

置換ポリアセチレンの紫外可視吸収および蛍光挙動に関する研究

増田俊夫^{*}、渡邊翔平^{**}、原 道寛^{*}、阪口壽一^{***}、橋本 保^{***}

UV-Visible Absorption and Fluorescence Spectra of Substituted Polyacetylenes

Toshio Masuda^{*}, Shouhei Watanabe^{**}, Michihiro Hara^{*},
Toshikazu Sakaguchi^{***}, and Tamotsu Hashimoto^{***}

Abstract: Substituted polyacetylenes are composed of alternating carbon-carbon double bonds along the main chain and various side groups, and exhibit interesting properties and functions such as various colors, photoconductivity, photoluminescence and electroluminescence. The present study deals with the measurements of UV-visible absorption and fluorescence spectra of six substituted polyacetylene samples aiming at elucidating the effects of side groups on UV-visible absorption and fluorescence. The present study has revealed the following three points: 1) a Si-containing poly(diphenylacetylene) showed strong absorption and fluorescence, 2) poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] hardly showed absorption and emission in the UV region, and 3) polymers of monosubstituted acetylenes displayed strong absorptions but almost no emissions.

Keywords: Substituted Polyacetylene, Conjugated Polymer, UV-Visible Absorption Spectrum, Fluorescence Spectrum, Quantum Yield, Photoelectronic Property

1. 緒言

われわれの社会においては、いろいろな高性能高分子や機能性高分子が使われており、我々の生活を豊かで便利なものになっている。我々の生活で使われている高分子の多くは、ポリプロピレンなどのビニルポリマーやポリエステルなどの縮合系ポリマーである。一方、主鎖が炭素-炭素交互二重結合からなるポリアセチレンやその誘導体である置換基をもつポリアセチレンは共役高分子の典型的な例であり、光電子機能を示す材料として注目されている。

置換アセチレンは適当な遷移金属触媒によって重合し、高分子量のポリマーを生成することが知られている（図1）。有効な遷移金属触媒としては、W, Mo, Nb,

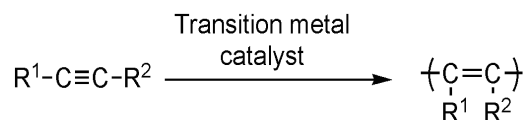


図1 置換アセチレンの重合反応

1

^{*} 環境生命化学科, ^{**} 環境・生命未来工学科, ^{***} 福井大院工

Ta などを含むメタセシス触媒およびロジウム(Rh)触媒がある。生成ポリマーは置換ポリアセチレン（構造式 (1)）とよばれる。置換ポリアセチレンは無置換のポリアセチレンと異なり、空气中で安定で溶媒に可溶であり、置換基の種類により共役の程度が異なるため、様々な色に着色している。置換ポリアセチレンは、主鎖の共役に基づく光導電性や非線形光学特性、さらには物質高透過性などといった興味深い機能を示すが、これらの機能は通常ビニルポリマーでは期待できないものである。置換ポリアセチレンの合成、特性、および機能に関する最近の研究については成書や総説を参照されたい¹⁻⁸⁾。

ポリ（フェニルアセチレン）誘導体はいろいろな機能性材料として検討されている（図2）。Tang らは CdS/ポリマーハイブリッド **2** が優れた光導電性を示すことを報告している⁹⁾。またフェロセン含有ポリマーはカーボンナノチューブに巻き付きこれを焼結すると磁性セラミック **3** が得られる¹⁰⁾。

