

カルボニルポリマーの
光分解反応における基礎的研究

内 藤 郁 夫

九州産業大学

目 次

第1章 緒言	1
1-1. 研究の背景	1
1-2. 研究の概要	3
1-3. 文献	9
第2章 脂肪族カルボニル化合物のレーザーフラッシュフォトリス	10
2-1. 緒言	10
2-2. 実験	12
2-2-1. 試薬	12
2-2-2. レーザーフラッシュフォトリス	13
2-3. 結果と考察	15
2-3-1. プロパノン、ブタノン、2-ペンタノンのレーザーフラッシュ フォトリス	15
2-3-2. 2-ヘキサノンと5-メチル-2-ヘキサノンのレーザーフラッ シュフォトリス	25
2-3-3. ポリ(3-ブテン-2-オン)、ポリ(4,4-ジメチル-1-ペン テン-3-オン)、ポリ(3-メチル-3-ブテン-2-オン)、 3,3-ジメチル-メチル-2-ブタノンのレーザーフラッシュ フォトリス	30
2-4. 結論	41
2-5. 文献	44
第3章 芳香族カルボニル化合物のレーザーフラッシュフォトリス	46
3-1. 緒言	46
3-2. 実験	47
3-2-1. 試薬	47
3-2-2. レーザーフラッシュフォトリス	48
3-3. 結果と考察	49
3-3-1. ポリ(2-メチル-1-フェニル-2-プロペン-1-オン)と そのスチレンおよびメタクリル酸メチルとの共重合体のレー ザーフラッシュフォトリス	49
3-3-2. 2,2-ジメチル-1-フェニル-1-プロパノンのレーザーフ ラッシュフォトリス	60
3-3-3. 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノンと 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(2-プロピル)-フェニル]- 1-プロパノンのレーザーフラッシュフォトリス	63

3-4. 結論	67
3-5. 文献	68
第4章 Norrish Type I 反応によるカルボニルポリマーの光分解	69
4-1. 緒言	69
4-2. 実験	71
4-2-1. 試薬	71
4-2-2. 光照射	78
4-3. 結果と考察	81
4-3-1. ポリ(3-メチル-3-ブテン-2-オン)の光分解	81
4-3-2. 3-メチル-3-ブテン-2-オンのスチレンおよびメタクリル酸メチルとの共重合体の光分解	88
4-3-3. ポリ(4,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オン)とそのスチレンおよびメタクリル酸メチルとの共重合体の光分解	97
4-3-4. ポリ(2-メチル-1-フェニル-2-プロペン-1-オン)とそのスチレンおよびメタクリル酸メチルとの共重合体の光分解	106
4-3-5. ポリ(3-メチル-3-ブテン-2-オン)やポリ(4,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オン)存在下におけるメタクリル酸メチルの光増感重合	111
4-4. 結論	120
4-5. 文献	123
第5章 光分解の効率化についての研究	126
5-1. 緒言	126
5-2. 実験	128
5-2-1. 試薬	128
5-2-2. 光照射	128
5-3. 結果と考察	130
5-3-1. ポリ(3-ブテン-2-オン)、ポリ(4,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オン)、ポリ(3-メチル-3-ブテン-2-オン)の酸素存在下での光分解	130
5-3-2. ポリ(2-メチル-1-フェニル-2-プロペン-1-オン)とそのスチレンおよびメタクリル酸メチルとの共重合体の254 nm光照射による分解反応	138
5-4. 結論	143
5-5. 文献	144
第6章 まとめ	145

第1章 緒言

1-1. 研究の背景

プラスチックはフィルム、シート、平板、容器等に加工され、我々の日常生活の隅々まで普及している。その生産量は平成2年には1266万トンに達している。¹⁾一方、使用後の産業廃棄物としての廃プラスチックは昭和60年度の統計でも282万トンにも及び、²⁾現在300万トンを大きく上回ると予想できる。その約1/4は再資源化されているものの、残りの一部は焼却や埋立処理されている。しかし、一般廃棄中の廃プラスチックを含め多くのプラスチック製品が自然界に投棄、放置されるのが現状である。

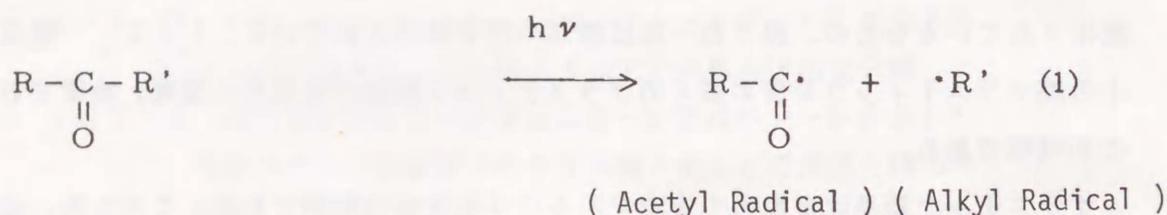
プラスチック製品はきわめて安定であるのが使用時の特徴である。このため、山野湖海に投棄されたプラスチックは長期間にわたり散乱山積し、環境破壊の大きな原因となっている。このため、自然崩壊性プラスチック材料の開発は環境保全の緊急課題の一つになっている。

一方、自然界では空気（酸素）存在下での太陽光によってもプラスチックは徐々にではあるが分解する。そこでプラスチックの光反応を研究する事はその環境保全の予測や積極的な崩壊性プラスチック設計の観点より極めて重要な課題と言える。さらにプラスチックの光分解を積極的に利用する事も可能となる。例えば、画像再現の分野で利用すると、露光部のプラスチックは現像により除去され、未露光部のプラスチックでリリーフ画像が形成される。この画像は印刷版にもIC³⁾やプリント配線板製造用レジストとしても使用可能である。

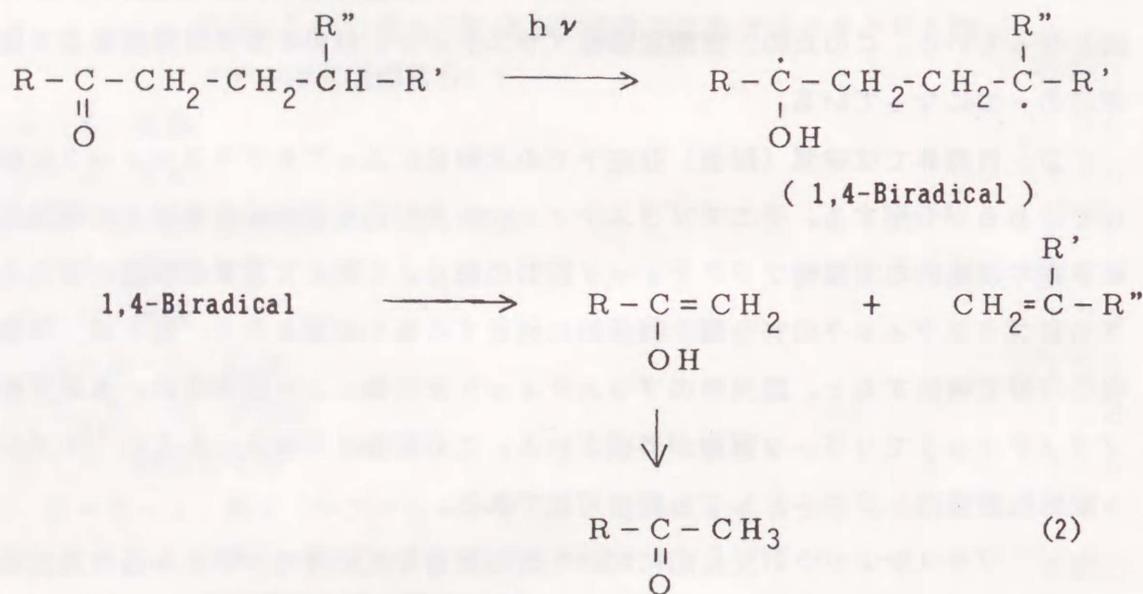
さて、プラスチックの光反応において最も重要な反応はカルボニル基の光反応と言えよう。カルボニル基は光吸収により励起され、光反応が容易に開始されるからである。現在使用されるプラスチック材料の大半はビニル系ポリマーである。これらの製造時や使用時にカルボニル基が生成する。そして、カルボニル基の光反応が引金となってその分解が開始されるであろう。これらの観点により著者はカルボニル基を有するポリマーの光反応の基礎的研究を行なった。

カルボニル化合物の光反応は最も早くから広く研究されていた分野であり、式1、2に示す様に "Norrish Type I 反応" (Type I 反応) と "Norrish Type II" (Type II 反応) に分類される。⁴⁾ Type I 反応はカルボニル炭素とその α 位炭素間の結合のホモリティックな解裂反応であり、アシルラジカルとアルキルラジカルとを生成する(式1)。Type II 反応はカルボニル基の α 位炭素と β 位炭素間の解裂反応であり、低分子カルボニル化合物とオレフィンとを生成する(式2)。この反応はカルボニル基酸素による γ 位炭素上の水素引抜反応により 1,4-Biradical を経由して進行する。

Norrish Type I Reaction:



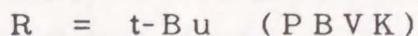
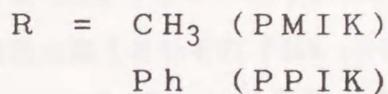
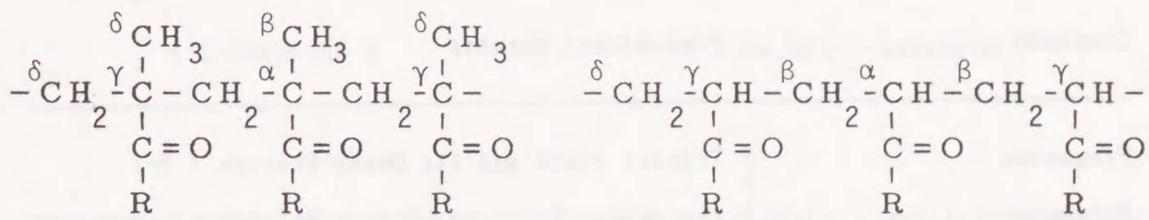
Norrish Type II Reaction:



カルボニル系ビニルポリマーでの Type II 反応は主鎖分解が効果的に進行するとして良く研究されている。⁵⁾ 一方、Type I 反応は主鎖分解に効果的でないとされ、あ

まり研究されていない。⁶⁾しかし、Type I 反応はポリマー主鎖中にラジカルを生成するのでプラスチックの分解において重要な反応である。本論文では Type I 反応の初期過程を詳細に検討し、それによるプラスチックの光分解機構を明確にする事などを目的として研究した。

カルボニル基炭素と第3級炭素との間の結合は光照射により容易に切断する事が3,3-ジメチル-2-ブタノン(メチル tert-ブチルケトン: MBK)⁷⁾や2,2-ジメチル-1-フェニル-1-プロパノン(フェニル tert-ブチルケトン: PBK)の光反応⁸⁾より報告されている。この様な構造をとるポリマーとしてポリ(3-メチル-3-ブテン-2-オン)(ポリメチルイソプロペニルケトン; PMIK)、ポリ(2-メチル-1-フェニル-2-プロペン-1-オン)(ポリフェニルイソプロペニルケトン; PPIK)、ポリ(4,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オン; PBVK)を選択した。PMIKとPPIKはカルボニル基のγ位炭素上に水素のないポリマーである。このため、これらのポリマーの光分解は Type I 反応機構のみで進行すると予想される。PBVKはそのカルボニル基が第3級炭素と結合したポリマーであり、Type I, II 両反応機構で光分解が進行すると予想される。



1-2. 研究の概要

カルボニル化合物の光反応はよく研究されている。しかし、これらの研究は主に定

常光照射による研究であり、芳香族カルボニル化合物のみがレーザーフラッシュフォトリススによりその三重項 (T_1) 状態と Type II 反応の初期過程が研究されていた。そこで、カルボニルポリマーの光反応初期過程を明確にするため、低分子化合物のレーザーフラッシュフォトリススの研究に着手した。特に脂肪族化合物のレーザーフラッシュフォトリススは初めての試みであり、 T_1 状態と Type I 反応, Type II 反応の初期過程について多くの知見を得た。これらの結果を基礎に、カルボニルポリマーのレーザーフラッシュフォトリススと定常光照射による反応を検討した。

本論文の内容は次の通りである。第1章は研究の背景と概要である。

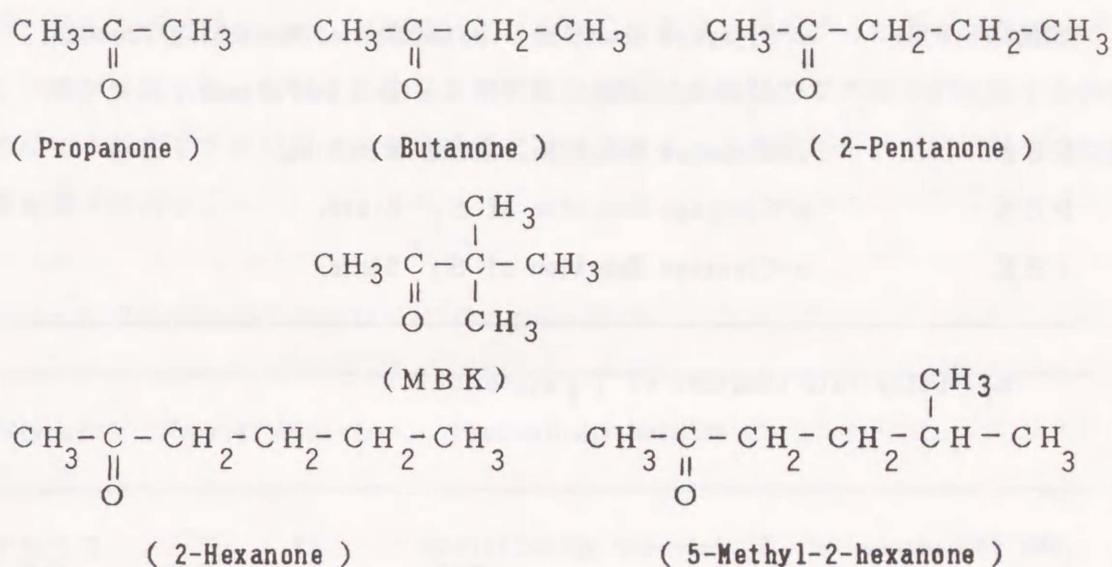
第2章は脂肪族カルボニル化合物のレーザーフラッシュフォトリスス (265 nm, 15 ns パルス) による光化学初期過程の研究である。プロパノン、ブタノン、2-ペンタノンを使用し、 T_1 状態とその失活過程を研究した。次に、Type II 反応中間体である三重項 1,4-ビラジカルの直接測定を2-ヘキサノン、5-メチル-2-ヘキサノンのレ-

Table 1. Predominant results of studies on aliphatic carbonyl compounds

Compound	Predominant Results
Propanone	Triplet State and its Decay Process (T-T Absorption Spectrum, P-type Delayed Fluorescence, T-T Annihilation, Self-quenching, Quenching by Oxygen, etc.)
Butanone	
2-Pentanone	
3,3-Dimethyl-2-butanone	Acetyl Radical (Type I Reaction Product)
2-Hexanone	1,4-Biradical (Type II Reaction Intermediate, Solvet Effect, Trapping by Oxygen)
5-Methyl-2-hexanone	
PMVK	Acetyl Radical, 1,4-Biradical, ϕ_α
PBVK	Polymer Acyl Radical
PMIK	Acetyl Radical and ϕ_α

ϕ_α : Quantum yield of α -cleavage reaction.

