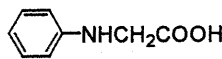


論文の内容の要旨

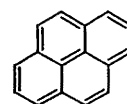
論文題目 Mechanistic Studies of Sensitized Photodecomposition
of *N*-Phenylglycines
(*N*-フェニルグリシン類の増感光分解機構の研究)

氏名 池田 真吾

21 世紀に入り、我々の生活は携帯電話、パソコンに代表される情報電子技術の著しい発達によりますます便利になりつつある。これらの技術の一翼を担っているのは有機光化学である。有機光化学の研究者は表示部材・記録媒体として有用な光機能性材料を提供してきた。その一例が超微細加工技術等で知られる感光性樹脂である。こうした用途では更なる集積化や性能の向上のため、光反応の高効率化が求められている。この目的を効率良く達成するために、反応機構を解明することは非常に重要なことである。光化学反応には多くの場合、マイクロ秒以下の寿命の反応中間体が関与しており、この中間体の構造や反応性を理解し、制御していくことが反応の高効率化を達成するためには必須である。近年のレーザーフラッシュフォトリシス(LFP)による過渡吸収スペクトル測定法の有機光化学への導入により、このような反応中間体として介在する短寿命化学種の直接観測が可能となり、反応機構に関する有用な知見が得られるようになった。本論文では感光性樹脂に供するラジカル重合開始剤として実用化されている *N*-フェニルグリシン(NPG)に着目し、その分解機構を解明することを目的とした。NPG はアミノ酸であるため通常研究で用いられるアミンより毒性が少ないとされ、色素と組み合わせて歯科用接着剤の開始剤としても知られている。NPG を使用した重合速度の研究例はいくつか報告されているが、反応の初期過程を調べたものは少なく、本論文で述べられている分解機構の研究は、産業分野への応用を考える上で有用な情報を与えてくれると考えられる。本研究では溶液中紫外線領域の光源を用いて、物理化学的特性が良く調べられているピレンを増感剤とした NPG の光分解機構を LFP 測定、けい光消光実験、生成物解析により調べた。さらに NPG 光分解



N-Phenylglycine(NPG)



pyrene

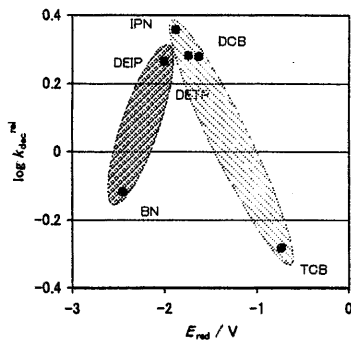


図2 電子受容体の還元電位 E_{red} と k_{dec}^{rel} との関係

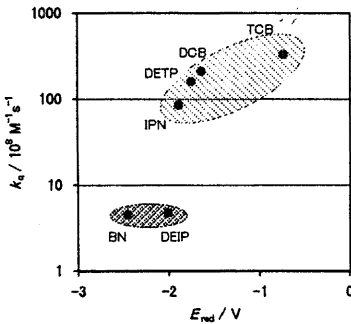


図3 電子受容体の還元電位 E_{red} と k_a との関係

対値)は必ずしもこの順とはならなかった(図 2)。特にテトラシアノベンゼン(TCB)ではけい光消光は非常に速いにもかかわらず、NPG の分解は著しく遅かった。一方ジエチルイソフタレート(DEIP)はピレンのけい光をほとんど消光しないにもかかわらず、NPG の分解はDCB を添加した場合と同じ位速いことがわかった。そこで、電子受容体による反応性の違いを理解するために過渡吸収スペクトルの測定を行った。DCB 存在下では 445 nm にピレンラジカルカチオン(py^+)および 343 nm にジシアノベンゼンラジカルアニオンの生成が認められた(図 4)。このことからこの反応は励起一重項ピレンから DCB への電子移動によって開始されることが判明した。 py^+ の減衰の速度定数のNPG 濃度依存性を調べたところ、線形関係が得られ、 py^+ からNPG へのホール移動が確認された。その速度定数は、 $1.1 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$ と見積もられ、ほぼ拡散律速で進行していることが判明した。一方 DEIP 存在下では電子受容体未添加の場合と同様 py^+ が生成し、この系ではNPG から励起一重項ピレンへの電子移動によって反応が進行することが明らかとなった。 py^+ 消失速度定数の DEIP 濃度依存性から、 py^+ から DEIP への電子移動が速やかに進行していることがわかった($k_{et} = 1.2 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$)。以上のことから、電子受容体存在下のNPG 増感光分解機構は受容体のピレンけい光消光速度に応じて2種類に分類することができる。一つはNPG より消光が速い場合でDCB などがあてはまり、スキーム2で分解は進行すると考えられる。 py^+ からNPG へのホール移動は発熱反応(-7 kcal/mol)であり、LFP の結果を支持する。TCB では接触ラジカルイオン対における逆電子移動が速い(k_{b1} が大きい)ために、NPG の分解が遅いものと推察される。もう一つはNPG より消光が遅い場合でDEIP が相当し、基本的にスキーム1で分解は進行する。DEIP の存在は電荷分離を促進し、生成したラジカルイオンの電荷再結合が抑制されるためにNPG 分解効率の増大に繋がったと考えられる。 py^+ からDEIP への電子移動の自由エネルギー変化は-2 kcal/mol と見積もられ、速やかな電子移動が起こることと矛盾しない。一方、BNではこの電子移動の過程は+8 kcal/mol の吸熱反応となるために起こりにくく、分解速度の増大には寄与しないことが判断される。