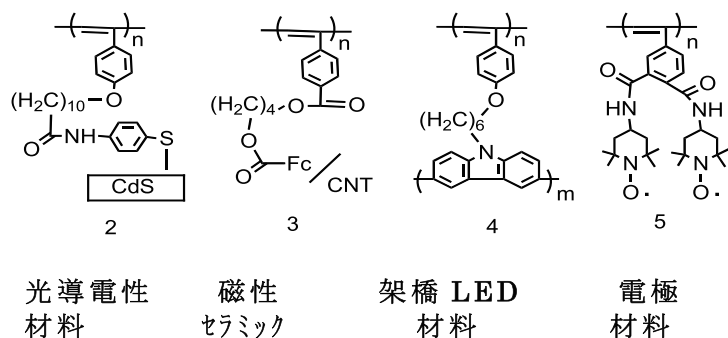


図2 機能性ポリ（フェニルアセチレン）

Advincula らは架橋二重共役ポリマー**4**

を合成し、架橋 LED 材料としての可能性を示唆している¹¹⁾。佐藤らは有機ラジカル電池の陽極材料として安定ラジカルである TEMPO を多数含有するポリマー**5**を開発し、電池材料として有効であることを明らかにしている¹²⁾。

二置換アセチレンから得られる種々のポリマーの機能が検討されている（図3）。Kwak らは、ポリ（ジフェニルアセチレン）誘導体 **6** が青緑色の強い蛍光を示すことを見出している¹³⁾。Hsu らは、ITO/PEDOT/ジフェニルアセチレンコポリマー**7**/Ca/Al からなる発光ダイオード(LED)を構築し、14 V で 4230 cd m^{-2} という最大発光と 7 V で 3.37 cd A^{-1} という最大電流効率を観測している¹⁴⁾。Tang らは、臭化アンモニウム部位を有するポリアセチレン **8** と PbBr_2 から機能性ペロフスカイトナノハイブリッドを調製し、この物質が **8** 単独と比べて優れた光導電性を示すことを明らか

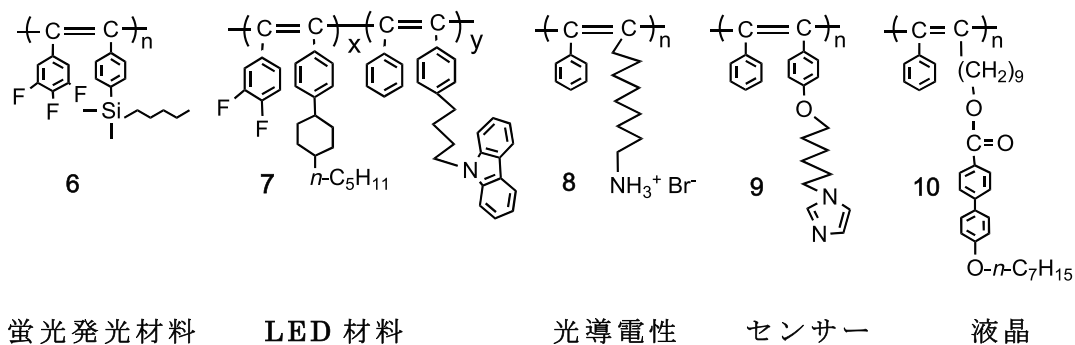


図3 種々の二置換アセチレンポリマーの機能

にしている¹⁵⁾。イミダゾール部位を有するポリマー**9**は塩素を有するポリマーの高分子反応により合成され、このポリマーの蛍光は微量の Cu^{2+} の存在により消光される。このとき微量のアミノ酸があると消光はおこらなくなる。したがって、ポリマー**9**は Cu^{2+} やアミノ酸のセンサーとして使用可能である¹⁶⁾。ビフェニル型メソゲン基を有するポリマー**10**は、158～172 °C の温度領域でスメクティック A 相からなる液晶性を示す¹⁷⁾。

本研究では、共役ポリマーである置換ポリアセチレンの基本的特性を解明するために、いくつかの置換ポリアセチレンの吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを調べ、置換基のユニット当たりの数、種類、かさ高さなどがこれらのスペクトルに対してどのように影響するかについて明らかにすることを目的とする。さらに、蛍光を示すポリマーについては蛍光の量子収率や蛍光寿命についても検討する。測定に用いたポリマーは、図4に示した6種類のポリマーである。

