4-(2-カルボキシビニル)- α -シアノケイ皮酸ジメチル エステルの光固相反応¹⁾²⁾

(1980 年 9 月 11 日 受理)

中西房枝*・田中俊光・角田文子・中西八郎

非対称ジオレフィン, 4-(2-カルボキシビニル)- α -シアノケイ皮酸ジメチルエステルの結晶の光反応を検討した。この化合物は *p*-ホルミルケイ皮酸メチルとシアノ酢酸メチルの縮合により収率よく合成され, 結晶は光照射により容易に環化付加反応を起こし, 頭-頭型シクロブタン環をもつ非晶性オリゴマーを生成することがわかった。この光挙動, 結晶構造はさきに研究された *m*-フェニレンジアクリル酸ジメチルと共通であり, 両者は同じ型の光反応性結晶に属することが明らかになった。また, この結晶, 増感剤 1,2-ベンゾアントラキノンおよびポリ(メタクリル酸メチル)から形成された薄膜は 430 nm 以上の光照射により鮮明な画像を形成し感光材料として有用であることが示された。

1 緒 論

著者らは種々のジオレフィン化合物の光固相重合について, 合成, 結晶構造解析の両面から研究を行ない, 典型的なトポケミカル重合であることを明らかにした³⁾。2,5-ジスチリルピラジンで代表されるジオレフィンはモノマー結晶→ポリマー結晶と光により変換する反応性結晶である。これらはいずれもベンゼン核に同種のオレフィン残基がついた棒状の対称ジオレフィンである。棒状でない対称ジオレフィンである *m*-フェニレンジアクリル酸ジメチルの結晶は光によりトポケミカルな二量化反応を経て非晶性オリゴマーを生成する⁴⁾。

非対称ジオレフィンについては Addadi ら⁵⁾が光学活性炭素を有するジオレフィンを合成し, 光学活性ポリマーの合成に成功しているが, そのほかは検討されていない。そこで, 本研究では光反応性結晶の研究の一環として非対称ジオレフィン, 4-(2-カルボキシビニル)- α -シアノケイ皮酸ジメチルエステル(以下, 遊離酸を CVCC, ジメチルエステルを CVCCMe₂ と略記する)を合成し, その結晶の光反応性を詳細に調べ, この分野の体系化の一助とした。

また, さきに服部ら⁶⁾は光固相重合性化合物を位相ホログラム用感材として利用することを試み成功した。最近, 光情報処理技

術の発展により, より特性のすぐれた感光材料の開発が望まれている。CVCCMe₂ の光に対する挙動は画像形成材としての観点からも興味深いものであるので感光材料への応用についても検討した。

2 実 験

2.1 4-(2-カルボキシビニル)- α -シアノケイ皮酸(以下 CVCC と略記する)の合成

p-ホルミルケイ皮酸 6.95 g (0.039 mol) をエタノール (250 ml) に加熱溶解後, シアノ酢酸 3.35 g (0.039 mol), 触媒としてピペリジン (4 ml) を加え 8 時間還流した。放冷後析出した黄白色の CVCC-ピペリジン塩をろ過し集めた。この CVCC-ピペリジン塩は水または水:エタノール (4:1) の混合溶媒から再結晶するとピペリジンは除かれるが結晶水を含んだ CVCC が得られる。示差熱重量分析によれば CVCC 1 分子あたり 0.7 分子の結晶水を含んでいる。収率 42%。

分析値 C 59.41%, H 4.30%, N 5.13%

C₁₃H₉O₄N·0.7 H₂O として

計算値 C 61.03%, H 4.09%, N 5.47%

この結晶水は 75°C で 15 時間減圧下にたもつと除かれ遊離な CVCC が得られる。分解温度 279~284°C。

分析値 C 63.38%, H 3.81%, N 5.55%

C₁₃H₉O₄N として

計算値 C 64.20%, H 3.73%, N 5.76%

2.2 4-(2-カルボキシビニル)- α -シアノケイ皮酸ジメチルエステルの合成

2.2.1 合成法 1: CVCC 9.52 g (0.039 mol) を触媒ピリジン (1 ml) の存在下に塩化チオニル (40 ml) 中で 4 時間還流した。塩化チオニルを減圧下に除去し, さらに脱水ベンゼンを加え減圧蒸留をくり返し黄色の CVCC ジクロリドを得た。CVCC ジクロリドにメタノール (60 ml) を徐々に加え 4 時間還流し放冷後析出