ザーフラッシュフォトリシスより行なった。MBKのフォトリシスでは Type I 反応生成物アセチルラジカルを直接観測した。これらの結果にもとずき、PMIK、PBVK、ポリ(3-ブテン-2-オン) (ポリメチルビニルケトン: PMVK) のレーザーフラッシュフォトリシスを行ない、光分解の初期過程を明確にした。判明した主な結果を表1に示す。

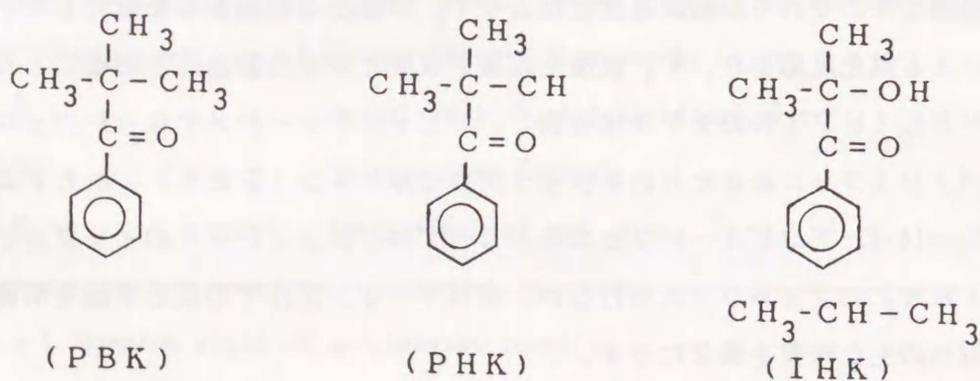
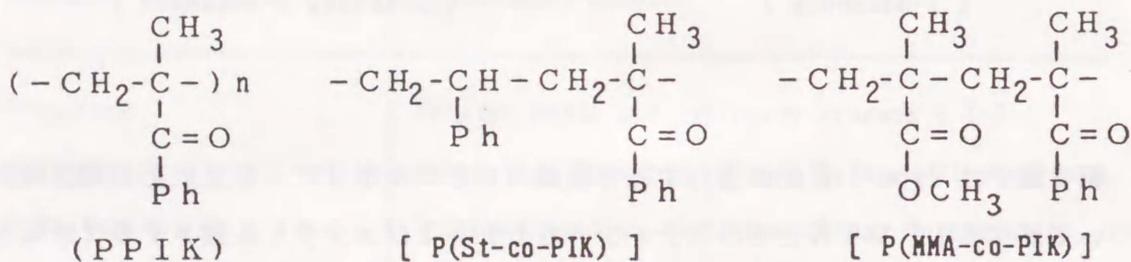


第3章では Type I 反応が進行する芳香族カルボニルポリマーの光反応初期過程について述べる。PPIKとそのスチレン(St)およびメタクリル酸メチル(MMA)との共重合体[それぞれ P(St-co-PIK) と P(MMA-co-PIK)]の 347 nm レザーフラッシュフォトリシスを行ない、T-T吸収スペクトルとベンゾイルラジカルのスペクトルを観測した。それらの減衰速度定数より T_1 状態と α 解裂反応を研究した。ナフタレンによる消光反応より、 T_1 状態生成量子収率と ϕ_α の算出法も明確にした。さらに、PBK (PPIKのモデル化合物)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン(フェニル α ヒドロキシイソプロピルケトン: PHK)、2-ヒドロキシ-2-メチル-[4-(2-プロピル-1-フェニル)]-1-プロパノン(PHKのイソプロピル誘導体、IHK)のフォトリシスも行ない、ポリマーサンプルでの反応挙動を明確にした。上記以外の主な結果を表2に示す。

Table 2. Predominant results of studies on aromatic carbonyl compounds

Compound	Decay Process and Typical Results
P P I K	T-T Annihilation, α -Cleavage Reaction.
P(St-co-PIK)	T-T Annihilation, α -Cleavage Reaction, Hydrogen Abstraction, k_T dependong on PIK Content in Polymer.
P(MMA-co-PIK)	α -Cleagage Reaction, Detection of Quenching Process, k_T Independent of PIK Content in Polymer.
P B K	α -Cleagage Reaction, State Switching.
P H K	α -Cleagage Reaction of S_1^* State.
I H K	α -Cleagage Reaction of S_1^* State.

k_T : Decay rate constant of T_1 state.



第4章では、PMIK, PBVK, PPIKとそれらのStおよびMMAとの共重合体の313 nm 定常光照射による光反応について述べる。この章の目的は Type I 反応による主鎖分解機構と α 解裂反応および主鎖分解量子収率(それぞれ ϕ_{α} と ϕ_{cs})を明確にする事である。このため、(1) ϕ_{cs} の測定、(2) チオールの添加効果、(3) 三重項消光剤の添加効果、(4) 光照射による吸収スペクトル変化、(5) 発光スペクトルと一重項消光剤の影響、(6) 主鎖分解の反応温度の影響について検討した。これらの結果にもとずき、分解機構、励起状態のエネルギーレベルとその寿命を明らかにした。これらのポリマーは、 α 解裂により生成したポリマーラジカルの β 解裂反応により主鎖が分解する。PMIKやPBVKの反応では多種類のガス成分が生成するので、ポリマー存在下でのMMAの光増感重合速度より ϕ_{α} を測定した。上記以外の主な結果を表3に示す。

Table 3. Predominant results of the photolysis

Polymer	Type of Reaction	Predominant Results
PMIK	I	Crosslinking Reaction, T_1 is quenched by MMA, ϕ_{cs} is independent of Mn, ϕ_{cs} in dioxane is larger than the value in benzene.
P(MIK-co-St)	II	S_1^* is quenched by St unit, E_T is delocalized. ϕ_{cs} is decreased with decreasing MIK content.
P(MIK-co-MMA)	I	E_s and E_T are localized, ϕ_{cs} is increased with decreasing MIK content.
PBVK	I and II	Determination Method of ϕ_{cs} by each Mechanism.
PPIK	I	Determinations of Benzaldehyde and Monomer (Depolymerization).
P(St-co-PIK)	II	ϕ_{cs} is increased with decreasing PIK content.
P(MMA-co-PIK)	I	ϕ_{cs} is independent of PIK content.

E_s, E_T : Energies of excited singlet and triplet states, respectively.

PMIK、PBVK、PPIKの ϕ_{cs} は ϕ_{α} に比べ著しく低い。これは、 α 解裂で生成したポリマージカルより β 解裂反応の起る割合が低いためである。前章でも(1)共重合体の利用や(2)高温での反応により、効率的な主鎖分解が可能である事を示した。第5章は効果的な光分解反応の検討である。第一に、廃プラスチックの処理を念頭に、脂肪族カルボニルポリマーの光反応を酸素存在下に行なった。PMIKやPBVKでは主鎖分解が酸素により抑制され、ポリマー過酸化物(PO)を収率よく生成する。このPOの分解でも主鎖が切断する。その効率は酸素非存在下での光反応での値より高く、効果的な反応が進行していた。一方、Type II機構で主鎖切断するポリマーも酸素存在下で反応が促進された。

感光材料の解像性は露光波長にも依存する。このため、LSI製造における露光波長も近紫外域より短波長光は利用される様になった。現在、安定で強力な光源であるKr-Fエキシマレーザー光($\lambda = 248 \text{ nm}$)の利用も検討されている。カルボニルポリマーを微細画像再現性感光材料へ応用するためには短波長光照射による分解反応の検討が不可欠である。第二に、PPIKとその共重合体の光分解反応を254 nm照射($\pi - \pi^*$ 励起)下に行なった。PPIKとそのMMA共重合体の反応量子収率は313 nm照射($n - \pi^*$ 励起)での値より2~3倍大きい。St共重合体では、ポリマー中のStユニットにより吸収された光子も反応に関与していた。

第6章はこれらの結果のまとめである。

1 - 3 . 文献

- 1) 化学工業年鑑 1992 年度版, 化学工業日報社, 東京, (1992) p. 197.
- 2) 環境庁編「平成4年度版環境白書」大蔵省印刷局, 東京, (1992) p. 51.
- 3) M.Tsuda, S.Oikawa, W.Kanai, A.Yokota, I.Hijikata, A.Uehara, and H.Nakane, J.Vac.Sci.Technology, 19, 259 (1981).
- 4) J.G.Calvert and J.N.Pitts, "Photochemistry" Wiley, New York, (1966) p.397.
- 5) B.Ranby and J.F.Rabek, "Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers", Wiley, New York, (1975) p.97, 120, S.S.Labana edit., "Ultraviolet Light Induced Reactions in Polymers, ACS Symposium Series 25", Am. Chem. Soc., Washington DC, (1974). p. 255, 272, 281, 290, 307.
- 6) S.S.Labana edit., "Ultraviolet Light Induced Reactions in Polymers, ACS Symposium Series 25", Am. Chem. Soc., Washington DC, (1974). p. 272, 281, C.H.Bamford and C.F.H.Tipper edit., "Comprehensive Chemical Kinetics vol.14, Degradation of Polymers" Elsevier, Amsterdam, (1975) p. 350.
- 7) N.C.Yang and E.D.Feit, J.Am.Chem.Soc., 90, 504 (1968), F.S.Watlack, G.D.Renkes, M.G.Rockey, N.J.Turro, and J.C.Dalton, J.Am.Chem.Soc., 92, 1793 (1970), N.C.Yang, E.D.Feit, M.H.Hui, N.J.Turro, and J.C.Dalton, J.Am.Chem.Soc., 92, 6974 (1970), P.J.Wagner, J.M.McGrath, and R.G.Zeep, J.Am.Chem.Soc., 94, 6883 (1972).
- 8) F.D.Lewis, Tetrahedron Lett., 16, 1373 (1970), F.D.Lewis and M.G.Magyer, J.Org.Chem., 37, 2102 (1972).

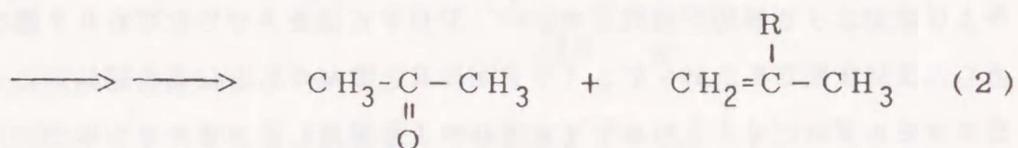
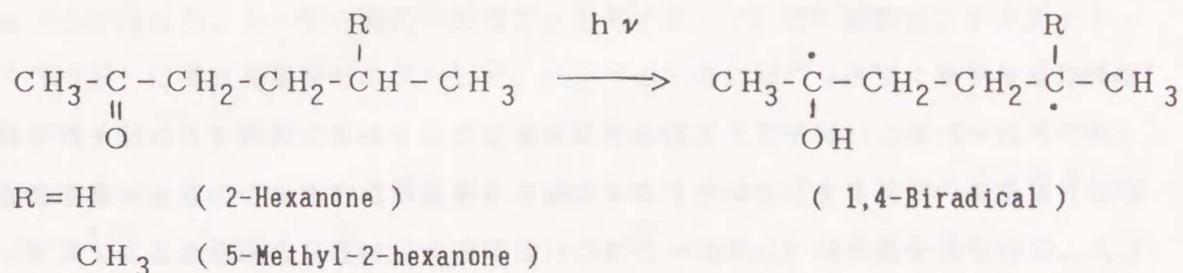
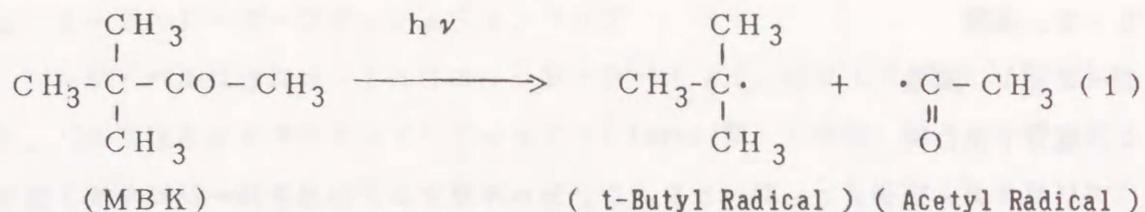
第2章 脂肪族カルボニル化合物のレーザーフラッシュフォトリス

2-1. 緒言

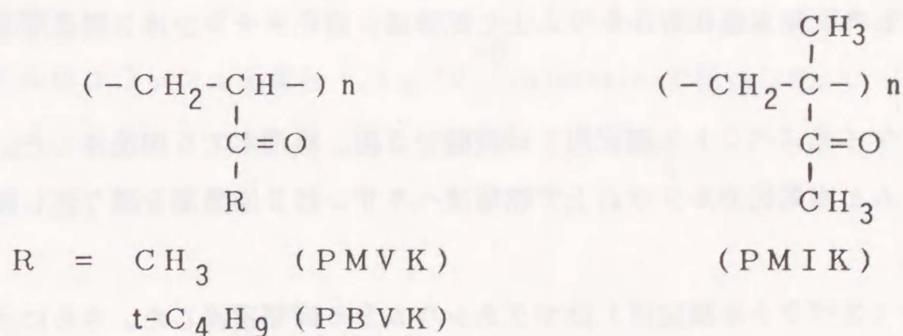
レーザーフラッシュフォトリスは、瞬間的に多量の光子を照射し、生成した短寿命種を時間分割吸収スペクトルや発光スペクトルで測定する研究方法である。このため、光化学初期過程の研究に最も適した方法である。しかし、脂肪族カルボニル化合物の基底状態や励起状態での吸光係数は芳香族化合物の値に比べ著しく低く、そのレーザーフラッシュフォトリスによる研究は少ない。

この章ではNd-YAGレーザー装置を使用し、低分子カルボニル化合物の光化学初期過程を明確にした($\lambda = 264 \text{ nm}$, パルス幅: 15 ns)。Porterら¹⁾は、ブレイクダウンランプを使用し、プロパノンの三重項-三重項(T-T)吸収スペクトルやリン光スペクトルを測定した。さらに、三重項(T_1)プロパノンの水素引抜反応により生成するケチルラジカルの吸収スペクトルも報告している。²⁾ 彼等の使用したランプはパルス幅1 μs のブレイクダウンランプであり、 T_1 状態やその減衰についての詳細な検討はできない。三重項寿命(τ_T)の比較的長いプロパノン、ブタノン、2-ペンタノンのレーザーフラッシュフォトリスを行ない、脂肪族カルボニル化合物の T_1 状態とその失活過程の全体像を検討した。

3,3-ジメチル-2-ブタノン(メチル tert-ブチルケトン, MBK)は高い量子収率でType I 反応が進行する化合物である(式1)。³⁾ 2-ヘキサノンや5-メチル-2-ヘキサノンはType II 機構で反応が進行する典型的な化合物である(式2)。⁴⁾ これらの化合物のレーザーフラッシュフォトリスを行ない脂肪族カルボニル化合物のType I 反応やType II 反応の初期過程を明確にした。特に、EncinaとScaianoはプロペナルや α -アルキル置換シクロヘキサノンのレーザーフラッシュフォトリスよりType II 反応中間体1,4-ビラジカルの寿命が長い事を報告している。^{5,6)} しかしその結果は、1,4-ビラジカルからの電子移動反応により得られた値であり、直接測定ではない。本研究では始めてその中間体ラジカルの直接観測に成功した。



低分子カルボニル化合物の結果にもとづき、3種類のカルボニルポリマー [ポリ(3-ブテン-2-オン) (PMVK)、ポリ(4,4-ジメチル-2-ペンテン-3-オン) (PBVK)、ポリ(3-メチル-3-ブテン-2-オン) (PMIK)] のレーザーフラッシュフォトリシスを研究した。PMVKでは Type I, II 両反応機構が、PBVKとPMIKでは主に Type I 反応機構が進行していた。



2-2. 実験

2-2-1. 試薬

1) 低分子化合物

プロパノン、ブタノン、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、5-メチル-2-ヘキサノン、MBK、cis-1,3-ペンタジエンは数回蒸溜を繰り返し精製した。

2) ポリマーサンプル

3-ブテン-2-オン (MVK) と 3-メチル-3-ブテン-2-オン (MIK) はそれぞれ 4-ヒドロキシ-2-ブタノンと 4-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノンの脱水反応で合成した。4,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オン (BVK) は MBK と パラホルムアルデヒドよりマンニッヒ反応で合成した。⁷⁾ PMVK はモノマーに Co- γ 線を照射し重合した ($M_w = 1.8 \times 10^6$)。⁸⁾ PMVK と PMIK とは重合開始剤にアゾビス (2-メチルプロピオニトリル) (AIBN) を使用し、ジオキサン中 323K で重合した。数平均分子量 (M_n) はジオキサン中での極限粘度よりそれぞれ 2.9×10^5 (PBVK),⁹⁾ 8.9×10^4 (PMIK) と測定した。

3) 溶媒

アセトニトリル (スペクトル測定用) は五酸化二磷上で 10 時間還流し、単蒸溜した。この操作を 5 回繰り返した。さらに 2 回精密蒸溜塔を用いて蒸溜を繰り返し精製した。

塩化メチレン (ケイ光スペクトル測定用) は 5% 炭酸ナトリウム溶液で 5 回、蒸溜水で 5 回洗浄した。無水塩化カルシウム上で乾燥後、塩化メチレンは 2 回蒸溜を繰り返し精製した。

ヘキサン (ケイ光スペクトル測定用) は硫酸で 5 回、蒸溜水で 5 回洗浄した。無水塩化カルシウムと水素化カルシウム上で乾燥後ヘキサンは 2 回蒸溜を繰り返し精製した。

メタノール (スペクトル測定用) はマグネシウム上 6 時間還流した。さらにメタノールは 3 回蒸溜を繰り返し精製した。

テトラヒドロフラン (THF、スペクトル測定用) は塩基性アルミナカラムで精製し、窒素気流中水酸化カリウム上で 2 回蒸溜を繰り返し精製した。

2-2-2. レーザーフラッシュフォトリス

レーザーパルスはNd-YAGオッシレーター (J.K.Laser Ltd., 製) で発生させた。パルスはNdガラスアンプリファイアー (Korad 製) で増幅した。レーザー光の波長 ($\lambda = 1060 \text{ nm}$) はポタシウムデウテリウムフォスフェート結晶 (KDP) とアンモニウムジヒドロゲンフォスフェート結晶 (ADP) で第4高調波 ($\lambda = 265 \text{ nm}$) に変換した。レーザー光の一部はフォトダイオード (ITT 製真空フォトダイオード S-5型) に導き光量をモニターした。減光するためにはガラスフィルター (Schott 製 UG5、UG11) を使用した。フラッシュ光量は1-塩化ブタン中 r-1,t-2,t-3,c-4-テトラフェニルシクロブタンの分解反応より測定した (trans-スチルベンの生成量子収率 $= 0.68^{10}$)。通常のフラッシュでは 2×10^{-8} einstein の光量を発生する。

吸収スペクトルはパルサーキセノンランプ (Osram 製 XBO型 450W) を使用し、モノクロメーター (Bauch and Lomb 製 33-86-76 型) とフィルターで測定した。フォトマルチプライヤー (RCA 製 IP 28型) からのシグナルはストレージオッシロスコプ (Tektronix 製 7633 型) で測定した。

