側鎖にスピロピラン骨格を有する置換ポリアセチレン類の合成と性質

中山雅敏*・渡 賢治*・三浦 渡*・香西博明*,†

(2008年10月7日受付；2009年4月14日受理)

要 旨

本研究では、光応答性部位としてスピロピラン骨格を側鎖に導入した新規置換アセチレンモノマーを合成し、Rh錯体触媒を用いて重合を行った。生成ポリマーは、重量平均分子量 (M_w) $6.4 \times 10^4 \sim 7.1 \times 10^4$ 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。このポリマーの光異性化挙動について検討した結果、紫外光照射前後のUV-visスペクトルより閉環体(スピロ環)から開環体(メロシアニン構造)への異性化が確認され、これにともない着色現象が観察された。また、TG測定からポリマーの熱重量損失開始温度は、 $300 \sim 350^\circ\text{C}$ と良好な熱安定性を示した。

1. 緒 言

外部刺激、とくに光に応答して物性や分子構造が変化するフォトクロミック分子は、特定のエネルギーの光を吸収して励起状態へ遷移し、化学結合の組み換えや切断により分子の形状が変化する非常に興味深い性質を有しており、このフォトクロミック反応にともなう分子形状、極性、屈折率などが大きく変化する。そのため光学素子や光記憶材料などへの応用が期待されている。そのうちの一つであるスピロピランは、光照射により可逆的に異性化し、これにともない吸収スペクトルや分子構造が変化する。また、この異性化挙動は、イオン解裂をともなうことから外部の環境、たとえば温度や溶媒などの違いにより、その挙動が大きく異なるという大変興味深い性質を有している。そのため、これらの分子物性変化を利用した光機能性材料の開発を目的として、高分子の主鎖または側鎖にスピロピランを導入した研究が多数報告されている¹⁻⁵⁾。そこで本研究では、置換基の違いにより液晶性^{6,7)}や非線形光学特性⁸⁾などさまざまな性質を示し、機能性材料への応用が期待されているポリアセチレンの側鎖にスピロピラン骨格を有する新規置換ポリアセチレンの合成を試みた。また、そのポリマーの性質と異性化挙動についても検討を行った。

2. 実 験

2.1 試薬

スピロピラン誘導体とアセチレンモノマーの合成段階で使用した2,3,3-トリメチルインドレニン、2-ブロモエタノール、8-ブロモオクタノールは、東京化成工業の市販品をそのまま使用した。また、4-エチル安息香酸は文献に従って合成した⁹⁾。

重合触媒である $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ は、シグマアルドリッチジャパン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。

2.2 分析装置

赤外線吸収スペクトル (FT-IR) は日本分光製 FT/IR-615 を用いて測定した。核磁気共鳴スペクトル (^1H NMR) は Varian Technologies Japan 製 Mercury plus 400 MHz を用いて測定した。分子量の測定には、日立製作所のクロマトデータ処理装置 (D-2520)、エルマの超高感度示差屈折計 (ERC-7515B)、昭和電工の GPC カラム (KF-805L) を用いて、ポリスチレン換算で、溶離液としてテトラヒドロフラン (THF) を使用して分子量を測定した。DSC は理学電気製の示差走査熱量計 Thermo plus (DSC8230) を用い、TG-DTA は理学電気製 Thermo plus (DSC8120) を使用し、窒素雰囲気下、昇温速度 $5 \sim 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ で測定した。

光照射はウシオ電機製 500 W の超高圧水銀灯を用い、東芝製のカットフィルター (IRA-25S, UV-D33S, L-42) を通し照射を行った。紫外・可視吸収スペクトル測定には、日本分光製の Ubest-50 を使用し、石英セルを用いて測定した。また、測定溶媒にはクロロホルムを用いた。

2.3 スピロピラン誘導体の合成

スピロピラン誘導体の合成については、代表的な例として 1'- (2-hydroxyethyl)-3',3'-dimethyl-9-nitrospiro-[2H]-1-benzopyran-2,2'-indoline (SP2) の合成を以下に示す。100 cm³ の三ツ口フラスコに 2,3,3-トリメチルインドール 1.00 g (6.28 mmol) と 2-ブロモエタノール 0.79 g (6.28 mmol) を入れ、 70°C で 6 時間攪はんした。反応混合物を室温まで冷却した後、クロロホルムで洗浄し、溶媒を留去した。得られた黄褐色固体 (9,9,9a-trimethyl-2,3,9,9a-tetrahydro-oxazolo [3,2-a] indole) 1.25 g (6.15 mmol) を 5-ニトロサリチルアルデヒド 1.13 g (6.78 mmol) とともに無水エタノール 40 cm³ に溶解し 4 時間還流した。その反応溶液を冷