繊維高分子材料研究所, 305 茨城県筑波郡谷田部町東

- 1) この報文を“反応性結晶(第3報)”とする。
- 2) 前報(第2報), F. Nakanishi, M. Hirakawa, H. Nakanishi, *Isr. J. Chem.*, 18, 295(1979)。
- 3) たとえば, M. Hasegawa, Y. Suzuki, H. Nakanishi, F. Nakanishi, “Progress in Polymer Science Japan”, Kodansha Ltd. (1973) Vol. 5, p. 143~210。
- 4) F. Nakanishi, H. Nakanishi, M. Hasegawa, Y. Yamada, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 13, 2499(1975)。
- 5) L. Addadi, M. Lahav, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 2152 (1979)。
- 6) T. Mizuno, S. Hattori, M. Tawata, *J. Opt. Soc. Am.*, 67, 1651(1977)。

した CVCCMe₂ の結晶をろ過し集めメタノールで再結晶した。
収率 77%。

分析値 C 66.80%, H 4.84%, N 5.16%

C₁₅H₁₃O₄N として

計算値 C 66.41%, H 4.83%, N 5.16%

2.2.2 合成法 2: α -ホルミルケイ皮酸メチル 1.78 g (0.0094 mol) およびピペリジン (1 ml) を溶解したメタノール (20 ml) へメタノール (5 ml) に溶解したシアノ酢酸メチルを滴下し氷で冷却しながら 3 時間かきまぜをつづけた。一晚放置後ろ過し結晶を得た。収率 70%。

分析値 C 67.38%, H 4.75%, N 5.01%

C₁₅H₁₃O₄N として

計算値 C 66.41%, H 4.83%, N 5.16%

いずれの方法で得られた CVCCMe₂ も融点は 159~161°C である。

UV: $\lambda_{\max}$ (C₂H₅OH) 338 nm ($\epsilon=39000$)

UV: $\lambda_{\max}$ (KBr) 310 nm

2.3 光固相反応

石英反応管を用い CVCCMe₂ の結晶 (150 mg) を水 (100 ml) に分散させ 25°C 以下になるよう冷却しながら, 500 W キセノンランプで照射した。20 時間照射後 UV スペクトルによればモノマーの吸収がほとんどなくなり, 白色粉末が得られた。

分析値 C 65.51%, H 4.40%, N 5.11%

(C₁₅H₁₃O₄N)_n として

計算値 C 66.41%, H 4.83%, N 5.16%

2.4 光固相増感反応

2.4.1 増感剤の選択: 種々の増感剤と CVCCMe₂ を 1:1 (モル比) の割合に混合し, KBr 錠剤に成型し, これに単色光照射装置 (日本分光 CRM-FA) を用い, 430 nm の光照射を行ない二重結合の変化を IR スペクトルで追跡し増感作用を調べた。

2.4.2 光固相増感反応: CVCCMe₂ と増感剤 1,2-ベンゾアントラキノン (以下 BAQ と略記する) を 1:1 (モル比) の割合で THF に溶解し, 減圧下に蒸発乾固して得た混合物を水 (100 ml) に分散し, 430 nm 以上の光を 200 時間照射した。なお, 光源は 500 W キセノンランプを用いカットオフフィルター (コーニング社 No. 72-3) を使用した。照射物をヘキサン中でかきまぜることにより, BAQ をヘキサン中に溶解させ生成物を分離した。得られたやや黄色がかった白色粉末は分子量 580 である。

2.5 画像形成能テスト

CVCCMe₂ (0.12 g), BAQ (0.13 g) および支持体としてポリ(メタクリル酸メチル) (0.2 g) を THF (5 ml) に溶解した。この感光液をスピナー法によりガラス板 (2.3×2.6 cm²) にフィルム状に塗布した。このガラス板上にテストパターンを密着させ, 430 nm 以上の光を適当時間 (5~60 分) 照射した。このガラス板を 130°C の乾燥器で 30~60 分間熱処理を行ない画像の現象, 定着を行なった。

