

## ニトロ化ポリアセナフチレンの合成と その高分子増感剤としての応用

(1992年4月20日受理)

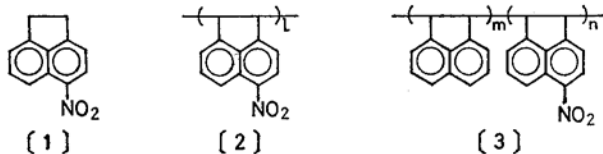
福永公寿\*・御手洗計治\*\*・三戸口博三\*\*\*

### 1 緒 言

最近、光反応生成物の単離精製の簡便さや増感剤の回収利用の面から、また、感光性樹脂においては増感剤の揮発防止、高感度化、高解像度化などの利点から高分子増感剤の応用が注目され、ポリマー側鎖に増感基と基質結合基を含有させた複合機能型の高分子増感剤も開発されている<sup>1)</sup>。

従来報告されている高分子増感剤は芳香族ケトンや色素を高分子化したものが主体で、ベンゾフェノンを高分子化した増感剤を用いた同種あるいは異種オレフィン間の光二量化反応<sup>2)3)</sup>、ローズベンガルを高分子化した高分子増感剤を用いた一重項酸素 ( $^1O_2$ ) による酸化反応<sup>4)5)</sup>などがよく知られている。

著者らはアセナフテンがコーラタール中に比較的多量(約1%)含有される化合物でありながらいまだに広い用途が見いだされず高付加価値化の対象物質になっていること<sup>6)</sup>、そして、感光性樹脂のポリ(ケイ皮酸ビニル)の増感剤として5-ニトロアセナフテン〔1〕が優れていること<sup>7)</sup>に着目して、〔1〕を高分子化した形



山口大学工学部応用化学工学科, 755 宇部市常盤台

\*\* 東ソー株式会社, 746 新南陽市開成町

\*\*\* 元広島大学工学部第3類, 731-51 広島市佐伯区五月ヶ丘

1) たとえば, 猪俣克己, 川島辰雄, 鈴木靖之, 西久保忠臣, 日化, 1991, 223.

2) E. C. Blossy, D. C. Neckers, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 323.3) J. L. Bourdelande, J. Font, F. S. Ferrendo, *ibid.*, 1980, 3805.4) S. Tamagaki, C. E. Liesner, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.*, 45, 1573(1980).5) J. Paczkowski, D. C. Neckers, *Macromolecules*, 18, 1245, 2412(1985).

6) 佐久間 清, 塩谷勝彦, 山本晶生, 石田寿行, アロマティックス, 37, 71(1985).

7) E. M. Robertson, W. P. Van Deusen, L. M. Minsk, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2, 308(1959); 角田隆弘, 荻戸 進, 日本印刷学会論文集, 6, 65(1963); 加藤政雄, 画像技術, 1971, No. 3, 12.

のポリ(5-ニトロアセナフチレン)〔2〕およびニトロ化ポリアセナフチレン〔3〕を合成し、*trans*-ケイ皮酸 (*trans*-〔4〕)の光異性化に対する増感効果を検討したので報告する。

### 2 実 験

#### 2.1 ニトロ化ポリアセナフチレン〔3〕の合成

アセナフチレンをベンゼン中三フッ化ホウ素-ジエチルエーテル錯体 (BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> と略記する) を開始剤とするイオン重合 (25°C, 12 時間) によって得たポリアセナフチレン (Springer らの式<sup>8)</sup>から算出した粘度平均分子量は 71500) を不均一系でニトロ化を行って種々のニトロ化度の〔3〕を得た。すなわち, 1.52 g (10 mmol) のポリアセナフチレンを無水酢酸 50 ml に懸濁させ, かきまぜながら濃硝酸 (比重 1.41) 1.53 ml と無水酢酸 20 ml とから調製した硝酸アセチルを所定の温度で滴下した。さらに 0.25~7 時間かきまぜを続けた後, 反応混合物をメタノール中に注ぎ, 沈殿した〔3〕を濾取した。ニトロベンゼン-メタノール系で2回再沈殿精製し減圧乾燥した。

IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 1520 および 1328 (ν<sub>NO<sub>2</sub></sub>)