* 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 (〒235-8501)

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

却し得られた生成物を吸引ろ過し、エタノールで再結晶を行い、減圧乾燥後回収した。収量：0.55 g (62 %), 融点：171 ~ 172 °C, IR (KBr, pellet) 3470 cm^{-1} (O-H) 2890 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$), ^1H NMR (δ , ppm from TMS in CDCl_3): 1.35 ppm (s, 3H, CH_3), 1.41 ppm (s, 3H, CH_3), 3.81 ppm (m, 4H, 2CH_2), 6.30 ~ 7.95 ppm (m, 9H)。1'-[8-hydroxyoctyl-3',3'-dimethyl 1-9-nitrospiro[2H]-1-benzopyran-2,2'-indoline (SP8) は 6-Bromo-1-octanol を出発原料として、SP2 の場合と同様の操作において合成を行った。合成結果は以下のとおりである。

SP8 ; 収率：0.65 g (57 %), 融点：154 ~ 155 °C, IR (KBr, pellet) 3420 cm^{-1} (O-H) 2900 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$), ^1H NMR (δ , ppm from TMS in CDCl_3): 1.32 ppm (s, 3H, CH_3), 1.45 ppm (s, 3H, CH_3), 1.50 ~ 1.76 ppm (m, 12H, 6CH_2), 3.78 ppm (m, 4H, 2CH_2), 6.21 ~ 7.98 ppm (m, 9H)。

2.4 アセチレンモノマーの合成

モノマーの合成経路を Scheme 1 に示す。合成したスピロピラン誘導体 0.74 g (15 mmol) をジクロロメタン 30 cm^3 に溶解し、4-エチニル安息香酸 0.73 g (8 mmol) とジヘキシルカルボジイミド (DCC) 1.73 g (15 mmol) と 4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) 1.83 g を 0 °C に保った溶液に加えた。混合物を室温に戻し 6 時間、攪はんした。得られた生成物はアセトン：メタノール = 1 : 1 で再結晶を行い、ろ過により回収後、減圧乾燥によりモノマーを得た (赤紫色結晶)。メチレン鎖長 2 の SP2 を

Scheme 1

含むモノマー (ASP2) の合成結果を示す。収量：0.55 g (45 %), 融点：145 ~ 146 °C, IR (KBr, pellet) 3250 cm^{-1} ($\text{HC} \equiv \text{C}$) 2250 cm^{-1} ($-\text{C} \equiv \text{C}-$) 630 cm^{-1} ($\equiv \text{C}-\text{H}$), ^1H NMR (δ , ppm from TMS in CDCl_3): 3.2 ppm ($\text{HC} \equiv \text{C}-$) 4.1 ppm ($-\text{OCH}_2-$)。同様の操作において、メチレン鎖長 8 の SP8 のモノマー (ASP8) を合成した。合成結果は以下のとおりである。ASP8 ; 収量：0.43 g (収率 42 %), 融点：126 ~ 127 °C。

2.5 重合

重合は、パイレックス重合管に所定量のアセチレンモノマー ($[\text{M}] = 0.05 \text{ mol}$) を入れ、トルエン、ジクロロメタンあるいはテトラヒドロフランを溶媒として、Rh 錯体触媒を用いて窒素雰囲気下、20 °C, 1 時間の条件で行った。大過剰のアセトンを用いて反応を終了させ、沈殿をろ過後、減圧乾燥によりポリマーを回収した。

3. 結果および考察

3.1 アセチレンモノマーの合成結果

アセチレンモノマー (ASP2 および ASP8) は、収率 42 ~ 45 % の範囲内において赤紫色の結晶粉末で得られた。FT-IR の解析結果から、スピロピラン誘導体に帰属する 3500 cm^{-1} 付近の O-H 伸縮振動の消失が確認できた。また、新たに 3300, 650 cm^{-1} 付近にそれぞれアセチレン部位の末端三重結合の吸収が確認でき、2900 cm^{-1} 付近に $-\text{CH}_2-$ の伸縮振動、1250 cm^{-1} 付近に C-O-C の伸縮振動がそれぞれ確認できた。 ^1H NMR から 3.2 ppm 付近にフェニルアセチレン類の末端三重結合に由来するピークが、スピロ芳香環に帰属されるシグナルが 6.7 ~ 7.9 ppm 付近に確認できた。 ^{13}C NMR からは 66, 78 ppm 付近にフェニルアセチレン末端三重結合のピークが確認できた。さらに、モノマー段階での異性化挙動について検討を行ったところ、紫外・可視吸収スペクトルから紫外光を 10 分間照射することで、500 ~ 700 nm 付近の可視領域の吸収が増大し、無色から赤紫色に変化した。

このことは、光照射により閉環構造 (スピロ環) から開環構造 (メロシアン構造) への異性化が起きていることを示唆するものである。

3.2 重合結果

ポリマー (poly(ASP2)) の合成結果を表-1 に示す。結果よ

Table 1 Polymerization condition and characteristics of the obtained poly(ASP2)^{a)}.

