光応答性サリチリデンアニリンを有する 置換ポリアセチレン類の合成と特性

小松原幹生*・渡 賢治*・香西博明*

要 旨

本研究では、種々のサリチリデンアニリンを有する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。さらに、モノマーおよびポリマーの固体系あるいは溶液系での光応答性について検討した。その結果、どのサンプルも紫外光または可視光を照射することによって可逆的にフォトクロミズムを示した。

Key-words: Polyacetylenes, Transition metal catalysts, Isomerization

1. 緒 言

機能性色素の多くは光によって異性化をともないフォトクロミズムを示す。このことから光機能性材料としての応用が期待され、盛んに研究が行われている¹⁻⁴⁾。機能性色素の一つである、*N*-サリチリデンアニリンは結晶状態で異性化挙動を示し、紫外光を照射することによりケト-エノール互変異性する。また、可視光あるいは熱によりケト型からエノール型に可逆的に変化するという非常に興味深い特性を有している。しかし、そのすべてがフォトクロミズムを示すわけではなく、サリチリデンアニリン部位に高い置換基を導入し、分子異性化に必要な反応空間を確保することにより初めてフォトクロミズムを示すことが報告されている¹⁾。そのため近年では、高い置換基として *tert*-ブチル基をサリチリデンアニリン芳香環を導入した研究がなされ、この誘導体結晶がフォトクロミズムを示すことが報告されている^{4,5)}。本研究では、光機能性材料の合成の観点から、このような特徴的な性質を示すサリチリデンアニリン部位を導入したポリマーの合成を試みた。サリチリデンアニリン基を有するポリマーの合成はいくつか報告されているが^{6,7)}、この光応答部位の3位と5位に *tert*-ブチル基を導入したポリマーの合成や異性化挙動についての検討はされていない。そこで本報告では、置換基の違いにより様々な性質を示し、機能性材料としての応用が期待されているポリアセチレンの側鎖にサリチリデンアニリンあるいは3,5-ジ-*tert*-ブチルサリチリデンアニリンを導入した置換ポリアセチレンを合成し

た。また、3位と5位に *tert*-ブチル基を導入することによる光応答性への影響についても検討した。

2. 実験方法

2.1 試薬

本実験で用いたエチルアニリンは富士写真フィルムより提供されたものをそのまま使用した。サリチルアルデヒドおよび3,5-ジ-*tert*-ブチルサリチルアルデヒドは東京化成工業の市販品をそのまま用いた。また、ロジウム(I)塩化物2量体 ([Rh(nbd)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 アセチレンモノマーの合成

代表的な例として3,5-ジ-*tert*-ブチルサリチリデンアニリン (EDBSA) の合成について示す。ナス型フラスコにアセトン 10 cm³、酢酸 1 滴 (0.016 mmol)、*p*-エチルアニリン 0.17 g (1.0 mmol) および3,5-ジ-*tert*-ブチルサリチルアルデヒド 1.8 g (1.0 mmol) をいれ、室温で24時間かくはんした。得られた生成物をメタノールで再結晶し、減圧乾燥により回収した (黄色固体)。収量: 0.26 g (収率: 75%), m.p. = 168-169°C, IR (KBr, pellet): 3305 (≡C-H の伸縮振動), 2096 (C≡C の伸縮振動), 1685 (N=C の伸縮振動), 651 (C≡C-H) cm⁻¹, ¹H NMR (δ, ppm from TMS in CDCl₃): 1.4 (s, *tert*-Bu, 9 H), 1.6 (s, *tert*-Bu, 9 H), 3.1 (s, C≡C-H, 1 H), 7.1-7.6 (d, Ar-H, 4), 8.6 (s, N=C-H, 1 H), 13.5 (s, O-H, 1 H)。同様の操作において、エチルサリチリデンアニリン (ESA) の合成結果は、ESA (黄色固体)、収量: 0.43 g (収率: 83%), m.p. = 92-93°Cであった。

2.3 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

平成 16.3.1 受理

Synthesis and Properties of Substituted Polyacetylenes Containing Photochromic Salicylideneaniline Moieties

Mikio KOMATSUBARA, Kenji WATARI and Hiroaki KOUZAI

*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 (〒236-8501)

Scheme 1

([M]=0.05 mol) をいれ、ジクロロメタンを溶媒として、Rh 錯体触媒 ([Cat]=0.5 mmol) を用いて窒素雰囲気下、30°C、1 時間の条件で行った。沈殿剤に大過剰のアセトンを用いて反応を終了させ、沈殿をアセトンで洗浄した。ろ過後、減圧乾燥によりポリマーを回収した (Scheme 1)。

2.4 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。TG-DTA は理学電気製 Thermo plus (DSC 8120) は使用して、窒素雰囲気下で測定した。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-25 S, UV-D 33 S, L-42) を通し照射を行った。UV-vis 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、測定溶媒にはテトラヒドロフランを用いた。

