

令和 5 年度 化学生命工学実験 4

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

学籍番号 : 082110424

氏名 : 中村優作

実施日 : 2023/12/26, 12/27, 2024/1/10

1 目的

PPV(p-フェニレンビニレン)は、LED の発光層として使用される π 共役系ポリマーである。PPV は溶媒に不溶であるため 2 段階の合成が必要である。本実験では、PPV とアミロースの複合体を合成し、可溶性の PPV ベースのポリマー複合体の発光性を調べることを目的とする。

2 操作

2.1 生成物 1 の合成

生成物 1 の合成のフローチャートを図 1 に示す。

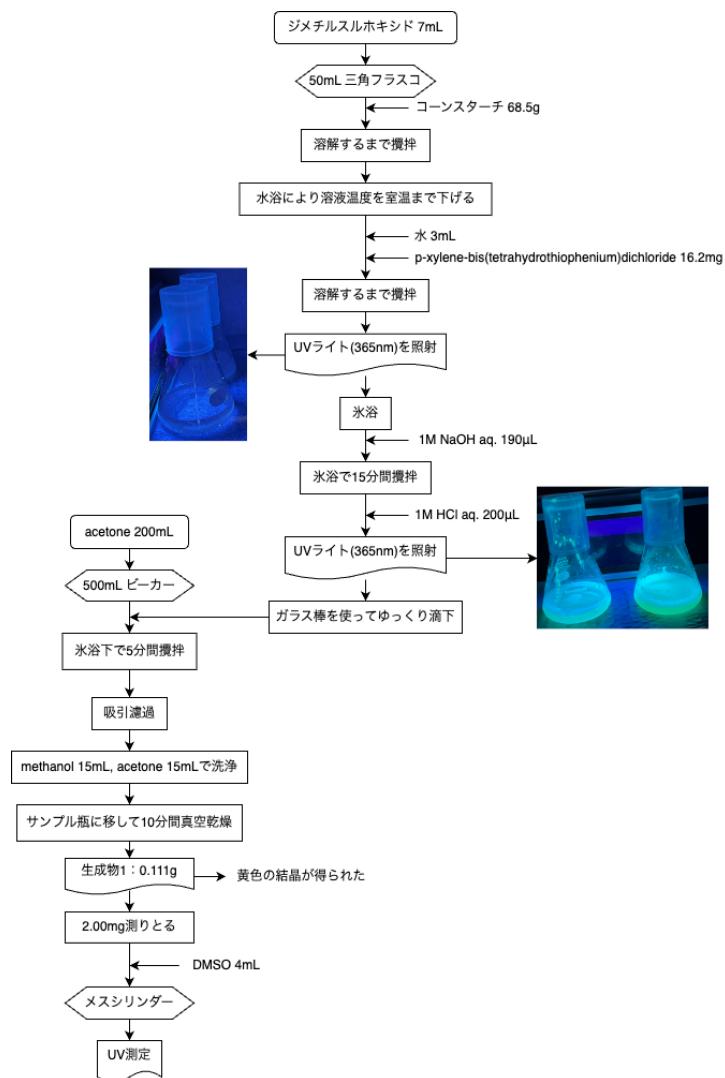


図 1: 生成物 1 合成のフローチャート

2.2 生成物 2 の合成

生成物 2 の合成のフローチャートを図 2 に示す。

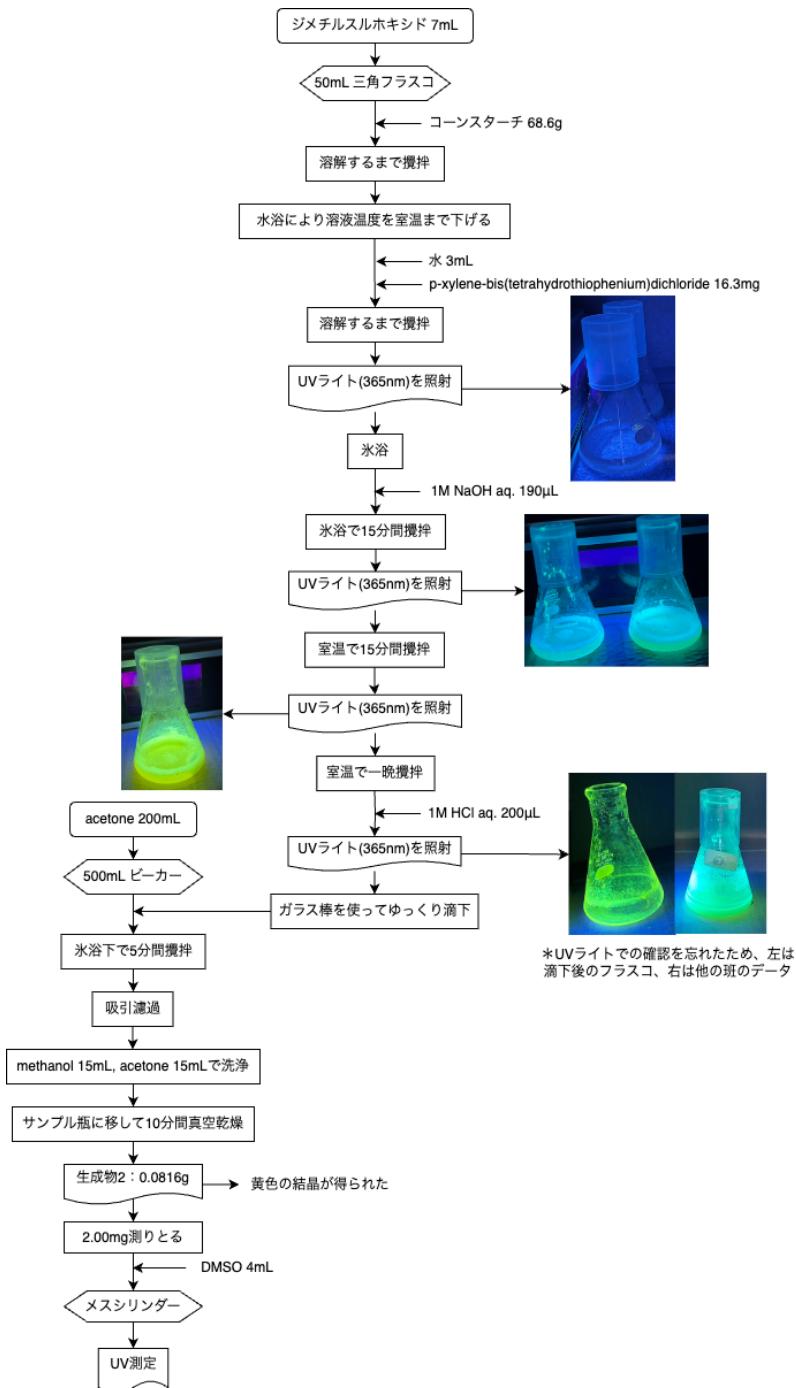


図 2: 生成物 2 合成のフローチャート

2.3 生成物 3 の合成

生成物 3 の合成のフローチャートを図 3 に示す。

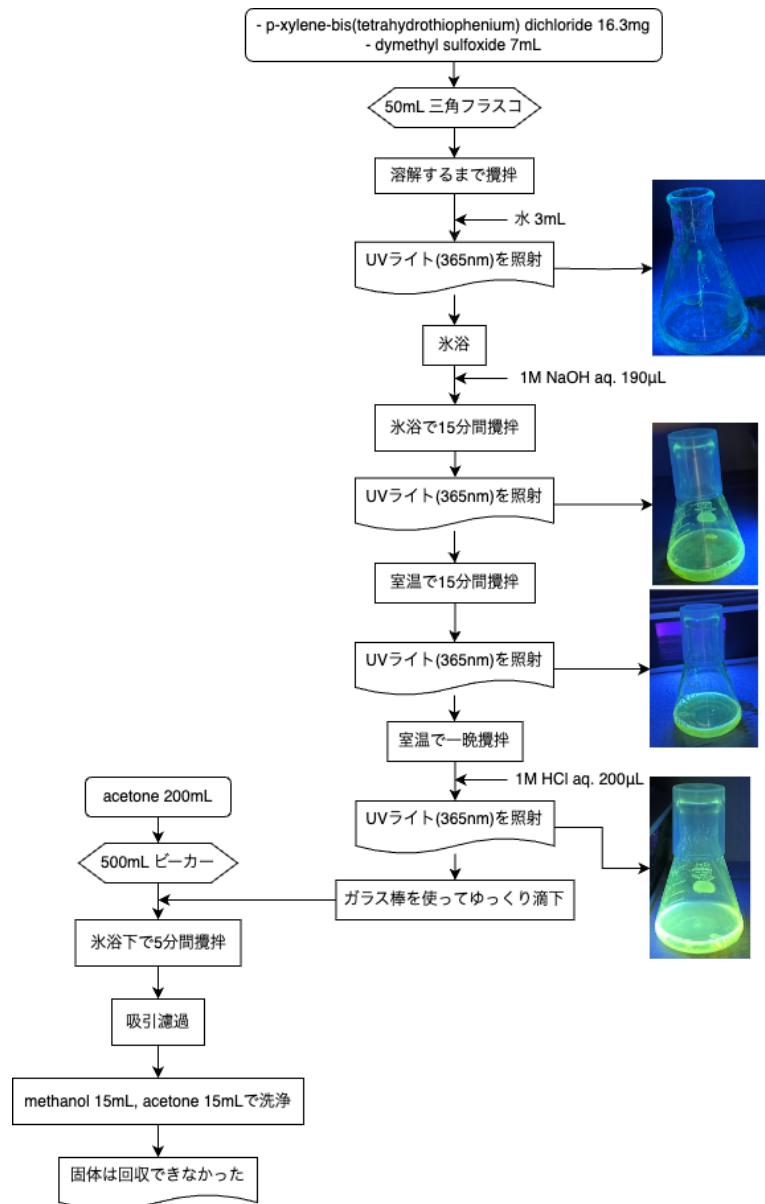


図 3: 生成物 3 合成のフローチャート

2.4 PL 測定

PL 測定のフローチャートを図 4 に示す。