2.6 測定装置

IR スペクトル: 日立 251 型赤外分光光度計で測定した。

UV スペクトル: 島津 UV-200 ダブルビーム分光光度計で測定した。

NMR スペクトル: 日本電子 JEDL-C-60 HL (60 MHz) を用いた。内部基準として TMS を用いた。

分子量測定: 日立 117 型分子量測定装置を用い, 溶媒としては特級クロロホルムを用いた。

示差熱量分析: 理学電機標準型 (3085 CL) 示差走査熱量テンビンを用いた。

3 結果と考察

3.1 CVCCMe₂ の合成

原料が異なる 2 種の方法を試み比較した結果, いずれも収率はそれほど差がないが, 後者の方法で得られた結晶の方が精製が容易で 1 回の再結晶で光反応に使用しうる結晶が得られる。さらに前者の原料である CVCC はピペリジン塩で得られるので遊離するための操作が必要であり収率があまり高くない。一方, 後者

Fig. 1 Change in UV spectrum of CVCCMe₂ crystals on irradiation

Fig. 2 Change in NMR spectrum of CVCCMe₂ crystals on irradiation

A: CVCCMe₂ monomer

B: After irradiation for 1.5 h

C: After irradiation for 20 h (oligomer)

1: Benzene proton, 2: Olefinic proton, 3: Methoxyl

proton, 4: Methoxyl proton attached cyclobutane

ring, 5: Cyclobutane ring proton

Fig. 3 Change in the number mean molecular weight on irradiation

の原料である *p*-ホルミルケイ皮酸メチルは合成も容易であり、原料の点からも合成法 2 の方が有利である。

3.2 光固相反応

KBr 錠剤法により, CVCC, CVCCMe₂ の光反応を調べた結果, 前者はまったく光に安定であるのに対し, 後者は 1 分間光照射後, IR スペクトルにおいて二重結合の減少 (1635, 1610 cm⁻¹), UV スペクトル (図 1) では吸収極大の消失が観察され光に対して反応性の高いことがわかった。そこで CVCCMe₂ 結晶の光反応を合成的スケールで試みた。まず, 照射した結晶の NMR スペクトル (図 2) を調べた結果, 二重結合水素の減少, ベンゼン核水素の複雑化, シクロブタン環水素の出現, おおのこのメトキシカルボニル水素が 2 種類となるなどの現象が観察され, 20 時間光照射後には NMR スペクトルのピークは幅広くなってくる。また数平均分子量の変化を追跡してみると (図 3), 徐々に増加し 20 時間照射で 1200 となる。以上の事実および生成物の元素分析値が CVCCMe₂ のそれとほぼ同じ値であることから, 本反応では二重結合間で環化付加が起こりシクロブタン環を有するオリゴマー (約五量体) が生成されたと結論した。

このオリゴマーは示差熱重量分析では 120~180°C に平らで幅広い吸熱ピークが観察され粉末法 X 線回折では非晶性を示した。

CVCCMe₂ の結晶構造はすでに解析されており⁷⁾, 図 4 に示すように, 棒状で対称な光反応性ジオレフィン (図 5) とは顕著な相違を示し, 分子はもっとも短い軸 (3.965 Å) にそって面-面平行スタックを形成して積み重なっている。この結晶構造から環化付加反応は同種の二重結合間で起こり, 頭-頭構造のシクロブタン環が形成されることが推察でき, この構造は反応初期の NMR スペクトルからも裏づけられた。2 種類の二重結合の反応性に関しては, NMR スペクトルにおいて 2 種類のメトキシカルボニル水素が同程度に減少しそれぞれ異なったシフトのメトキシカルボニル水素に変換していることから, これらの反応性はほぼ同じと考えられる。

波長規制による両二重結合間の反応性の差, すなわち選択的二量体合成を期待して 330 nm 以上の光照射により反応を行なったが顕著な違いは認められなかった。2 分子間で両方の二重結合が反応して, シクロブタン環を 2 個もった二量体を生成する可能性

Fig. 4 The crystal structure of CVCCMe₂, viewed along the shortest axis of 3.956 Å

Fig. 5 The crystal structure of polymerizable diolefins

A : 2,5-Distyrylpyrazine
B : Dimethyl *p*-phenylenediacrylate

も考えられるが, これは分子量が徐々に二量体以上の大きくなっていくこと, IR スペクトルにおいて二重結合がかなりの照射時間を経ても残存していることから, その生成はほとんどないと考えられる。