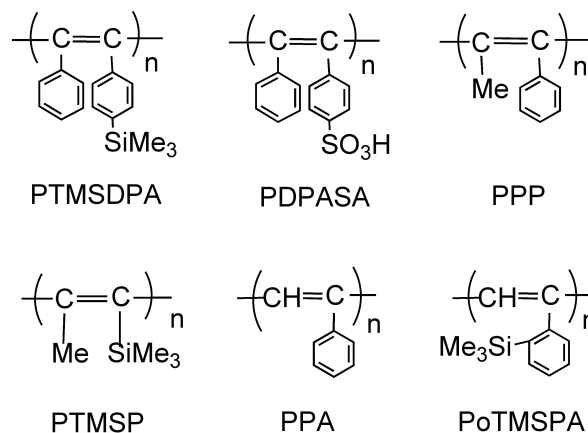


図4 本研究のポリマーサンプル

2. 実験

2.1 ポリマー溶液の作製

測定サンプル作製の手順としては、まず 10 mM の溶液を調製した。溶質 0.10 mmol を秤り取り、そのあと 10 mL メスフラスコに移しさらに溶液を加え 10 mL にし、10 mM の溶液を調製した。そのあと 1 mL マイクロシリンジを用いて 0.10 mL 量り取り 10 mL メスフラスコに加え、溶媒を加えて 10 mL にして 0.10 mM の溶液を作製した。セルに調製した溶液を入れ、測定を行った。

2.2 吸収スペクトルの測定

- 1) パソコンと紫外可視分光光度計(HITACHI U - 3310)の電源を入れる。
- 2) パソコン画面上の Method をクリックする。
- 3) 条件呼び出しをクリックし設定を決める。
- 4) 機器にセルをセットしベースラインをとる。
- 5) ベースラインを測り終えたら、溶液を入れ替えて Measure をクリックしサンプルを測定する。
- 6) 測定結果がでたら、データを複製保存し、表も保存しておく。

2.3 蛍光スペクトルの測定

- 1) パソコンと蛍光分光光度計 (Perkin Elmer LS55)の電源を入れる。
- 2) FL WinLab をクリックする。
- 3) Status の設定については、Excitation、Start、End、は吸収極大波長を計測して決定し、Ex slit 2.5 nm、Em slit 2.5 nm、ボルトは 775 V で測定を行う。

- 4) ファイル名を 8 文字以内で入力し、信号の図が書いてあるボタンをクリックして測定を開始する。

2.4 蛍光の量子収率の決定

蛍光の量子収率の決定の標準サンプルとして、アントラセンを用いた。蛍光の量子収率は次の式を用いて計算した。

$$\Phi_{pu} = \Phi_{ps} \times (K_s/K_u) \times (A_u/A_s) \times (n_u/n_s)^2$$

Φ_{pu} : 未知サンプルの蛍光量子収率

Φ_{ps} : 標準サンプルの絶対蛍光量子収率

K_u : 未知サンプルの励起波長における吸光度の値

K_s : 標準サンプルの励起波長における吸光度の値

A_u : 未知サンプルの蛍光スペクトルの面積値

A_s : 標準サンプルの蛍光スペクトルの面積値

n_u : 未知サンプル溶液に用いた溶媒の屈折率

n_s : 標準サンプル溶液に用いた溶媒の屈折率

シクロヘキサンの屈折率は 1.426, THF の屈折率は 1.407, 水の屈折率の 1.33 標準サンプルの絶対蛍光量子収率は 0.3 を用いた。

3. 結果と考察

3.1 吸収スペクトル

図 5～10 に本研究のポリマーの紫外可視吸収スペクトルを示す。PDPASA 以外のポリマーは THF に完全に可溶であったので、THF 中でポリマー濃度 0.10 mM で測定した。PDPASA は極性の低い有機溶媒に不溶で水に完全に可溶であったので、水中でポリマー濃度 0.10 mM で測定した。表 1 には、本研究の 6 種のポリマーの吸収スペクトルデータおよびポリマーの色を示した。

