主鎖にフェノチアジンを有する高分子の合成とその性質

沼田睦章*・鈴木大輝*・香西博明*,†

(2010年3月8日受付；2010年8月30日受理)

要 旨

本研究では、新たな有機蛍光材料として注目されているフェノチアジンに、高い溶解性を有する2-エチルヘキシルプロマイドを付加させ、Suzuki-Miyauraカップリングを用いて共重合を行った。生成ポリマーは、数平均分子量 (M_n)、 9.8×10^3 重量平均分子量 (M_w) 15.7×10^3 であり、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。TG測定によるポリマーの熱重量損失開始温度は、378℃と一般的な蛍光性高分子材料に比べ高い熱安定性を示した。また光機能性について検討した結果、蛍光スペクトル測定では493 nmにおいて蛍光ピークを示し、青緑色に発光した。

1. 緒 言

現在、蛍光性高分子材料は、携帯電話やパソコンなどの電化製品に多く使用されており、重要な材料の一つとなっている。その中でも有機エレクトロルミネッセンス (EL) は、液晶やプラズマディスプレイなどに代わる次世代の薄型ディスプレイとして注目されている。従来の型のものなどとは異なり、有機ELでは電圧をかけることで蛍光材料自身が発光する性質をもっている。そのため、バックライトを必要とせず、高密度化・高集積化が可能となるので、次世代の蛍光材料として盛んに研究が行われている¹⁻³⁾。その中でもフェノチアジンは、光応答性や耐熱性、導電性が優れていることから蛍光材料として用いられている。しかし、フェノチアジン自身にも不溶・不融などの改善すべき問題点がある。そこで、本研究ではフェノチアジンに溶解性の向上を目的として、2-エチルヘキシルプロマイドを作用させ、光応答性を有する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) エステルとのSuzuki-Miyauraカップリング反応を用いての重合させることにより、熱的に安定で汎用の溶媒に対して溶解性が予想されるポリマーを合成し、その諸性質について検討を行った。

2. 実 験

2.1 試薬

モノマーである10-(2-エチルヘキシル)-フェノチアジンと3,7-ジブromo-10-(2'-エチルヘキシル)-フェノチアジンの合成段階で使用するフェノチアジン、臭素は、東京化成工業(株)の市販品をそのまま使用した。2-エチルヘキシルプロマイドは、シグマアルドリッチジャパン(株)の市販品をそのまま用いた。

重合の段階で使用した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、重合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 [$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$] は、シグマアルドリッチジャパン(株)の市販品をそのまま用いた。また、ほかの試薬についても市販のものをそのまま使用した。

2.2 合成方法

2.2.1 10-(2-エチルヘキシル)-フェノチアジンの合成

合成経路をScheme 1に示す。200 mlのナス型フラスコ中に水酸化ナトリウム6.03 g (0.15 mol)、フェノチアジン19.92 g (0.1 mol)

Scheme 1

*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@gakuin.ac.jp

を加え、溶媒としてジメチルスルホキシド (DMSO) を 50 ml 用いて室温で 30 分かくはんした。その後、2-エチルヘキシルブロマイド 38.63 g (0.2 mol) を混合物に加えて、室温で 24 時間かくはんした。反応終了後、5%塩酸水溶液を加え、ジクロロメタンで抽出した。さらに、5%塩酸水溶液、純水の順で洗浄を行った。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて一晩乾燥させて、溶媒をエバポレーターで除去した。得られた液体をヘキサンと石油エーテル (2:1) の混合溶媒を用いて、カラムクロマトグラフィーで精製後、黄色の粘性のある液体で得られた。収量: 26.8 g (収率: 86.0%), d_4^{20} : 1.059 g/cm³, IR (KBr, pellet) 2890 cm⁻¹ (-CH₂-), 2850 cm⁻¹ (-CH₃), 1460 cm⁻¹ (-CH₂-), 750 cm⁻¹ (Ar-H)。¹H-NMR (δ , ppm from TMS in DMSO-*d*₆): 7.18 ppm (m, 4H, Ar-H), 7.03 ppm (m, 2H, Ar-H), 6.92 ppm (d, 2H, Ar-H), 3.75 ppm (t, 2H, CH₂N), 1.80 ppm (m, 1H, CH), 1.40 ~ 1.16 ppm (m, 8H, CH₂), 0.86 ppm (s, 3H, CH₃), 0.84 ppm (s, 3H, CH₃)。¹³C-NMR (δ , ppm from TMS in DMSO-*d*₆): 145.2 ppm, 127.4 ppm, 127.1 ppm, 124.5 ppm, 122.3 ppm, 116.1 ppm (Ar-C), 50.1 ppm (CH₂N), 35.2 ppm (CH), 31.3 ppm, 29.8 ppm, 27.8 ppm, 23.2 ppm, 22.3 ppm (CH₂), 13.9 ppm, 13.7 ppm (CH₃)。