CVCCMe₂ 結晶の光反応生成物が非晶性オリゴマーであるという点において, さきに報告した *m*-フェニレンジアクリル酸ジメチル⁴⁾と共通である。また, 両者の結晶構造^{7,8)}は分子がもっとも短い軸 (約 3.96 Å) に沿って重なっているという点で同じである。すなわち, 分子が 1/2 分子ずつずれて重なっている 2,5-ジスチリルピラジン型の結晶が結晶性高分子の生成に導くのに対して, CVCCMe₂ 型のそれは非晶性オリゴマーの生成に導くことが明らかにされた。

3.3 光固相増感反応

CVCCMe₂ は単独では 300 nm 付近の光照射により画像を形成する。本研究ではレーザー波長領域での感光材料の開発を目的としているので適当な増感剤を探索した。430 nm 付近の光で分光増感できる増感剤を調べた結果, BAQ で顕著な増感作用がみられた (図 6)。なお, *p*-ニトロアニリン, 2-ニトロフルオレンも弱いが増感作用はある。合成スケールでの BAQ による光増感反応は CVCCMe₂ 単独の反応に比較して二重結合の減少の速度は非常に遅い。

生成物の IR スペクトルはさきに得られたオリゴマーのそれとほとんど同じであるが数平均分子量は 580 で約二量体であり, 示差熱分析によれば 134°C に融点と考えられる幅広い吸熱ピークが

7) H. Nakanishi, Y. Sasada, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34**, 332(1978).

8) H. Nakanishi, Y. Sasada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 3182(1977).

Fig. 6 Plot of time vs. decrease of C=C at 1635cm^{-1} for photo-sensitized reaction of CVCCMe₂ crystals

●: BAQ, ○: *p*-Nitroaniline, ×: 2-Nitrofluorene

Fig. 7 Image obtained on CVCCMe₂, BAQ and poly(methyl methacrylate) film

観察された。すなわち、増感反応においても重合度は低い単独と同様なオリゴマー生成反応が起こっていると判断した。

3.4 画像形成能

CVCCMe₂, BAQ およびポリ(メタクリル酸メチル) から形成された薄膜は偏光顕微鏡で観察するとポリマー中に微結晶が散在した状態になっている。文字を書いたテストパターンを密着させ 430 nm 以上の光を十分間照射すると文字が書けたのが肉眼でわかる。これを 30 分間熱処理すると画像はさらに鮮明になり、偏光顕微鏡で観察すると露光部分は黒くなり微結晶が非常に少なくなっている (図 7)。

すなわち、露光部分はオリゴマー化し、熱をかけることによりオリゴマー付近の未反応の CVCCMe₂ は融点降下を起こし熔融し無定形ガラス状態となる。その結果、透明度を増し偏光顕微鏡下では暗視野となる。また、熱処理により BAQ が昇華することでも観察され、これらの結果、現象、定着がなされたと考えられる。

CVCCMe₂ からなる感材は、*m*-フェニレンジアクリル酸ジメチルのそれと比較してより短い露光時間でより鮮明な画像が得られ、レーザー波長領域の画像形成材としてかなり有望である。

本研究を行なうにあたり、御指導、御支援をいただきました当所第二部長加藤政雄博士、東京大学長谷川正木教授に深く感謝いたします。

Photochemical Reaction of Dimethyl Ester of 4-(2-Carboxyvinyl)- α -cyanocinnamic Acid in the Crystalline State†

Fusae NAKANISHI*, Toshimitsu TANAKA, Fumiko MIYAGAWA
and Hachiro NAKANISHI

Research Institute for Polymers and Textiles; Yatabemachi
Higashi, Tsukuba-gun, Ibaraki 305 Japan

Photochemical reaction of an unsymmetrical diolefin, dimethyl ester of 4-(2-carboxyvinyl)- α -cyanocinnamic acid (CVCCMe₂) has been investigated. CVCCMe₂ was prepared in good yield by condensation of methyl *p*-formylcinnamate with methyl cyanoacetate. CVCCMe₂ crystals were highly photoreactive and on irradiation gave the amorphous oligomer having the head to head type cyclobutane ring in the main chain. The photochemical behavior and crystal structure of CVCCMe₂ are the same as those of dimethyl *m*-phenylenediacrylate and they belong to the same type of photoreactive crystals. The thin film composed of CVCCMe₂ crystals, 1,2-benzanthraquinone as a sensitizer and poly(methyl methacrylate) showed high image resolution and proved to be useful as photosensitive materials.

† Reactive Crystals. III.