表 1. いくつかの置換ポリアセチレンの吸収スペクトルにおける特性値およびポリマーの色^a

ポリマーサンプル	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} (M ⁻¹ cm ⁻¹)	ポリマーの色
PTMSDPA	378, 429	5300, 6100	オレンジ色
PDPASA	431	3300	深緑色
PPP	324	2600	白色
PTMSP	—	—	白色
PPA	326, 386	3800, 3600	黄色
PoTMSPA	540	6300	濃紫色

a 測定条件：THF 溶液、0.10 mM.

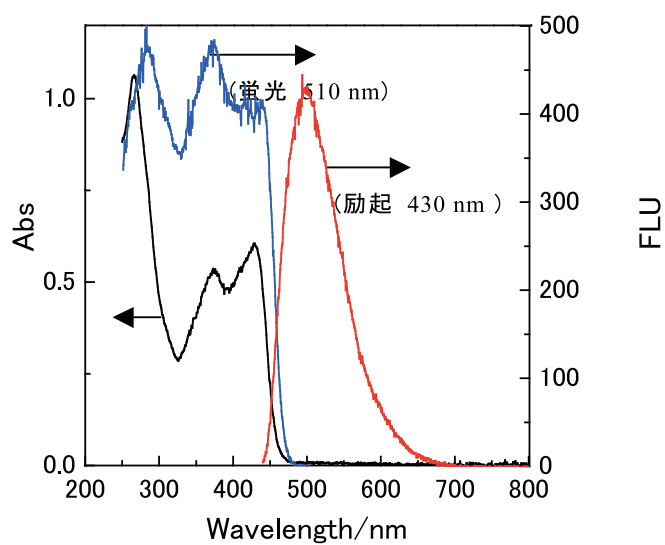


図5 ポリ[1-(*p*-トリメチルシリルフェニル)-2-フェニルアセチレン]
(PTMSDPA)の吸収スペクトル(黒)、励起スペクトル(青)、
および蛍光スペクトル(赤)。(THF溶液、0.10 mM)

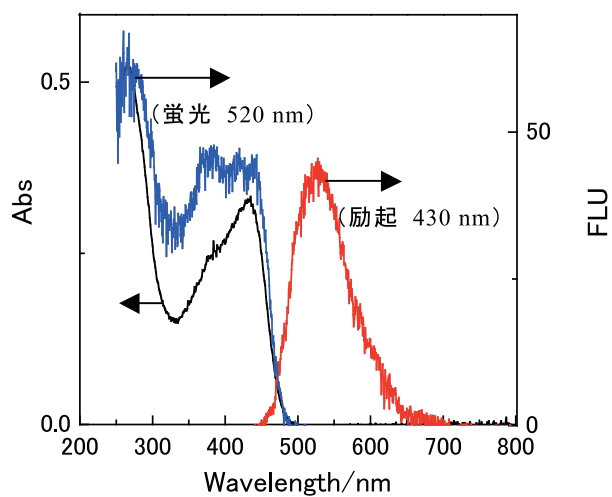


図6 ポリ(ジフェニルアセチレンスルホン酸) (PDPASA) の吸収ス
ペクトル(黒)、励起スペクトル(青)、および蛍光スペクトル(赤)。
(水溶液、0.10 mM)