フラッシュ直後 ($t = 0$) の発光は吸収測定装置を使用して測定した。フラッシュ $0.5 \mu\text{s}$ 以降の発光はゲーティングシステムを使用して測定した。このシステムはパルスジェネレーター (Hewlett-Packard 製 8012 B 型) を使用し、フラッシュ直後の強い発光より高感度フォトマルチプライヤー (RCA 製 78-35型) を保護している。

$\lambda = 265 \text{ nm}$ における光学濃度を 0.5にするため、溶液濃度を約 $3 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ に調整した。溶液は石英セル (光路長: $1.0 \times 10^{-2} \text{ m}$) に仕込み、高純度アルゴンガスを飽和させ、レーザーフラッシュフォトリスを行なった。吸収スペクトルと発光スペクトルはフラッシュ光量を 2.0×10^{-8} einstein で補正した。

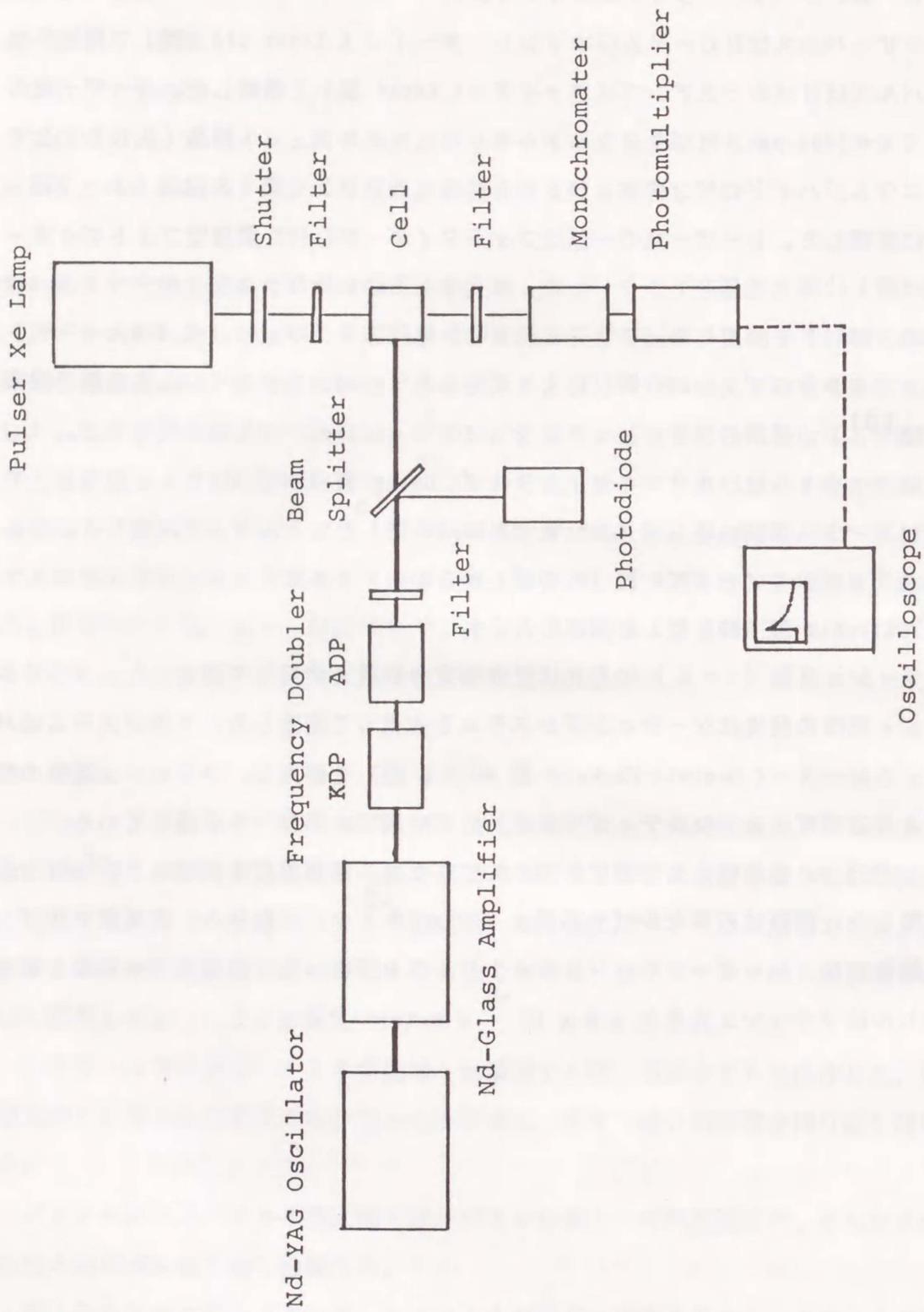


Figure 1. Nd laser apparatus.

2-3. 結果と考察

2-3-1 プロパノン, ブタノン, 2-ペンタノンの

レーザーフラッシュフォトリシス

1) 発光スペクトル

プロパノン, ブタノン, 2-ペンタノンのレーザーフラッシュフォトリシスを塩化メチレン中に行った。フラッシュ直後 ($t=0$) に $\lambda=300 \sim 500$ nm の波長範囲で強い発光を観測した。これらのスペクトルは $\lambda=400$ nm に発光極大を持ち、ケイ光スペクトル¹¹⁾と一致した。

図2にゲーティングシステムを使用してフラッシュ後数 μ s で測定した時間分割発光スペクトルを示す [測定時間 (t) = 6, 8, 10 μ s (プロパノン)、1.0, 1.5, 2.0, 2.5 μ s (ブタノン)、0.8, 1.0, 1.2, 1.6 μ s (2-ペンタノン)]。最初に測定したスペクトルはいずれも $\lambda=410 \sim 430$ nm に発光極大を持つ。フラッシュから測定

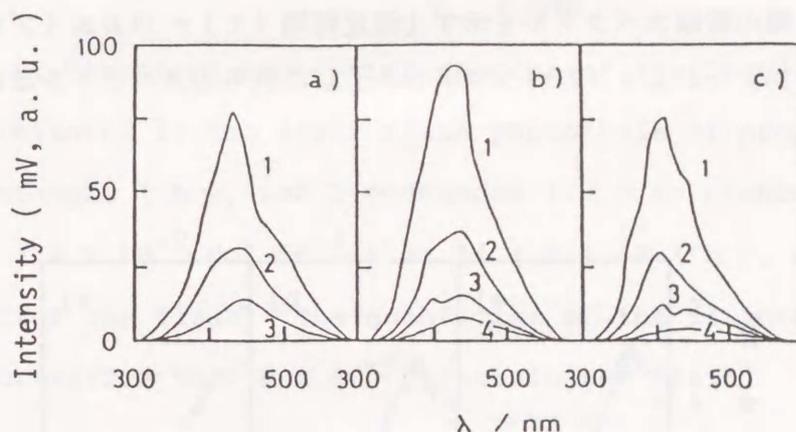


Figure 2. Time-resolved emission spectra of propanone, butanone, and 2-pentanone monitored using the gating system in dichloromethane (3.0×10^{-2} mol dm⁻³). The quantities of the flashed photons were normalized to 2.0×10^{-8} einstein per flash. Monitored at a) (propanone) 6 (1), 8 (2), and 10 (3) μ s; b) (butanone) 1.0 (1), 1.5 (2), 2.0 (3), and 2.5 (4) μ s; c) (2-pentanone) 0.8 (1), 1.0 (2), 1.2 (3), and 1.6 (4) μ s after the flash.

までの時間が長くなるとともに発光極大は長波長側にシフトする。 $t = 2 \mu\text{s}$ に測定したブタノンのスペクトルや $t = 1.2 \mu\text{s}$ に測定した2-ペンタノンのスペクトルでは、発光極大を $\lambda = 410 \text{ nm}$ と 445 nm とに測定した。さらに、 $\lambda = 410 \text{ nm}$ での発光の減衰は $\lambda = 445 \text{ nm}$ における発光の減衰より速やかに進行した。これらの化合物の励起-重項寿命 (τ_s)¹²⁾は測定までの遅延時間より著しく短い。これにより、P型遅延ケイ光をリン光と同時に測定したと推論した。事実、最後に測定したスペクトルはリン光スペクトルであり、報告されたスペクトル¹³⁾と一致する。

2) トランジエント吸収スペクトル

$t = 0$ に測定したトランジエント吸収スペクトルを図3に示す。これらのスペクトルはいずれも一つの吸収極大を持つ [$\lambda_{\text{max.}} = 240 \text{ nm}$ (プロパノン)、 245 nm (ブタノン)、 240 nm 以下の波長 (2-ペンタノン)]。これらの吸収の減衰速度より、測定したスペクトルはT-T吸収スペクトルと帰属した。

図4に長寿命種の吸収スペクトルを示す [測定時間 (t) = $14 \mu\text{s}$ (プロパノン)、 $7 \mu\text{s}$ (ブタノン)、 $2 \mu\text{s}$ (2-ペンタノン)]。これらのスペクトルはいずれも

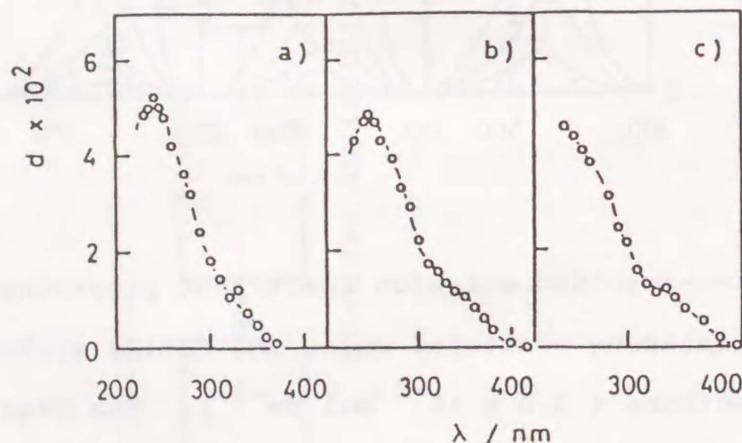


Figure 3. Transient absorption spectra of propanone (a), butanone (b), and 2-pentanone (c) monitored immediately after the flash in dichloromethane ($3.2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$). The quantities of the flashed photons were normalized to 2.0×10^{-8} einstein per flash.

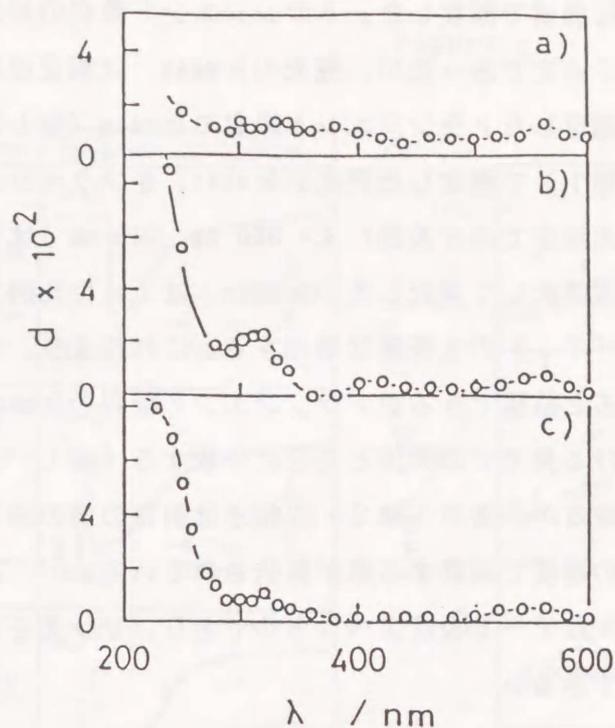


Figure 4. Transient absorption spectra of the long-lived species monitored in the laser flash photolysis of propanone (a), butanone (b), and 2-pentanone (c) in dichloromethane ($3.2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) at 14 (a), 7 (b), and 2 (c) μs after the flash. The quantities of the flashed photons were normalized to 2.0×10^{-8} einstein per flash.

λ_{max} を 320 nm 付近と 560 nm とに持ち、T-T吸収スペクトルとは一致しない。アセチルラジカルのスペクトルは Noda ら¹⁴⁾により報告されている ($\lambda_{\text{max}} = 340 \text{ nm}, 500 \text{ nm}, 540 \text{ nm}$)。測定したスペクトルはこれに類似しており、その減衰速度 ($1.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) もアセチルラジカルの値とおおよそ一致する。これにより、長寿命種は α 解裂反応により生成したアセチルラジカルと同定した。

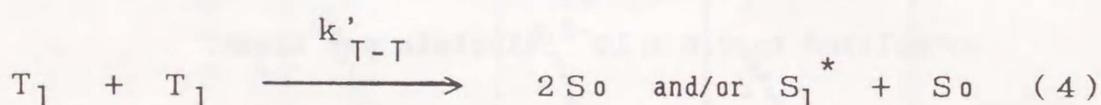
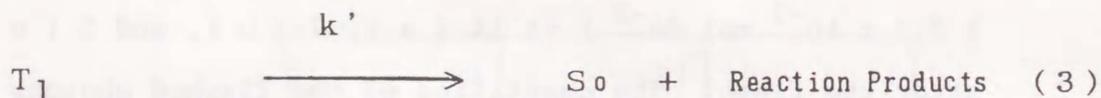
3) トランジエント吸収と発光の減衰

図5にトランジエント吸収と発光の減衰を示すオッシロスコープトレースを示す。

これらは擬一次反応機構で減衰した。トランジエント吸収の減衰速度 ($k_{\text{meas.}}$) は測定した全ての波長で一定であったが、発光の $k_{\text{meas.}}$ は測定波長により異なる。図6に $\lambda = 250 \text{ nm}$ で測定したトランジエント吸収の $k_{\text{meas.}}$ (線1) と $\lambda = 360 \text{ nm}$ (線2) と 500 nm (線1) で測定した発光の $k_{\text{meas.}}$ をフラッシュ光量 (I_0) に対しプロットした。発光測定での2波長 ($\lambda = 360 \text{ nm}, 500 \text{ nm}$) はそれぞれケイ光とリン光とが測定し易い波長として選択した。 $k_{\text{meas.}}$ は I_0 に比例して増加する。 I_0 の増加に従い三重項 (T_1) の生成量は増加する。これにより、 $k_{\text{meas.}}$ は $T-T$ 消光反応により増加すると結論できる。トランジエント吸収の $k_{\text{meas.}}$ と I_0 との関係は、 $\lambda = 500 \text{ nm}$ における発光での関係と完全に一致する (線1)。これらの二つの直線関係は同じ切片を取るが、後者 (線2) の傾きは前者の値の約2倍大きい。P型遅延ケイ光は T_1 の倍の速度で減衰する事が報告されている。¹⁵⁾ これより $t=0$ に測定した吸収スペクトルは $T-T$ 吸収スペクトルであり、リン光をP型遅延ケイ光とともに測定したと結論できる。

4) 減衰速度におけるフラッシュ光量の影響

図5より明らかな様に T_1 状態は $T-T$ 消光反応でも失活する。その減衰は式3, 4で示される。



ここで k' と k'_{T-T} とは見掛の - 分子反応 (自消光反応を含め) 速度定数と二分子反応 ($T-T$ 消光) 速度定数である。三重光状態の減衰速度は式5で示される。

$$-d[T_1]/dt = k'[T_1] + k'_{T-T}[T_1]^2 \quad (5)$$

式5の両辺を $[T_1]$ で割ると式6が得られる。

$$-d[T_1]/([T_1] \cdot dt) = k' + k'_{T-T}[T_1] \quad (6)$$

Figure 5.

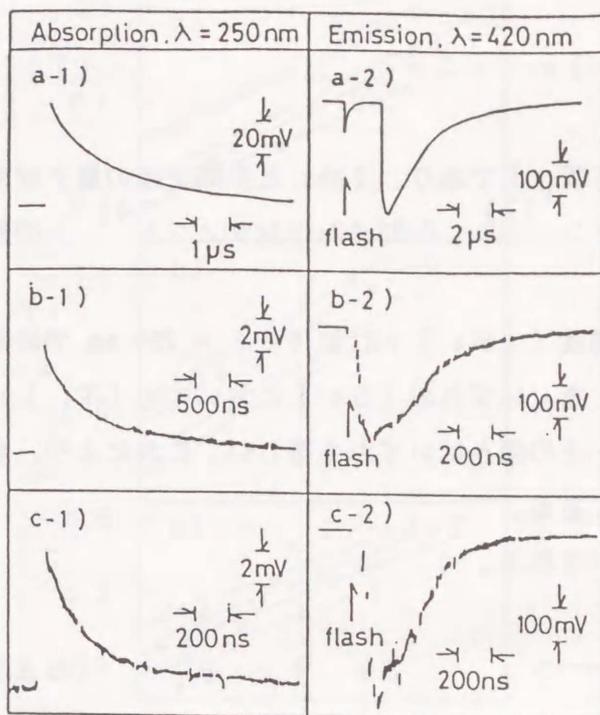


Figure 5. Some typical oscilloscope traces of the absorption and the emission in the laser flash photolysis of propanone (a), butanone (b), and 2-pentanone (c) in dichloromethane ($3.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$). Absorbed photons per flash ($\times 10^8$): 2.0 (a-1), 2.2 (a-2), 1.7 (b-1), 1.4 (b-2), 0.8 (c-1), and 1.0 (c-2) einstein per flash.

Figure 6.