2.2.2 3,7-ジブロモ-10-(2'-エチルヘキシル)-フェノチアジン (DBEP) の合成

100 ml の三ツ口フラスコ中に 10-(2-エチルヘキシル)-フェノチアジン 9.34 g (0.03 mol), 溶媒としてジクロロメタン 50 ml を加え、滴下ロートを用いて臭素 4.79 g (0.06 mol) を溶液に滴下し、室温で 4 時間かくはんした。その後、5%水酸化ナトリウム水溶液を反応混合物に加えて、30 分かくはんを行った。反応終了後、反応混合物に飽和食塩水を加え、ジクロロメタンで抽出した。さらに、飽和食塩水、純水の順で洗浄を行い、硫酸マグネシウムを加えて一晩乾燥させた。エバポレーターを用いて有機層を濃縮し、得られた液体を展開溶媒にヘキサンを用いてカラムクロマトグラフィーで精製を行った。その結果、黄色の粘性のある液体で得られた。収量: 0.25 g (収率: 41.7%), d_4^{20} : 1.126 g/cm³, IR (KBr, pellet) 2890 cm⁻¹ (-CH₂-), 2850 cm⁻¹ (-CH₃), 1460 cm⁻¹ (-CH₂-), 750 cm⁻¹ (Ar-H), 530 cm⁻¹ (C-Br)。¹H-NMR (δ , ppm from TMS in DMSO-*d*₆): 7.18 ppm (m, 4H, Ar-H), 6.92 ppm (d, 2H, Ar-H), 3.75 ppm (t, 2H, CH₂N), 1.80 ppm (m, 1H, CH), 1.40 ~ 1.16 ppm (m, 8H, CH₂), 0.86 ppm (s, 3H, CH₃), 0.84 ppm (s, 3H, CH₃)。¹³C-NMR (δ , ppm from TMS in DMSO-*d*₆): 145.2 ppm, 127.4 ppm, 127.1 ppm, 124.5 ppm, 122.3 ppm, 116.1 ppm (Ar-C), 50.1 ppm (CH₂N), 35.2 ppm (CH), 31.3 ppm, 29.9 ppm, 27.8 ppm, 23.2 ppm, 22.3 ppm (CH₂), 13.9 ppm, 13.7 ppm (CH₃)。

2.3 ポリ [10-(2-エチルヘキシル)-フェノチアジン-3,7-ジイル-アルト-9,9-ジオクチルフルオレン] (PPDF) の合成

50 ml の三ツ口フラスコ中へ DBEP 0.09 g (0.2 mmol), 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 0.11 g (0.2 mmol) を加え、溶媒として脱水トルエン 2 ml, 2M-K₂CO₃ 水溶液 1.2 ml を用いてアルゴン雰囲気下で 30 分かくはんした。その溶液に、触媒として Pd(PPh₃)₄ 0.006 g (0.005 mmol) を加え、100 °C で 48 時間かくはんした。反応終了