#### 2.2 ポリ(5-ニトロアセナフチレン)〔2〕の合成

2.2.1 5-ニトロアセナフチレンの合成: 3-ニトロ異性体含量を 1.5% にまで減少させた〔1〕から文献記載の方法<sup>9)</sup>にしたがって合成した 1-ブロモ-5-ニトロアセナフテン 13.9 g (50 mmol) を 80 ml のトリエチルアミンと水浴上で 90°C で 30 分間加熱した。100 ml のジクロロメタンで熱抽出し, 抽出液を室温まで冷却した。析出固体を濾別後, 母液を 17% 塩酸水溶液 100 ml で1回, さらに飽和食塩水 200 ml で2回洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後, 溶媒を減圧留去した。残留固体をエタノールから再結晶することにより赤色針状結晶として5-ニトロアセナフチレン 6 g (61%) を得た。mp 111~112°C。

IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 1515 および 1330 (ν<sub>NO<sub>2</sub></sub>), 1450 および 1470 (-CH=CH-)<sup>1</sup>H-NMR(100 MHz, CCl<sub>4</sub>) δ: 8.60~8.12 (2H, m, Aromatic H), 7.02 (1H, d, J=5.7 Hz, =CH), 6.79 (1H, d, J=5.7 Hz, HC=)UV-Vis (DMF) λ<sub>max</sub> (nm) (ε<sub>max</sub>): 343 (12100)8) J. Springer, K. Ueberreiter, R. Wenzl, *Makromol. Chem.*, 96, 122(1966).9) R. C. Fuson, S. E. Frey, *J. Org. Chem.*, 19, 810 (1954).

元素分析  $C_{12}H_7NO_2$  としての

計算値 C 73.09%, H 3.58%, N 7.10%

分析値 C 72.98%, H 3.54%, N 7.09%

ヨウ素価法による二重結合基準純度は 99.3% であった。

2.2.2 [2] の合成: 5-ニトロアセナフチレン 2.4 g (12.2 mmol) をニトロベンゼン 50 ml に溶かし,  $BF_3 \cdot OEt_2$  ( $BF_3$  含量 47.2%) 0.2 ml を加えて窒素雰囲気下, 20°C で 12 時間重合を行った。反応溶液を大量のメタノールに注ぎポリマーを沈殿させ, ニトロベンゼン-メタノールで 2 回再沈精製したのち減圧乾燥した。収率 91.7%, 固有粘度 ( $dm^3/g$ ): 0.128 (DMF, 20°C)

IR(KBr,  $cm^{-1}$ ): 1515 および 1330 ( $\nu_{NO_2}$ )

UV-Vis (DMF)  $\lambda_{max}$  (nm) ( $\epsilon_{max}$ ): 378 (8100)

元素分析  $(C_{12}H_7NO_2)_n$  としての

計算値 C 73.10%, H 3.55%, N 7.11%

分析値 C 73.17%, H 3.70%, N 7.05%

### 2.3 trans-ケイ皮酸 [4] の光異性化

trans-[4] の 1 M DMF 溶液 15 ml に所定量の [2] または [3] を加えて溶解し, パイレックスガラス製試験管 (直径 1.5 × 15 cm) に入れて真空ライン中で 5 回の凍結-融解脱気操作後, 窒素置換して封管した。この試験管にロータリー光化学反応装置 (理工科学産業(株) RH 400 型) を使用してメリーゴーラウンド方式で 24°C において 10 時間, 照射距離 7 cm で光照射した。光源には高圧水銀ランプ (ウシオ電機(株)製, 100 W) を用い, trans-[4] の固有感光波長域の光をカットするため硫酸銅の溶液フィルターを使用した。cis-[4] の生成量は照射後の試料溶液に内部標準物質のテトラメチルシラン (TMS) を加えて, 核磁気共鳴装置 (日本電子(株) MH-100 型) を用いて  $^1H$ -NMR スペクトルを測定し, [4] の二つのオレフィンプロトンのうちの一方の吸収 (cis では  $\delta$  5.59 (d,  $J=12.8$  Hz), trans では  $\delta$  6.16 (d,  $J=16.4$  Hz)) に対する積分値からモル比を算出して求めた。

## 3 結果および考察

### 3.1 [3] の合成とニトロ化度の定量

ポリアセナフチレンのニトロ化は Manecke ら<sup>10)</sup>が無溶媒で, また, 井波ら<sup>11)</sup>がクロロベンゼン-氷酢酸を溶媒として濃硝酸を用いて行った報告があるが, 著者らは硝酸アセチル<sup>12)</sup>を用いると不均一系でも反応が容易に進行することを見いだした。

図 1 に例示するように反応温度および反応時間を適当に選ぶことによりニトロ基の導入率 (ニトロ化度) 73 mol% までの [3] を任意に合成できることが判明した。なお, ニトロ化度はマイクロ Dumas 法による窒素分析値から算出したが, 低ニトロ化度 (10 mol% 未満) の場合は定量精度がよくないため DMF 中の UV スペクトルを測定し, 各ポリマーのニトロ基に基づく 378 nm の吸収極大の吸光度から, [2] の同波長でのモル吸光係数 8100 をニトロ化度 100 mol% の基準として求めた。