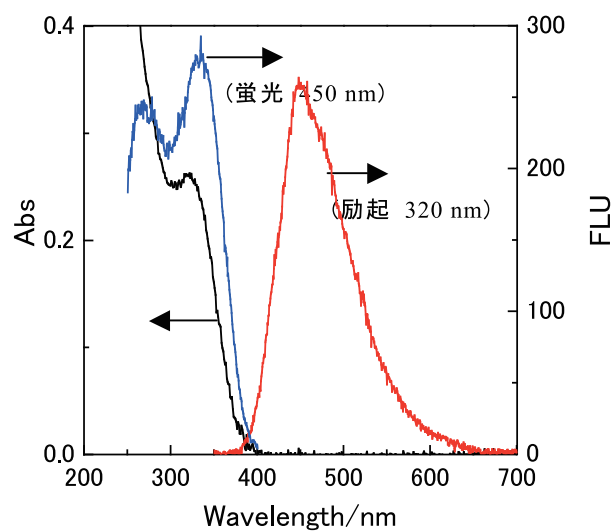


図 7 ポリ(1-フェニル-1-プロピン) (PPP) の吸収スペクトル (黒)、
励起スペクトル (青)、および蛍光スペクトル (赤)。
(THF 溶液、0.10 mM)

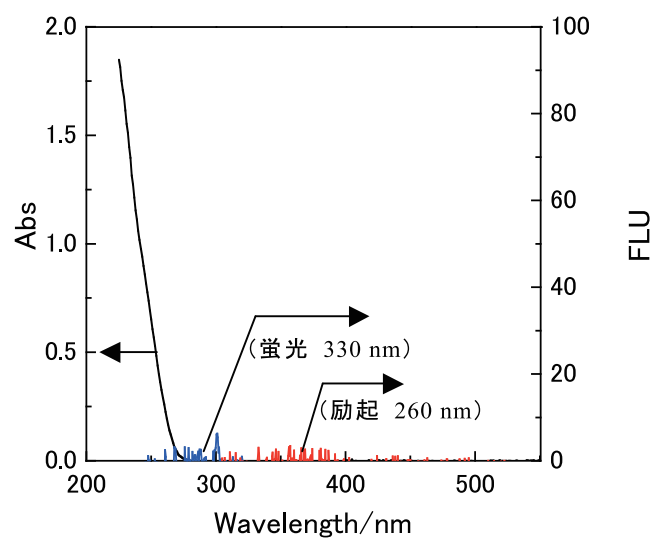


図 8 ポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン) (PTMSP) の吸収スペクトル (黒)、
励起スペクトル (青)、および蛍光スペクトル (赤)。
(THF 溶液、0.10 mM)

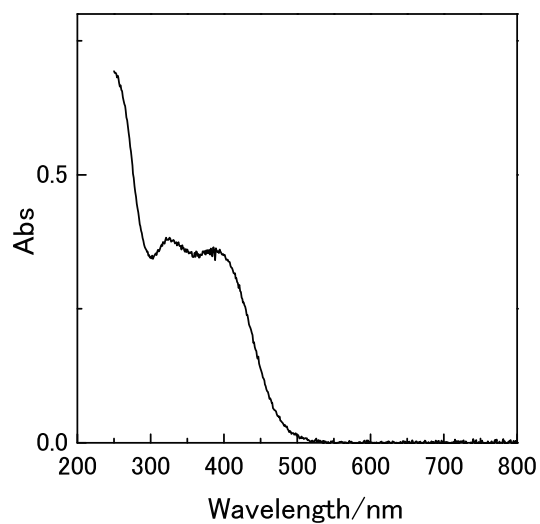


図 9 ポリ(フェニルアセチレン) (PPA) の吸収スペクトル (黒)。
(THF 溶液、0.10 mM)