Run	Solvent	[Cat.]/[M]	Temp. (°C)	Yield (%)	$M_n/10^4$ ^{b)}	$M_w/10^4$ ^{b)}	M_w/M_n ^{b)}
1	CH_2Cl_2	1/50	20	87	2.5	5.5	2.2
2	CH_2Cl_2	1/100	20	92	3.4	7.1	2.1
3	CH_2Cl_2	1/500	20	92	0.9 ^{c)}	2.3 ^{c)}	2.6
4	CH_2Cl_2	1/100	0	86	1.5	3.2	2.1
5	CH_2Cl_2	1/100	60	75	0.7	1.8	2.5
6	THF	1/100	20	86	0.8	1.6	2.0
7	Toluene	1/100	20	88	1.1	2.5	2.3

^{a)} Polymerization time : 3 h. $[\text{M}_0] = 0.1 \text{ M}$, $[\text{Rh}] = 1 \text{ mM}$, $[\text{TEA}] = 10 \text{ mM}$.

^{b)} Determined by GPC in THF based on polystyrene standards.

^{c)} THF soluble part.

Table 2 Polymerization of substituted acetylene monomer^{a)}.

Polymer	Yield (%)	$M_n/10^4$ ^{b)}	$M_w/10^4$ ^{b)}	M_w/M_n ^{b)}
Poly (ASP2)	90	3.4	7.1	2.1
Poly (ASP8)	92	2.9	6.4	2.2

^{a)} Polymerization temp. and time : 20°C, 1 h. $[M_0]=0.1$ M, $[M]/[Cat.] = 100$, $[TEA] = 10$ mM

^{b)} Determined by GPC in THF based on polystyrene standards.

り、いずれの溶媒を用いた場合でも収率は75%以上の高収率であった。モノマーに対する触媒の比率に関しては、1/50, 1/100, 1/500と変化させたところ、比率が小さいほうが高分子量のポリマーを得られると推察できる。しかし、比率が1/500では一部不溶性のポリマーが生じた。よって、触媒の比率は1/100が適当であると考えられる。そして、温度については、0~60°Cの範囲内で重合を試みたところ、20°Cのとき、高分子量のポリマーが高収率で得られた。溶媒に関しては溶解性を示すものであれば、いずれも適当であると推察できるが、分子量測定結果から CH_2Cl_2 が最適であるとした。また、反応時間については1時間、3時間において、結果に大差ないため、反応は1時間で完了しているものと考えられる。以上の結果より、最適重合条件は20°C, 1 h, 溶媒 CH_2Cl_2 , 触媒の比率1/100であると確認できた。この条件でのポリマー (poly(ASP2) および poly(ASP8)) の合成結果を表-2に示す。得られたすべてのポリマーは、収率90~92%で赤褐色の固体状態であった。重量平均分子量 (M_w) はポリスチレン換算で $6.4 \times 10^4 \sim 7.1 \times 10^4$ (M_w/M_n 2.1~2.2) の高分子量体であった。また、得られたポリマーは、トルエン・クロロホルム・テトラヒドロフラン (THF) などの種々の有機溶媒に可溶であった。

次に、poly(ASP2) の構造解析結果を示す。FT-IRでの解析結果から、アセチレンモノマー時に見られた 3200 cm^{-1} ($\equiv C-H$ の伸縮振動), 2100 cm^{-1} ($C \equiv C$ の伸縮振動) と 670 cm^{-1} ($\equiv C-H$ の変角振動) のピークの消失が確認できた。¹H NMRによる構造解析から、3.1 ppm (s, $C \equiv C-H$, ¹H)に見られたシグナルの消失が確認できた。さらに、6.1 ppmにポリマーの主鎖のシス構造に帰属されるシグナルが観測できたことから、シス体の置換ポリアセチレンが生成していると考えられる。このことは、一般にRh錯体触媒を用いることで、芳香族ポリアセチレン類が立体規則的にシス構造のポリマーを与えることと類似している^{9,10)}。以上のことから、目的とするpoly(ASP2)の合成を確認した。また、poly(ASP8)においても、同様なシグナルが確認できた。

3.3 ポリマーの紫外可視吸収スペクトル

poly(ASP2) の紫外光・可視光照射後のUV-visスペクトルの測定結果を図-1に示す。

poly(ASP2) の紫外-可視吸収スペクトルから、350 nmに吸収極大が確認できた。また、モノマーの吸収スペクトルと比較しても、吸収が長波長側に広がっていることがわかり、これは主鎖が長い共役鎖からなるためと考えられる。一方、このポリマーのクロロホルム溶液に紫外光を15分間照射したところ、500~700 nm付近の可視領域の吸収が増大し、無色から赤紫色

Fig. 1 Variation of the UV-vis spectra of poly(ASP2) after irradiation of UV light ($300 < \lambda < 400$ nm) in chloroform.