3. 結果および考察

3.1 構造解析および GPC 測定

モノマーの収率は EDBSA が 76%、ESA が 83% で、それぞれ黄色の固体状であった。構造解析には FT-IR および ¹H-NMR を使用した。モノマーの FT-IR 測定の結果より、3305 cm⁻¹ (= C-H の伸縮運動)、2096 cm⁻¹ (C≡C の伸縮振動)、1680 cm⁻¹ (-C=N- の伸縮振動) および 657 cm⁻¹ (=C-H の変角振動) の吸収ピークが確認できた。また、¹H-NMR の測定から、3.1 ppm (s, C≡C-H, 1 H)、8.6 ppm (s, -N=CH-, 1 H)、1.2–1.6 ppm (s, *tert*-Bu, 9 H) のシグナルが確認できた。また、ESA でもアセチレンの特徴的なピークとシッフ塩基のピークが確認できた。一方、重合においては、エチニルサリチリデンアニリンのポリマー (poly-ESA) は収率 75% で赤褐色の固体状、およびエチニル 3,5-ジ-*tert*-ブチルサリチリデンアニリンのポリマー (poly-EDBSA) は収率 82% で黄色の固体状であった。

FT-IR および ¹H-NMR からのポリマーの構造解析結果は、poly-EDBSA では FT-IR において、アセチレンモノマー時に見られた 3305 cm⁻¹ (=C-H の伸縮振動)、2096 cm⁻¹ (C≡C の伸縮振動) と 657 cm⁻¹ (=C-H の変角振動) のピークの消失が確認できた。また、¹H-NMR から、3.1 ppm (s, C≡C-H, 1 H) 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⁸⁾。GPC 測定により、ポリスチレン換算で数平均分子量 (M_n) は $0.8 \times 10^4 \sim 1.6 \times 10^4$ (M_w/M_n 2.0 前後) であった。

3.2 UV-vis スペクトル測定

EDBSA の UV-vis スペクトルの経時変化を図-1 に示す。図-1 に示すようにモノマーにおいて 300~600 nm 付近に強い吸収ピー

Fig. 1 Time dependence of the UV-vis spectra of EDBSA with irradiation of UV light ($300 < \lambda < 400$ nm) in solid state.

Fig. 2 Time dependence of the UV-vis spectra of poly-EDBSA with irradiation of UV light ($300 < \lambda < 400$ nm) in THF.

クが認められた。これは、側鎖のサリチリデンアニリン部位の吸収ピークだと考えられる。また、照射前から 60 分間紫外光を照射すると、時間経過にともない 450~600 nm 付近の吸収が増幅し、480 nm 付近の吸収は紫外光照射 60 分後に約 1.2 倍の相対強度の増加が認められた。また、EDBSA 結晶は紫外光照射前は黄色であり、紫外光を照射することによって結晶表面が橙色に変化した。一方、EDBSA 結晶の溶液中での異性化挙動についても検討を行ったが、図-1 に示す結晶状態のような吸収スペクトルの変化は認められなかった。これらの結果は、サリチリデンアニリンが結晶状態のみでエノール型からケト型に異性化挙動を示し、結晶表面の変色をとまなうという報告と一致している^{1,4)}。

一方、ポリマーについては、図-2 に示すようにポリフェニルアセチレンとくらべて 300~600 nm に強い吸収ピークが見られ、時間経過にともない 230 nm 付近と 360 nm 付近で吸収強度の減少が認められた。また、500 nm 付近で吸収の増加が認められ、同時に黄色から橙色への変化が確認できた。しかし、固体系にお

いての測定では図-1のEDBSAのような吸収スペクトルの変化は認められなかった。これは、ポリマーの主鎖から側鎖のサリチリデンアニリン基にかけての共鳴が、エノール-ケト互変異性に影響を与えたと考えられる。さらに、蛍光特性については次報で報告する予定である。

3.3 熱分析

得られたポリマーについて熱分析を行った結果、ポリ(EDBSA)の熱重量損失開始温度は370°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。これは、長い共役鎖をもつポリマー主鎖と側鎖との共鳴や側鎖のサリチリデンアニリン部位間での分子間水素結合などの相互作用により剛直となっているためだと考えられる。

4. 結　　論

ESAおよびEDBSAを合成し、Rh錯体触媒を用いて重合し、モノマーとポリマーの紫外光照射による異性化挙動について比較検討を行った。光応答性については、3位と5位に $tert$ -ブチル基を有するポリ(EDBSA)で、モノマーおよびポリマー両段階で異性化挙動を示した。今回、得られたポリマーの光エレクトロニクス材料としての適用については現在検討を行っている。

謝辞 本研究の紫外-可視吸収スペクトル測定においてご協力いただいた、関東学院大学教授 松井和則先生に深く感謝いたします。また、本研究で使用した p -エチルアニリンを提供していただいた富士写真フイルム(株)の榛葉 三代司氏に深く感謝します。

文　献

- 1) 網本貴一, 川東利男: 光化学, **34**, 36 (2003).
- 2) K. S. Schanze, L. Y. C. Lee, C. Giannotti, and D. G. Whitten: *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2646 (1986).
- 3) Y. Kodera, A. Wakisaka, K. Ukegawa, T. Murayama, T. Ozawa, and S. Yoshitomi: *J. Jpn. Soc. Colour Mater. (SIKIZAI)*, **65**, 294 (1992).
- 4) T. Kawato, H. Koyama, H. Kanatomi, H. Tagawa, and K. Iga: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **78**, 71 (1994).
- 5) 入江正浩: 現代化学, **357**, 25 (2000).
- 6) S. M. Abdul, R. Nomura, and T. Masuda: *J. polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **40**, 2458 (2002).
- 7) R. Nomura, Y. So, A. Izumi, Y. Nishihara, K. Yoshino, and T. Masuda: *Chem. Lett.*, 916 (2001).
- 8) M. Tabata, W. Yang, and K. Yokota: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 1113 (1994).