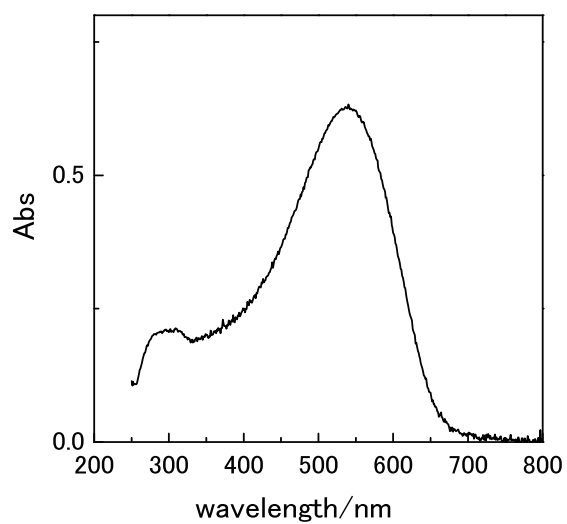


図 10 ポリ[*o*-(トリメチルシリル)-フェニルアセチレン]
(PoTMSPA) の吸収スペクトル。(THF 溶液、0.1 mM)

ポリ[1-(*p*-トリメチルシリルフェニル)-2-フェニルアセチレン] (PTMSDPA)は近紫外部および可視部で2つの吸収極大を示し、吸収極大波長 (λ_{\max}) は 378 nm および 429 nm, モル吸光係数 (ϵ_{\max}) はそれぞれ $5300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ および $6100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった (図 5, 表 1)。ポリマーの色はオレンジ色であり、吸収スペクトルと対応している。二置換アセチレンのポリマーは一般に着色しないものも多いが、このポリマーの置換基はフェニル基であるため、主鎖と側鎖の間で共役できるため、このような吸収スペクトルと着色を示したと考えられる。ポリ(ジフェニルアセチレンスルホン酸) (PDPASA)の水溶液中での吸収スペクトルも PTMSDPA のスペクトルとよく似ており (図 6)、 λ_{\max} は 431 nm、 ϵ_{\max} は $3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった。したがって、この2つのポリマーで共役の程度は大きくは変わらないと言える。

ポリ(1-フェニル-1-プロピン) (PPP)の吸収スペクトルは、図 7 に示すように、紫外部でのみ吸収を有しており、外観が白色であることと対応している。このポリマーの λ_{\max} は 324 nm, ϵ_{\max} は $2600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり、この吸収極大は比較的小さい。一方、ポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン) (PTMSP)は紫外部でも明らかな吸収ピークは示さず (図 8)、ポリマーの色も白である。このように、同じ二置換アセチレンのポリマーであっても、吸収スペクトルおよびポリマーの色は大きく変わり、これは側鎖の種類とかさ高さによって主鎖の共役の程度が大きく変化することを示している。すなわち、フェニル基のように芳香族の場合は立体的には共役を妨げるが電子的には主鎖とよく共役することを示している。一方、トリメチルシリル基はかさ高く共役しない置換基であるので、主鎖のねじれをもたらし、主鎖が共役しにくくなることを示している。

一置換アセチレンのポリマーであるポリ(フェニルアセチレン) (PPA) は紫外部から可視部まで広い吸収を示し、吸収の末端は 520 nm 付近であり (図 9)、ポリマーの色は黄色であった。紫外部と可視部に2つの吸収極大が見られた (λ_{\max} 326 nm, ϵ_{\max} $3800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ および λ_{\max} 386 nm, ϵ_{\max} $3600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)。さらに、オルト位にかさ高い置換基を有するポリ(フェニルアセチレン)であるポリ[*o*-(トリメチルシリル)-フェニルアセチレン] (PoTMSPA)は濃い紫色であり、可視部の中央付近で強い吸収ピークが観測された (図 10)。 λ_{\max} は 540 nm、 ϵ_{\max} は $6300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった。このポリマーではオルト置換基の存在のため主鎖がねじれて共役は妨げられるはずであり、このように広い共役が観測される理由は現在の所明白にはなっていない。

3.2 蛍光スペクトル、励起スペクトル、および蛍光の量子収率

図 5～8 には、二置換アセチレンポリマーの紫外可視吸収スペクトルだけでなく、蛍光スペクトルおよび励起スペクトルも示してある。測定条件は、吸収スペクトルの場合と同じく、THF 溶液中、濃度 0.10 mM である。一方、図 9、10 の一置換アセチレンポリマーでは蛍光はほとんどあるいは全く観測されなかったため、蛍光スペクトルおよび励起スペクトルは示していない。表 2 には、本研究の置換ポリアセチレンの蛍光スペクトルにおける蛍光極大波長、励起極大波長、および蛍光の量子収率が示してある。