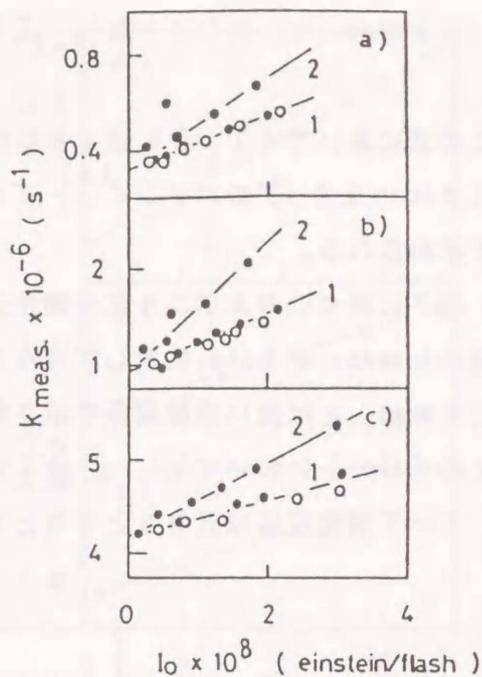


Figure 6. Comparison of the decay rate ($k_{\text{meas.}}$) of the transient absorption at $\lambda = 250$ nm with the decay rates of the emissions at $\lambda = 360$ nm and 500 nm. a: Propanone, b: butanone, c: 2-pentanone in dichloromethane ($3.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$). The decay rates were plotted against the flashed photons. 1: relation of the absorption (\circ) and the emission at $\lambda = 500$ nm (\bullet), 2: relation of the emission at $\lambda = 360$ nm (\bullet).

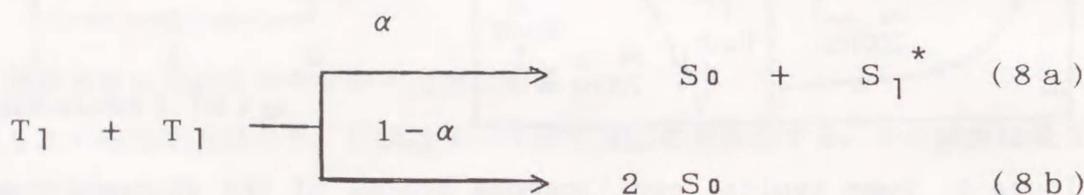
式6の左辺は $[-d(\ln [T_1])]/dt$ は $k_{\text{meas.}}$ に変換できる。これにより、 $t=0$ の $k_{\text{meas.}}$ は式7で定義される。

$$k_{\text{meas.}} = k' + k'_{T-T}[T_1]_0 \quad (7)$$

この式において $[T_1]_0$ は $t=0$ の $[T_1]$ であり、 $I_{\text{abs.}}$ と系間交差の量子収率 $[\phi_{\text{ic}} = 1.0$ (プロパノン,¹⁶⁾、ブタノン¹⁷⁾、 0.63 (2-ペンタノン)⁴⁾] の積で求められる。

図7に種々のカルボニル化合物仕込濃度 ($[S_0]$) における $\lambda = 250 \text{ nm}$ での吸収の $k_{\text{meas.}}$ を $I_{\text{abs.}}$ に対しプロットした。いずれの $[S_0]$ においても $[T_1]_0$ と $k_{\text{meas.}}$ とは良い直線関係で示され、その傾きはいずれも等しい。これにより、全ての $[S_0]$ において k'_{T-T} は一定である。

T-T消光反応は式8aと8bとで示される。



ここで、 α は系間交差反応 ($S_1^* \rightarrow T_1$) により T_1 状態を再生する式8aの割合である。使用したカルボニル化合物の τ_s はいずれも 10 ns 以下であり、¹²⁾ 式8aの後続反応は速やかに進行する。見掛の速度定数、 k'_{T-T} は T-T消光反応速度定数 k_{T-T} を用いて式9で示される。

$$k'_{T-T} = (1 - \alpha \cdot \phi_{\text{ic}}/2) \cdot k_{T-T} \quad (9)$$

割合 α が不明なため、 k_{T-T} は求められない。図7の傾きより測定した k'_{T-T} を表1に示す。測定した値は T_1 ベンゾフェノンの報告値より一桁小さいが、その構造の違いより認められる値である。

5) 仕込カルボニル化合物濃度の減衰速度に及ぼす影響

式7における k' は図7の切片で求められる。図8に k' を $[S_0]$ に対しプロッ

Figure 7.

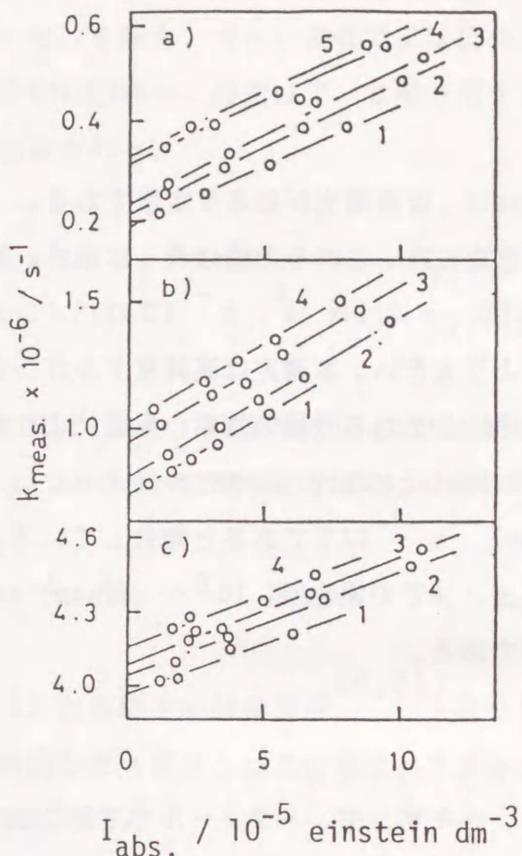


Figure 8.

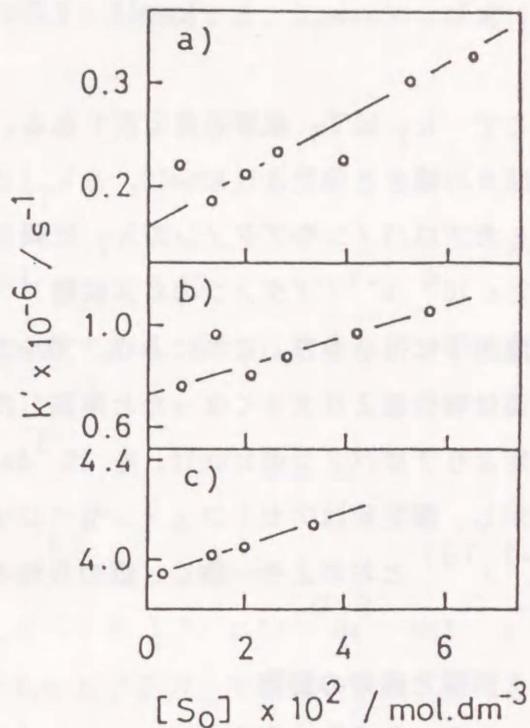


Figure 7. Change of the triplet decay rate ($k_{\text{meas.}}$) of propanone, butanone, and 2-pentanone in the quantity of the absorbed photons ($I_{\text{abs.}}$) at various concentrations of the carbonyl compound. a: [Propanone] = 1.3 (1), 2.0 (2), 2.6 (3), 5.2 (4), and 6.5 (5) $\times 10^{-2}$ mol dm^{-3} ; b: [Butanone] = 0.7 (1), 2.1 (2), 4.2 (3), and 5.6 (4) $\times 10^{-2}$ mol dm^{-3} ; c: [2-Pentanone] = 0.7 (1), 1.4 (2), 2.0 (3), and 3.4 (4) $\times 10^{-2}$ mol dm^{-3} in dichloromethane.

Figure 8. Plots of k' of propanone (a), butanone (b), and 2-pentanone (c) vs. the initial carbonyl concentration ($[S_0]$).

トした。 k' は $[S_0]$ に比例して増加するので、 T_1 は S_0 で消光される事が明らかである。この反応を自消光または濃度消光反応といい、式 10 で示される。

$$k' = k_T + k_{self.} [S_0] \quad (10)$$

ここで、 k_T は T_1 減衰速度定数である。 $k_{self.}$ は自消光反応速度定数である。

図 8 の傾きと切片より $k_{self.}$ と k_T とを測定した。これらの値は表 1 に示す。測定したプロパノンやブタノンの k_T は報告値 [$k_T = 2.1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ (プロパノン)、 $7.7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ (ブタノンのガス状態)¹⁷⁾] より大きい。本測定は高純度アルゴンガス飽和下に行なった。これにより、アルゴン中に含まれる微量の酸素の影響により測定値は報告値より大きくなったと推論した。Schuster と Turro はケミルミネッセンス測定よりプロパノンの $k_{self.}$ を $10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以下であると報告している。しかし、測定値はアセトフェノンやベンゾフェノンでの報告値 ($10^5 \sim 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)¹⁸⁾ とおおよそ一致し、認められる値である。

6) 溶媒と酸素の影響

これらの化合物の測定をアセトニトリル中、ヘキサン中、メタノール中でおこなった。いずれの溶媒中においてもトランジエントスピーシスは擬一次反応で減衰する。

Table 1. Triplet decay rate constant (k_T) and the reaction rate constants of the T-T annihilation (k'_{T-T} , apparent value) and the self-quenching ($k_{self.}$) in dichloromethane

Compound	$k_T \times 10^{-6}$ s^{-1}	$k'_{T-T} \times 10^{-9}$ $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_{self.} \times 10^{-6}$ $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Propanone	0.16	3	3
Butanone	0.73	7	6
2-Pentanone	3.8	6	6

測定した $k_{\text{meas.}}$ を表2に示す。この表には酸素存在下（飽和下）での値 ($k_{\text{meas.}, \text{O}_2}$) も示す。水素引抜反応が起るヘキサン中での $k_{\text{meas.}}$ は他の溶媒中での値より大きい。ヘキサンを除き、大きい溶媒効果は認められなかった。

全ての溶媒中、酸素は T_1 状態を消光しラジカルを捕捉する。 $k_{\text{meas.}, \text{O}_2}$ は式 11 で定義される。

$$k_{\text{meas.}, \text{O}_2} = k_T + k'_{T-T} [T_1] + k_{\text{self.}} [S_0] + k_{\text{O}_2} [\text{O}_2] \quad (11)$$

この式で、 k_{O_2} は酸素による消光反応速度定数である。同一反応条件下での測定は式 11 は式 12 に簡単化できる。

$$k_{\text{meas.}, \text{O}_2} = k_{\text{meas.}} + k_{\text{O}_2} [\text{O}_2] \quad (12)$$

式 12 と溶媒中の酸素濃度^{20,21)} より k_{O_2} を $(3 \pm 1.5) \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と算出した（表2）。この値はトリプレット1,4-ピラジカルでの値より約2倍大きい値であった。

7) まとめ

励起状態での脂肪族カルボニル化合物の吸光係数は低い。フラッシュ光量が不足するため、そのレーザーフラッシュフォトリシスはあまり研究されていなかった。本研究ではプロパノン、ブタノン、2-ペンタノンのレーザーフラッシュフォトリシスを行ない、 $T-T$ 吸収スペクトルとリン光スペクトルを観測した。また遅延ケイ光も測定した。これより T_1 状態の失活過程を検討した。 T_1 状態は自消光反応、 $T-T$ 消光反応、発光、他分子からの水素引き抜き反応、酸素との反応等多岐にわたる反応により失活する。その多くの反応速度定数を測定し、 T_1 状態失活過程の全体像を明確にした。これらの測定では Type I 反応生成物アセチルラジカルも測定した。2-ペンタノンは Type II 反応が進行する化合物としても知られている。⁴⁾ 1,4-ピラジカルの観測を期待したが、測定できなかった。

Table 2. Decay rate constants of the triplet state in various solvents
and reaction rate constants of oxygen

Compound	Solvent	$\frac{k_{\text{obs.}} \times 10^6}{(s^{-1})}$	$\frac{k_{\text{obs.} \cdot O_2} \times 10^{-7, a)}{ (s^{-1})}$	$\frac{[O_2] \times 10^3}{(mol \text{ dm}^{-3})}$	$\frac{k_{O_2} \times 10^{-10, e)}{(dm^3 \text{ mol}^{-1} s^{-1})}$
Propanone	CH ₂ Cl ₂	0.55	6.0	ca. 2 ^{b)}	ca. 3
	CH ₃ CN	0.41	7.0	1.3 ^{c)}	5.4
	CH ₃ OH	0.37	8.8	2.1 ^{d)}	4.2
	Hexane	1.2	7.9	3.1 ^{d)}	2.5
Butanone	CH ₂ Cl ₂	2.0	5.9	ca. 2 ^{b)}	ca. 3
	CH ₃ CN	2.0	5.8	1.3 ^{c)}	4.3
	CH ₃ OH	2.0	6.1	2.1 ^{d)}	2.8
	Hexane	3.5	ca. 11	3.1 ^{d)}	3.4
2-Pentanone	CH ₂ Cl ₂	4.5	5.7	ca. 2 ^{b)}	ca. 3
	CH ₃ CN	4.2	4.6	1.3 ^{c)}	3.2
	CH ₃ OH	4.1	6.4	2.1 ^{d)}	2.9
	Hexane	-	ca. 11	3.1 ^{d)}	3.4

Concentration of carbonyl compound: $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, absorbed photons per flash: 2.9×10^{-8} einstein/flash. Temp: 293 K, a: measured decay rate constant in the presence of oxygen (saturated), error limit $\pm 20\%$, b: estimated value 22, c: 23, d: ref. 14, e: error limit $\pm 20\%$.

2-3-2. 2-ヘキサノンと5-メチル-2-ヘキサノンの
レーザーフラッシュフォトリシス

2-ヘキサノンと5-メチル-2-ヘキサノンは Norrish Type II 反応が進行する代表的化合物である。これらのレーザーフラッシュフォトリシスを塩化メチレン中行ない、Type II 反応中間体1,4-ビラジカルの直接観測を試みた。フラッシュ直後 ($t = 0$) に発光 (ケイ光) とトランジエント吸収スペクトルを測定した (それぞれの波長範囲: 300 - 500 nm, 230 - 400 nm)。図9にトランジエント吸収スペクトルを示す。このスペクトルは $\lambda = 250$ nm と 320 nm とに吸収極大を持ち、T-T吸収スペクトルやアセチルラジカルの吸収スペクトル¹⁴⁾ とは一致しない。

トランジエント吸収は一次反応で減衰し、その減衰速度 (k) は測定波長の影響を受けない [$k = 3.9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ (2-ヘキサノン)、 $6.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ (5-メチル-

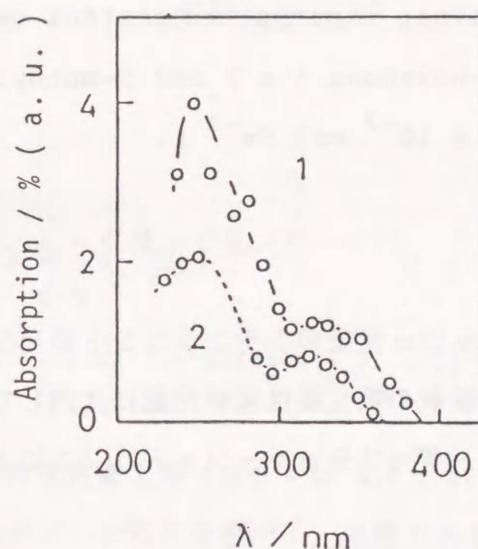


Figure 9. Transient absorption spectra monitored in the laser flash photolysis of 2-hexanone (1) and 5-methyl-2-hexanone (2) in dichloromethane ($3 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$). Monitored at $t = 0$. The quantities of the absorbed photons were normalized to 1.1×10^{-8} einstein per flash.

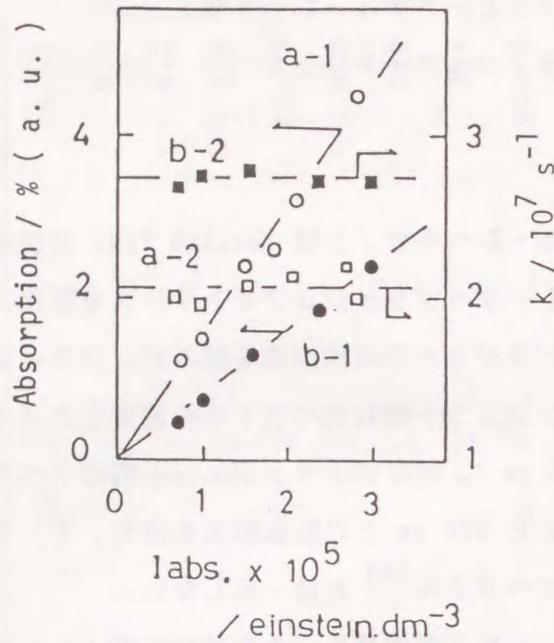


Figure 10. Effect of the quantity of absorbed photons on the transient absorption. The absorbance (1) and the decay rate (2) were plotted against the absorbed photons on the laser flash photolysis of 2-hexanone (a) and 5-methyl-2-hexanone (b) in methanol ($3 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$).

