

# 複素環構造を発光部とする蛍光性高分子の合成

秋田大工学資源<sup>1</sup>・秋田大院工学資源<sup>2</sup> ○潮 明良<sup>1</sup>・松本和也<sup>2</sup>・寺境光俊<sup>2</sup>

## 【要旨】

蛍光発光性ユニットとしてチアンスレン構造を導入した蛍光性高分子の合成を行った。合成したポリマーは THF 溶液において、紫外光による励起により蛍光発光を示すことが分かった。さらに、フィルム状態における発光挙動を観察したところ、溶液のときと同様に蛍光発光を示すことが確認された。このポリマーは芳香族骨格に起因する高い耐熱性を有していたことから、高耐熱性蛍光性高分子としての応用の可能性が示唆された。

## 【緒言】

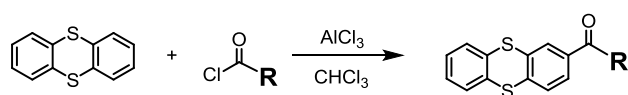
蛍光発光性高分子は、太陽電池のエネルギー変換効率向上や農作物の生長促進のための波長変換材料としての応用が期待されている<sup>1,2</sup>。波長変換材料として用いるためには、固体状態での発光特性に加え、化学安定性や耐熱性が要求される。蛍光物質の多くは溶液状態での発光に限定され、固体状態では濃度消光により発光を示さない。我々は、複素環であるチアンスレンにカルボニル基を導入した化合物が固体状態においても蛍光発光を示すことに着目し、本研究ではチアンスレン構造を発光部として有する芳香族ポリエーテルを合成することを目的とする。この高分子はフィルム状態においても蛍光発光を示し、さらに、高い耐熱性を示すと期待される。

## 【実験】

チアンスレンとアセチルクロリド、ベンゾイルクロリドまたは 4-フルオロベンゾイルクロリドの Friedel-Crafts 反応により化合物 TH 1~3 を合成した (Scheme 1)。また、4,4'-ジフルオロベンゾフェノンとビスフェノール A、メトキシヒドロキノンの芳香族求核置換重合により、Polymer 1 を得た。Polymer 1 をピリジン塩酸塩と反応させることにより脱メチル化を行い、ヒドロキシル基を有する Polymer 2 を合成し、その後、TH 3 との芳香族求核置換反応を行うことで目的とする Polymer 3 を合成した (Scheme 2)。

## 【結果と考察】

チアンスレンとカルボン酸塩化物の Friedel-Crafts 反応により、カルボニル基を有するチアンスレン誘導体 (TH 1~3) を合成した (Scheme 1)。各化合物の構造は <sup>1</sup>H NMR スペクトルにより確認を行った。次に、チア



