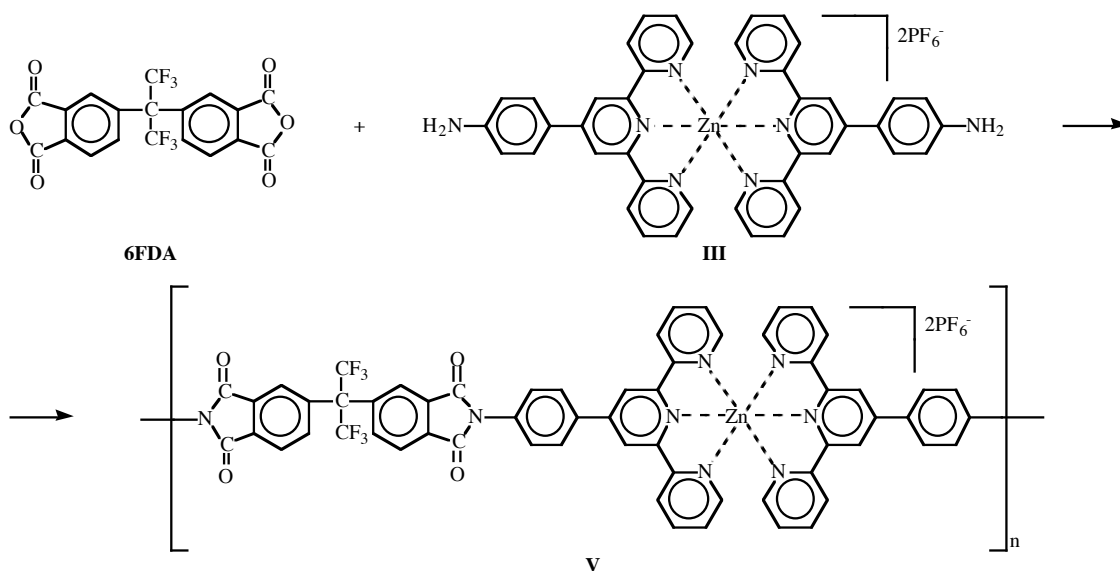


ビステルピリジン亜鉛錯体を主鎖または側鎖に有する 発光性ポリイミドの合成

神奈川県立 三枝 康男、山崎 秀秋、久保田 学

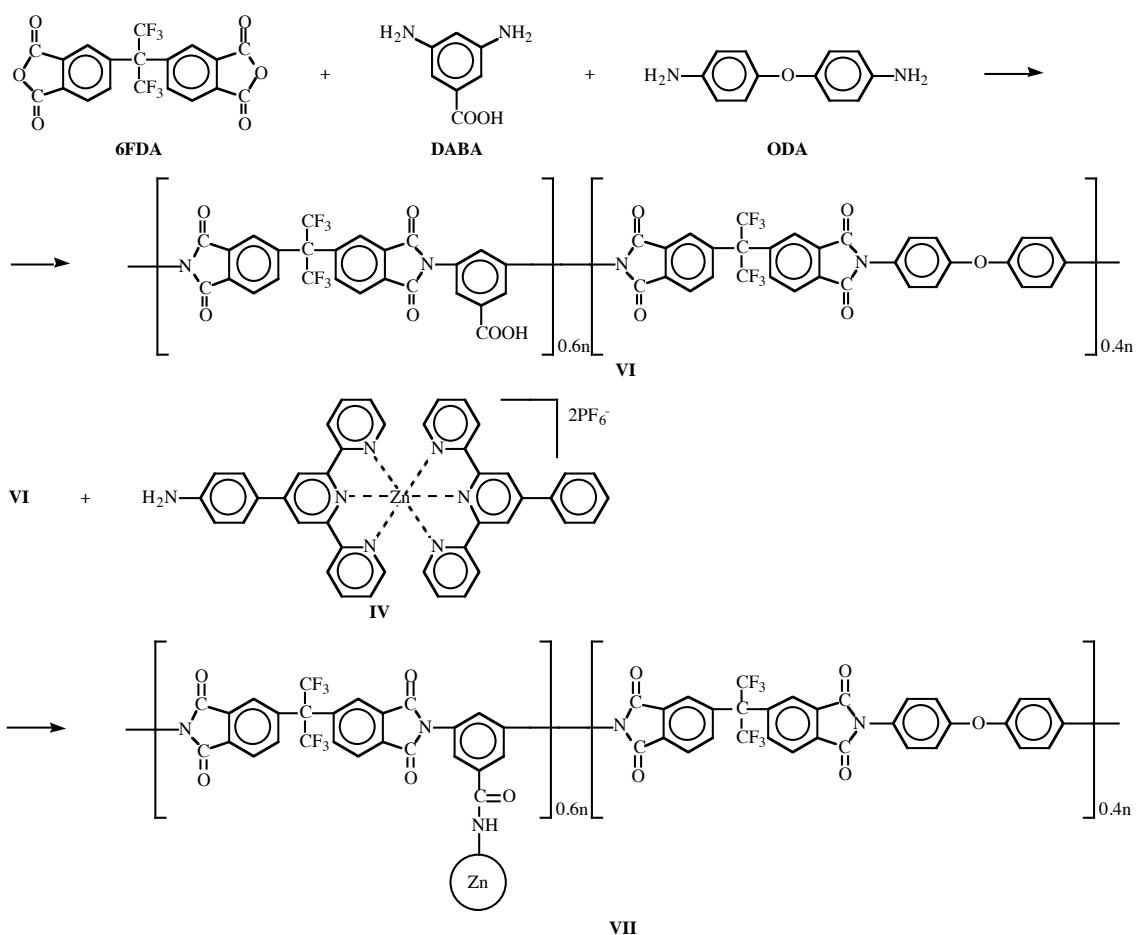
【緒言】

有機 EL 素子等に使用される有機発光材料として、種々の低分子・高分子化合物が開発されている。発光デバイス等の製造に於いて、低分子化合物を用いる場合、製造プロセスが蒸着方式に制約されるのに対して、高分子化合物では溶液にして製膜、或いはインクジェットプリント方式等が使えることから有利である。高分子発光材料として π 共役系高分子が知られているが、耐熱性や化学的安定性が十分でなく、微細加工も容易でない。ポリイミドは優れた耐熱性、電気絶縁性、機械強度や耐久性を有しており、前駆体であるポリアミド酸が製膜性に優れることから、表示用デバイス材料としての用途が期待されている。ポリイミド自身、紫外光を照射すると可視光領域に蛍光を発光する。しかし、電子不足の酸無水物芳香環と電子過剰のジアミン芳香環に起因する分子内、分子間での強い CT 相互作用により消光して、強度は極めて弱い。他方、テルピリジン類は金属イオンへの配位能が高く、その金属錯体に紫外光を照射すると可視光領域に強い蛍光を発光する。発光寿命が長い、発光波長が一定、スペクトルの形がシャープであるといった特徴を持ち、表示素子やセンシングに利用されている。本研究では、有機高分子にポリイミド、蛍光性官能基にテルピリジン亜鉛錯体をそれぞれ選択して、ビステルピリジン亜鉛錯体を主鎖または側鎖に導入した発光性ポリイミドを合成した。



【実験】

テルピリジン配位子、4'-フェニル-2,2':6',2''-テルピリジン^{1,2)} (I) および 4'-(*p*-アミノフェニル)-2,2':6',2''-テルピリジン³⁻⁵⁾ (II) は、文献記載の方法で合成した。ジアミノフェニルテルピリジン亜鉛錯体 (III) の合成：文献⁶⁾を参考にして、II とその 1/2 モル量の酢酸亜鉛をエタノール中で 15 時間還流させた後、これをろ過した。ろ液にヘキサフルオロリン酸カリウムの飽和水溶液を加えることで錯体 III を沈殿させた。収率 89%。