2-ヘキサノン)]。フラッシュ光量のトランジエント吸光度におよぼす影響を図 10 に示す。トランジエント吸収の吸光度は吸収光量に比例して増加するが、 k は一定である。これにより、レーザーフラッシュフォトリシスにより単一の単寿命種が生成した事が明らかである。

三重項消光剤スス-1,3-ペンタジエン [$(0.2 \sim 1.0) \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$] 存在下にレーザーフラッシュフォトリシスを行なった。2-ヘキサノンのトランジエント吸光度は消光剤濃度に従い減少した。その消光速度 ($k_q \tau_T$) を約 $3 \times 10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ と測定した。しかし、5-メチル-2-ヘキサノンではデータが散乱し、速度は測定できなかった。図 11 に k を消光剤濃度に対しプロットした。アセトニトリル中でのシ

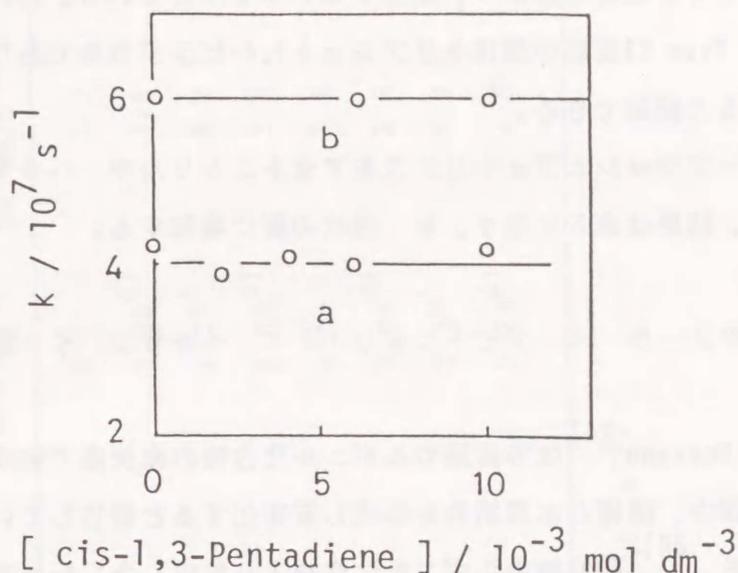
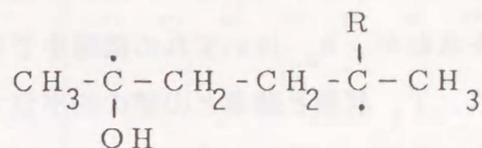


Figure 11. Change of the decay rate (k) of the transient species in the concentration of cis-1,3-pentadiene on the laser flash photolysis of 2-hexanone (a) and 5-methyl-2-hexanone (b) in dichloromethane ($3 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$).



(Triplet 1,4-Biradical) $\text{R} = \text{H or CH}_3$

ス-1,3-ペンタジエンの消光速度定数 (k_q) は $4.4 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と報告されている。²²⁾ もし測定した短寿命種が T_1 状態であるならば、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の消光剤濃度で2-ヘキサノンの k は約 $8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ に、5-メチル-2-ヘキサノンの値は約 $1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ に増加すると予想される。しかし、 k は消光剤濃度に関係なく一定である。2-ヘキサノンの k_T は $1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ と報告されている。²³⁾ $k_q \tau_T$ の報告値⁴⁾ を用いると k_T は $1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ (2-ヘキサノン)、 $3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ (5-メチル-2-ヘキサノン) と算出できる。これらの値はいずれも測定値 (k) より

著しく大きく、短寿命種が T_1 状態でない事を示している。これにより、測定した短寿命種は Type II 反応中間体トリプレット1,4-ビラジカルであり、 k はその減衰速度定数であると結論できる。

レーザーフラッシュフォトリシスをアセトニトリル中、ヘキサン中、メタノール中行なった。結果は表3に示す。 k は次の順に増加する。

メタノール < アセトニトリル < ヘキサン < 塩化メチレン

Small と Scaiano²⁴⁾ は芳香族カルボニル化合物の光反応で生成する1,4-ビラジカルは極性溶媒中、溶媒と水素結合を形成し安定化すると報告している。重原子効果も報告している。²⁴⁾ 脂肪族カルボニル化合物より生成した1,4-ビラジカルの結果もこの結果と一致し、測定した短寿命種がトリプレット1,4-ビラジカルである事を支持している。酸素存在下での1,4-ビラジカルの減衰速度(k')を擬一次反応として測定した(表3)。 k' は式 13 で表わされる。

$$k' = k + k_{O_2} [O_2] \quad (13)$$

この式において k_{O_2} は酸素とトリプレット1,4-ビラジカルの反応速度定数である。 k' は比較的大きい測定誤差を含むが、 k_{O_2} はいずれの溶媒中でも約 $1.5 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と測定され、 T_1 状態と酸素との値の約半分であった。

2-ヘキサノンや5-メチル-2-ヘキサノンのレーザーフラッシュフォトリシスを行ない、脂肪族カルボニル化合物より生成するトリプレット1,4-ビラジカルを始めて直接観測した。1,4-ビラジカルはメタノール中やアセトニトリル中安定である。これはビラジカルと溶媒との水素結合形成によると推論され、分子内で水素結合形成可能なカルボニルポリマーでは高い光分解性が期待できる。

Table 3. Decay rate constant of the triplet-1,4-biradicals in various solvents and reaction rate constant with oxygen

Compound	Solvent	$k \times 10^{-7}, a)$ s^{-1}	$k', \times 10^{-7}, b)$ s^{-1}	$[O_2] \times 10^3$ $mol\ dm^{-3}$	$k_{O_2} \times 10^{-10}$ $dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$
2-Hexanone	CH ₂ Cl ₂	3.9	6.8	2 ^{c)}	1.5
	Hexane	3.3	7.8	3.09 ^{d)}	1.5
	CH ₃ CN	2.4	7.8 ?	1.3 ^{e)}	4.2 ?
	CH ₃ OH	2.1	5.1	2.12 ^{d)}	1.4
5-Methyl-2-Hexanone	CH ₂ Cl	6.0	8.8	2 ^{c)}	1.4
	Hexane	5.4	9.6	3.09 ^{d)}	1.6
	CH ₃ CN	2.9	8.0 ?	1.3 ^{e)}	3.9 ?
	CH ₃ OH	2.8	6.0	2.12 ^{d)}	1.5

a: error limit, $\pm 0.2 \times 10^7\ s^{-1}$, b: error limit, $\pm 1 \times 10^7\ s^{-1}$,
c: estimated value, d: ref. 23, e: ref. 22.

2-3-3. ポリ(3-ブテン-2-オン)、ポリ(4,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オン)、ポリ(3-メチル-3-ブテン-2-オン)、3,3-ジメチル-2-ブタノンのレーザーフラッシュフォトリシス

1) ポリ(3-ブテン-2-オン)

ポリ(3-ブテン-2-オン) (PMVK) のレーザーフラッシュフォトリシスを塩化メチレン中 293Kで行なった。フラッシュ後 ($t=0$) に強い発光を観測した。そのスペクトル (図12) はケイ光スペクトル¹⁵⁾と一致する。

PMVKの光反応は式 14, 15 で示す様に Norrish Type I, II 両反応機構で進行すると報告されている。²⁵⁾ 前者の反応ではアセチルラジカルとポリマーラジカルを生成する。後者の反応は Type II反応の1,4-ビラジカル中間体を經由して反応が進行する。

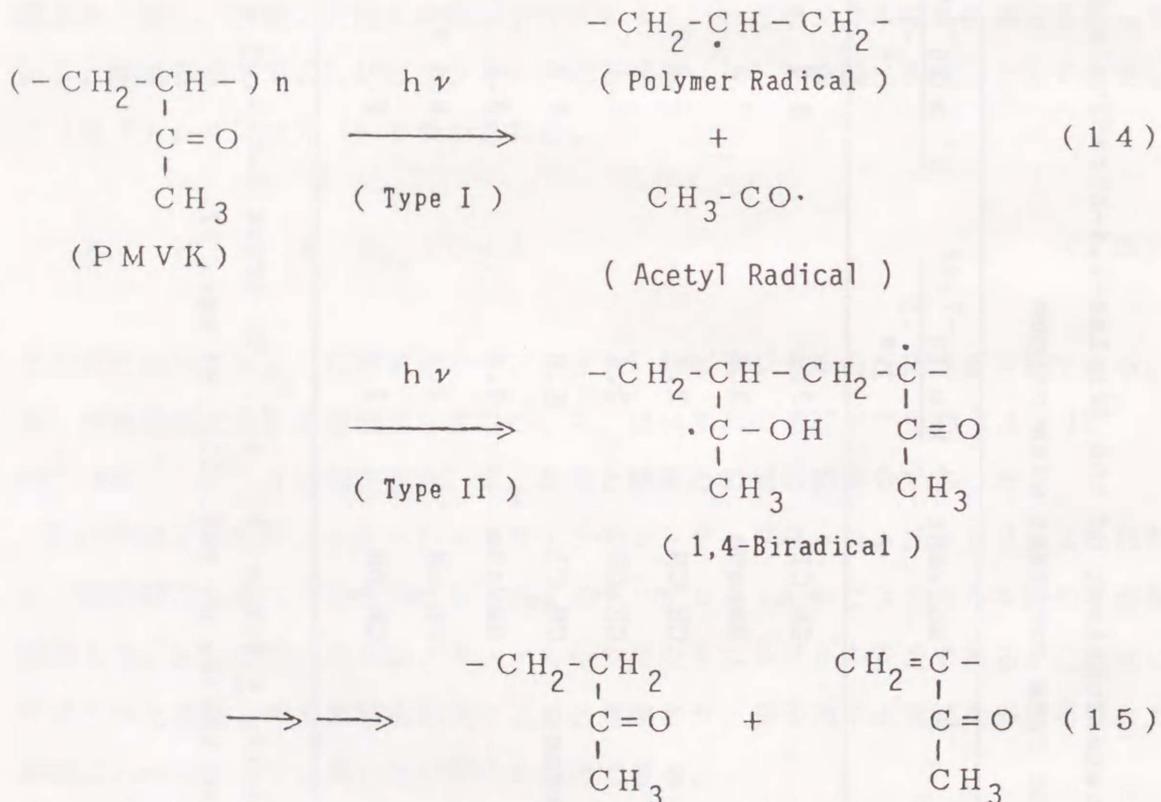


図13 a にトランジエント吸収のオッシロスコープトレースを示す。PMVKのフォトリシスでは短寿命種 (A) と長寿命種 (B) とを測定した (表4)。図13 a-2より明らかな様に、 $t=0$ における吸収スペクトルは強いケイ光のため測定できない。このため、フラッシュ後 50 ns ($t=50\text{ns}$) でのトランジエント吸収スペクトルを図

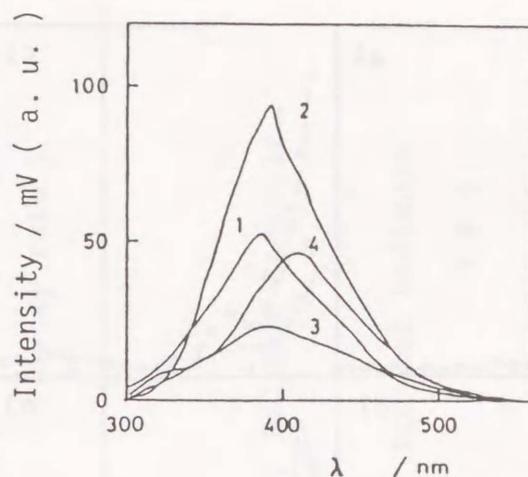


Fig. 12. Emission spectra of PMVK (1), PBVK (2), PMIK (3), and MBK (4) monitored during or immediately after the flash. The emission spectra were normalized the flashed photons to 2×10^{-8} einstein per flash.

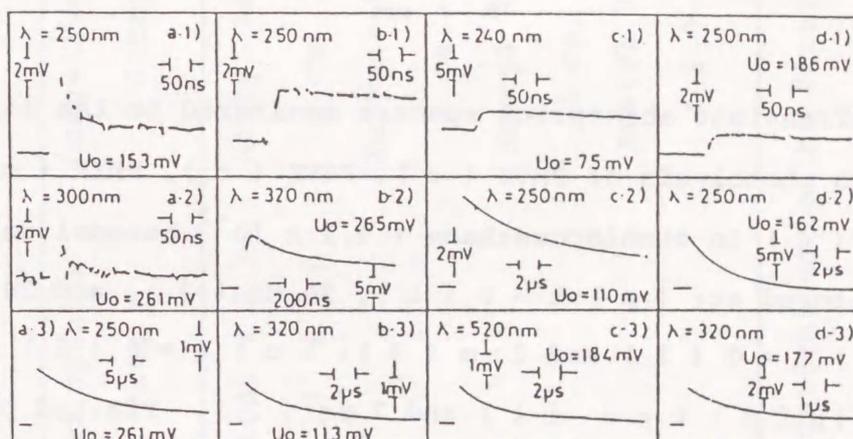


Fig. 13. Some typical oscilloscope traces monitored in the laser flash photolysis of PMVK (a), PBVK (b), PMIK (c), and MBK (d) in dichloromethane (3.2×10^{-2} basemol dm^{-3}). Flashed photons: 2.7 (a-1), 2.3 (a-2), 2.8 (a-3), 2.3 (b-1), 2.9 (b-2), 2.0 (b-3), 1.8 (c-1), 3.3 (c-2), 3.0 (c-3), 0.4 (d-1), 2.5 (d-2), and 3.0 (d-3) $\times 10^{-8}$ einstein per flash.

Table 4. Transient species detected in the laser flash photolysis of PMVK, PBVK, PMIK, and MBK in dichloromethane

Compound	Short-lived Species (decay rate)	Long-lived Species (decay rate)	Long-lived Species (decay rate)
PMVK	1,4-Biradical (A) ($2.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$)	Acetyl Radical (B) (ca. $1.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$)	
PBVK	—	Polymer Acyl Radical (C) (ca. $4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$)	Polymer Radicals (D)
PMIK	—	Acetyl Radical (E) (ca. $1.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$)	Polymer Radicals (F)
MBK	—	Acetyl Radical ($2.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$)	—

Decay rates were determined by the first-order kinetics.

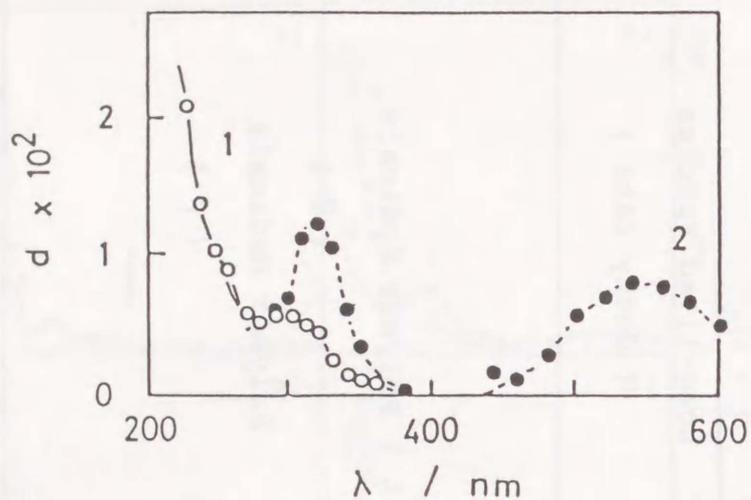


Figure 15. Difference spectra of PMVK and MBK. 1: Difference spectrum of PMVK monitored between $t = 50$ ns and $t = 200$ ns, 2: that of MBK monitored between $t = 0$ and $t = 7$ μ s.

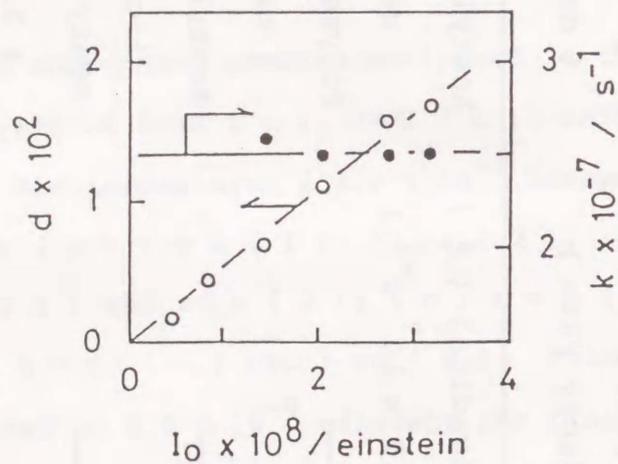


Figure 16. Effects of the flashed photons on the short-lived species of PMVK. The absorbance (1) and the decay rate (2) of the short-lived species were plotted against the flashed photons.

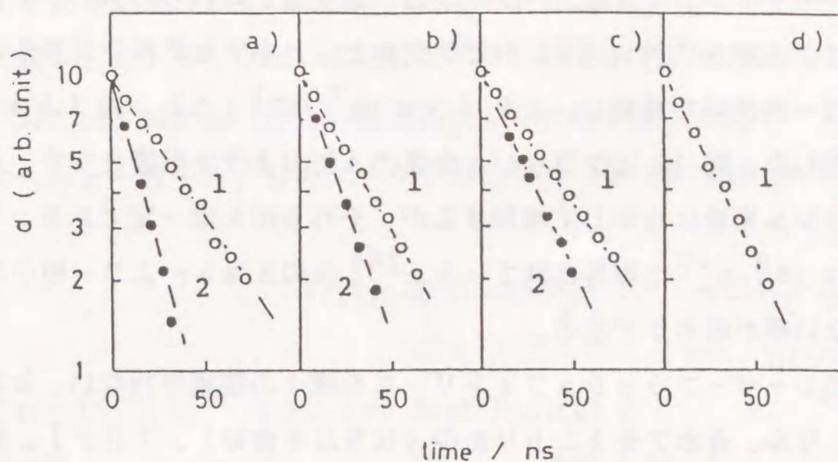


Figure 17. First-order plots of the decay of the short-lived species of PMVK (1) in dichloromethane (a), in acetonitrile (b), in wet-acetonitrile (c), and in THF (d). The decay plots of it in the presence of oxygen (saturated) were also plotted as lines (2) in the figure.