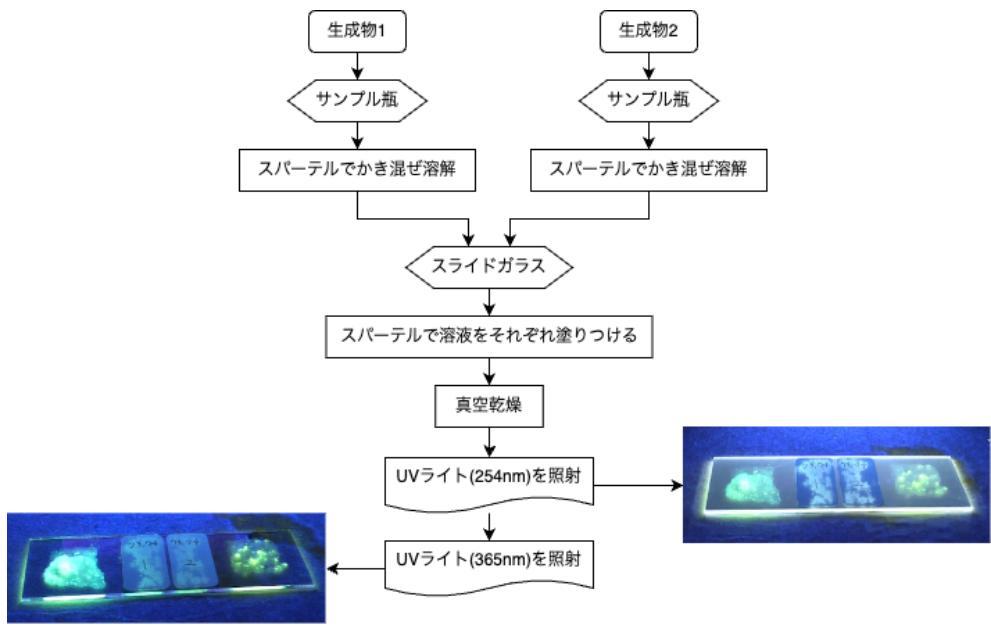


図 4: PL 測定のフローチャート

3 結果

生成物 1, 2 の吸収・蛍光・励起スペクトルの測定結果をそれぞれ図 5, 6, 7 に示す。

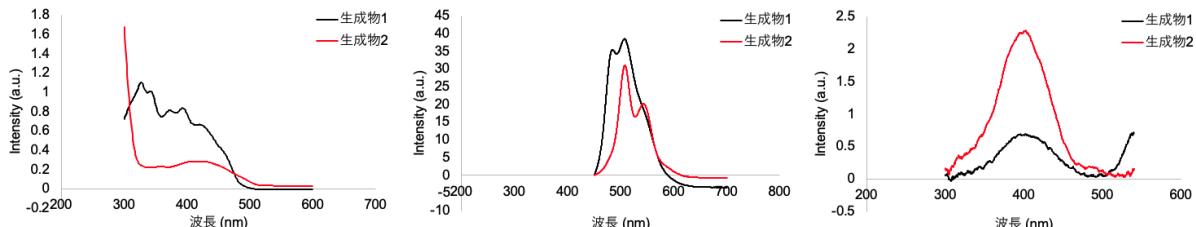


図 5: 生成物 1,2 の吸収スペクトル 図 6: 生成物 1,2 の蛍光スペクトル 図 7: 生成物 1,2 の励起スペクトル

また、フィルム上の生成物 1, 2 の蛍光・励起スペクトルの測定結果をそれぞれ図 8, 9 に示す。

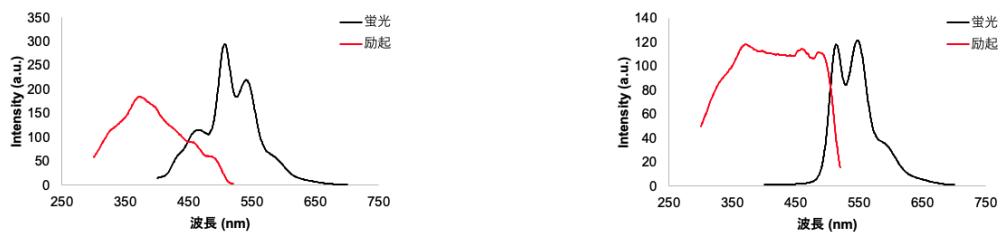


図 8: フィルム上の生成物 1 の蛍光・励起スペクトル 図 9: フィルム上の生成物 2 の蛍光・励起スペクトル

4 考察

4.1 フィルム状態と溶液状態での蛍光スペクトルの違い

フィルム状態と溶液状態での蛍光スペクトルを比較すると、フィルム状態で測定した場合の方がピークがブロードになっていることが読み取れる。これは DMSO は極性溶媒であり、溶液状態では励起状態で安定化されるためだと考えられる。通常の遷移では励起状態は基底状態よりも分極しており、溶媒の極性が高ければ、励起状態は双極子-双極子相互作用によって、基底状態よりも安定化の度合いが大きくなる。この安定化によって、フィルム状態では溶媒状態に比べてピークがブロードになっていると考えられる。

