



## 第四章

発光性ポリ (P-フェニレンビニレン) -アミロース複合体の合成

発光体の合成

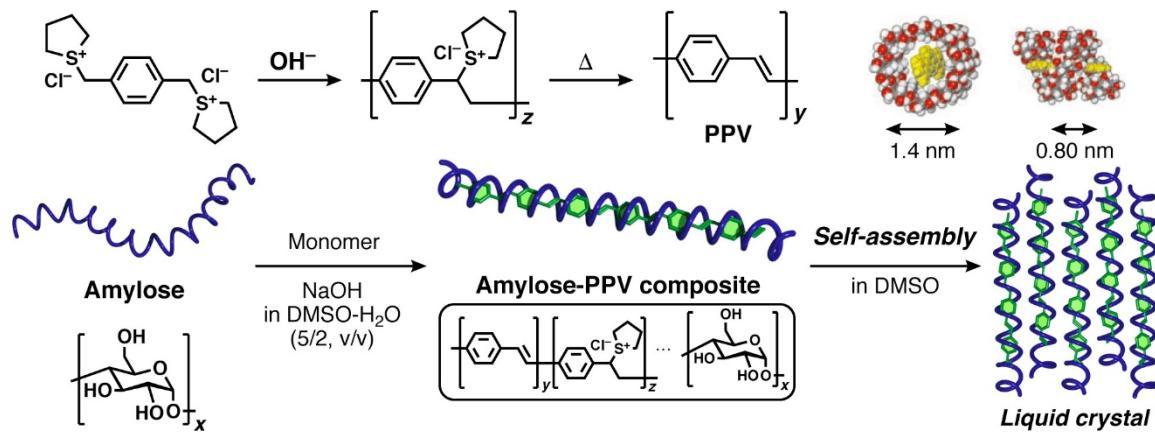
ポリパラフェニレンビニレン-アミロース複合体

八島研究室

矢島研究室

## 1.はじめに

ポリ(*p*-フェニレンビニレン) (PPV) は、発光ダイオード(LED)の発光層として使用される最初の $\pi$ 共役系ポリマーである。しかし、PPVは溶媒に不溶であるため、LED用のPPV薄膜を作製するには2段階の合成が必要である。この実験では、PPVを合成するための別のアプローチを検討する。PPVは、*p*-キシレン-ビス(テトラヒドロチオフェニウム)ジクロリドを水性媒体中で常温(約20~25°C)で重合する際に、アミロース中に封入することができる。このようにして、可溶性のPPVベースの発光性ポリマー複合体を得ることができる。



### 2-1.PPV-アミロース複合体の合成<sup>1</sup>

トウモロコシ由来のデンプン68 mgとジメチルスルホキシド(DMSO) 7 mLを、それぞれ50 mL三角フラスコ2本に加える。フラスコをウォーターバス(70°C以上)に入れ、デンプンが完全に溶解するまで溶液を攪拌する(約30分)。各フラスコに

ピペットで3mLのH<sub>2</sub>Oを加える。溶液を室温まで冷却した後、16 mgの*p*-キシレン-ビス（テトラヒドロチオフェニウム）ジクロリドをフラスコに加える。溶液に向けてUVライトを照射し、発光が観察されるかどうかを確認する。溶液の色を観察し、必要であれば写真を撮る。溶液をかき混ぜ、氷水浴で0°Cまで冷却する。190μLの1M NaOH水溶液をマイクロピペットで各フラスコに加え、反応を開始する。

以下の手順で各反応をクエンチする。

**手順1：**15分後、マイクロピペットを用いて200 $\mu$ Lの1M HClを加えて反応をクエンチする。

**手順2：**15分後、氷水浴を取り除き、室温で30分間攪拌を続ける。200 $\mu$ Lの1M塩酸をマイクロピペットで加えて反応をクエンチする。

各溶液にUVライトを当て、発光が観察されるかどうかを確認する。溶液の色を観察し、必要であれば写真を撮る。各溶液を 500 mL のビーカーに注ぐ（ガラス棒でフラスコ内の沈殿をすべて移す）。溶液にアセトン 200 mL を加える。各溶液をろ紙でろ過する。残渣をメタノール15 mL、アセトン15 mLの順で洗浄する。集めたサンプルをデシケーターに入れ、室温で30分間真空乾燥する。得られたアミロース-PV複合体の重量を測定し、収率を記録する。以下、手順1および手順2で得られた生成物を、それぞれ化合物1および化合物2と呼ぶ。

## 2-2.ポリマーフィルムの調製（化合物1と化合物2）

各化合物（化合物1と化合物2）2mgを顕微鏡スライド上に置く。各化合物に2-3滴のDMSOを滴下し、DMSO混合物をスパチュラでこする。各フィルムを室温で一晩、真空乾燥させる。

## 3.アミロースを含まないPPVの合成

*p-xylene-bis(tetrahydrothiophenium) dichloride* 16 mg と DMSO 7 mL を 50 mL 三角フラスコに加える。ピペットで 3 mL の H<sub>2</sub>O を加える。溶液に UV ライトを当て、発光の有無を確認する。溶液の色を観察し、必要であれば写真を撮る。溶液をかき混ぜ、氷水浴で 0°C まで冷却する。190 μL の 1 M NaOH 水溶液をマイクロピペットで加えて反応を開始する。15 分後、氷水浴を取り除き、室温で 30 分間攪拌を続ける。

マイクロピペットを用いて 200 μL の 1 M HCl を加え、反応をクエンチする。溶液に UV ライトを当て、発光の有無を確認する（必要であれば写真を撮る）。溶液を 500 mL のビーカーに注ぐ（フラスコ内の沈殿をすべて

ガラス棒）。この溶液にアセトン200mLを加える。ろ紙で溶液をろ過する。残渣をメタノール15 mL、次いでアセトン15 mLで洗浄する。試料をデシケーターに入れ、室温で30分間真空乾燥する（化合物3）。生成物を秤量し、収率を記録する。

#### 4.測定

##### 4-1.紫外可視測定

各製品（化合物1～3）について、DMSOに0.5 mg/mLのポリマー溶液を調製する。溶液を濾過し、1cmの使い捨てセルに入れ、UV-Visスペクトルを測定する。

##### 4-2.フォトルミネッセンス（PL）測定

4-1.で調製した各試料溶液を、最長波長における紫外可視ピークの吸光度が約0.05になるように希釀する。<sub>N</sub>2ガスでバーリングして溶液中の酸素を除去する。各希釀溶液および2-2で作製した薄膜（化合物1、化合物2）の励起・発光スペクトルを測定する。

#### 参考

1. 超分子液晶性を有する発光性ポリフェニレンビニレン-アミロース複合体。

*Angew.Chem.Ed.* **2006**, 45, 6491-6495.

#### レポート作成上の注意

1. 様式は特に指定しないが、緒言・実験操作と結果・考察をa4版のレポート用紙4枚以内にまとめること、ただし、表紙は含めない。
2. 実験操作はフローチャート式に整理すること。

3. 試薬の使用量・収量・収率・融点・固体の形状などを正確に記入すること。
4. その他、各段階での考察は、気づいた点や失敗した点などを含む、実験操作と結果の次に詳しく記入すること。

フィルム状態と溶液状態での蛍光スペクトルの違い

コーンスタークチの有無および反応時間の違いによる各種スペクトルの違い