スピロオキサジン基を有する置換ポリアセチレン類の合成と性質

中山雅敏*・香西博明*,†

(2008年10月10日受付；2009年3月31日審査終了)

要 旨

本研究では、光応答性部位として注目されているスピロ化合物の中でも、繰り返し耐久性などの性質が優れているスピロオキサジン基を置換基として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 ($\bar{M}_w$) $1.7 \times 10^5 \sim 3.7 \times 10^6$ 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、250～350℃と良好な熱安定性を示した。

1. 緒 言

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、中でもスピロ化合物は、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、高分子の主鎖または側鎖にスピロ化合物を導入した研究が多数報告されている^{1,2)}。その中でも、スピロオキサジンの繰り返し耐久性が非常に高いことが報告され、関心が集まったが、スピロピラン化合物に比べて合成が難しく、報告がほとんどないため、その効果や特性については不明点が多い。また、これまでのスピロ化合物含有ポリマーの研究では1位である-Nに主鎖骨格を導入したものがほとんどである³⁾。しかし、スピロ化合物は嵩高い構造をしているため、ポリマー状態では立体障害を引き起こしているのではないかと考えられる。そこで本研究では、スピロオキサジン骨格の1位および7位の部分にそれぞれ反応部位をもたせ、置換基の違いにより液晶性や非線形光学特性などさまざまな性質を示すアセチレンモノマーのカルボニル基との反応により新規置換ポリアセチレンの合成を試み、そのポリマーの性質と異性化挙動などについて検討を行った。

2. 実 験

2.1 試薬

スピロオキサジン誘導体とアセチレンモノマーの合成段階で使用した2,7-ジヒドロキシナフタレン、1,2,3,3'-テトラメチル-3H-

インドリウム アイオダイド、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC)、4-ジメチルアミノピリジン (DMAP)、2-プロモエタノール、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⁴⁾。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 スピロオキサジン誘導体の合成

代表的な例として1,3,3'-トリメチル-9'-ヒドロキシスピロ-[インドリン-ナフトオキサジン] (SP2) の合成を以下に示す。100 cm³の三口フラスコに2,7-ジヒドロキシナフタレン0.56 g (3.50 mmol) と NaOH 0.14 g (3.50 mmol) を入れ、攪拌し、温度を0℃に下げ、NaNO₂ 0.24 g (3.50 mmol)、滴下漏斗を用い硫酸0.45 g (4.60 mmol) を加え、1 h 攪拌した。反応混合物を室温まで戻し、水で洗浄し、溶媒を留去、減圧乾燥をした。得られた生成物6.54 g (33.0 mmol) を特級エタノール60 cm³に溶解し1 h 還流し、そこへ、あらかじめ特級エタノール3.6 cm³、トリエチルアミン0.54 g に1,2,3,3'-テトラメチル-3H-インドリウムアイオダイド5.73 g (36.0 mmol) を溶解させたものを滴下し、さらに2 h 還流した。その後、溶媒を留去し、CH₂Cl₂でカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、減圧乾燥後回収した。収量：7.43 g (65.7%)、融点：149～150℃、IR (KBr, pellet) 3470 cm⁻¹ (O-H) 2890 cm⁻¹ (-CH₂-), ¹H-NMR (δ , ppm from TMS in CDCl₃): 1.35 ppm (s, 3H, CH₃), 1.40 ppm (s, 3H, CH₃), 2.76 ppm (s, 3H, CH₃), 6.50～7.95 ppm (m, 9H)。

2.3 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。合成したスピロオキサジン誘導体5.15 g (15 mmol) をCH₂Cl₂ 30 cm³に溶解し、4-エチル安息香酸1.17 g (8 mmol) とDCC 3.09 g (15 mmol) とDMAP 1.83 g を0℃に保った溶液中に加えた。混合物を室温に

*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

戻し6 h, 攪拌した。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。収量：3.00 g (80%), 融点：126～127℃, IR (KBr, pellet) 3250 cm^{-1} ($\text{HC}\equiv\text{C}$) 2250 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$) 630 cm^{-1} ($\equiv\text{C-H}$), $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm from TMS in CDCl_3): 3.2 ppm ($\text{HC}\equiv\text{C}$ -) 4.1 ppm ($-\text{OCH}_2-$)。

2.4 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、テトラヒドロフラン (THF) のいずれかを溶媒として 30 cm^3 , Rh 錯体触媒 ($[\text{Cat}]=0.5 \text{ mmol}$) を用いて窒素雰囲気下, 20℃, 1 h の条件で行った。沈殿剤に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。

2.5 測定

構造解析には Varian 製 FT-NMR Mercury 400 MHz および日本分光製 FT/IR-615 を用いた。分子量の測定には、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定は東ソーの HLC-8220 を用い、カラム；TSKgel GHMHQ-H と TSK guardcolumn HHQ-H を2本連結し、ポリスチレン換算法で分子量を算出した。また、溶離液として THF を使用して分子量を測定した。DSC はリガク製の示差走査熱量計 Thermo plus (DSC8230) を用い、TG-DTA はリガク製 Thermo plus (DSC8120) を使用し、窒素雰囲気下で測定した。紫外・可視吸収スペクトル測定には、日本分光製の V-670 Spectrophotometer を用い、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。光照射にはハリソン東芝ライティング製の高圧水銀ランプを用い、色ガラスフィルターにより紫外光 (200～400 nm), あるいは可視光 (>500 nm) を照射した。