Scheme 1 Synthesis of thianthrene derivatives

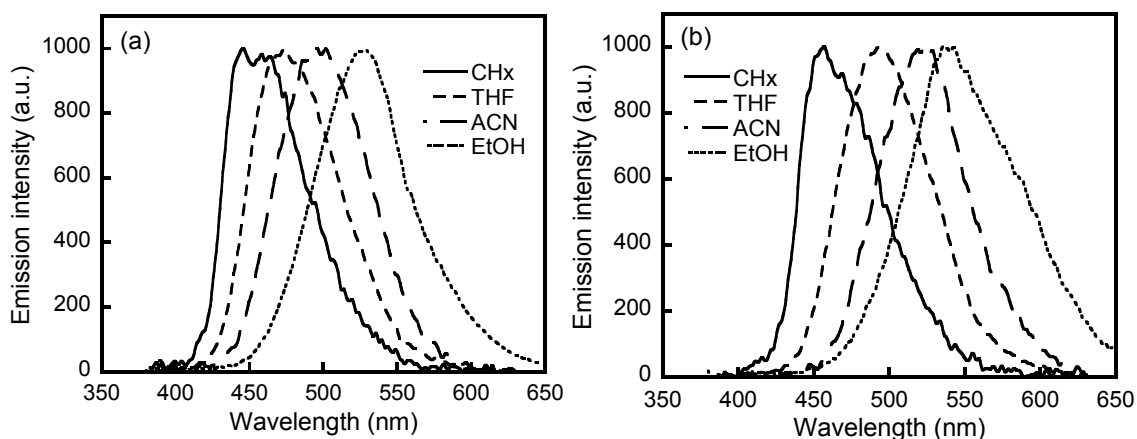


Fig. 1 Emission spectra (a) TH 1 and (b) TH 2 under 330-nm irradiation

ンスレン誘導体の発光特性を評価するため、TH 1 および 2 を有機溶媒に溶解させ、蛍光スペクトル測定を行った。溶媒としてシクロヘキサン (CHx)、テトラヒドロフラン (THF)、アセトニトリル (ACN) およびエタノール (EtOH) を用い、330 nm

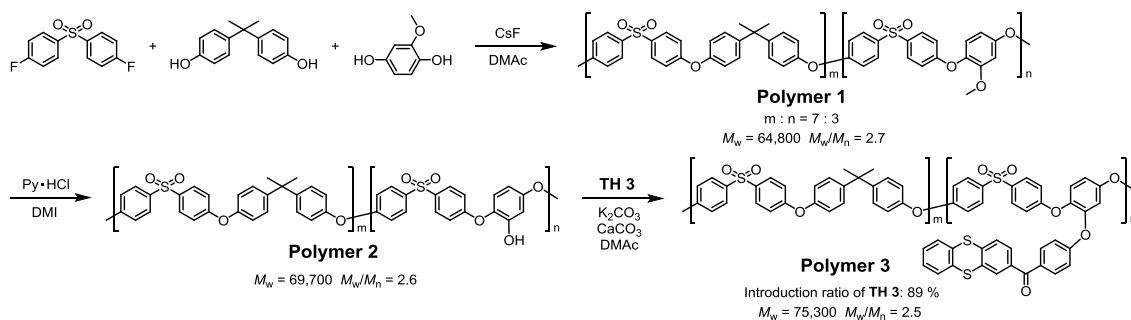
Table 1 Emission properties under 330-nm irradiation

Sample	Solvent	$\lambda_{em}$	$\Phi^1$
TH 1	Cyclohexane	446	0.14
	THF	470	0.15
	Acetonitrile	495	0.13
	Ethanol	528	0.04
TH 2	Cyclohexane	457	0.08
	THF	494	0.14
	Acetonitrile	524	0.10
	Ethanol	542	< 0.01

<sup>1</sup>Fluorescence quantum yields were determined relatively to anthracene in THF ( $\Phi = 0.33$ ).

で励起した際の蛍光スペクトル Fig. 1 に示す。TH 1 および 2 のいずれのサンプルも紫外光励起により、可視光を発光することが分かった。また、極性の高い溶媒中では発光波長の長波長化が観測され、ソルバトクロミズム特性を示すことが分かった。蛍光量子収率はエタノールを用いた場合を除いて 0.1~0.15 程度であったが、エタノール中では 0.05 以下という低い値であった (Table 1)。

チアンスレン構造を発光部として有する芳香族ポリエーテルは Scheme 2 に示すルートで合成した。4,4'-ジフルオロベンゾフェノンとビスフェノール A、メトキシヒドロキノンの芳香族求核置換重合によりメトキシ基を有するポリマー (Polymer 1) を得た。次に、ピリジン塩酸塩を用いて脱メチル化することでヒドロキシ基を有するポリマー