Table 5. Decay Rate Constant of the Triplet 1,4-biradical of PMVK and Its Reaction Rate Constant with Oxygen

Solvent	$\frac{k}{\times 10^{-7}}$	$\frac{k'}{s^{-1}}$ a)	$\frac{[O_2] \times 10^3}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{k_{O_2} \times 10^{-10}}{\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$
Dichloromethane	2.5	5.7	2.0 ^{b)}	1.6
Acetonitrile	2.2	4.2	1.3 ^{c)}	1.5
Wet Acetonitrile ^{d)}	2.1	5.2	1.3 ^{e)}	2.4 ?
THF	3.0	—	—	—

a: Decay rate of the triplet 1,4-biradical in the presence of oxygen (saturated) determined by the pseudo-first-order kinetics; b: estimated value; c: ref. 23; d: containing 10% H₂O; e: calculated by means of ref. 22, and ref. 23.

大を持ち、アセチルラジカルのスペクトルと一致する。これらのスペクトルと減衰速度 (k) より、Aをトリプレット1,4-ビラジルと、Bをアセチルラジカルと同定した。

AとBとは一次反応で減衰し、 k を $2.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ (A)、約 $1.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (B) と測定した。図 16 にフラッシュ光量のAにおよぼす影響を示す。A、Bの吸光度はフラッシュ光量に比例して増加するが、それらの k は一定である。PMVKの k_T は $1.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ と報告されている。²⁶⁾ Aの k は k_T より一桁小さく、Aは T_1 状態でない事が明らかである。

PMVKのレーザーフラッシュフォトリシスを種々の溶媒中行ない、 k を測定した [アセトニトリル、含水アセトニトリル中 (10%水を含む)、THF]。図 17 にAの減衰の一次プロットを示す (線1)。この図には酸素存在 (飽和) 下でのプロットも線2に示す。使用した溶媒中 k は次の順に増加する (図5)。

含水アセトニトリル < アセトニトリル < 塩化メチレン < THF

この順は、芳香族カルボニル化合物より生成するトリプレット1,4-ビラジカルの結果²⁴⁾と一致する。 T_1 ベンゾフェノンとTHFとの反応速度定数は $6 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と報告されている。²⁷⁾ もしAが T_1 状態ならば、THF中 k 値は $6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 以上に増加すると予想される。THF中 k は $3.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ と測定され、Aは T_1 状態でない事が明らかである。以上の結果、Aをトリプレット1,4-ビラジカルに帰属した。

式 10 と溶液中の酸素濃度を用いてAと酸素との反応速度定数 (k_{O_2})を約 $1.5 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と測定した。この値は2-ヘキサノンや5-メチル-2-ヘキサノンから生成するトリプレット1,4-ビラジカルの k_{O_2} と一致し、Aがトリプレット1,4-ビラジカルである事を支持している。

2) ポリ (4,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オン)

ポリ (4,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オン) (PBVK) のレーザーフラッシュフォトリシスを行ない、 $t=0$ にケイ光スペクトルを測定した (図 12)。トランジエント吸収のオシロスコープトレースを図13bに示す。これらのトレースの解析 (図18)より2種類のトランジエント種が生成する事が明らかとなった [長寿命種 (C: long-

lived) とより長寿命種 (D : longer-lived)]。図14b に $t = 0$ (C) と $t = 2 \mu s$ (D) に測定したトランジエント吸収スペクトルを示す。Cのスペクトルは $\lambda < 250 \text{ nm}$, $\lambda = 320 \text{ nm}$, 560 nm (小さい吸収極大) とに吸収極大を持ち、アセチルラジカルのスペクトルと一致する。Dのスペクトルは $\lambda < 250 \text{ nm}$, 320 nm に吸収極大を持つ。

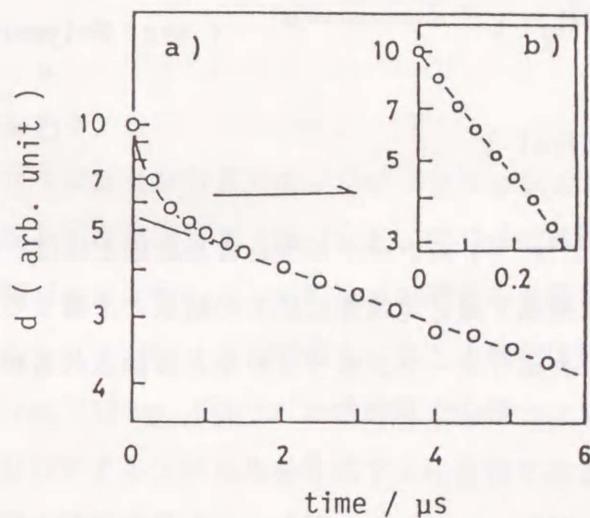
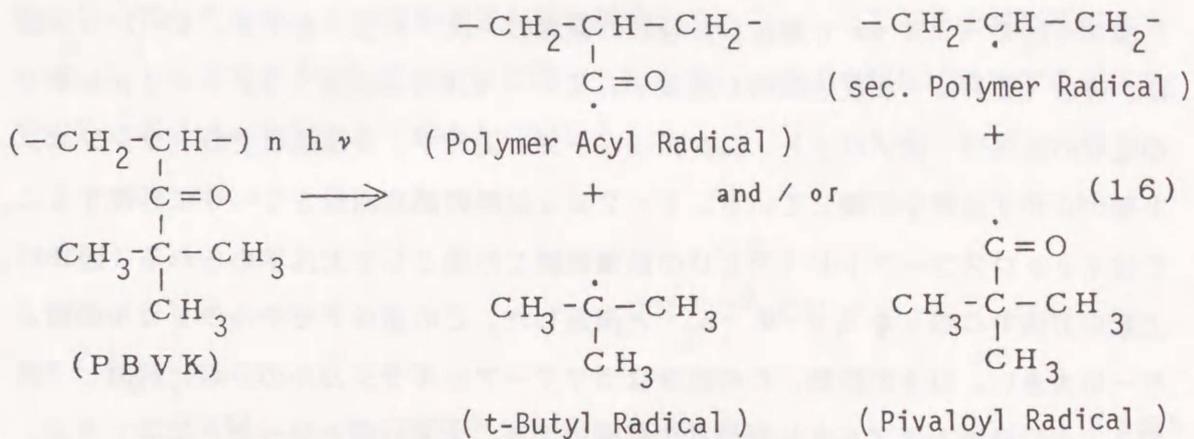
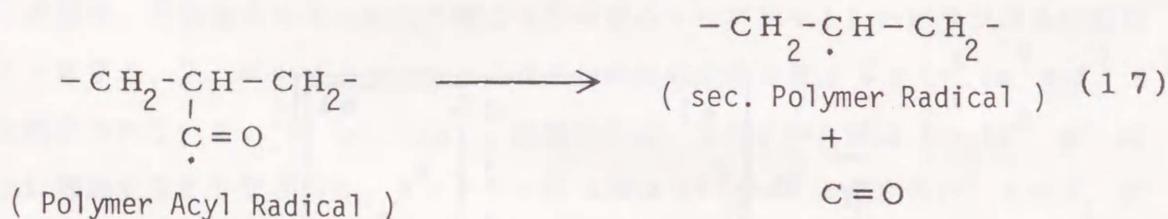


Fig. 18. First-order plots of the decay of the transient species of PBVK. a: First-order plot of the decay of the transient absorption monitored at $\lambda = 250 \text{ nm}$, b: first-order plot of the difference between the absorption monitored and the decay relation of the absorption obtained after $t = 2 \mu s$.

PBVKは α 解裂反応量子収率 ($\phi\alpha = \text{ca. } 0.5; 4-3-5$) の著しく大きいポリマーである。Type I 反応が進行すると、ポリマーアシルラジカルとt-ブチルラジカル、または第2級ポリマーラジカルとピバロイルラジカルを生成する(式16)。チオール存在下での定常光反応ではポリマーアルデヒドを生成する(4-3-3)。これより、Cはポリマーアシルラジカルと同定した。

図18aに $\lambda = 250 \text{ nm}$ で測定した吸収の減衰の一次プロットを示す。 $t = 2 \mu\text{s}$ 以降、吸収(D)は一次反応機構で減衰する($k = 1.6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$)。 $t = 2 \mu\text{s}$ までの吸収の減衰は一次プロット、二次プロット共に従わず、2種類以上のトランジエント種が存在する事を示唆している。 $t = 2 \mu\text{s}$ 以降の減衰曲線を $t = 0$ に外挿すると、CはオッシロスコープトレースとDの減衰曲線との差として大凡求められる(図18b)。上記の方法でCのkを $4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ と測定した。この値はアセチルラジカルの値より一桁大きい。以上の結果、Cの減衰はポリマーアシルラジカルの分解に起因し(式17)、 α 位炭素上のアルキル置換基の影響により、大きい値となったと結論できる。

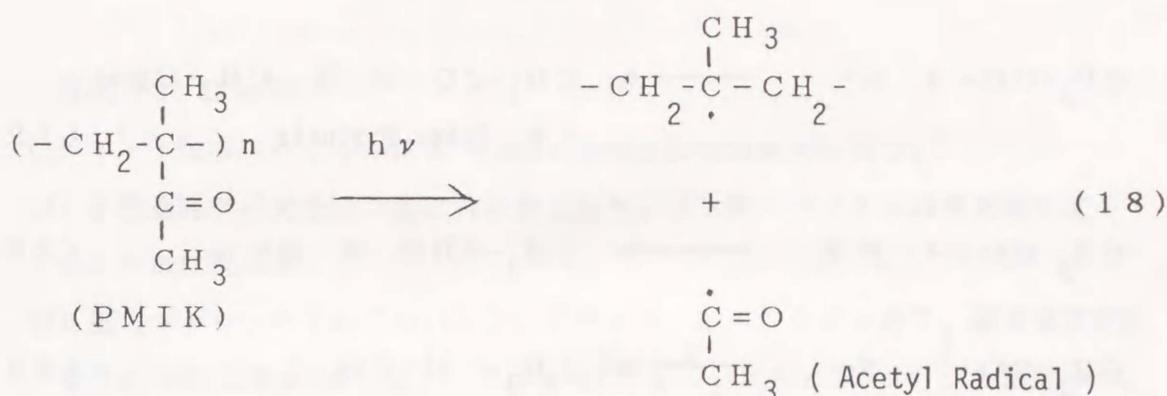


Dのk ($1.6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) はアセチルラジカルの値とほぼ一致するが、Dをポリマーアシルラジカルに帰属すると定常光反応での結果と矛盾する。これにより、Dは後続する反応で生成したポリマーアシルラジカルと推論されるが、その構造は不明である。

3) ポリ(3-メチル-3-ブテン-2-オン)

ポリ(3-メチル-3-ブテン-2-オン)(PMIK)のレーザーフラッシュフォトリシスでも $t = 0$ にケイ光スペクトルを測定した(図12)。代表的なトランジエント吸収のオッシロスコープトレースを図13cに示す。PBVKの結果と同様に、これらのトレースも長寿命種(E)とより寿命の長い中間体(F)とが生成する事を示して

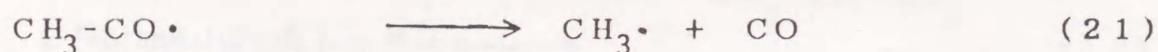
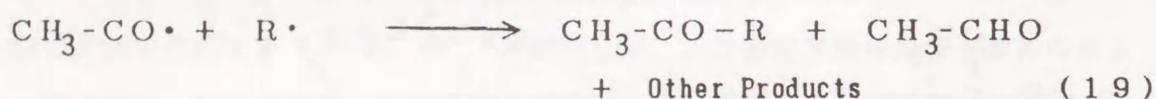
いる。図14cに $t = 0$ (E)と $t = 16 \mu\text{s}$ (F)に測定したトランジェント吸収スペクトルを示す。前者のスペクトルは $\lambda = 250 \text{ nm}$, 320 nm , 560 nm (小さい吸収)に吸収極大をもつ。このスペクトル (E) は、MBKで測定したスペクトルと一致した。その減衰速度 ($1.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) も大凡一致するので、Eは α 解裂反応 (式 18) で生成したアセチルラジカルと同定した。Fも $\lambda = 500 \sim 600 \text{ nm}$ の波長範囲の光を吸収し、アセチルラジカルのスペクトルと類似している。しかし、その減衰速度は $5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ とアセチルラジカルの値に比べ一桁小さい。この中間体は後続する反応で生成したポリマーラジカルであると推論した。



4) 3,3-ジメチル-2-ブタノン

3,3-ジメチル-2-ブタノン (MBK) のレーザーフラッシュフォトリシスにおいて、 $t = 0$ にケイ光スペクトルを測定した (図 12)。図13dに典型的なオッシロスコープトレースを示す。図14dに $t = 0$ と $t = 7 \mu\text{s}$ で測定した吸収スペクトルを示す。測定した時間範囲 ($t = 0 \sim 16 \mu\text{s}$) でのスペクトル変化は認められない。このスペクトルは $\lambda = 250 \text{ nm}$, 320 nm , 540 nm に吸収極大を持つ。MBKは高い量子収率でアセチルラジカルとt-ブチルラジカルを生成する化合物である ($\phi = \text{ca. } 0.8^{28}$)。アセチルラジカルの最大吸収波長は $\lambda = 340 \text{ nm}$, 500 nm , 540 nm に現れると報告されている。¹⁴⁾ アルキルラジカルは $\lambda = 300 \text{ nm}$ より短波長の光を吸収するので、 $\lambda = 320 \text{ nm}$, 540 nm の吸収極大はアセチルラジカルに帰属される。スペクトルは図16 (線2) に示す。アセチルラジカルの減衰速度は一次反応プロットより $2.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ と測定した。アセチルラジカルと酸素との反応速度定数, k_{O_2} , は約 $1.5 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と測定した。

MBKの $\phi\alpha$ と $t=0$ における $\lambda = 320 \text{ nm}$ でのトランジェント吸光度とを基準に、PMVKとPMIKの $\phi\alpha$ を算出した $[(5 \pm 2) \times 10^{-2}$ (PMVK)、 $(3 \pm 1) \times 10^{-1}$ (PMIK)]。これらの値はMMAの光増感重合より測定した値(4-3-5)とよく一致する。しかし、アセチルラジカルの減衰速度は反応物により $(1 \sim 2) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ と変化する $[1.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (プロパノン)、 $1.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (PMVKとPMIK)、 $2.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (MBK)]。このラジカルは、他のラジカルとの反応(式19)、他分子からの水素引抜反応(式20)、メチルラジカルと-酸化炭素への分解反応(式21)により減衰する。この速度の違いは、式19,20の寄与の差によると推論した。



5) まとめ

光分解性プラスチックを設計するため、その基本となる3種類の脂肪族カルボニルポリマー(PMVK、PBVK、PMIK)の光反応初期過程をレーザーフラッシュフォトリシスより研究した。比較のためにMBKの測定も行なった。これらの化合物の τ_T はパルス幅より短いため、 T_1 状態は測定できなかった。観測した短寿命種は主にアシルラジカルであった。PMVKやPBVKはNorrish Type I, II両機構で反応するポリマーではあるが、PMVKでのみType II反応中間体1,4-ビラジカルを観測した。

PBVKやPMIKでは大きいアシルラジカルの吸収が測定され、効率よくType I反応が進行した事が明らかである。本測定では単独重合体のみを使用した。共重合体の選択により、よりType I反応性の高いポリマーの設計が可能であろう。

2-4. 結論

低分子脂肪族カルボニル化合物のレーザーフラッシュフォトリシスを行ない、三重項 (T_1) 状態をはじめ多くの Type I, II 反応中間体ラジカルを初めて直接観測した。それらの減衰挙動を測定し、脂肪族カルボニル化合物の光化学初期過程の全般を明確にした。低分子化合物での結果を参考に、高分子化合物のレーザーフラッシュフォトリシスを行ない、これらポリマーの光分解反応初期過程を明確にした。

低分子化合物で得た主な結果を以下に示す。

<三重項 (T_1) 状態>

- (1) T-T吸収スペクトルは $\lambda = 240$ nm付近に吸収極大を持つ。
- (2) P型遅延ケイ光をリン光と共に測定した。リン光スペクトルの発光極大は $\lambda = 445$ nmに現れる。
- (3) 塩化メチレン中でのプロパノン、ブタノン、2-ペンタノンの T_1 減衰速度定数をそれぞれ $1.6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, $7.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, $3.8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ と測定した。
- (4) T_1 状態における典型的な溶媒効果は認められない。
- (5) T_1 状態はT-T消光反応、自消光反応、発光(リン光)、 α 解裂反応 (Type I 反応)、分子内水素引抜反応 (Type II 反応)、分子間水素引抜反応 (溶媒との反応)、酸素による消光反応等で失活する。その多くの反応速度定数を測定した。

<トリプレット1,4-ビラジカル (Type II 反応中間体ラジカル)>

- (6) $\lambda = 250$ nm, 320 nm (小さい吸収) とに吸収極大が現われる。
- (7) 減衰速度定数 [$(2 \sim 6) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$] を測定した。
- (8) 極性溶媒中、ラジカルは溶媒と水素結合を形成し安定化する。
- (9) 重原子により減衰速度は大きくなる。
- (10) 酸素との反応速度定数 (ca. $1.5 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) は T_1 状態と酸素との反応速度定数の約半分である。