後、その反応混合物を 10 倍量のメタノールに加えて、生じた沈殿物をろ過し、減圧下で一晩乾燥後、回収した。収量: 0.08 g (収率: 57.3%), IR (KBr, pellet) 2890 cm⁻¹ (-CH₂-), 2850 cm⁻¹ (-CH₃), 1460 cm⁻¹ (-CH₂-), 750 cm⁻¹ (Ar-H)。¹H-NMR (δ , ppm from TMS in CDCl₃): 7.18 ppm (m, 4H, Ar-H), 6.92 ppm (d, 2H, Ar-H), 3.75 ppm (t, 2H, CH₂N), 1.80 ppm (m, 1H, CH), 1.40 ~ 1.16 ppm (m, 8H, CH₂), 0.86 ppm (s, 3H, CH₃), 0.84 ppm (s, 3H, CH₃)。¹³C-NMR (δ , ppm from TMS in CDCl₃): 151.9 ppm, 145.1 ppm, 140.1 ppm, 139.0 ppm, 136.2 ppm, 127.9 ppm, 126.4 ppm, 126.1 ppm, 124.7 ppm, 121.1 ppm, 120.2 ppm, 116.3 ppm (Ar-C), 55.4 ppm (CH₂N), 51.3 ppm (CH), 40.7 ppm, 36.1 ppm, 32.1 ppm, 31.2 ppm, 29.5 ppm, 28.9 ppm, 24.3 ppm, 24.0 ppm, 23.4 ppm, 23.4 ppm, 22.9 ppm (CH₂), 14.4 ppm, 10.8 ppm (CH₃)。Anal. Calcd for (C₄₉H₆₃N₁S₁)_n: C, 81.44%; H, 8.90%; N, 1.91%。Found: C, 82.70%; H, 9.37%; N, 1.98%。

2.4 測定

赤外吸収スペクトル (FT-IR) は、日本分光(株)の FT/IR-615 を用いた KBr 法を用いて測定した。核磁気共鳴スペクトル (NMR) は、VARIAN Technologies Japan Ltd. 製 MERCURY plus 400 MHz を用いた。分子量測定は東ソー(株)製 HLC-8220 ゲル透過クロマトグラフィー (GPC) を用いてポリスチレン換算で算出した。紫外線吸収スペクトル (UV-vis) は日本分光(株)製の紫外可視近赤外分光光度計 (V-670) を使用し、溶媒に THF を用いて測定した。蛍光スペクトルは日本分光(株)製の分光蛍光光度計 (FP-6500) を使用し、溶媒に THF を用いて測定した。TG-DTA はリガク(株)製 (TG8120) を用いて、窒素雰囲気下で昇温速度 10 °C/min で測定した。元素分析は、Euro Vector 社製の小型分析装置 Euro EA3000 を用いた。

3. 結果および考察

モノマーの構造解析には FT-IR および ¹H-NMR, ¹³C-NMR を使用した。FT-IR の解析結果から、3300 cm⁻¹ 付近に見られたフェノチアジンに含まれる N-H 伸縮振動の消失が確認できた。また、新たに 530 cm⁻¹ 付近にベンゼン環の 3,7-位に臭素を付加させたことによる C-Br 伸縮振動の吸収ピークが確認できた。¹H-NMR 測定からは 8.6 ppm 付近に見られたフェノチアジンに含まれる N-H のピークと 7.2 ppm 付近に見られたフェノチアジンに含まれるベンゼン環の 3,7-位に臭素を付加させたことによるシグナルピークが消失した。一方、ポリマーは FT-IR の測定結果から 530 cm⁻¹ 付近においてモノマーで見られた C-Br 伸縮振動の消失が認められた。¹H-NMR 測定からはフェノチアジンとフルオレンに付加しているメチレン鎖である CH₃, CH₂, CH, ベンゼン環のシグナルピークが確認できた。

また、得られた PPDF の分子量は GPC 測定により、ポリスチレン換算で数平均分子量 (M_n) 9.8 × 10³, 重量平均分子量 (M_w) 15.7 × 10³ ($M_w/M_n = 1.6$) であった。また、PPDF は、トルエンやクロロホルム, THF などの有機溶媒に可溶であった。TG 測定の結果について Fig. 1 に示す。PPDF の熱重量損失開始温度は 378 °C と一般的な蛍光性高分子材料に比べ高い熱安定性を示した。紫外-可視吸収スペクトル測定の結果を Fig. 2 に示

Fig. 1 TG and heat flow curves of PPDF at a heating rate of 10 °C/min.