図 5 に示すように、PTMSDPA は 430 nm で励起したとき、500 nm 付近にピークをもつ強い蛍光が観測された。そこで、510 nm の蛍光の励起スペクトルを描いたところ、373 nm と 438 nm に

表 2. いくつかの置換ポリアセチレンの蛍光および励起スペクトルにおける特性値^a

ポリマー サンプル	蛍光スペクトル		励起スペクトル		蛍光量子 収率 (%)
	励起波長	極大波長	極大波長	蛍光波長	
	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	
PTMSDPA	430	501	373, 438	510	5.4
PDPASA	430	527	374, 437	520	0.89
PPP	320	448	334	450	6.9
PTMSP	260	355	280	330	—
PPA	—	—	—	—	—
PoTMSPA	—	—	—	—	—

a 測定条件：THF 溶液、0.10 mM.

極大が観測された。このポリマーをブラックライト下に置くと緑色の蛍光が観測された。アントラセンを基準物質として用いて、蛍光の量子収率を算出したところ、5.4% とかなり大きい値となることが明らかになった。次に、PDPASA の結果を図 6 に示しているが、やはり 430 nm で励起したとき、530 nm 付近にピークをもつ、PTMSDPA と比べて 1/10 程度の強度の蛍光が見られる。そして、520 nm の蛍光の励起スペクトルは 360~450 nm で広い励起ピークが見られる。このポリマーの蛍光の量子収率を計算したところ 0.89% となり、PTMSDPA の場合より小さいことがわかる。このことが、PTMSDPA の色はオレンジ色で、一方 PDPASA では深緑色と異なる色を示す主な原因と考えられる。

PPP は、図 7 に示すように、吸収極大近くの 320 nm で励起すると 450 nm で明らかな蛍光ピークを示す。そして 450 nm の蛍光の励起スペクトルでは 334 nm でピークが見られ、これは吸収極大波長 324 nm とほぼ一致している。このポリマーをブラックライト下に置くと青色の蛍光が観測された。アントラセンを基準物質として用いて、蛍光の量子収率を算出したところ、6.9% と PTMSDPA と同程度のかかなり大きい値となることが明らかになった。それに対して、PTMSP では、吸収はほとんど見られなかったが、260 nm で励起して蛍光スペクトルを調べた。その結果、非常に弱かったが、340~400 nm 付近でノイズの多い蛍光が見られた（図 8）。そこでこの蛍光ピークの励起スペクトルを描かせたところ、280 nm 付近でノイズの多い弱いピークが観測された。したがって、PTMSP は近紫外部でごく弱い蛍光を示すと結論される。

次に、一置換アセチレンポリマーである PPA と PoTMSPA の蛍光スペクトルの測定を試みたが、これらのポリマーはかなり強い吸収を有するにもかかわらず、蛍光はほとんどあるいは全く観測されなかった。したがって、一般に一置換アセチレンのポリマーは強い吸収を有するにもかかわらず

らず、蛍光はほとんどあるいは全く示さないと結論される。ただし、このような結果の理由については必ずしもよく分かっていない。一置換アセチレンのポリマーでは、主鎖がより柔軟なため、振動緩和などの無放射失活が選択的に起こるためではないかと推定される。

3.3 蛍光寿命

表 3 に本研究の二置換アセチレンポリマーの蛍光寿命に関するデータを示す。いずれのポリマーの場合も、蛍光寿命の異なる 2 種類の種が存在することを示している。より短寿命種の寿命は 0.15 ~ 1.60 ns で、より長寿命種の寿命は 0.50 ~ 9.10 ns であり、前者の割合が全体の 66 ~ 95% を占めている。PTMSP の蛍光寿命は、短寿命種、長寿命種のいずれについても、その他の 3 種のポリマーの寿命よりも明らかに長い。これはこのポリマーの主鎖がより固いことと関係していると推定されるが、詳細な理由は不明である。