Fig. 2 TGA curves of poly(ASP2) at a heating rate of 10 °C/min.

に変化した。このことは、光照射により閉環構造 (スピロ環) から開環構造 (メルシアニン構造) への異性化が起きていることを示唆するものである。

また、poly(ASP8) に関しても同様の結果が得られたことから、側鎖長の長さは紫外-可視吸収スペクトルには影響しないことが確認できた。

3.4 ポリマーの熱的性質

次に、poly(ASP2) のTG-DTA測定結果を図-2に示す。poly(ASP2) の熱重量損失開始温度は350°Cとポリフェニルアセチレンの260°Cよりも高い熱安定性を示した。このことは、ポリマーの分子間相互作用やポリマー主鎖が長い共役鎖を有することにより剛直となっているためだと考えられる。また、poly(ASP8) の熱重量損失開始温度は300°Cであり、poly(ASP2) よりも下がった。これは、メチレン鎖長を伸ばすことにより側鎖の運動のしやすさが増え、溶解しやすくなったのもだと考えられる。

4. 結 論

側鎖にスピロピラン部位を有する置換アセチレンモノマーを

合成し、Rh触媒を用いて重合を行った。重量平均分子量 $6.4 \times 10^4 \sim 7.1 \times 10^4$ (M_w/M_n 2.1 ~ 2.2) のポリマーが高収率で得られた。また、ポリマーはトルエン・クロロホルム・THFなどの種々の有機溶媒に可溶であった。得られたポリマーは、光照射により、閉環構造（スピロ環）から開環構造（メロシアン構造）への異性化挙動を示し、これにともない着色現象を示した。さらに、ポリマーは熱重量損失開始温度 300°C 以上と高い熱安定性を示した。

また、側鎖長を変化させることで熱安定性に違いは生じたが、光異性化挙動には影響を及ぼさないことが確認できた。

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) S. Yitzchaik, I. Cabrera, F. Buchholtz, V. Krongauz : *Macromolecules*, **23**, 707 (1990).
- 2) K. Kimura, M. Sumida, M. Yokoyama : *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1417 (1997).
- 3) 鈴木隆之：特願 2001-248134 (2001).
- 4) T. Wisniewski-Knittel, V. Krongauz : *Macromolecules*, **18**, 2124 (1985).
- 5) E. Goldburt, V. Krongauz : *Macromolecules*, **19**, 246 (1986).
- 6) S. Y. Oh, S. M. Hong, S. I. Oh : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **295**, 105 (1997).
- 7) H. Goto, K. Akagi, H. Shirakawa : *Synth. Met.*, **84**, 343 (1997).
- 8) D. Neher, A. Wolf, C. Bubeck, G. Wegner : *Chem. Phys. Lett.*, **163**, 116 (1989).
- 9) E. Yashima, T. Matsushima, Y. Okamoto : *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11596 (1995).
- 10) M. Tabata, W. Yang, K. Yokota : *J. Poly. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **32**, 1113 (1994).

Synthesis and Properties of Substituted Polyacetylenes Containing Spiropyran Moiety in the Side Group

Masatoshi NAKAYAMA *, Kenji WATARI *, Wataru MIURA * and Hiroaki KOUZAI *,†

* Department of Applied Material and Life Science, College of Engineering, Kanto Gakuin University
1-50-1 Mutsuura-higashi, Kanazawa-ku, Yokohama 236-8501, Japan
† Corresponding Author, E-mail : kouzai@kanto-gakuin.ac.jp

(Received October 7, 2008 ; Accepted April 14, 2009)

Abstract

We have synthesized novel monosubstituted acetylenes with spiropyran moiety and then polymerized them with Rh complex catalyst, $[\text{Rh}(\text{norbornadiene})\text{Cl}]_2$. Their relative weight-average molecular weights determined by GPC were in the range of $6.4 \times 10^4 \sim 7.1 \times 10^4$. All polymers were soluble in organic solvents such as toluene, chloroform and THF. The obtained polymer could be confirmed to exhibit photoisomerization behavior when irradiated by ultraviolet or visible light. Further, from the TGA measurement of polymers, it was shown that all the polymers had a high thermal stability with a thermal weight loss initiation temperature from 300 to 350°C .

Key-words : Substituted polyacetylene, Spiropyran, Transition metal catalysts, Photoisomerization