IR (KBr): 3398 (NH₂), 846 cm⁻¹ (PF). ¹H NMR (DMSO-*d*₆) : □9.17 (*s*, 4H), 9.10 (*d*, 4H), 8.25 (*d*, 8H), 7.90 (*d*, 4H), 7.46 (*d*, 4H), 6.84 (*d*, 4H), 6.05 ppm (*s*, 4H). モノアミノフェニルテルピリジン亜鉛錯体 (IV) の合成 : 文献⁷⁾を参考にして、2段階で合成した。等モル量の I と酢酸亜鉛をエタノール中で2時間還流させて、ビステルピリジン亜鉛錯体の前駆体となるジアセトナート化合物へ誘導した。収率97%。IR (KBr): 1478, 1413 cm⁻¹ (COO). ¹H NMR (CDCl₃) : □9.04 (*d*, 2H), 8.30 (*s*, 2H), 8.21 (*d*, 2H), 7.99 (*t*, 2H), 7.75-7.69 (*m*, 2H), 7.62-7.55 (*m*, 5H), 1.91 ppm (*s*, 6H).これを等モル量の II とメタノール中で1時間還流させた後、このろ液にヘキサフルオロリン酸カリウムの飽和水溶液を加えて錯体 IV を沈殿させた。収率84%。IR (KBr): 3398 (NH₂), 838 cm⁻¹ (PF). ¹H NMR (DMSO-*d*₆) : □9.41 (*s*, 2H), 9.20 (*s*, 2H), 9.19-9.10 (*m*, 4H), 8.45 (*d*, 2H), 8.28 (*d*, 4H), 7.94 (*t*, 4H), 7.83-7.70 (*m*, 4H), 7.58-7.41 (*m*, 5H), 6.83 (*d*, 2H), 6.05 ppm (*s*, 2H). 主鎖導入型ポリイミド (V) の合成 : ジアミノフェニルテルピリジン亜鉛錯体 III を NMP に溶解させ、これと等モル量の 4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物 (6FDA) を加えて室温でかき混ぜた。24 時間後、所定量の無水酢酸とピリジンを加えて 60°C で 24 時間攪拌した。多量のメタノールに再沈殿させてポリマー V を得た。収率 : 73%。IR (KBr): 1784, 1724 (C=O), 1369 (C-N), 840 cm⁻¹ (PF). 側鎖導入型ポリイミド (VII) の合成 : カルボキシル基を側鎖に有するポリイミド (VI) を合成し、この側鎖に高分子反応を用いてモノアミノフェニルテルピリジン亜鉛錯体 IV を導入した。3,5-ジアミノ安息香酸 (DABA) と 4,4'-オキシジアニリン (ODA) を 3:2 のモル比で NMP に溶解させ、ジアミンと等モル量の 6FDA を加えて室温で 24 時間かき混ぜた。所定量の無水酢酸とピリジンを加えて 60°C で 24 時

