

ポリマーに結合させたキナクリドンの作成とその性質

Preparation and Properties of Quinacridones Connected by polymer

生活工学講座 9530102 伊福 美佐

【目的】

有機顔料であるキナクリドンは溶剤ならびに水に不溶性の色素であり、媒体中に粒子を分散させて色彩を与える物質である。耐光性、耐熱性、耐溶剤性などに優れた、赤色の有機顔料であり、現在、印刷インキや自動車用塗料、樹脂の着色料などに幅広く用いられている。分子間水素結合が強いため、有機溶媒に対し、難溶性であるが、溶解性をもたせることで、電子機器の表示材料や有機太陽電池用色素等としての用途が広がると考えられている。

キナクリドンの分子間水素結合を弱め、溶解性をもたせるためにアルキル化の研究が行われてきている。本研究室では、ケブラー（芳香族ポリアミド）のアルキル化反応の研究が行われてきたが、その方法がキナクリドンのN-アルキル化に有効であることを見出している。本研究は、昨年度に引き続き、この反応をもとにポリマーと反応させ、ポリマーに結合させることにより、ポリマーと混ざりやすい顔料とすることを目的とする。さらに、キナクリドンとポリマーの割合を変えて反応させたキナクリドンの置換状態についても検討する。ポリマーとしては、p-クロロメチルスチレン（CMS）／メタクリル酸メチル（MMA）共重合ポリマーを用いる。

また、溶解性を持つことによって生じた新しい機能を見つけることも目的とする。

アルキル化キナクリドンは溶液の濃度、温度、溶媒の極性により可視吸収スペクトルの形が変化することが、従来の研究からわかっており、この特性について得られたキナクリドンについて検討する。

【方法】

DMSO中にNaHを加え反応させ、その中にキナクリドン（1）を加え、メタル化キナクリドン（2）の濃青色溶液を得た。この溶液に、DMSOに溶解させた p-クロロメチルスチレン（CMS）／メタクリル酸メチル（MMA）共重合ポリマー（3）を加え、反応させた。共重合体にはCMS／MMAのモル比が3／7、1／9、1／99のものをを用いた。

また、上記の反応を、キナクリドンを除いてポリ

マーのみの場合についても行った。

反応後、反応物は、メタノールを加え沈殿させ、吸引ろ過を行った。真空乾燥後、クロロホルム抽出を行い、抽出液をメタノール中に入れ沈殿させ、吸引ろ過、真空乾燥し、生成物（4）を得た。

得られた生成物の構造は、IRスペクトル、NMRスペクトル、UVスペクトルで確認した。

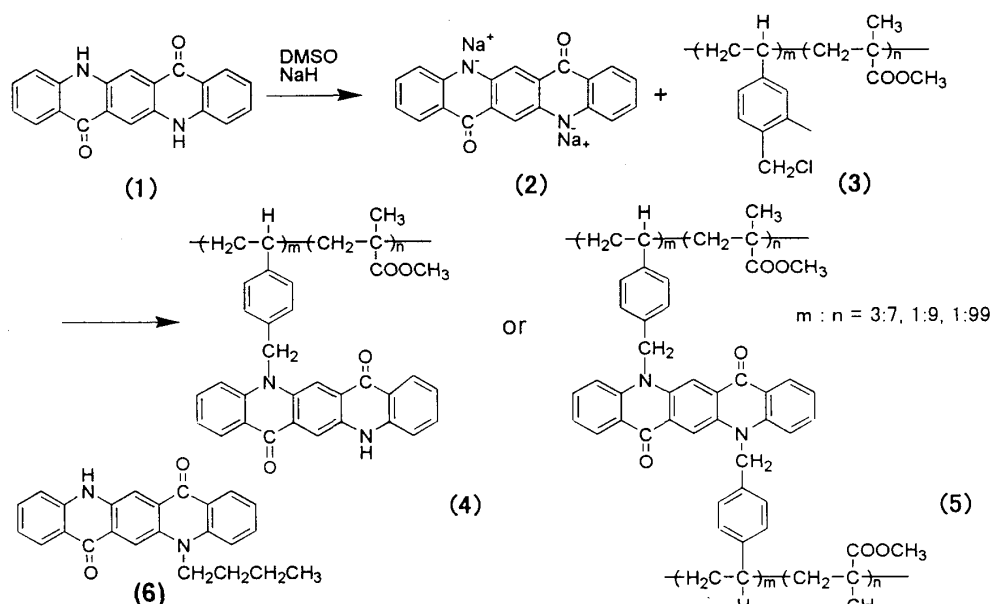
さらに、可視吸収スペクトルの測定を行った。溶媒にはクロロホルム、アセトン、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）を用い、濃度、共重合ポリマー、溶媒によりスペクトルの形に変化があるかを確認した。