3. 結果および考察

モノマーの構造解析には FT-IR および $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ を使用した。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

Table 1 Polymerization of substituted acetylene monomer^{a)}

polymer	Yield (%)	$\bar{M}_n^b$	$\bar{M}_w^b$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^b$
poly (1-ASP2)	90	3.4×10^4	7.1×10^4	2.1
poly (1-ASP8)	92	2.9×10^4	6.4×10^4	2.2
poly (7-ASP2)	85	7.6×10^4	1.7×10^5	2.2
poly (7-ASP8)	92	2.4×10^6	3.7×10^6	1.5

a) Polymerization temp. and time : 20℃, 1 h.

$[\text{M}_0]=0.1 \text{ M}$, $[\text{M}]/[\text{Cat.}]=100$, $[\text{TEA}]=10 \text{ mM}$.

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

Fig. 1 Variation of UV-vis spectra of poly (1-ASP2) after UV-irradiation (300 < λ < 400 nm) in chloroform.

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。 $^1\text{H-NMR}$ からは 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。 $^{13}\text{C-NMR}$ 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。一方、ポリマーへの合成において最適な条件である 20℃, 1 h, 溶媒 CH_2Cl_2 , 触媒比 1/100 を用いた。最適重合条件でのポリマーの合成結果を表-1 に示す。FT-IR の解析結果から、モノマー時に見られた 3200 cm^{-1} ($\equiv\text{C-H}$ の伸縮振動), 2100 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$ の伸縮振動) と 670 cm^{-1} ($\equiv\text{C-H}$ の変角振動) のピークの消失が、 $^1\text{H-NMR}$ による構造解析から、3.1 ppm (s, $\text{C}\equiv\text{C-H}$, ^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、選択的に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⁵⁾。以上のことから、重合が進行していることが確認できた。

また、得られたポリマーの分子量は、GPC 測定により、ポリスチレン換算で重量平均分子量 ($\bar{M}_w$) は $6.4\times 10^4\sim 3.7\times 10^6$ ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 1.5～2.2) 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・THF などの種々の有機溶媒に可溶であった。さらに、紫外可視吸収スペクトル測定を行った。はじめに、-1 位に置換基を導入したものの例として poly (1-ASP2) の紫外光・可視光照射にともなう UV-vis スペクトル領域の変化を図-1 に示す。poly (1-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

Fig. 2 Variation of UV-vis spectra of poly (7-ASP2) after UV-irradiation ($300 < \lambda < 400$ nm) in chloroform.

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、赤紫色に着色を呈し、500～700 nmの吸収が増大した。この吸収帯は可視光照射により消失し、この変化は光照射により可逆的であった。このことは、紫外光照射により閉環構造（スピロ環）から開環構造（メロシアニン構造）への異性化が起こっていることを示唆するものである。また、置換基を-7位に導入したものの例として poly (7-ASP2) の紫外光・可視光照射にともなう UV-vis スペクトル領域の変化を図-2に示す。置換基の導入位置を変化させてもほとんど同様の結果が得られたが、500～700 nmの吸収について poly (1-ASP2) よりも増加が小さいことが確認できる。これは置換基であるスピロオキサジン基の嵩高さが導入位置により規則的な配向を乱し、異性化しにくくなったのではないかと考えられる。

次に、熱的性質について検討を行った。得られたポリマーの TG-DTA 測定結果を代表例として poly (1-ASP2), poly (7-ASP2) について図-3に示す。poly (1-ASP2) の熱重量損失開始温度は370℃とポリフェニルアセチレンの260℃よりも高い熱安定性を示した。これは、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 (7-ASP2) の熱重量損失開始温度は250℃であった。poly (1-ASP2) と比べ、熱重量損失開始温度が低下したのは、導入部位を-7位にしたことで側鎖の運動しやすさが向上したためと考えられる。一方、poly (1-ASP8) の熱重量損失開始温度は300℃、poly (7-ASP8) の熱重量損失開

Fig. 3 TGA curves of poly (1-ASP2) and poly (7-ASP2) at a heating rate of 10 °C/min.

始温度は240℃であった。

4. 結 論

側鎖にスピロオキサジン基を有する置換アセチレンモノマーを合成し、Rh触媒を用いて重合し、モノマーとポリマーの光による異性化挙動について比較検討を行った。得られたモノマー、ポリマーとも光照射により、閉環構造（スピロ環）から開環構造（メロシアニン構造）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。また、同じ側鎖でも、側鎖の位置を変えることにより異性化挙動に差を生じることがわかった。

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) H. J. Suh, S. H. Kim, K. Koh, S. H. Jin, Y. S. Gal : *Dye. Pigm.*, **58**, 127 (2003).
- 4) D. Neher, A. Wolf, C. Bubeck, G. Wegner : *Chem. Phys. Lett.*, **163**, 116 (1989).
- 5) M. Tabata, W. Yang, K. Yokota : *J. Poly. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **32**, 1113 (1994).

Synthesis and Properties of Substituted Polyacetylenes with Spirooxazine Moieties

Masatoshi NAKAYAMA* 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 10, 2008 ; Accepted March 31, 2009)

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