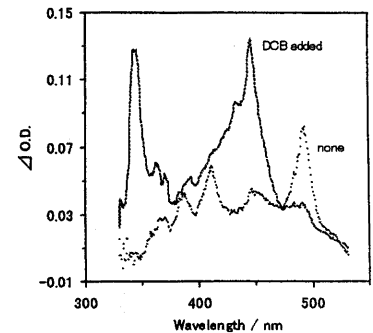
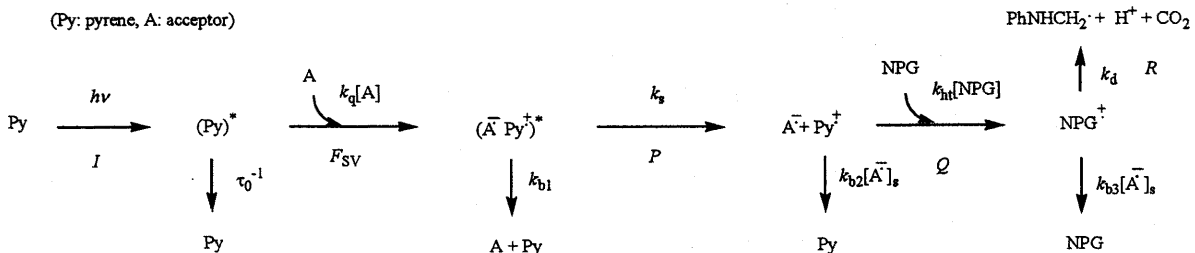


図4 過渡吸収スペクトル
[pyrene] = 0.5 mM, [NPG] = 2 mM, [DCB] = 2 mM,
delay time: 130 ns (none), 60 ns (DCB added)

スキーム2 電子受容体存在下のピレン増感NPGの分解機構



の高効率化を目的として、添加剤の効果、増感剤および置換基の分解効率に及ぼす影響を検討した。

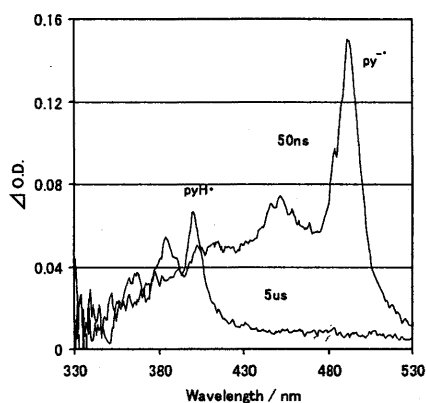
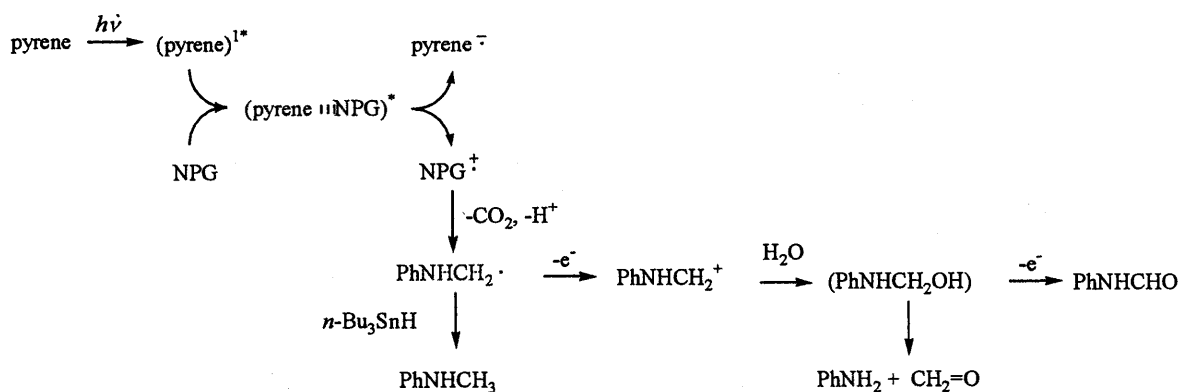