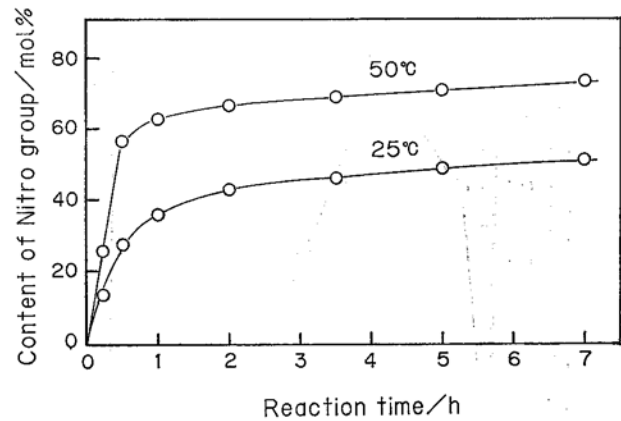


Fig. 1 Nitration of polyacenaphthylene

Reaction conditions: Substrate 100 mmol,  $AcONO_2$  120 mmol,  $Ac_2O$  20 ml, Temp 25°C; 50°C.

Table 1 Photoisomerization of trans-[4] using [2] as a photosensitizer in DMF at 24°C<sup>a)</sup>

Photosensitizer (mg)	mol%	Yield of cis-[4] (%)
None	0	0.3
[2] (2.96)	0.1	2.2
[2] (7.40)	0.25	2.4
[2] (14.8)	0.5	2.9
[2] (29.6)	1.0	3.7
[2] (59.2)	2.0	4.3
[2] (88.8)	3.0	4.2
[1] (14.8)	0.5	23.8

a) trans-[4]: 15 mmol in 15 ml DMF, Irradiation time: 10 h.

### 3.2 高分子増感剤を用いた trans-[4] の異性化

合成した高分子増感剤 [2] および比較のために低分子増感剤 [1] を添加した trans-[4] の DMF 溶液を照射して得た結果を表 1 に示す。

増感剤未添加の場合には 0.3% の cis-[4] が生成するが, [2] あるいは [1] を添加するとその生成率が増加し, 明らかに増感されていることがわかる。添加率 2 mol% 以上で cis-[4] の生成率が一定になっているのは, それ以上の濃度では [2] が溶媒に不溶となるためである。

つぎに, 種々のニトロ化度の [3] を増感剤に用いた場合も反応は増感され, cis-[4] の生成率とニトロ化度との関係を図 2 に示した。この図から明らかなように, [3] は増感基のみから成る [2] と比較して高い増感作用を示し, ニトロ化度 29 mol% の [3] が最も優れた増感作用を示した。

中村ら<sup>13)</sup>はポリ(ケイ皮酸ビニル)の増感作用を考察するためその感光母体である trans-[4] の光異性化を [1] を増感剤に用いて研究し, 本研究での [2] および [3] よりも低い異性化率 (1.5%) を得ているが, これは添加量の少ないこと (0.25 mol%) および生成物を単離後重量法で定量しているためと思われる。

13) 中村賢市郎, 菊池真一, 前田則義, 生産研究, 18, 315 (1966).

10) G. Manecke, J. Danhäuser, Makromol. Chem., 56, 208(1962).

11) 森本和久, 井波 章, 工化, 67, 1938(1964).

12) 三戸口博三, 有合化, 27, 642(1969); 福永公寿, 木村 允, 日化, 1973, 1306.

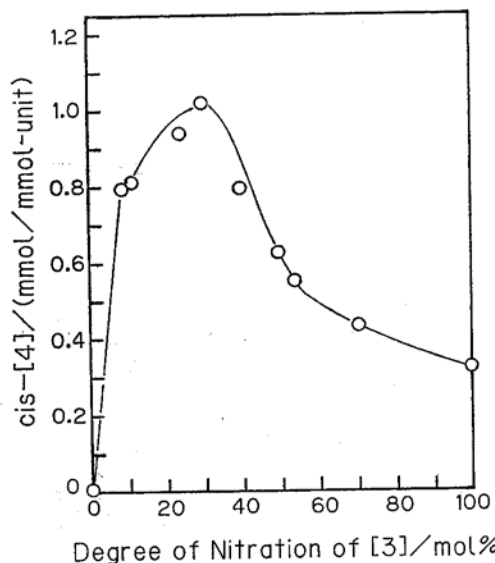


Fig. 2 The relationship between the photoreactivity and the content of the photosensitizing groups in the polymeric photosensitizer

