

側鎖にアゾベンゼンを有する置換ポリアセチレンの合成と性質

菅野 翔*・国友 絢*・香西博明*†

*関東学院大学理工学部理工学科化学学系 神奈川県横浜市金沢区六浦東1-50-1 (〒236-8501)

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

(2015年8月7日受付, 2015年11月4日受理)

要 旨

本研究では、光応答性部位として知られるアゾベンゼンを導入した、新規置換アセチレンモノマーを合成し、Rh錯体触媒 ($[\text{Rh}(\text{nbd})\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$) を用いて重合を行い、収率63.3%黒色粉末であった。生成ポリマーは、重量平均分子量 (M_w) 1.5×10^4 、分子量分布 (M_w/M_n) 1.3であり、トルエンやクロロホルム、THFなどの有機溶媒に可溶であった。得られたポリマーの光異性化挙動について検討したところ、紫外光照射前後のUV-visスペクトルより可逆的なトランス体からシス体への異性化を確認した。また、TG測定の結果、ポリマーの熱重量損失開始温度は、228°Cと良好な熱安定性を示した。

キーワード：置換ポリアセチレン、アゾベンゼン、熱安定性、光異性化

1. 緒 言

ポリアセチレンは側鎖に置換基を導入することにより熱安定性や溶解性が著しく向上することが知られている¹⁾。また、側鎖に導入する置換基の種類によって、液晶性^{2,3)}、発光特性⁴⁾、非線形光学特性⁵⁾、光応答性⁶⁾ などさまざまな機能性を発現することから、幅広い機能性高分子材料への応用が期待されている。近年、光機能性の観点から、フォトクロミック分子を用いた研究が注目を集めており、そのうちのひとつであるアゾベンゼンを用いた研究として、1997年に白川らによって、アゾベンゼンを用いた置換ポリアセチレンの合成がなされている⁷⁾。このポリマーは熱安定性にも優れており、光記録材料への応用が期待できる。また、2002年には増田らにより末端にブチルエーテルをつけた側鎖型の置換ポリアセチレンの合成が行われている。このポリマーは、光応答性に優れており、シス体に異性化した後素早くトランス体に戻ることから調光材料への応用が考えられる⁸⁾。

このように、さまざまな観点からも注目されているアゾベンゼンだが、スパーサーおよび末端基ともにアルキル鎖とアルコキシ基を含むものが多く、エステル基を含んだアゾベンゼンを側鎖に有する置換ポリアセチレンの光応答性を検討したものは少ない。また、エステル結合を含む光異性化モノマーの優位性について2007年に報告がなされている⁹⁾。さらに、アルキル鎖を有するポリアセチレンではその溶解性の悪さから、溶解性の改善が必要である。そこで、本研究では、エステル基を有し、末端にエチルエステルを有する置換ポリアセチレンの合成と得られたポリマーの光異性化および溶剤溶解性の向上を目的としたポリマーの合成と検討を行った。

2. 実 験

2.1 試薬

アゾベンゼン誘導体の合成段階で使用した塩酸、亜硝酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、フェノールは和光工業純薬(株)製の市販品を、4-アミノ安息香酸エチルは東京化成工業(株)製の市販品をそのまま使用した。モノマー合成段階で使用した無水コハク酸、2-プロピン-1-オール、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジメチルアミノピリジンは、東京化成工業(株)製の市販品をそのまま使用した。重合試薬 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ は、文献¹⁰⁾ に従って合成し、トリフェニルホスフィンと和光工業純薬(株)製の市販品市販品をそのまま使用した。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

核磁気共鳴スペクトル (NMR) は Varian Technologies Japan Ltd. 製 MERCURY plus 400 MHz を用いて測定した。分子量測定は東ソー(株)製 HLC-8220 ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用い、カラム：TSKgel superHM-M 2本と、TSK guardcolumn SuperH-H を連結し、カラム温度40°C、検出器をRI、溶離液にジメチルホルムアミドを用い、ポリスチレン換算法で測定した。TG-DTA はリガク(株)製 Thermo plus (TG8120) を使用し、空気雰囲気下、昇温速度10°C/minで測定した。紫外-可視吸収スペクトル (UV-vis) は、日本分光(株)製の V-670 Spectrophotometer を使用して、石英セルと溶媒にテトラヒドロフラン (THF) を用いて測定した。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 (300 ~ 400 nm)、あるいは可視光 (>420 nm) を照射した。

2.3 4-オキシ-4-(プロパ-2-インロキシ)ブタノイックアシッド (OB) の合成

100 mL のナス型フラスコに2-プロピン-1-オール1.7 mL