<アセチルラジカル (Type I 反応で生成するラジカル) >

(11) $\lambda = 320 \text{ nm}$, 540 nm に吸収極大が現われる。

(12) MBKの $\phi \alpha$ と $t = 0$ におけるトランジェント吸光度を基準にとるとアセチルラジカル生成量子収率が測定できる。

(13) 酸素との反応速度定数 (ca. $1.5 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) は T_1 状態との反応速度定数との約半分であった。

低分子化合物での結果をふまえ、3種類の脂肪族カルボニルポリマー (PMVK, PBVK, PMIK) のレーザーフラッシュフォトリシスを行なった。これらのポリマーの τ_T はパルス幅より短いため、 T_1 状態は測定できない。 α 解裂反応によるアシルラジカルを主に測定した。これらのポリマーの光分解機構をスキーム1に示す。これらの反応で生成したポリマーラジカルを有効に利用すると、効率的に光分解するプラスチック材料の設計が可能であろう。

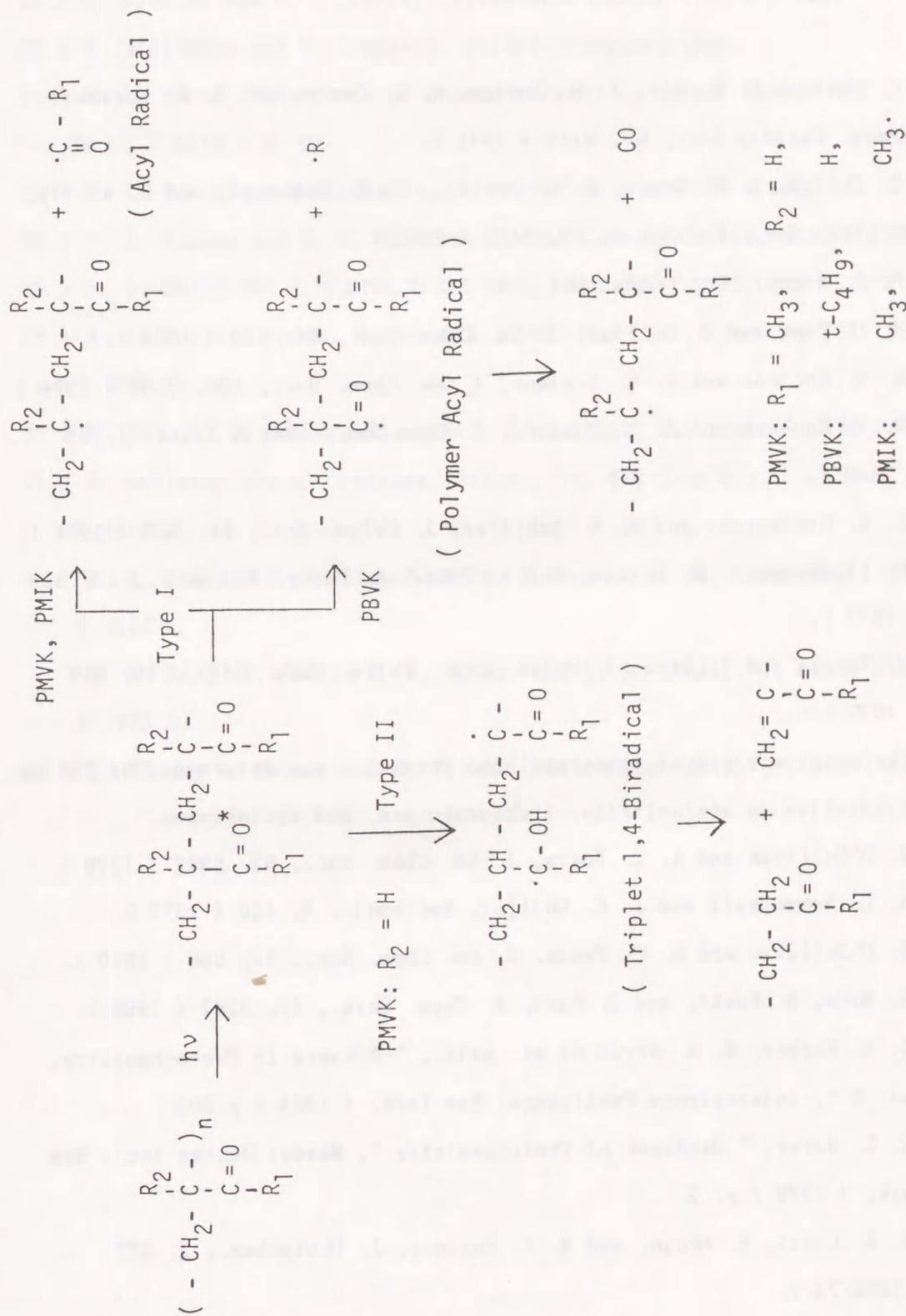
主な結果は以下に述べる。

(1) PMVKでは Type I 反応により生成したアセチルラジカルとType II 反応中間体1,4-ビラジカルを同時に観測した。後者は含水アセトニトリル中最も安定であった ($k = 2.1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$)。

(2) PBVKの主鎖分解反応は Type I 機構と Type II機構で進行するが、ポリマーアシルラジカルのみ測定した。これにより、Type I 反応が主反応であると結論できる。このラジカルは速やかに第2級ポリマーラジカルと-酸化炭素に分解する (分解速度定数: $4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$)。

(3) PMIKでは、フラッシュ直後にアセチルラジカルのみが測定され、Type I 機構で反応が進行すると結論できる。

(4) PMVKとPMIKの $\phi \alpha$ を測定した [$(5 \pm 2) \times 10^{-2}$ (PMVK)、 $(3 \pm 1) \times 10^{-1}$ (PMIK)]。



Scheme 1. Photochemical reactions in polymers following n-π* transients in carbonyl groups.

2-5. 文献

- 1) G. Porter, R. W. Yip, J. M. Duston, A. J. Cessa, and S. E. Sugamori, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 3149 (1971).
- 2) G. Porter, S. K. Dogra, R. O. Loutfy, S. E. Sugamori, and R. W. Yip, *J. Chem. Soc., Faraday I*, 69, 1462 (1973).
- 4) P. J. Wagner, *Acc. Chem. Res.*, 4, 168 (1971).
- 3) N. C. Yang and E. D. Fiet, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 504 (1968).
- 5) M. V. Encinas and J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 7108 (1978).
- 6) M. V. Encinas and J. C. Scaiano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 56 (1980).
- 7) C. G. Overberger and A. M. Schiller, *J. Polym. Sci.*, 54, 530 (1961).
- 8) D. Lindenau, S. W. Beaven, and W. Schnabel, *Europ. Polym. J.*, 13, 819 (1977).
- 9) H. Tanaka and T. Otsu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edit.*, 15, 819 (1977).
- 10) The quantum yield of trans-stilbene formation was determined by 254 nm irradiation in acetonitrile, 1-chlorobutane, and cyclohexane.
- 11) M. O'Sullivan and A. C. Tesra, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5842 (1970).
- 12) A. C. Sommersall and J. E. Guillet, *Macromol.*, 5, 410 (1970).
- 13) M. O'Sullivan and A. C. Testa, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 258 (1970).
- 14) S. Noda, K. Fueki, and Z. Kuri, *J. Chem. Phys.*, 49, 3287 (1968).
- 15) C. A. Parker, W. N. Noyes et al. edit., "Advance in Photochemistry, vol. 2", Interscience Publishers, New York, (1964) p. 305.
- 16) S. L. Murov, "Handbook of Photochemistry", Marcel Dekker Inc., New York, (1973) p. 3.
- 17) E. A. Lissi, E. Abuin, and M. V. Encinas, *J. Photochem.*, 2, 377 (1973/74).

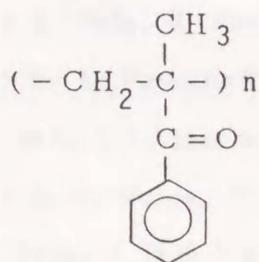
- 18) R. E. Brown, L. A. Singer, and G. A. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 8584
- 19) G. Schster and N. J. Turro, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 2261.
- 20) U. Grollmann and W. Schnabel, private communication.
- 21) S. L. Murov, " *Handbook of Photochemistry* ", Marcel Dekker Inc., New York, (1973) p. 89.
- 22) N. J. Turro and Y. Tanimoto, *J. Photochem.*, 14, 199 (1980).
- 23) P. J. Wagner and G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1245 (1966).
- 24) R. D. Small and J. C. Scaiano, *Chem. Phys. Lett.*, 59, 246 (1978).
- 25) J. E. Guillet and G. W. Norrish, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, 233, 153 (1955).
- 26) E. Dan, A. C. Sommersall, and J. E. Guillet, *Macromol*, 6, 228 (1973).
- 27) R. Kuhlmann and W. Schnabel, *Polym.*, 17, 419 (1976).
(1972),
L. A. Singer, R. E. Brown, and G. A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 8038 (1973),
T. S. Fang, R. Funda, R. E. Brown, and L. A. Singer, *J. Chem. Phys.*, 82, (1978).
- 28) B. Blank, A. Henne, and H. Fisher, *Helv. Chim. Acta*, 57, 920 (1974).

第3章 芳香族カルボニル化合物のレーザーフラッシュフォトリス

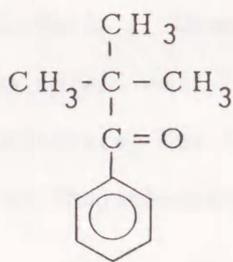
3-1. 緒言

芳香族カルボニル化合物の三重項 (T_1) 状態やその分子内および分子間水素引抜反応についてはレーザーフラッシュフォトリスにより詳細に研究されている。ポリ(1-フェニル-2-プロペン-1-オン) (ポリフェニルビニルケトン, PPVK) の T_1 状態や Type II 反応中間体の 1,4-ビラジカルについても Kiwi と Schnabel,¹⁻³⁾ Faure^{4,5)} Scaiano^{6,7)} により詳細に研究されている。一方、ベンゾイン誘導体も研究されているが、⁸⁻¹¹⁾ カルボニルポリマーでの Type I 反応は報告されていない。

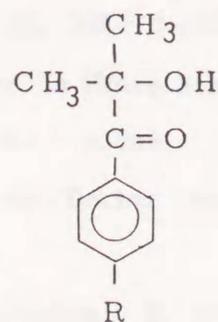
第3章は芳香族カルボニルポリマーの T_1 状態と Type I 反応の初期過程についての研究である。ポリ(2-メチル-1-フェニル-2-プロペン-1-オン) (ポリフェニルイソプロペニルケトン, PPIK) とそのスチレン (St) やメタクリル酸メチル (MMA) との共重合体のレーザーフラッシュフォトリスを行なった。ポリマーでの結果を明確にするため、そのモデル化合物と類似構造を持つ 2,2-ジメチル-1-フェニル-1-プロパノン (フェニル tert-ブチルケトン, PBK; PPIK のモデル化合物)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン (フェニル α ヒドロキシイソプロペニルケトン, PHK)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(2-プロピル)-フェニル]-1-プロパノン (PHK のパライソプロピル置換体, IHK) の研究も行なった。



(PPIK)



(PBK)



R = H

(PHK),

2-Propyl (IHK)

3-2. 実験

3-2-1. 薬品

1) 低分子化合物と溶媒

2,2-ジメチル-1-フェニル-1-プロパノン (PBK) は2,2-ジメチルプロピオニトリルにフェニルマグネシウムブロマイドを付加させ合成した (bp: 388 ~ 389 K / 2.7×10^2 Pa, 収率: 68%)。

2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン (PHK) と2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(2-プロピル)-フェニル]-1-プロパノン (IHK) の精製したサンプルは E. Merck より提供された。

アセトフェノンは2回精密蒸溜を繰り返し精製した。

ナフタレン (Nap.) は2回再結晶を繰り返し精製した。

ベンゼン (ケイ光測定用) は5回硫酸で、5回蒸溜水で洗浄した。無水塩化カルシウムと水素化カルシウム上で乾燥後、精密蒸溜を2回繰り返し精製した。

2-プロパノール (スペクトル測定用) は少量のマグネシウムとヨウ素と共に6時間加熱還流し、2回精密蒸溜を繰り返し精製した。

2) ポリマーサンプル

2-メチル-1-フェニル-2-プロペン-1-オン (PIK) は1-フェニル-1-プロパノンとパラフォルムアルデヒドより Mannich反応で合成した。¹³⁾ ポリ(2-メチル-1-フェニル-2-プロペン-1-オン) (PPIK) はヘキササン中1-ブチルリチウムを開始剤に 253KでPIKを重合した。PIKとスチレン (St) やメタクリル酸メチル (MMA) とのランダム共重合体 [P(St-co-PIK)と P(MMA-co-PIK); 末尾の数字はポリマー中のPIKユニットの mol%を示す。] はベンゼン中 323KでAIBNを開始剤に使用して重合した。3回再沈澱を繰り返し精製した。重合組成を $\lambda = 313$ nm, 347 nm での吸光度より決定した [$\epsilon_{PIK} = 1.28 \times 10^3$ dm² mol⁻¹ ($\lambda = 313$ nm)、 6.8×10 dm² mol⁻¹ ($\lambda = 347$ nm) ベンゼン中]。数平均分子量 (Mn) を東洋ソーダ株式会社製GPC802型を使用して測定した。低分子量のポリマーサンプルは日立-Perkin-Elmer製オスモメーター115型を使用して測定した。ポリマーの物性は表1にあげる。

PIKとStの交互共重合体 [P(St-alt-PIK)] は塩化亜鉛存在下に 323Kでラジ

Table 1. Physical data of polymer samples

Polymer	PIK mol% in polymer	Mn
PPIK	100	6.4×10^3
P(St-co-PIK)-12	12.0	5.0×10^4
-4	3.7	6.0×10^4
-1	1.0	3.5×10^5
P(St-alt-PIK)	50.0	2.7×10^4
P(MMA-co-PIK)-19	18.8	5.1×10^4
-5	4.5	1.2×10^5
-1	0.8	1.5×10^6

カル共重合を行ない合成した。¹⁴⁾ 再沈澱を繰り返しポリマーを精製した。元素分析と吸光度測定によりポリマー組成が1:1である事を確認した。交互重合性をNMRスペクトル ($\delta = 0.60$ ppm, 1.02 ppm, 1.36 ppm; いずれもPIKユニットの α -CH₃基シグナル) より確認した。¹⁴⁾

3-2-2. レーザーフラッシュフォトリス

347 nm レーザーフラッシュフォトリス (25 ns) は Korad ジェイアントルビーレーザー装置 K1 QS2 型とアンモニウムジヒドロゲンフォスフェート (ADP) 結晶を使用して行なった。Schott UG 5 フィルターを使用し、基本波 ($\lambda = 694$ nm) をカットした。他の部分は Nd-YAG レーザー装置と同様である。フラッシュ光量を Schott BG 23 フィルターを使用し調節した。

溶液の濃度を $\lambda = 347$ nm での光学濃度が 0.1 になる様調整した。一辺 1.0×10^{-2} m の矩形セルに溶液を仕込んだ後、精製アルゴンガスを飽和させレーザーフラッシュフォトリスを行なった。ベンゼン中 0.5 mol dm^{-3} のナフタレン (Nap.) 存在下にアセトフェノンのレーザーフラッシュフォトリスを行ない、生成した T₁ Nap. 濃度よりフラッシュ光量を測定した ($\epsilon_{413\text{nm}}$ of Nap. ^{*} = $2 \times 10^5 \text{ dm}^2 \text{ mol}^{-1,15}$)) 。

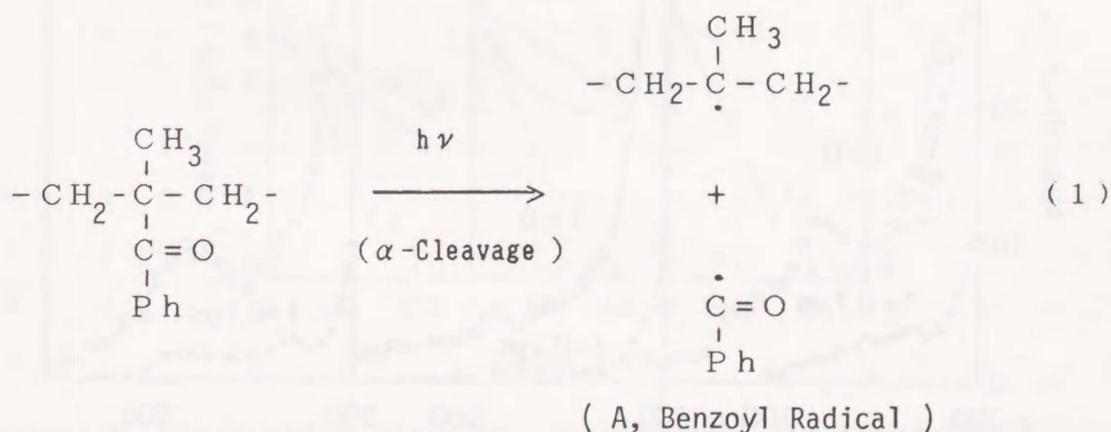
3-3. 結果と考察

3-3-1. ポリ(2-メチル-1-フェニル-2-プロペン-1-オン)とそのスチレン やメタクリル酸メチルとの共重合体のレーザーフラッシュフォトリシス

1) トランジエント吸収スペクトル

ベンゼン中 297Kで P P I K, P(St-co-PIK)-1, P(MMA-co-PIK)-1 のレーザーフラッシュフォトリシスを行ない測定した典型的なオッシロスコープトレースを図1に示す。いずれの測定でも、0.5 μ s までに失活する短寿命種と長寿命種とを測定した。

