が上昇しなかったが、製膜性に問題はなかった。ジブロモ体中 BA を 25 mol% (PAFL 中では 12.5 mol%) 共重合した際の吸収・蛍光スペクトルを図 4 に示す。図 5 に示すように屈曲性 (44BrBA < 34BrBA < 33BrBA) が増す BA ほど吸収スペクトルが短波長シフトした。また蛍光スペクトルは、振動構造がやや不明瞭になるものの大きな形状変化や発光波長の移動は見られず、発光サイトに変化がないことを示していた。吸収波長の短波長シフトは、分子量低下による影響よりもポリマー鎖が屈曲し共役長が短くなったことが一つの原因と考えられる[3]。一方、蛍光量子収率は主鎖の屈曲性が増すにつれて BA 基の消光作用が弱まる傾向を示した。

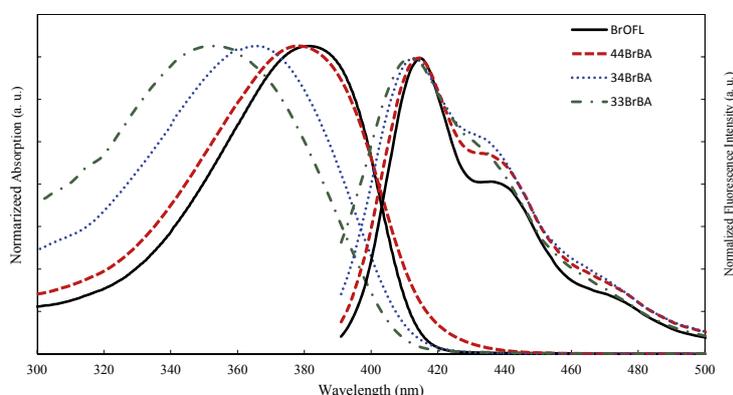


図 4 三種類の BA 構造異性体 (PAFL 中導入率 12.5 mol%) の吸収・蛍光スペクトル (クロロホルム溶液)。 (—) BrOFL, (---) 44BrBA, (....) 34BrBA, (-.-) 33BrBA

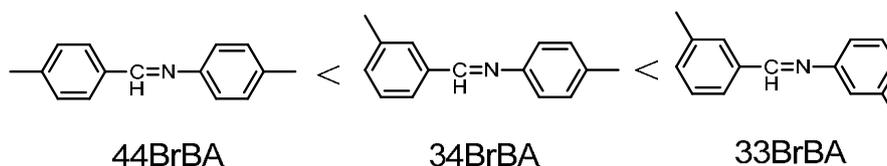


図 5 モノマーの屈曲性の序列

表 2 BrOFL:34BrBA 共重合体の分子量と UV-Vis 吸収・蛍光特性

Ar			Solution (CHCl ₃)			Thin film		
BrOFL (mol%)	34BrBA (mol%)	M_w (M_w/M_n)	$\lambda_{\max,UV}$ (nm)	$\lambda_{\max,FL}$ (nm)	Φ_F	$\lambda_{\max,UV}$ (nm)	$\lambda_{\max,FL}$ (nm)	Φ_F
100	0	2.8×10^4 (3.7)	381	415	0.87	380	435	0.51
75	25	1.2×10^4 (2.6)	373	414	0.26	372	421	0.23×10^{-1}
50	50	6.8×10^3 (2.0)	366	413	0.10	368	417	0.50×10^{-2}
25	75	7.4×10^3 (2.5)	355	410	0.40×10^{-1}	344	419	0.10×10^{-2}
0	100	3.6×10^3 (1.5)	352	411	0.20×10^{-1}	338	416	0.40×10^{-2}

表3 BrOFL:33BrBA 共重合体の分子量と UV-Vis 吸収・蛍光特性

Ar		M_w (M_w/M_n)	Solution (CHCl ₃)			Thin film		
BrOFL (mol%)	33BrBA (mol%)		$\lambda_{\max,UV}$ (nm)	$\lambda_{\max,FL}$ (nm)	Φ_F	$\lambda_{\max,UV}$ (nm)	$\lambda_{\max,FL}$ (nm)	Φ_F
100	0	2.8×10^4 (3.7)	381	415	0.87	380	435	0.51
75	25	8.8×10^3 (3.1)	368	414	0.48	372	421	0.23×10^{-1}
50	50	4.4×10^3 (1.9)	352	411	0.24	354	417	0.80×10^{-2}
25	75	4.9×10^3 (2.0)	340	411	0.70×10^{-1}	344	419	0.10×10^{-3}
0	100	2.8×10^3 (1.5)	334	381	0.10	338	416	0.80×10^{-2}

【まとめ】

鈴木・宮浦クロスカップリングによって重合された Poly(9,9-di-n-octylfluorene)は、高い蛍光量子収率を有するが、イミン基を含む BA 導入によって著しい蛍光消光を受けることが分かった。そして、その消光は BA の結合位置を変化させることで蛍光量子収率の改善が見られる。この立体的な効果をさらに発展させ、消光メカニズムを解明しつつ、脱水重縮合が適用できるジアルデヒドおよびジアミンの分子設計に反映させていく予定である。

【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。

【参考文献】

- [1] J. Yoshino, N. Kano, T. Kawashima, *J. Org. Chem.*, **74**, 7496-7503 (2009).
- [2] S. Barik, W. G. Skene, *Eur. J. Org. Chem.*, 2563-2572 (2013).
- [3] S. H. Lee, T. Tsutsui, *Thin Solid Films*, **363**, 76-80 (2000).