蛍光寿命の平均値 ($\tau_{av} = \tau_1 \cdot A_1 / 100 + \tau_2 \cdot A_2 / 100$) と蛍光量子収率 (表 2 参照) を用いて、見かけの無放射失活速度定数 ($k_{nr,ap}$) を算出した。例えば、PTMSDPA の場合平均蛍光寿命 (τ_{av}) = 0.36 ns で $\Phi_F = 5.4\%$ であるので、蛍光速度定数は $k_f = \Phi_F / \tau_{av} = 1.5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ となり、その結果 $k_{nr,ap} = 1/\tau_{av} - k_f = 2.8 \times 10^9 - 1.5 \times 10^8 = 2.63 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ と算出された。同様にして、PDPASA と PPP の値はそれぞれ $5.86 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ と $1.05 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ と計算できた。見かけの無放射失活速度定数と呼ぶ理由は、励起状態が 2 種類ある可能性があり、無放射失活過程も 2 つある可能性があるためである。結果として $k_{nr,ap}$ の値は、PDPASA > PTMSDPA > PPP の順になったが、その理由については今後検討する必要がある。

表 3. いくつかの二置アセチレンポリマーの蛍光寿命データ ^a

ポリマー サンプル	蛍光寿命 (ns)		頻度因子(%)		CHI ^b	$k_{nr,ap}$ ^c (10^9 s^{-1})
	τ_1	τ_2	A_1	A_2		
PTMSDPA	0.21	0.66	65.6	34.4	0.99	2.63
PDPASA	0.15	0.50	94.7	5.3	1.00	5.86
PPP	0.54	1.55	65.9	34.1	1.00	1.05
PTMSP	1.60	9.10	92.8	7.2	0.99	—

^a 測定条件: THF 溶液, 0.10 mM.

^b CHI: フィッティングの精度.

^c $k_{nr,ap}$: 見かけの無放射失活速度定数

引用文献

- 1) Shiotsuki, M.; Sanda, F.; Masuda, T. *Polym. Chem. (RSC)* **2011**, 2, 1044-1058.
- 2) Liu, J.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5799-5867.
- 3) 塩月雅士, 三田文雄, 増田俊夫 *日本ゴム協会誌* **2008**, 81, 473-480.
- 4) Masuda, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45, 165-180.
- 5) Masuda, T.; Sanda, F.; Shiotsuki, M. *Comprehensive Organometallic Chemistry III*; Elsevier: **2006**.
- 6) Aoki, T.; Kaneko, T.; Teraguchi, M. *Polymer* **2006**, 47, 4867-4892.
- 7) Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 745-754.
- 8) Mayershofer, M. G.; Nuyken, O. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 5723-5747.
- 9) Xu, H.-P.; Xie, B.-Y. et al. *Chem. Commun.* **2007**, 1322-1324.
- 10) Yuan, W. Z.; Sun, J. Z. et al. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 8896-8905.
- 11) Fulghum, T.; Abdul Karim, S. M. et al. *Macromolecules*, **2006**, 39, 1467-1473.
- 12) Qu, J.; Katsumata, T.; Satoh, M. et al. *Chem.-Eur. J.*, **2007**, 13, 7965-7973.
- 13) Kwak, G.; Wang, H.-Q. et al. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1317-1324.
- 14) Yang, S.-H.; Huang, C.-H.; Chen, C.-H.; Hsu, C.-S. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, 210, 37-47.
- 15) Xu, H.; Sun, J. et al. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 21701-21709.
- 16) Zeng, Q.; Jim, C. K. W. et al. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 170-175.
- 17) Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 745-754.

(平成 24 年 3 月 31 日受理)