4.2 反応温度と時間の違いによる各種スペクトルの違い

生成物 2 は、生成物 1 とは異なり、室温で一晩反応を行った。この違いによって、生成物 1、2 は以下の図 10 に示したようになると考えられる。

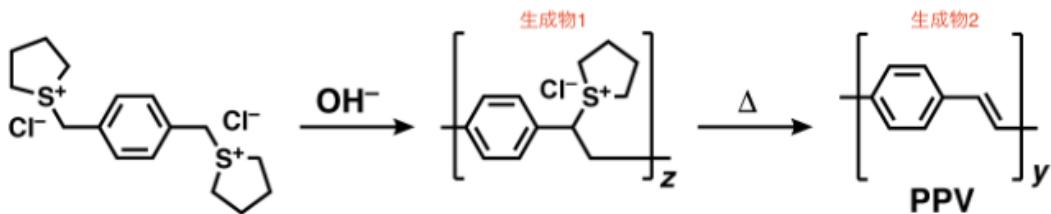


図 10: 生成物 1,2 の構造

4.2.1 吸収スペクトルでの違い

図 10 で示した構造から、生成物 2 ではアルケンが生成されることにより共役が伸び、長波長シフトすると考えられる。共役が伸びることで、 π 骨格全体に電子が非局在化し、共鳴混成構造として表される。このため、HOMO と LUMO 間のエネルギー差は孤立した二重結合の場合よりも小さくなるため、長波長側で吸収を起こすと考えられる。

図 5 より、生成物 1, 2 の吸収スペクトルは大きく異なっていることがわかる。生成物 1 では、320nm 付近と 400nm 付近にピークが見られ、生成物 2 では、300nm 付近と 430nm 付近にピークが見られた。生成物 2 での 300nm 付近でのピークは溶媒や不純物によるピークであると考えられる。300nm 付近での不純物のピークとしてはガラスが考えられる。生成物 2 のピークが 430nm 付近にシフトしていることから、生成物 2 では共役が伸びていることが言える。

4.2.2 蛍光スペクトルでの違い

図 6 より、生成物 2 の蛍光スペクトルは、生成物 1 の蛍光スペクトルに比べて長波長側にシフトしている。図 7 より、励起スペクトルは、生成物 1, 2 ともに 400nm 付近にピークが見られるため、生成物 2 は生成物 1 に比べてストークスシフトが大きくなっていると言える。これは、生成物 1 では共役が芳香族環のみであるのに対し、生成物 2 ではアルケンが共役に加わったことによるものと考えられる。芳香族炭化水素のように骨格

の剛性が高い場合はストークスシフトが小さい。逆に励起状態で構造が大きく変化する場合はストークスシフトが大きい。[2] 生成物 2 では、アルケンが共役に加わったことにより、励起状態で構造が生成物 1 と比べて大きく変化するため、ストークスシフトが大きくなっていると考えられる。

4.2.3 励起スペクトルでの違い

図 7 より、生成物 1,2 の励起スペクトルのピークは 400nm 付近でほぼ同じであったが、生成物 2 のピークの強度が生成物 1 に比べて大きくなっていることが読み取れる。このことから、生成物 2 の方が強い蛍光を示すということが言える。これはフローチャートで示した UV 照射による蛍光強度の結果からも読み取ることができる。

4.3 Corn starch がない場合の実験との比較

コーンスターチがない場合、つまりアミロースと複合体を形成せずに合成を行った場合、生成物を得ることができなかつた。これは、ポリマーの成長において、アミロースがテンプレートとして働いているためだと考えられる。アミロースは螺旋構造を持っており、この螺旋構造の中は疎水的となっているためモノマーが入りやすい。また、アミロースは直線上になっているため、重合が進みやすい。このため、アミロースがテンプレートとして働くことで、生成物が得られると考えられる。

参考文献

[1] 有機化合物のスペクトル解析入門, T.M. ハーウッド, T.D.W. クラリッジ

[2] 蛍光分光法, 大谷弘之,

https://www.jstage.jst.go.jp/article/kogyobutsurikagaku/59/1/59_22/_pdf/-char/ja