

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 池田 真吾

序

本論文は6章からなり、第1章は本論文における研究の背景の説明、第2章はピレンを増感剤とした*N*-フェニルグリシン (NPG) の増感光分解機構について、第3章はNPGの光分解におよぼす電子受容体の添加効果について検討した結果と考察がなされている。さらに、第4章ではピレン以外の増感剤とNPGに導入した種々の置換基の効果を検討した結果と考察が述べられ、第5章ではこの系を重合反応に適用した結果が記載されている。そして、第6章では本論文で得られた結果が要約され、今後の展望が述べられている。

現在の情報化社会を支える技術のひとつとして、感光性樹脂を用いた超微細加工技術がある。本論文は、それに用いられる代表的なラジカル重合開始剤であるNPGの増感光分解の反応機構に関するものである。第1章では、ラジカル重合開始剤としてのNPGの有用性と、この物質についてこれまでに報告されている研究が要約され、特に、NPGの光分解の初期過程を詳細に検討した研究がほとんどないことを指摘している。さらに、反応機構の研究が産業分野への応用を考える上で重要な情報を与えると主張して本論文の研究目的が明確に述べられており、本論文の研究が十分な調査と動機に裏付けられたものであると判断される。

本論文では、NPGの光分解機構を調べるための増感剤として、その物理化学的特性がよく調べられている芳香族炭化水素のピレンを主に用いた。NPGのピレン増感光分解の機構は、反応生成物解析とけい光消光実験に加えて、レーザーフラッシュフォトリス (LFP) を用いた過渡吸収スペクトルの測定により短寿命化学種の直接観測を行なうことによって検討されている。その結果が第3章に詳しく述べられており、それに基づいて、NPGの光分解は、NPGから励起一重項ピレンへの電子移動によって開始し、プロトンと二酸化炭素の脱離を経てアニリノメチルラジカルを発生するという反応機構を確立させた。この結果は、これまで推定にとどまっていた芳香族炭化水素によって増感されるNPGの光分解の機構を、LFPを用いて初めて明確にした点で高く評価される。

さらに、NPGの増感光分解に電子移動が関与していることに着想を得て、光分解の高効率化のための添加剤として電子供与体を用いることの有効性を検討した。第3章に詳述されているように種々の電子供与体を調べた結果、*p*-ジシアノベンゼン (DCB) やイソフタル酸ジエチル (DEIP) などの電子受容体を添加することにより、NPGのピレン増感光分解速度が2倍程度まで加速することを見いだした。これは、これまでには全く知られていなかった新しい発見であり、電子移動が関与するラジカル重合開始系の高効率化のために新

たな手段を提供するものと評価される。さらに、LFPを用いてその加速効果の原因の解明を試み、電子受容体存在下におけるNPGのピレン増感光分解機構を明らかにした。それによると、反応機構は添加する電子受容体の還元電位によって異なり、高い還元電位をもつDCBを添加した場合には、ピレンの励起状態のDCBによる速やかな還元的消光と、それに続くピレンラジカルカチオンからNPGへの速やかなホール移動がNPGの分解に寄与していることが判明した。一方、比較的低い還元電位をもつDEIPの場合には、電子受容体が存在しない場合と同様に、NPGからピレンの励起状態への電子移動によって反応が開始されるが、発生したピレンラジカルアニオンからDEIPへ速やかに電子移動が起こり、これがNPG分解の加速に寄与していることをつきとめた。これらの結果は、有機光化学的な観点からも極めて興味深い結果である。なお、第2章と第3章で述べられている結果は、すでに学術雑誌に速報として、さらにはフルペーパーとして発表されており、このことから、本論文の研究成果が学術的に高い意義を持つものと判断される。

第4章においては、NPGの光分解効率の更なる向上を目的として、ピレン以外の増感剤の効果を調べ、またNPGに導入した置換基の効果を検討した。増感剤については、前章までに用いたピレンが実質的に最も良好な結果を与えることを示し、それに機構的な説明を与えた。また、置換基については、NPGの電子供与性を高める置換基が増感光分解を加速することを明らかにし、NPGの4.6倍の光分解性をもつ新規物質、*N*-(2,4-ジメチルフェニル)グリシンの開発に成功した。さらに、第5章では、前章までに得られた結果が、NPGを含むラジカル重合開始系に有効であるかどうかを調べるために、アクリル系モノマーを用いて重合実験を行なった。その結果、電子受容体の添加およびNPGへの電子供与性置換基の導入によるNPGの分解速度の増大は、多くの場合においてモノマーの重合速度の増大を引き起こすことが確認された。この結果は、本論文において解明されたNPGの増感光分解機構に基づいて設計された光化学反応系が、光重合開始剤として実用的な価値を持つことを示唆しており、本論文の結果が特定分野の学術的興味にとどまらず、他の分野へ波及するものとして高い評価が与えられる。

第6章に総括されているように、本論文は、これまで推定にとどまっていたNPGの増感光分解機構を明らかにするとともに、その結果に基づいて、NPGの光分解効率を増大させる手段を考え、それを実証した。それにとどまらず、NPGを越える性質を有する新規物質を開発し、工業的実用化への展開が期待される結果も示されており、全体として極めて完成度の高い研究であると評価される。

結び

なお、本論文中のLFPを用いた測定に関しては、東京大学大学院理学系研究科浜口宏夫教授および石井邦彦氏との共同研究であるが、論文の提出者が測定および結果の解析を行なったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

よって本論文は博士（学術）の学位請求論文として合格と認められる。