図1 過渡吸収スペクトル
pyrene (0.5 mM)/NPG (15 mM)/MeCN

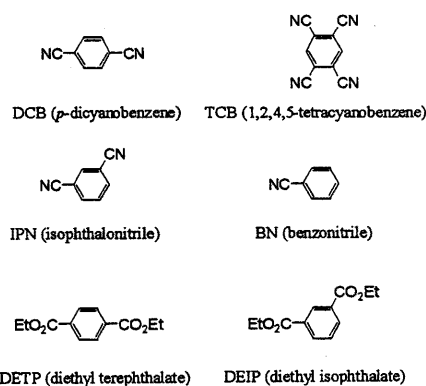
ピレンを増感剤とする NPG の増感光分解機構 アセトニトリル中のピレンのけい光はNPGの添加とともに消光され、エキサイプレックスと思われる発光($\lambda_{\max} = 454 \text{ nm}$)が見られた。また、ピレン、NPG を含むアセトニトリル溶液に高圧水銀灯を用いて光照射すると、主生成物としてアニリン、ホルムアニド、*N*-メチルアニリン(NMA)が得られた。これらは既に報告されている多環芳香族炭化水素を増感剤とする結果と一致する。水素供与体として Bu_3SnH を添加すると NMA の収率が増大した。これらの結果は、アニリノメチルラジカルが反応中間体として介在していることを示している。溶媒については極性の低い酢酸エチル、ベンゼン-アセトニトリル混合溶媒では分解が遅く、メタノール、

アセトニトリルでは分解効率が良いことがわかった。次に反応の初期過程の情報を得るために、LFP (355 nm, 13 ns, 0.7 mJ/pulse)によるピレン、NPG のアセトニトリル溶液の過渡吸収スペクトルを測定したところ、493 nm にピレンラジカルアニオン($\text{py}^{\bullet-}$)の生成が確認され(図 1)、この反応が励起一重項ピレンから NPG への電子移動によって開始されることが判明した。以上の結果からピレンを増感剤とする NPG の増感光分解機構をスキーム 1 のように推定した。

スキーム1 NPGのピレン増感光分解機構



電子受容体の添加効果 ピレンと NPG を含むアセトニトリル溶液に *p*-ジシアノベンゼン(DCB)を添加して光照射したところ、NPG の分解速度は 1.9 倍程度増大した。DCB 未添加に比べピレンの消失量は減少し、NMA の収率は増大した。また、アニリノメチルラジカルと DCB が反応して生成したと考えられる付加体が単離された。これは DCB 存在下では発生するアニリノメチルラジカルの濃度が高くなったことを示すものと考えられる。さらに還元電位の異なる様々な電子受容体について、分解速度の比較およびピレンのけい光消光を調べた。その結果、けい光消光の速度定数 (k_q) は還元電位の順となったが(図 3)、NPG の分解速度($k_{\text{dec}}^{\text{rel}}$ 、電子受容体未添加に対する相



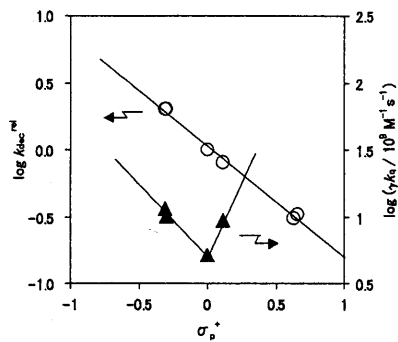


図5 ハメットプロット

消光速度はV字型となり、電子移動以外の消光過程の寄与が示唆される。一方、誘導体の分解速度と σ_p^+ は良い相関があり、電子供与基ほど NPG 分解効率を向上させることがわかる。そこでメチル基を導入した NPG のピレン増感光分解において、メチル基の数と位置を変えて分解速度に対する影響を調べた。その結果、2,4-位に導入すると最も分解効率が高くなる(4.6 倍)ことを見出した。メチル誘導体の酸化電位と分解速度は図 6 のような関係となり、2,4-ジメチル体における分解効率の