Fig. 2 UV-vis spectra of monomers and PPDF in THF. (a) 9,9-dioctylfluorene-2,7-diboronic acid bis(1,3-propanediol) ester, (b) 10-(2-ethylhexyl)-phenothiazine, (c) PPDF.

す。PPDFの紫外-可視吸収スペクトルから、325 nmにおいてフェノチアジンのものと思われる吸収ピークが確認できた。さらに、PPDFの蛍光スペクトル測定結果についてFig. 3に示す。325 nmの励起光をPPDFに照射したところ、493 nmにおいて可視光領域で青緑色の発光である極大ピークが見られた。これは3,7-ジブromo-10-(2'-エチルヘキシル)-フェノチアジンには見られなかった新たな蛍光ピークであった。紫外-可視吸収スペクトル測定による吸収ピークと蛍光スペクトル測定による蛍光ピークは3,7-ジブromo-10-(2'-エチルヘキシル)-フェノチアジンと比較しても、それぞれ極大ピークがレッドシフトしていることがわかる。これはポリマー化により、 π 共役面が拡大したことによるものと考えられる。また、PPDFは、ジメチルスルホオ

Fig. 3 Photoluminescence spectra of monomers and PPDF in THF. (a) 10-(2-ethylhexyl)-phenothiazine, (b) 9,9-dioctylfluorene-2,7-diboronic acid bis(1,3-propanediol) ester, (c) PPDF.

キシド、*N,N*-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、アセトン、トルエン、クロロホルムなどの有機溶媒に可溶であった。これは2-エチルヘキシル基を付与させることで、溶解性が向上したものであると考えられる。

4. 結 論

Suzuki-Miyauraカップリング反応を用いて、主鎖にフェノチアジン構造を有する共役系ポリマーの合成を行った。数平均分子量 (M_n) 9.8×10^3 、重量平均分子量 (M_w) 15.7×10^3 ($M_w/M_n 1.6$) であった。また、ポリマーはトルエンやクロロホルム、THFなどの有機溶媒に溶解性を示した。TG測定により得られたポリマーの熱重量損失開始温度は380 °C付近であった。一方、蛍光スペクトル測定では、493 nmにおいて蛍光ピークが確認でき、青緑色の発光が見られた。

謝 辞

本研究の一部は文部科学省ハイテク・リサーチ・センター整備事業「次世代超高密度電子回路技術を視野に入れたナノスケール構造体の創製技術の開発」(平成17年度～平成21年度)の援助により行われたものであります。

文 献

- 1) J. -F. Morin, M. Leclerc, D. Ades, A. Siove : *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 761 (2005).
- 2) D. -H. Hwang, S. -K. Kim, M. -J. Park, J. -H. Lee, B. -W. Koo, I. -N. Kang, S. -H. Kim, T. Zyung : *Chem. Mater.*, **16**, 1298 (2004).
- 3) S. Hayashi, S. Inagi, T. Fuchigam : *Macromolecules*, **42**, 3755 (2009).

Synthesis and Properties of Polymer Containing Phenothiazine in the Main Chain

Mutsuaki NUMATA *, Daiki SUZUKI * and Hiroaki KOUZAI *,†

* *Department of Applied Material and Life Science, College of Engineering, Kanto Gakuin University
1-50-1 Mitsuura-higashi, Kanazawa-ku, Yokohama 236-8501, Japan*

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

(Received March 8, 2010 ; Accepted August 30, 2010)

Abstract

We prepared a new 2-ethylhexyl-phenothiazine containing conjugated polymer alternating copolymer consisting of 9-fluorenone by using Suzuki-Miyaura coupling polymerization. The molecular weight of the polymer was $M_n = 9.8 \times 10^3$, $M_w = 15.7 \times 10^3$. In TG measurements of the polymer, weight loss started at 378 °C, which suggested the polymer had a good thermal stability. The synthesized polymer showed photoluminescence peak at 493 nm and polymer exhibited blue-green photoluminescence with peak of 493 nm.

Key-words : Phenothiazine, Suzuki-Miyaura coupling, Fluorescence, Organic electro-luminescence, Dissolubility