

含フッ素フェナントレン骨格を持つ発光性 π 共役高分子の合成

(¹茨大院理工,²京工織大院工芸) ○椎塚香月¹, 福元博基¹, 山田重之², 今野勉²,
久保田俊夫¹, 吾郷友宏¹

Abstract

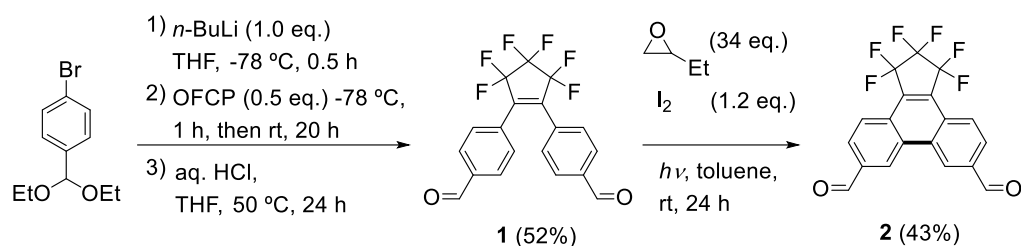
Poly(*p*-phenylene vinylene)s (PPVs) are one of representative π -conjugated polymers to show photoluminescence, and numerous studies on their synthesis and application for electroluminescence devices have been reported. In this study, we synthesized a hexafluorocyclopentene-fused phenanthrene derivative **2** and its precursor **1** bearing formyl groups for monomers of PPVs. Copolymerization of **1** and **2** with tetraethyl(2,5-bis(dodecyloxy)-1,4-phenylene)bis(methylene)diphosphonate by Horner-Wadsworth-Emmons reaction afforded fluorine-containing PPVs, **Polymer-1** and **Polymer-2**, respectively. The copolymers showed high thermal stability revealed by their TGA analysis. UV-vis spectra of the copolymers in CHCl₃ showed π - π^* transition peaks around 420 nm, and the peaks shifted to a longer wavelength by ca.10 nm in the film. The photoluminescence (PL) spectra of **Polymer-1** and **Polymer-2** exhibited peaks at 542 nm and 560 nm in CHCl₃, respectively.

1. 緒言

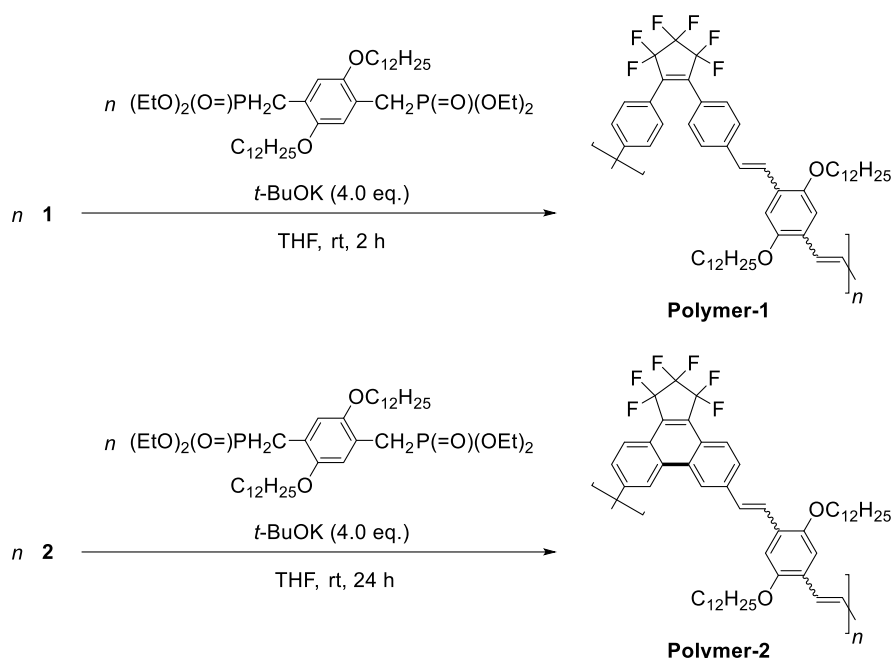
π 共役高分子は導電性や蛍光特性などを示し、有機EL素子や有機太陽電池などの電子・光学デバイスへの応用が盛んに研究されている。ポリ *p*-フェニレンビニレン(PPV)は蛍光特性を示す代表的な π 共役高分子であり、その合成や光電子デバイスへの応用が数多く報告されている。デバイスの作成や素子寿命の向上には熱的安定性や大気安定性、溶解性が求められるが、例えば π 共役高分子にフルオロ基やフルオロアルキル基を導入することで耐熱性の向上が期待できる。しかし、 π 共役高分子のモノマーにフルオロ基やフルオロアルキル基を導入することは一般的に困難とされている。当研究グループでオクタフルオロシクロペンテン(OFCP)を原料として、酸化的光環化反応を用いたヘキサフルオロシクロペンテン(HFCP)が縮環した多環芳香族化合物の簡便な合成を報告している¹⁾。本研究では酸化的光環化反応を用いた HFCP 骨格を有するジホルミルフェナントレンの合成(Scheme 1)と、Horner-Wadsworth-Emmons 反応を用いた共重合による含フッ素ポリアリーレンビニレン(PAV)の合成(Scheme 2)と物性評価を行ったので報告する。