Scheme 2 Synthesis of fluorescent polymer

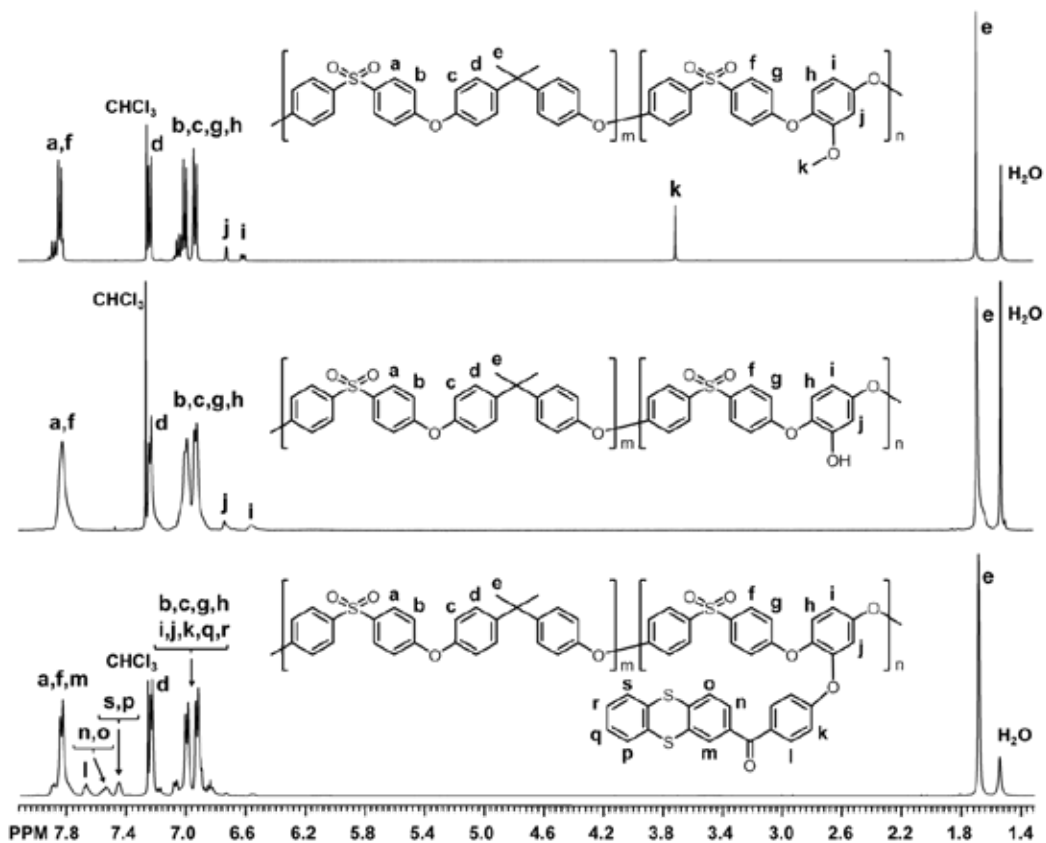


Fig. 2  $^1\text{H}$  NMR spectra of polymers

(**Polymer 2**) として。最後に、**Polymer 2** と **TH 3** の芳香族求核置換反応により、目的とするチانسレンユニットを有するポリマー (**Polymer 3**) を得た。Fig. 2 に合成したポリマーの  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示す。**Polymer 1** のメトキシ基由来のピーク k とイソプロピリデン基由来のピーク e の積分強度比から共重合比 m:n が 7:3 であることが分かった。また、**Polymer 2** では、メトキシ基由来のピークが消失しており、脱メチル化が完全に進行したことが確認された。**Polymer 3** ではチانسレンユニットに由来する

