

## ポリ(ジベンズアゼピン)の合成, 特性, および機能性添加剤としての応用

林 英樹<sup>\*,†</sup>・村上恵次<sup>\*\*</sup>・尾之内千夫<sup>\*\*</sup>・小田三都郎<sup>\*</sup>・中尾秀信<sup>\*\*\*</sup><sup>\*</sup>名古屋市工業研究所 愛知県名古屋市熱田区六番3-4-41 (〒456-0058)<sup>\*\*</sup>愛知工業大学工学部応用化学科 愛知県豊田市八草町八千草1247 (〒470-0392)<sup>\*\*\*</sup>物質・材料研究機構 茨城県つくば市並木1-1 (〒305-0044)<sup>†</sup> Corresponding Author, E-mail: hayashi.hideki@nmiri.city.nagoya.jp

(2018年7月31日受付, 2018年10月29日受理)

## 要 旨

エチレン架橋型ジフェニルアミンをモノマーユニットとするポリ(ジベンズアゼピン)(PAzep)の合成を行い, 分光特性および電気化学特性の評価を行うとともに, 蛍光性添加剤としての評価も行った。PAzepは, 対応するジプロモ体(BrAzep)をモノマーとして脱ハロゲン化重縮合を行うことにより高い位置規則性にて得られた。架橋ユニットおよびN上の置換基により, 分光特性は変化した。重合方法によっても分光特性が変化することも確認できた。

PAzepのキャストフィルムのサイクリックボルタモグラム(CV)を測定したところ, キャスト溶媒としてトリフルオロ酢酸を用いた場合とジクロロエタンを用いた場合でCVが違っていたポリフェナザシリン(PPhenaz)の場合と違い, キャスト溶媒に対する依存性はなかった。この違いは, キャストフィルムのIRスペクトルのキャスト溶媒の依存性にもあらわれていた。また, 本論文で合成したPAzepをプラスチックに添加した試験片は強い蛍光を示したことから, 機能性添加剤としての有効性も示唆された。

キーワード: ポリジベンズアゼピン, 架橋ジフェニルアミン, 電気化学特性, 蛍光性添加剤

## 1. 緒 言

架橋ジフェニルアミン化合物(Fig. 1)は, 機能性材料として着目されており, その架橋ユニット(X)がO<sup>1</sup>, S<sup>2-4</sup>, SO<sup>3,4</sup>, SO<sup>2,4</sup>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-<sup>5,6</sup>, -SiR<sub>2</sub>-<sup>7-10</sup>などといった化合物を主鎖にもつポリマーの合成, 特性評価, および機能性材料への展開が行われている。その一方で, 筆者らも, 種々のモノシラン架橋型ジフェニルアミンであるフェナザシリンをはじめとした種々の架橋ジフェニルアミン系ポリマーの合成を行い, その特性評価およびその特性評価を行ってきた<sup>11-25</sup>。

その中で, 筆者らは, フェナザシリン含有ポリマーについて, 有機トランジスタ<sup>13,14</sup>や有機EL素子<sup>14-16</sup>, エレクトロクロ

ミック素子<sup>15,17</sup>といった電子デバイスの構成材料や, DNAとの複合化<sup>18,19</sup>やプラスチック材料に蛍光性機能をもたせるための添加剤<sup>20,21</sup>など, さまざまな機能性材料への展開について報告している。しかしながら, 実用化にあたっては, フェナザシリン骨格の化合物は一般に市販されておらず, 多段階のモノマー合成ステップ数を必要とするので, 架橋ジフェニルアミン系ポリマーの合成において, よりプロセスの簡略化が求められる。そこで, 本研究においては, エチレン架橋型ジフェニルアミン(ジベンズアゼピン)に着目した。ジベンズアゼピンにおいては, ジフェニルアミンの特性発現が期待できるだけでなく, N-置換型誘導体が生理活性を示すことが報告されている<sup>26-28</sup>ことから, 本骨格化合物は一般に市販されており, さまざまな置換基への展開が容易となると考えられる。ジベンズアゼピンを主鎖にもつポリマーについては, 筆者らが合成したものも含めてさまざまなコポリマーの報告がなされているもの<sup>5,6,23-25</sup>, ホモポリマーの合成については多くない。筆者らは, 酸化重合によるホモポリマー合成を行っている<sup>22</sup>が, この重合法は, 合成は簡便に行えるものの, 結合位置の制御が難しい場合がある。そこで, ジハロゲン化合物をモノマーとする脱ハロゲン化重縮合法<sup>29</sup>に着目した。この手法は, 位置規則性の高いポリマーを得ることができるものであり, ジベンズアゼピンコポリマーの合成においてもジプロモジベンズアゼピンをモノマーとして用いているため, 本手法によるホモポリマーの合成は割合と容易であると考えられる。本論文では, ジプロモジベンズアゼピンをモノマーとしたポリ(ジベンズアゼピン)(PAzep, Fig. 1)の位置規則性の高い方法での合成および得られたポリマーの特性評価, さらに蛍光性添加剤への応用につい

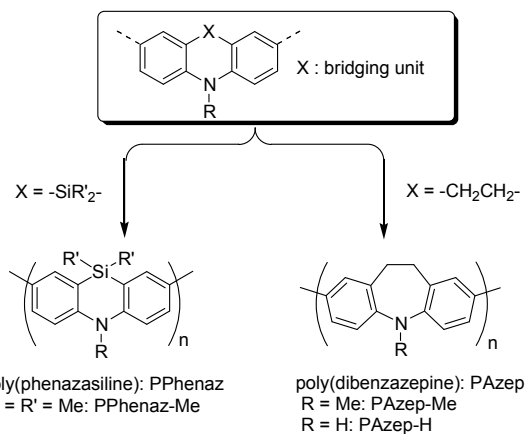


Fig. 1 Chemical structure of poly(diphenylamine)s with various bridged structures and related polymers.