

RAFT 重合を利用した色素積層型発光性オリゴマーの創製

(九大工¹・九大院工²・九大CMS³) ○井福 雅也¹・井芹 将太²・小西 悠斗²・
 畠越 恒²・小野 利和^{2,3}・星野 友²

Preparation of Dye-stacked Luminescent Oligomers Using RAFT Polymerization (¹*Faculty of Engineering, Kyushu University*, ²*Graduate School of Engineering, Kyushu University*, ³*Center for Molecular Systems, Kyushu University*) ○Masaya Ifuku,¹ Shota Iseri,² Yuto Konishi,² Hisashi Shimakoshi,² Toshikazu Ono,^{2,3} Yu Hoshino²

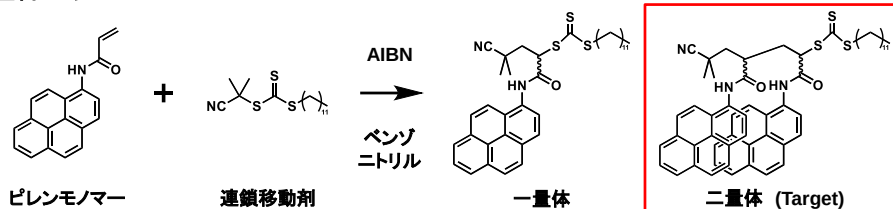
Pyrene emits strong excimer emission by forming aggregates in the excited state. It is used in biosensors because it shows high fluorescence quantum yield and large Stokes shift. Recently, Hoshino and co-workers established a method that prepared monodisperse oligomers by the use of RAFT polymerization and chromatographic purification. In this study, we synthesized pyrene monomer and prepared monodisperse pyrene oligomers by the same method and evaluated their optical properties. Monodisperse oligomers were prepared by normal phase column after RAFT polymerization carried out under degassing in benzonitrile at 70°C for 3 days by adding initiator, monomer and RAFT agent by chain transfer agent. Fluorescence spectra showed successful polymerization of dimeric oligomers emitting intramolecular excimer.

Keywords : RAFT Polymerization; Oligomer; Pyrene; Excimer

ピレンは励起状態において会合体を形成することにより強いエキシマー発光を生じ、高い蛍光量子収率と大きなストークスシフトを有することから、バイオセンサー等に利用されている。近年星野らは、可逆的付加開裂連鎖移動(Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer; RAFT)重合によって低量体数オリゴマーを合成し、それらをシリカゲルカラムにより分離精製を行い、単分散オリゴマーを調製する手法を確立した¹⁾。本研究では、ピレンを側鎖に有するモノマーを合成し、同様の手法を用いて単分散ピレンオリゴマーの合成を検討した。また、ピレンオリゴマーの量体数および構造とその光機能の相関を評価した。

開始剤とモノマー及び連鎖移動剤を加え、ベンゾニトリル中脱気下で 70°C、3 日間の条件で重合を行い、順相カラムにより単分散オリゴマーを単離した。蛍光スペクトルの結果から、分子内エキシマーを示すオリゴマーの合成が示唆された。

重合スキーム



1) Y. Saito, R. Honda, S. Akashi, H. Takimoto, M. Nagao, Y. Miura, Y. Hoshino, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202206456.