

芳香族化合物を有するフェノチアジン系オリゴマーの合成とその性質

今本翔也*・今野大地**・香西博明*†

*関東学院大学理工学部理工学科化学学系 神奈川県横浜市金沢区六浦東1-50-1 (〒236-8501)

**関東学院大学工学部物質生命科学科 神奈川県横浜市金沢区六浦東1-50-1 (〒236-8501)

† Corresponding Author, E-mail: kouzai@kanto-gakuin.ac.jp

(2016年2月5日受付, 2016年3月16日受理)

要 旨

本研究では、メトキシベンゼン基やジメチルアニリン基を有するフェノチアジン誘導体を合成し、鈴木-宮浦カップリング反応を用いてジオクチルフルオレンボロン酸化合物との共重合を行った。その結果、ポリマーの数平均分子量 (M_n) は2700 ~ 2900、重量平均分子量 (M_w) は4300 ~ 5700、分子量分布は1.7 ~ 2.0であった。また、トルエンやクロロホルムなどの有機溶媒に可溶であった。ポリマーの10%熱重量損失温度は390 ~ 400℃と高い熱安定性を示した。蛍光スペクトル測定の結果、PMBPOFはTHF溶液中で420 nmと460 nmにピークが見られ、青色の発光を示した。また、PMBPOFフィルムの蛍光スペクトルは480 nmにピークを確認し、水色の発光が観察できた。同様に、PDMAPOFもまたTHF溶液およびフィルムで発光性を示した。

キーワード：フェノチアジン、芳香族化合物、鈴木-宮浦カップリング、蛍光性、耐熱性

1. 緒 言

共役系高分子は単結合と二重結合の繰り返しからなる共役構造を有しており、豊富な π 電子を含む構造から発光性や導電性などの特異な性質を示すことで知られている。近年では、エレクトロニクス分野の発展にともない、有機エレクトロルミネッセンス (EL) 材料や半導体材料など数多くの応用研究がなされている¹⁻³⁾。中でも、次世代の薄型ディスプレイとして注目されている有機ELにおける発光材料や電荷輸送材料などへ用いることで、素子の小型化・薄型化・低コスト化などが見込まれている^{4,5)}。しかし、共役系高分子を用いた発光材料は低分子系材料と比較すると輝度や発光効率などの性能の悪さや安定性が悪いことなどが課題とされ、それらの解決が求められている^{6,7)}。また、共役系高分子は主鎖が剛直であるため、不溶・不融となり、成型性や加工性が悪いという欠点も有している。そのため、溶解性や加工性を向上させることも求められている。

筆者らはこれまで、発光性分子であるピレンを有するポリアセチレン類の合成やフルオレンおよびカルバゾールなどの芳香族化合物を用いた共役系高分子の合成などを報告しており、ELとの相関を示すフォトルミネッセンス (PL) 測定を行い、その発光性を明らかにしている⁸⁻¹¹⁾。近年では、発光性分子であるフェノチアジンを原料とした共役系高分子の合成を試みている¹²⁾。フェノチアジンは窒素原子や硫黄原子を有する芳香族化合物であり、発光性や耐熱性に優れていることから発光性高分子材料の原料として期待されている。また、N位にさまざまな置換基を導入することが可能であり、これまでは溶解性の向上を目的として、N位にエチルヘキシル基やヘキシル基等の長鎖アルキル基を導入したフェノチアジン系ポリマーの合成が行われてきた^{13,14)}。

そこで本報では、アルキル基の代わりにかさ高い置換基である芳香族化合物を導入することで、フェノチアジン系ポリマーの耐熱性や発光性の向上を検討した。芳香族化合物としてはメトキシベンゼン基やジメチルアニリン基を使用して、プロモ化モノマーの合成を行った。得られたモノマーとジオクチルフルオレンボロン酸化合物との重合を行い、得られたポリマーの溶解性や耐熱性を明らかにするとともに、その発光性についても検討を行った。

2. 実 験

2.1 試薬

モノマーの合成に使用したフェノチアジン、4-ブロモアニソール、4-ブロモ-N,N-ジメチルアニリン、N-ブロモスクシンイミド (NBS) は東京化成工業(株)製の市販品をそのまま用いた。炭酸カリウム、ポリエチレングリコール400 (PEG-400) は和光純薬(株)製の市販品をそのまま用いた。銅粉末は関東化学(株)製の市販品をそのまま用いた。重合で使用した9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ジボロン酸ビス (1,3-プロパンジオール) エステル (DOF-DBA)、触媒であるテトラキス (トリフェニルフォスフィン) パラジウム [Pd(PPh₃)₄]、相間移動触媒であるメチルトリ-n-オクチルアンモニウムクロリド (Aliquat 336) は、シグマアルドリッチジャパン(株)製の市販品をそのまま用いた。その他の一般的な試薬については、必要ならば常法により精製して使用した¹⁵⁾。

2.2 monomerの合成

2.2.1 10-(aryl)-phenothiazineの合成

2.2.1.1 10-(4'-methoxybenzene)phenothiazine (MBP : 1a)の合成

合成経路をScheme 1に示す。200 mLのナス型フラスコ中にフェノチアジン3.98 g (20.0 mmol)、4-ブロモアニソール