2. 合成

既報^{1d)}にしたがって合成したホルミル基を含む1,2-ジアリールヘキサフルオロシクロペンテン**1**に対し、光を用いた酸化的環化反応を行うことで含フッ素ジホルミルフェナントレン**2**を得た(Scheme 1)。**2**に対し Horner-Wadsworth-Emmons 反応を用いたテトラエチル(2,5-ビス(ドデシロキシ)-1,4-フェニレン)ビス(メチレン)ジホスホネートとの共重合を行い、ポリアリーレンビニレン型ポリマー(**Polymer-2**)を合成した。比較のために、**1**についても同様な方法で共重合を行い、類似のポリマー(**Polymer-1**)を合成した(Scheme 2)。



Scheme 1 含フッ素フェナントレンモノマーの合成



Scheme 2 含フッ素 PAV の合成

3. 結果と考察

Polymer-1 および **Polymer-2** はどちらも中程度 (65%, 41%) の収率で得られ、クロロホルム、THF などの有機溶媒に可溶であった。GPC 分析により数平均分子量はそれぞれ 8900、3300 であることが分かった。TGA 測定を行ったところ $T_{d5\%}$ はどちらも 300 °C 以上と良好な耐熱性を示した (Table 1)。

Table 1 モノマー1, 2 の重合結果

	M_n^a (g/mol)	M_w^a (g/mol)	Yield (%)	$T_{d5\%}^b$ (°C)
Polymer-1	8900	10300	65	330
Polymer-2	3300	3700	41	306

^a Estimated by GPC measurement in CHCl_3 .

^b 5% weight-loss temperature measured by TGA in argon atmosphere at heating rate of 10 °C/min.

合成した PAV の UV-vis スペクトルと蛍光スペクトルデータを **Table 2** に示す。クロロホルム溶液中での UV-vis スペクトルでは、**Polymer-1**, **Polymer-2** はそれぞれ 415 nm、424 nm に π - π^* 遷移に由来する吸収 (λ_{\max}) を示した (**Figure 1(b)**)。 λ_{\max} はモノマーの吸収スペクトル (**Figure 1(a)**) に比べて長波長シフトしており、PAV 骨格の π 共役系が広がっていることが示唆される。**Polymer-1** と **Polymer-2** の λ_{\max} の差は 9 nm と小さな差であるため、**Polymer-2** のフェナントレン骨格のポリマー鎖全体の π 共役系への寄与は **Polymer-1** のジアリールエテン骨格とほとんど同じであると言える。

