

フォトクロミックナフタセンキノンとアミンの光誘起二段階置換反応とナフタセンキノンポリマーの挙動

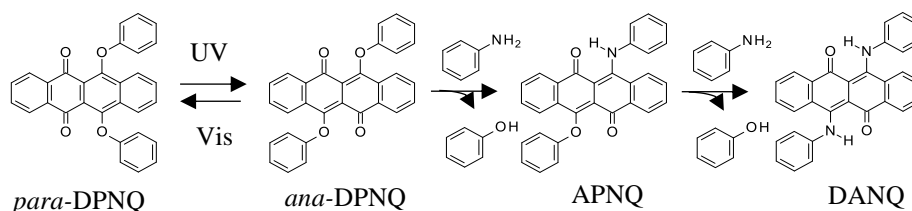
(大分大院工¹・大分大理工²) ○宮下彩¹・嶋田郁美¹・木場由脩²・守山雅也²

Photoinduced Two-step Substitution Reactions of Photochromic Naphthacenequinones with Amines and Behaviors of Polymers Bearing Naphthacenequinone Moieties (¹Graduate School of Engineering, Oita University, ²Faculty of Science and Technology, Oita University)○Aya Miyashita,¹ Ikumi Shimada,¹ Yusuke Koba,² Masaya Moriyama²

Phenoxynaphthacenequinone (PNQ) and diphenoxynaphthacenequinone (DPNQ) are photochromic compounds exhibiting reversible photoisomerization between *para* and *ana* isomers. It is known that the *ana*-form can react with amines, resulting in the formation of substituted compounds. However, there is a report that the *ana*-form can react with aliphatic primary amines but not with aromatic primary amines. In this study, we have examined the reaction of PNQ and DPNQ with the primary amines including aniline. Then, we found that substitution reactions of PNQ and DPNQ with aniline occurred and the reaction of DPNQ proceeded in two steps. The stepwise reactions are confirmed by UV-Vis and ¹H-NMR spectroscopies and their activation energies are estimated by the variable temperature experiment. In addition, we succeeded in the photoinduced cleavage of network structures of cross-linked polymers and the photoinitiated formation of network polymers containing hetero chains by using the stepwise naphthacenequinone-amine reactions.

Keywords: Photochromism; Naphthacenequinone; Stepwise substitution reaction; Network polymer

フェノキシナフタセンキノン (PNQ) やジフェノキシナフタセンキノン (DPNQ) は *para* 体と *ana* 体間で可逆的な光異性化を起こすフォトクロミック分子である。また、*para* 体から光照射により生成する *ana* 体はアミンと置換反応をすることが知られている。しかし、脂肪族第一級アミンと反応する一方で芳香族第一級アミンとは反応しないという報告例がある¹⁾。本研究では、PNQ および DPNQ と芳香族第一級アミンであるアニリンとの反応を検討した。その結果、DPNQ とアニリンの光誘起置換反応は二段階で進行することを見出した(下図)。この段階的な置換反応は UV-Vis 吸収スペクトルおよび ¹H-NMR で確認し、温度変化測定により活性化エネルギーを見積もった。さらに、この反応をネットポリマーに適用することで、光によりネットワーク構造を切断することや異種高分子鎖をもつネットワークポリマーの作製に成功した。



1) Park, I. S.; Heo, E.; Nam, Y.-S.; Lee, C.-W.; Kim, J.-W., *J Photochem. Photobiol. A*, **2012**, 238, 1-6.