間攪拌した後、多量のメタノールに再沈殿させて支持体高分子 **VI** を得た。収率：99%。IR (KBr): 3098 (OH), 1784, 1729 (C=O), 1356 cm^{-1} (C-N). ポリイミド **VI** とこれに対して 3/5 モル量の **IV** を NMP に溶解させ、所定量の亜リン酸トリフェニルとピリジンを加えて 100°C で 24 時間かき混ぜた。多量のメタノールに再沈殿させてポリマー **VII** を単離した。収率：71%。IR (KBr): 1784, 1727 (C=O), 1351 (C-N), 842 cm^{-1} (C-N).

【結果と考察】

ジアミノフェニルテルピリジン亜鉛錯体 **III** は 2 モル量の **II** と 1 モル量の酢酸亜鉛から、モノアミノフェニルテルピリジン亜鉛錯体 **IV** は等モル量の **I** と **II** と、これらに対して 1/2 モル量の酢酸亜鉛からそれぞれ合成した。文献に従って合成したテルピリジン配位子 **I**²⁾と **II**³⁻⁵⁾、並びに亜鉛錯体 **III** と **IV** の構造は、¹H NMR によって確認した。主鎖導入型ポリイミド **V** は 4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物 6FDA と **III** から、側鎖導入型ポリイミドの支持体カルボン酸ポリマーは 6FDA と 3,5-ジアミノ安息香酸 DABA、4,4'-オキシジアニリン ODA (両ジアミンの仕込み比=3:2) から、どちらも溶媒に NMP、脱水環化試薬に無水酢酸/ピリジンを使用し、室温での開環重付加反応とそれに引き続く化学的脱水反応のワンポット法で合成した。後者カルボン酸ポリマー側鎖へのモノアミノフェニルテルピリジン亜鉛錯体 **IV** の導入は、亜リン酸トリフェニル/ピリジンを縮合剤に用いた直接法によって行い、側鎖導入型ポリイミド **VII** を得た。ポリマーの還元粘度は、主鎖導入型ポリイミド **V**、支持体カルボン酸ポリマー **VI**、側鎖導入型ポリイミド **VII** の順に 0.33、0.60、0.24 dL/g であった。両錯体ポリマー **V** と **VII** の DMAc 中で測定した UV-Vis スペクトルから両最大吸収波長を求め、この波長 (その順に 341、330 nm) で励起して PL スペクトルを測定すると、主鎖導入型、側鎖導入型によらずどちらも 485 nm 付近を中心とした青色領域に強い発光を示した。窒素雰囲気下での 5% 重量減少温度は、ポリマー **V**、**VI**、**VII** の順に 400、458、309°C、10% 重量減少温度はその順に 463、518、352°C であった。このように、ビステルピリジン亜鉛錯体の導入は、主鎖、側鎖を問わずポリイミドの耐熱性を低下させた。

【まとめ】

- 1) アミン官能基を有するビステルピリジン亜鉛錯体 **III** と **IV** の合成に成功した。
- 2) 主鎖、側鎖への導入に関わりなく、ビステルピリジン亜鉛錯体を導入したポリイミドは、485 nm 付近を中心波長とする青色領域に強い蛍光を発光した。
- 3) ビステルピリジン亜鉛錯体を導入したポリイミドは、その耐熱性を低下させた。

【参考文献】

- 1) S. Tu, T. Li, F. She, Q. Wang, J. Zhang, J. Xu, X. Zhu, X. Zhang, S. Zhu, and D. Shi, *Synthesis*, **18**, 3045 (2005).
- 2) J. Wang and G. S. Hanan, *Synlett*, **8**, 1251 (2005).
- 3) V. M. Mukkala, M. Helenius, I. Hemmila, J. Kanlare, and H. Takalo, *Helv. Chim. Acta*, **76**, 1361 (1993).
- 4) E. Z. Colman, J. D. Slinker, J. B. Parler, G. G. Malliaras, and S. Bernherd, *Chem. Mater.*, **20**, 388 (2008).
- 5) W. Y. Ng, X. Gong, and W. K. Chan, *Chem. Mater.*, **11**, 1165 (1999).
- 6) X. Chem, Q. Zhos, Y. Cheng, Y. Geng, D. Ma, Z. Xie, and L. Wang, *J. Lumin.*, **126**, 81 (2007).
- 7) S. Righetto, S. Rondena, D. Locatelli, D. Roberto, F. Tessore, R. Ugo, S. Quici, S. Roma, D. Korystov, and V. I. Srdanov, *J. Mater. Chem.*, **16**, 1439 (2006).