Reaction conditions: *trans*-[4] 15 mmol in 15 ml DMF, Photosensitizer 302 mg, Irradiation time 10 h

ポリマー中の増感基含有率が高くなるとかえって増感効果が減少する現象は、たとえば、高分子ローズベンガルを用いた $^1\text{O}_2$ による2,3-ジフェニル-*l*-ジオキセタンの光酸化反応(極大値 3.3 mol%)<sup>14)</sup>、高分子化アントラキノンによるアスコルビン酸-フェーストレッドAの光酸化還元反応(極大値 6 mol%)<sup>14)</sup>、そして高分子化ベンゾフェノンによるオレフィンの光付加反応(極大値 16 mol%)<sup>15)</sup>などでも一般的にみられ、本研究においても増感基の含有率が高くなると増感基間の自己消光が起こりやすくなるためと考えられる。また、[3]のフィルムの光導電性はニトロ化度が28.7 mol%のときに極大値を示し<sup>16)</sup>、この値は本研究とよく一致しており機構的な関連が示唆される。

14) T. Nakahira, E. Shinomiya, T. Fukumoto, S. Iwabuchi, K. Kojima, *Eur. Polym. J.*, **14**, 31(1978).

15) J. L. Bourdelande, J. Font, F. S. Ferrando, *Can. J. Chem.*, **61**, 1007(1983).

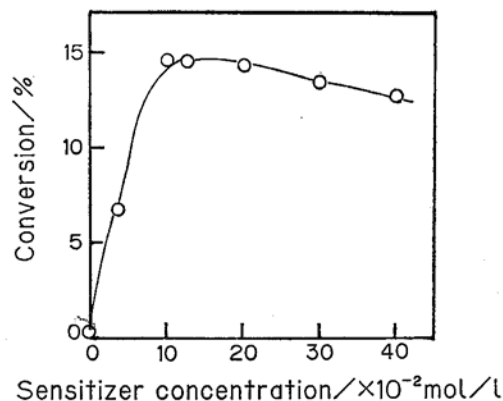


Fig. 3 Effect of concentration of polymeric photosensitizer ([3])

*trans*-[4] 1 mol/l, Irradiation time 10 h

つぎに、ニトロ化度 29 mol% の [3] の *trans*-[4] の光異性化におよぼす最適濃度を探索するために増感剤の濃度効果を調べ、異性化率と増感剤濃度との関連を図3に示した。

*trans*-[4] に対し増感基ユニットの添加量が 10 mol% 以上の濃度領域で吸収光量が飽和し、それ以上濃度が高くなるとポリマー分子間の増感基による自己消光とフィルター効果の影響で逆に増感効果が減少するものと考えられる。

#### 4 結 言

[1] を高分子化した増感剤は増感基のみから成る [2] よりも、部分的に増感基を含む [3] の方が *trans*-[4] に対して優れた増感効果を示すことが明らかになった。

[3] は通常の高分子増感剤のように、その分子運動が制限され、反応系内での基質との接触が妨げられるために対応する低分子増感剤よりも増感効果は低いものの、本反応のように均一系で用いた場合でも、反応後、非溶剤を加えて高分子増感剤を析出、濾別、除去でき、また、ホトレジスト用の増感剤として用いるとポリマーフィルムから析出したり、昇華したりすることがないので低分子にくらべて有利と思われる。

16) A. Inami, K. Morimoto, Y. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **37**, 842(1964).

Special Articles on  
Organic and Inorganic Optical Materials—Note—

Preparation of Nitrated Polyacenaphthylenes and Their Application  
as a Polymeric Photosensitizers

Kimitoshi FUKUNAGA\*, Keiji MITARAI\*\* and Hiroso MITOGUCHI\*\*\*

*Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Yamaguchi  
University; Tokiwadai, Ube-shi 755 Japan*

\*\* *Tosoh Corporation Ltd.; Kaiseicho, Shin-nanyo-shi 746 Japan*

\*\*\* *Present address; Saeki-ku, Hiroshima-shi 731-51 Japan*

Polymers having photosensitive nitroaryl groups were synthesized by the nitration of polyacenaphthylene or by the ionic polymerization of 5-nitroacenaphthylene. The photoisomerization of *trans*-cinnamic acid in the presence of photosensitizers was carried out in DMF. From the results obtained, it was found that the partially nitrated polyacenaphthylene reveals an excellent photosensitizing activity compared with that having 100% photosensitizer unit and that its sensitivity depends on the content of the nitro group.

---