石英ガラスに成膜したフィルム状態の UV-vis スペクトルは溶液状態と基本的に同じであったが、 λ_{\max} は 10 nm ほど長波長シフトしていた (**Figure 1(c)**)。また、**Polymer-2** では 500 nm 付近に新しくショルダーが観察された。これはおそらく **Polymer-1** の比較的柔軟なジアリールエテン骨格よりも **Polymer-2** の剛直なフェナントレン骨格のほうが部分的に凝集しやすいためであると考えられる。この挙動は同様の含フッ素フェナントレン骨格を持つ π 共役ポリマー^{1a)} でも見られる。

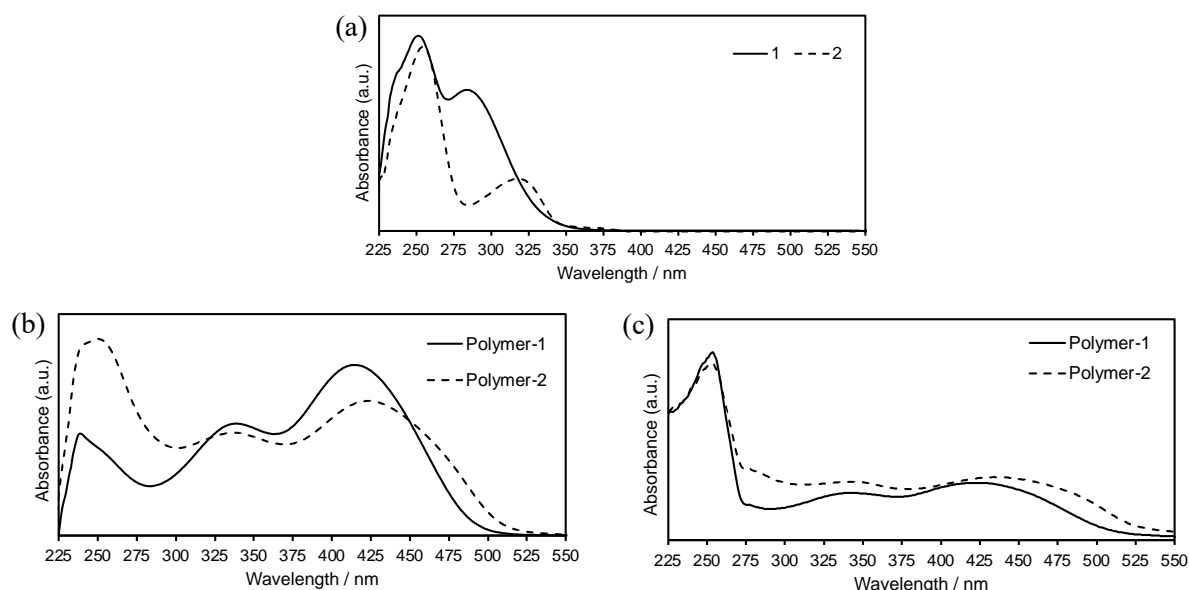


Figure 1 合成したモノマーおよびポリマーの UV-vis スペクトル。

(a) モノマー(CHCl₃ 溶液). (b) ポリマー(CHCl₃ 溶液). (c) ポリマー(フィルム状態).

Table 2 PAV の UV-visible スペクトル・蛍光スペクトルのデータ

Polymer	λ_{\max} (nm)		λ_{em} (nm)	
	In CHCl ₃ ^a ($\epsilon \times 10^4$)	Film	In CHCl ₃ ^b (Φ^c)	Solid (Φ^c)
Polymer-1	415 (7.9)	423	555 (0.69)	635 (0.24)
Polymer-2	424 (3.0)	434	532, 542 (0.38)	642 (0.02)

^a Concentration : 7.8×10^{-6} mol/L (**Polymer-1**) and 1.6×10^{-5} mol/L (**Polymer-2**).

^b Concentration : *ca* 1.0×10^{-6} mol/L. Excited at 410 nm.