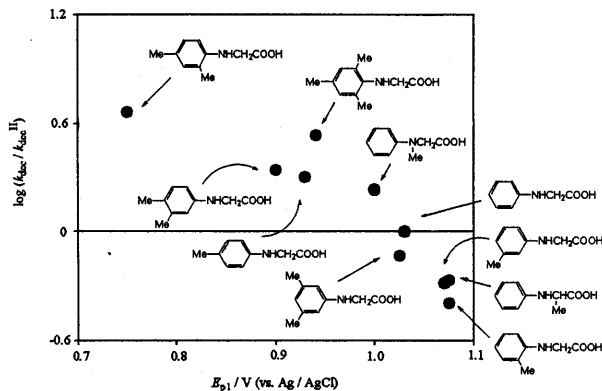


図6 メチル基導入NPGの分解速度と酸化電位との関係

向上はその高い電子供与性のためと考えられる。この誘導体に対して DCB を添加すると分解速度は 7.1 倍に加速することがわかった。*p*-メチル置換体に対して過渡吸収スペクトルを測定したところ、NPG と同様、 py^+ が観測されたことから、同一の反応機構で分解が進行していると考えられる。また、DCB 存在下では py^+ の生成が認められ、ホール移動の速度定数を見積もったところ、NPG の場合とほぼ同じ値が得られた。

重合への応用 以上のように電子受容体の添加、メチル基の導入により NPG の分解に加速が認められた。更にラジカル開始剤の分解効率とモノマーの重合効率との関連性を調べるため、モノマーを添加して、重合速度を比較した。モノマーとして鎖状ポリマーを与える数種類のアクリルモノマーを使用した。DCB の添加効果は粘性の高いモノマーに対しては見られないものの、基本的には添加により重合効率が増大した。また誘導体に関しては、分解効率と同様、電子供与性が大きい方が重合効率が高く、2,4-ジメチル体が最も高いことが確認された。一方 *p*-メチル置換体ではモノマーによっては効果が得られず、これらの結果から、発生するアニリノメチルラジカル誘導体のモノマーとの反応性が分解効率とは逆の序列となっている可能性が示唆される。重合に関する反応機構は現時点では明らかではないが、本研究によって、より効率の良いラジカル重合開始剤を開発するための方向性を示すことができたと考えられる。

まとめ ピレンと NPG からなるラジカル重合開始系において、電子受容体の添加、メチル基の導入により、高効率な開始系を構築することができた。今後、実用への展開が期待される。さらに他分野への応用として、増感色素と組み合わせることにより高効率開始系を構築できる可能性も秘めている。

増感剤の効果、置換基効果 ペリレン、9,10-ジフェニルアントラセン等 366 nm における吸光係数がピレンより大きな数種類の一重項増感剤を用いて NPG の増感光分解を行ったが、ピレンより効率の高い増感剤はなかった。このピレンの有効性は、光誘起電子移動で生成したラジカルイオン対の逆電子移動が、調べた増感剤の中で最も抑制されているためと考えている。次に NPG の芳香環の *p*-位に様々な置換基を導入してそのピレン増感光分解速度、ピレンけい光消光速度を比較した。得られた値をハメットの置換基定数 σ_p^+ に対してプロットした(図 5)。消光速度は V 字型となり、電子移動以外の消光過程の寄与が示唆される。一方、誘導体の分解速度と σ_p^+ は良い相関があり、電子供与基ほど NPG 分解効率を向上させることがわかる。そこでメチル基を導入した NPG のピレン増感光分解において、メチル基の数と位置を変えて分解速度に対する影響を調べた。その結果、2,4-位に導入すると最も分解効率が高くなる(4.6 倍)ことを見出した。メチル誘導体の酸化電位と分解速度は図 6 のような関係となり、2,4-ジメチル体における分解効率の

向上はその高い電子供与性のためと考えられる。この誘導体に対して DCB を添加すると分解速度は 7.1 倍に加速することがわかった。*p*-メチル置換体に対して過渡吸収スペクトルを測定したところ、NPG と同様、 py^+ が観測されたことから、同一の反応機構で分解が進行していると考えられる。また、DCB 存在下では py^+ の生成が認められ、ホール移動の速度定数を見積もったところ、NPG の場合とほぼ同じ値が得られた。

重合への応用 以上のように電子受容体の添加、