【結果と考察】

生成物（4）は、CMS／MMA共重合ポリマー（3／7）に結合させた場合は橙色、（1／99）ポリマーに結合させた場合ではピンク色の固体であった。（1／9）ポリマーに結合させた場合はメタノール中でも溶解してしまい、固体として生成物を得ることは出来なかった。

クロロホルム抽出後、円筒ろ紙内には、CMS／MMA共重合ポリマー（3／7）、（1／9）では赤色の粉末状、（1／99）ポリマーでは赤色のゲル状のものが残っていた。IRスペクトルにより（3／7）、（1／9）のものは大部分が、未反応のキナクリドンであった。しかし、（1／99）のものでは、キナクリドンに対しポリマーが、ジ置換（5）して架橋されて、クロロホルムに不溶性になったと考えられる。さらに、ポリマーよりキナクリドンの割合を大きくして反応させると、ジ置換体が多く生成する傾向がみられた。

生成物のIRスペクトルの測定により、 1630 cm^{-1} 付近にキナクリドン特有のC=O振動の吸収がみられることから、ポリマーにキナクリドンが結合しているといえる。キナクリドンに比べ生成物では、N-H基の吸収が小さくなっていることから、ポリマーとキナクリドンのN-H基が反応していると考えられる。また、N-H基の吸収が残っていることから、クロロホルム抽出により、モノ置換体（4）



が抽出されたとと思われる。

キナクリドンを除いてポリマーのみで反応を行った場合、CMS/MMA共重合ポリマーと生成物のIRスペクトルは、ほぼ同じであった。したがって、DMSOがNaHと反応してできたナトリウムメチルスルフィニルメチリドによってCMS/MMA共重合ポリマーは変化しないといえる。

標準物質としてN-ブチルキナクリドン (6) を用いて、生成物 (4) の置換度をUVスペクトルにより求めたところTable 1 のようになった。

Table 1 ポリマーに対するキナクリドンの置換度

	ポリマー (CMS/MMA)	
	3/7	1/99
ポリマー中のクロロメチル基に対する置換度 (%)	7.65	14.9
生成物全体に対するキナクリドンの含有量 (mol/g)	18.8×10^{-5}	2.48×10^{-5}

クロロホルム中で、共重合ポリマー (3/7), (1/99) に結合させたキナクリドン及びN-ブチルキナクリドン (6) の吸収スペクトルを比較した (Fig. 1) と、共重合ポリマー (1/99) のスペクトルのみ 562.5nm に吸収帯をもつことがわかった。これは、ポリマーに結合したキナクリドンが、水素結合しているためと考えられる。また、濃度によりスペクトル変化しないことより、クロロホルム中では、PMMAがコイル状で存在していることが推定され、分子内水素結合であると考えられる。

また (1/99) ポリマーは、顕著な溶媒効果が

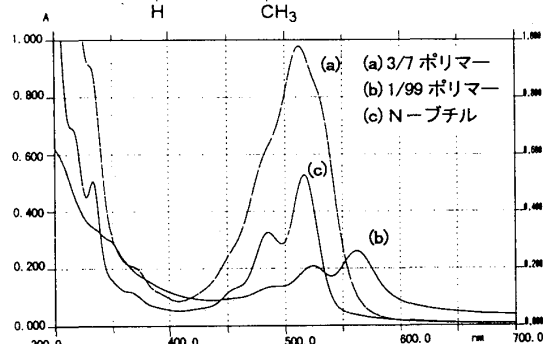


Fig. 1 置換基による吸収スペクトルの変化 (in CHCl_3)

みられた。(Fig. 2) CHCl_3 中では水素結合するが、DMF中では水素結合しないことが分かった。これは、DMF中では、よりPMMAが広がった状態で存在しているためと考えられる。

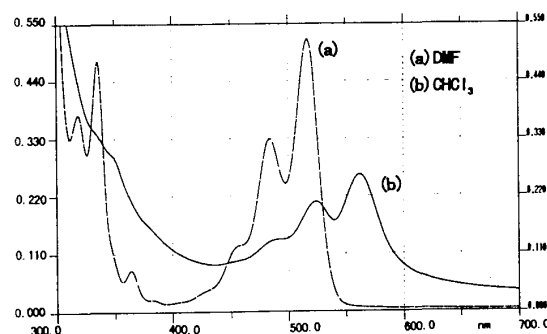


Fig. 2 溶媒による吸収スペクトルの変化 (1/99) したがって、ポリマー中のキナクリドンのスペクトルを観測することにより、溶液中におけるポリマー鎖の状態の知見が得られるものと思われる。

(指導教官 小川 昭二郎)