^c PL quantum yield determined by the integral sphere method. Excited at 410 nm.

クロロホルム中での蛍光スペクトルは、**Polymer-1**は555 nmに発光極大を示し、黄色の蛍光が確認された (**Figure 2(a)**)。 **Polymer-1**の蛍光量子収率(Φ)は0.69であった。一方、**Polymer-2**は536 nmに発光極大を示し、 $\Phi = 0.38$ の黄緑色の蛍光が確認された。固体状態の蛍光スペクトル測定では**Polymer-1**は635 nmに発光極大を示し、溶液状態と比較して赤色遷移が確認された (**Figure 2(b)**)。さらに、 Φ は0.24に減少していた。**Polymer-2**でも同様に吸収極大は642 nmに赤色遷移していた。特に**Polymer-2**では Φ が0.02まで減少していた。**Polymer-2**は平坦で剛直な分子骨格を持つため、自己組織化による秩序構造の形成が蛍光量子収率の大きな減少をもたらしていると考えられる²⁾。

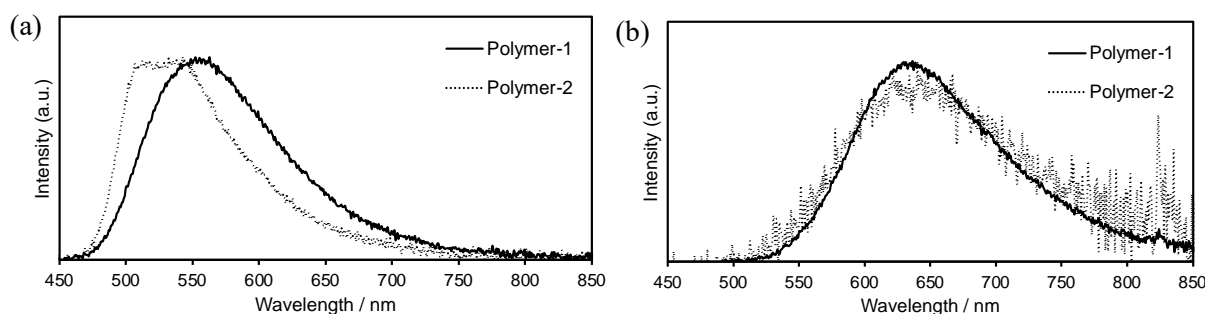


Figure 2 **Polymer-1** と **Polymer-2** の蛍光スペクトル. (a) CHCl_3 溶液. (b) 固体状態.

4. 結論

OFCP を原料として、酸化的光環化反応によりホルミル基をもつ含フッ素フェナントレン **2** の簡便な合成に成功した。 **2** とその前駆体 **1** をモノマーとして、それぞれとテトラエチル(2,5-ビス(ドデシロキシ)-1,4-フェニレン)ビス(メチレン)ジホスホネートとの Horner-Wadsworth-Emmons 反応による共重合を行うことで含フッ素 PAV (**Polymer-1**, **Polymer-2**) を合成した。得られた含フッ素 PAV はクロロホルムや THF などの有機溶媒に可溶であり、TGA 分析によって良好な耐熱性を持つことが明らかとなった。**Polymer-1**, **Polymer-2** はクロロホルム溶液中で 530 ~ 560 nm の蛍光を示した。固体状態ではどちらも 640 nm 付近まで蛍光が長波長シフトし、**Polymer-1** と **Polymer-2** の構造の違いに由来する蛍光量子収率の変化の差異が確認された。

5. 参考文献

- 1) (a) H. Fukumoto *et al.*, *Macromolecules* **2017**, *50*, 865-871.
 (b) O. Gotsu *et al.*, *Molecules* **2018**, *23*, 3337.
 (c) S. Kataoka *et al.*, *J. Fluorine Chem.* **2019**, *218*, 84-89.
 (d) T. Agou *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *12*, 1871-1880.
- 2) T. Yamamoto *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2047-2058.