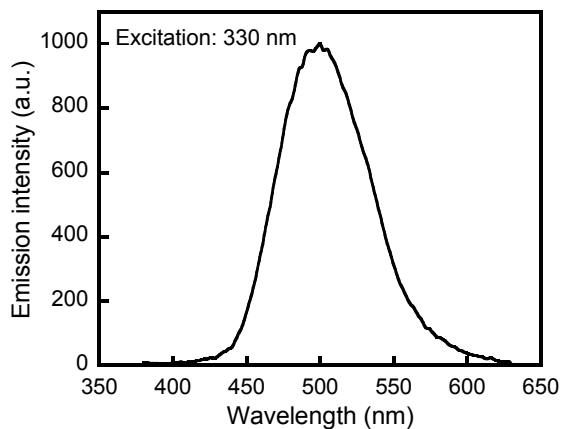


Fig. 3 Emission spectrum of **Polymer 3** in THF

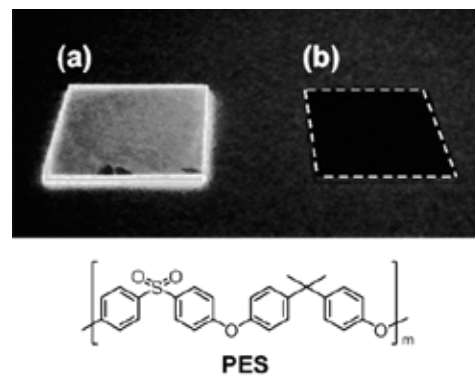


Fig. 4 Photographs of (a) **Polymer 3** and (b) **PES** films under a handy UV light at 300 nm

ピークが観測され、目的の構造となっていることが確認された。また、チانسレンユニット由来のピーク 1 とプロピリデン基由来のピーク e の積分強度比から、チانسレンユニットの導入率は 89 % であると算出された。

合成した **Polymer 3** について THF 溶液における蛍光スペクトルを測定した。その結果、330 nm の紫外光による励起により、505 nm に最大発光波長をもつ蛍光発光が観測された (Fig. 3)。また、そのときの蛍光量子収率は 0.13 であった。これらの結果は、THF 溶液における **TH 1** および **2** の結果とほぼ同等であり、チانسレンユニットをポリマーに導入しても発光部としての機能低下は見られないことが分かった。次に、**Polymer 3** をガラス板にキャストし、フィルム状態における蛍光発光の観察を行った。比較として、チانسレンユニットを持たないポリマーについても同様に観察を行った。300 nm の紫外光をフィルムに照射したところ、**Polymer 3** は蛍光発光を示し、比較サンプルは全く発光しなかった (Fig. 4)。この結果より、**Polymer 3** は溶液状態だけでなくフィルム状態においても蛍光発光性を示すことが明らかとなった。

**Polymer 3** および **TH 2** の熱重量分析を行った。その結果、**Polymer 3** は剛直な芳香族骨格に起因する高い耐熱性を有することが分かった (Fig. 5)。一方、**TH 2** は低分子化合物であるためか、耐熱性に劣る結果となった。この結果より、**TH 2** を単純に混合させて発光性フィルムを作製するよりも、発光性ユニットを化学結合により導入した **Polymer 3** から作製した発光性フィルムの方が耐熱性の点で優れていることが明らかとなった。

### 【結論】

チانسレンを発光部とした蛍光性高分子の合成を行った。合成したポリマーは THF 溶液において 330 nm の紫外光による励起により、505 nm に最大発光波長をもつ蛍光発光が観測された。さらに、フィルム状態における発光挙動を観察したところ、溶液のときと同様に蛍光発光を示すことが確認された。このポリマーは芳香族骨格に起因する高い耐熱性を有していたことから、高耐熱性蛍光性高分子として波長変換材料などへの応用が期待できる。

### 【参考文献】

- 1) K. Hamada et al., *Environ. Control Biol.*, **2010**, 48, 127-132.
- 2) K. Kanosue et al., *Macromolecules*, **2015**, 48, 1777-1785.

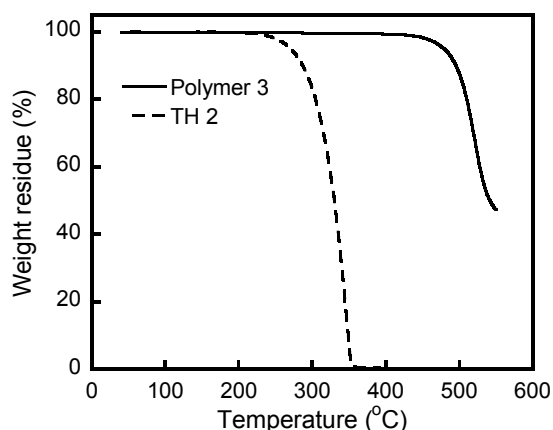


Fig. 5 TG curves of **Polymer 3** and **TH 2**