図2にベンゼン中フラッシュ直後 ($t = 0$) とフラッシュ後0.7 μ s ($t = 0.7 \mu$ s) に測定した P P I K, P(St-co-PIK)-12, P(MMA-co-PIK)-19 のトランジエント吸収スペクトルを示す。 $t = 0$ におけるスペクトルは $\lambda = 300$ nm より短波長側と $\lambda = 460$ nm に吸収極大を持つ。このスペクトルは P P V K の三重項-三重項 (T-T) 吸収スペクトルと一致する。¹⁾ フラッシュ光量の影響や消光実験より、短寿命種を T_1 状態と同定した。P P I K とその MMA 共重合体で $t = 0.7 \mu$ s に測定したトランジエント吸収スペクトルは $\lambda = 300$ nm より短波長側と $\lambda = 380$ nm とに吸収極大を持つ。これらのスペクトルは、P B K や P H K で測定したスペクトル (図 8、11) と一致し、ベンゾイルラジカル (A) に帰属した。これにより、P P I K とその MMA 共重合体では、主に T_1 状態より α 解裂反応が進行する。反応を式1に示す。



ベンゼン中 $t = 150 \mu$ s に測定した P P I K, P(St-co-PIK)-1, P(St-co-PIK)-12, P(MMA-co-PIK)-19, P(MMA-co-PIK)-1 のトランジエント吸収スペクトルを図3に示す。MMA 共重合体のスペクトルは A に帰属した。一方、P P I K では、A と他のラジカ

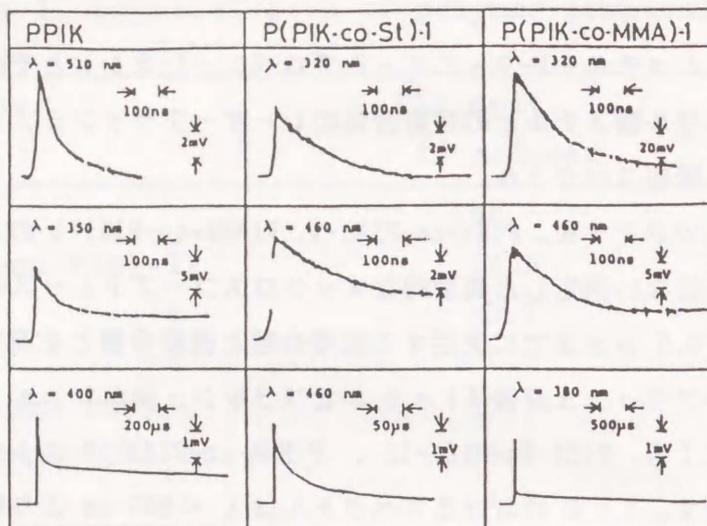


Figure 1. Some typical oscilloscope traces monitored in the laser flash photolysis of PPIK, P(St-co-PIK)-1, and P(MMA-co-PIK)-1 in benzene.

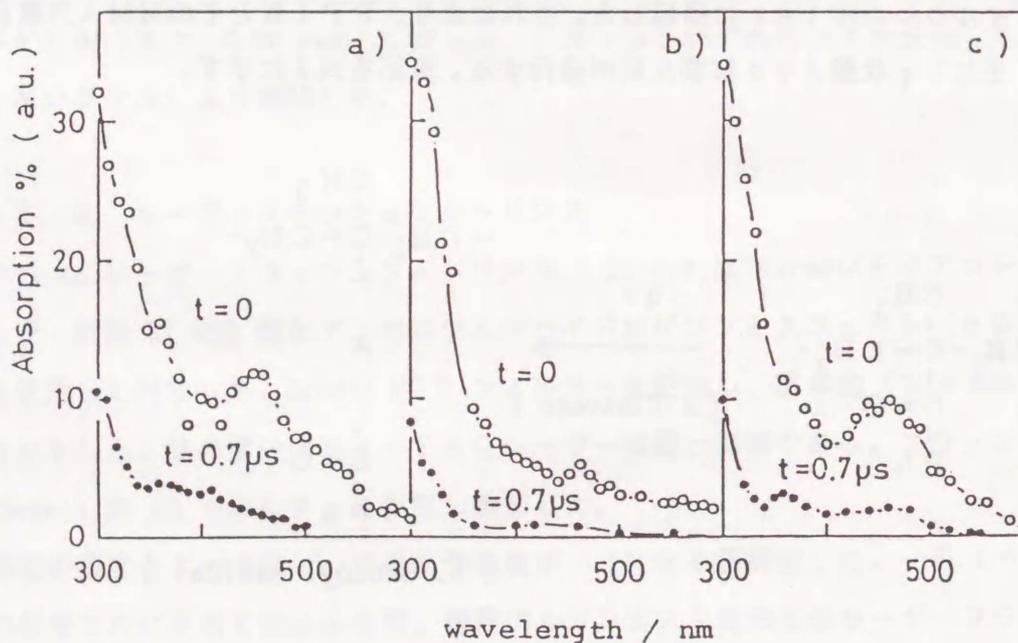


Figure 2. Transient absorption spectra of PPIK (a), P(St-co-PIK)-12 (b), and P(MMA-co-PIK)-19 measured at $t = 0$ and $0.7 \mu\text{s}$ in benzene at 293 K. Absorbed photons were normalized to 1.6×10^{-8} einstein per flash.

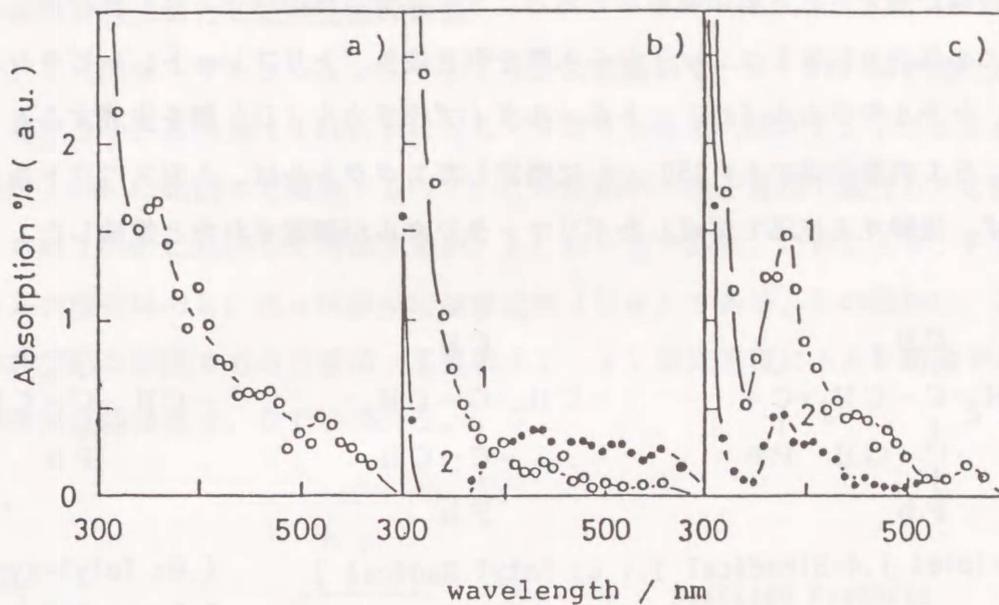


Figure 3. Transient absorption spectra of PPIK (a), P(St-co-PIK)-12 (b-1), P(St-co-PIK)-1 (b-2), P(MMA-co-PIK)-19 (c-1), and P(MMA-co-PIK)-1 (c-2) measured at $t = 150 \mu\text{s}$ in benzene.

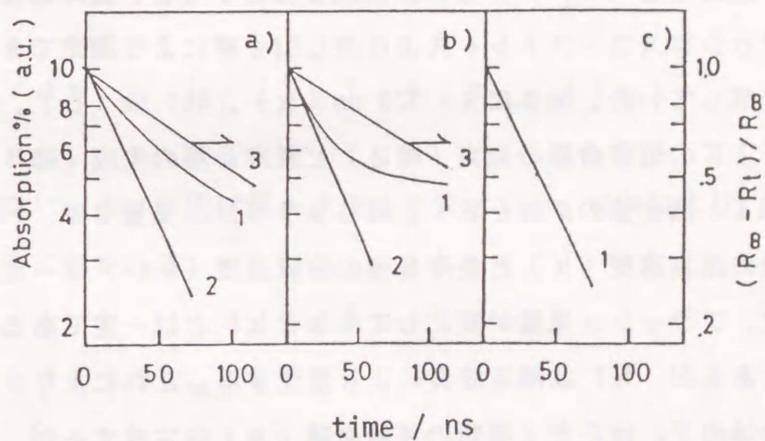
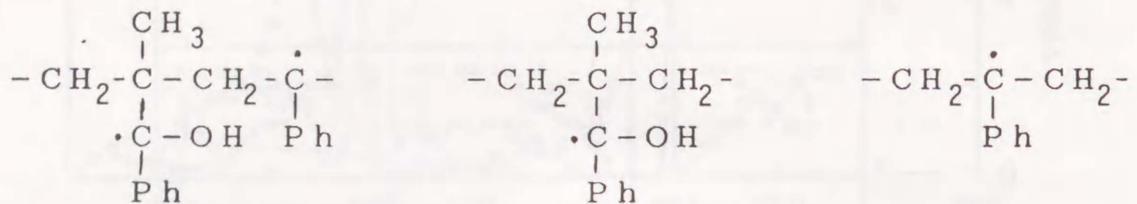


Figure 4. First-order plots for the decay of the short-lived species and the formation of the long-lived species of PPIK monitored at $\lambda = 320 \text{ nm}$ (a), 460 nm (b), and 510 nm (c). 1: Monitored trace, 2: Decay of the short-lived species, 3: Formation of the long-lived species.

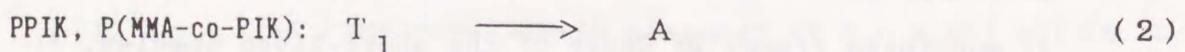
ルとが同時に測定された事が明らかである。St共重合体のフォトリシスでは、励起カルボニル基が主にStユニットから水素を引き抜き、トリプレット1,4-ビラジカル(B)、ケチルラジカル(C)、トルイルタイプラジカル(D)等を生成すると予想される。St共重合体で $t = 150 \mu s$ に測定したスペクトルは、Aのスペクトルとは一致せず、後続する反応で生成したポリマーラジカルが測定されたと推論した。



(B: Triplet 1,4-Biradical) (C: Ketyl Radical) (D: Toly1-type Polymer Radical)

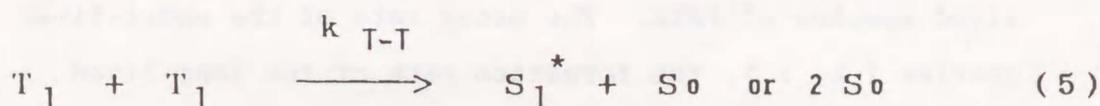
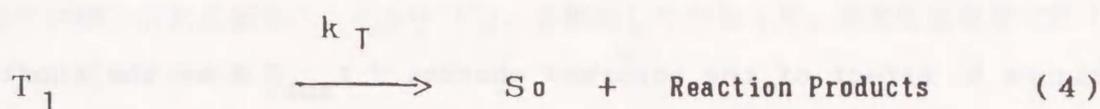
2) 短寿命種の減衰速度と長寿命種の生成速度

PPIKのレーザーフラッシュフォトリシスにおいて、 $\lambda > 500 \text{ nm}$ では長寿命種は測定されず、トランジエント吸収は対数的に0に減衰する(図1, a-1)。長寿命種(A)が短寿命種(T_1)からのみ生成したとすると、長寿命種の生成は短寿命種の吸収をオッシロスコープトレースより差し引く事により測定できる。長寿命種は一次反応で生成していた。図4に $\lambda = 320 \text{ nm}$ (a), 460 nm (b), 510 nm (c)で測定したPPIKの短寿命種の減衰(線2)と長寿命種の生成(線3)の一次プロットを示す(線1: 測定値のプロット)。同じフラッシュ光量では、いずれの測定波長でも短寿命種の減衰速度(k)と長寿命種の生成速度(k_f)は一定である。MMA共重合体では、フラッシュ光量が変わっても k と k_f とは一定である。St共重合体の k も一定であるが、 k_f は測定波長により変化する。これにより、PPIKやそのMMA共重合体の T_1 はただ1種類の長寿命種(A)を生成するが、St共重合体では2種類以上の長寿命種を生成すると結論できる(式2, 3)。測定時間範囲により長寿命種は二次反応で減衰したが、その詳細は不明であった。



3) 短寿命種における吸収光量の影響

PPIKのレーザーフラッシュフォトリシスにおいて、 $\lambda = 320 \text{ nm}$ で測定した k と k_f をフラッシュ光量 ($I_{\text{abs.}}$) に対してプロットした (図5)。トランジェント吸光度が $I_{\text{abs.}}$ に比例して増加するので、この反応が1光子過程で進行したと結論できる。 k は $I_{\text{abs.}}$ に比例して増加するが、 k_f は一定である。これにより、PPIKやMMA共重合体の k_f は α 解裂反応速度定数 (k_α) である。 k の増加は、三重項状態の典型的な挙動である三重項-三重項 ($T-T$) 消光過程によると結論できる。三重項失活反応は式4, 5で示される。



ここで、 k_T と k_{T-T} とはそれぞれ三重項失活反応速度定数と $T-T$ 消光反応速度定数である。 T_1 状態の失活は式6で示される。

$$-d[T_1]/dt = k_T [T_1] + k_{T-T} [T_1]^2 \quad (6)$$

図4で明らかな様に、 T_1 状態は擬一次反応で失活する。これにより、測定した減衰速度 (k) は式7で示される。

$$k = k_T + k_{T-T} [T_1] \quad (7)$$

$t = 0$ の T_1 状態の濃度 ($[T_1]_0$) は $I_{\text{abs.}}$ 値と三重光量子収率 (ϕ_T) との積で表わされる。PPIKの k_T は、図5の k と $I_{\text{abs.}}$ とのプロット (線1) の切片で求められる。測定した k_T と k_f は表2にあげる。

MMA共重合体の k は $I_{\text{abs.}}$ に関係なく一定であり ($k = k_T$)、共重合組成の影響を受けない。一方、St共重合体の k は $I_{\text{abs.}}$ に比例し増加する。 k_T も共重合体中PIKユニット量に従い増加した。この変化は ϕ_{cs} の変化 (4-3-4) と一致す

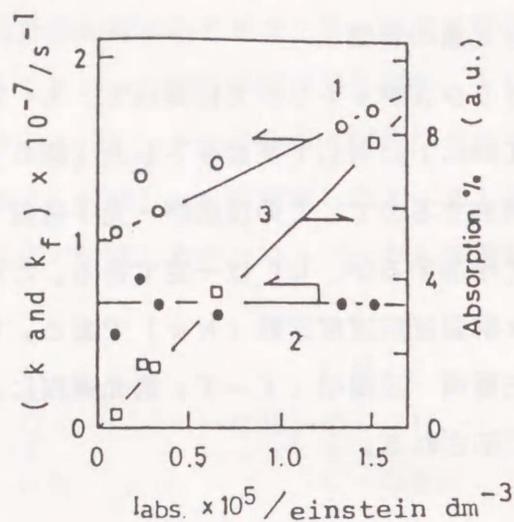


Figure 5. Effect of the absorbed photons ($I_{\text{abs.}}$) on the short-lived species of PPIK. The decay rate of the short-lived species (k , 1), the formation rate of the long-lived species (k_f , 2), and the absorbance of the short-lived (3) monitored at $\lambda = 320$ nm were plotted against the quantity of absorbed photons.

Table 2. The triplet decay rate constant (k_T) and formation rate constants of the long-lived species (k_f) monitored at $\lambda = 320$ nm and 460 nm in the PIK copolymers in benzene at 298 K

Polymer	$k_T \times 10^{-6}$ / s^{-1}	$k_f \times 10^{-6}$ / s^{-1}	
		$\lambda = 320$ nm	$\lambda = 460$ nm
PPIK	9.9	6.2	6.3
P(St-co-PIK)-12	8.3	4.4	6.1
-4	5.6	4.5	5.7
-1	5.0	0.0	4.7
P(St-alt-PIK)	8.8	4.7	5.9
P(MMA-co-PIK)-19	6.5	4.7	4.6
-5	6.2	4.5	4.5
-1	6.6	4.4	4.4

る。個々のSt共重合体の k は $I_{abs.}$ や測定波長に関係なく一定であるが、測定波長により k_f は変化した。 α 解裂反応の起りにくいP(St-co-PIK)-1のレーザーフラッシュフォトリシスでは、 $\lambda = 320 \text{ nm}$ で長寿命種が測定できない(図1, b-1)。こにより、 $\lambda = 320 \text{ nm}$ で測定した k_f は α 解裂反応速度定数(k_α)であると結論できる。

4) 短寿命種の消光反応

ナフタレン(Nap., $E_T = 2.55 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1,16}$)は $\lambda = 347 \text{ nm}$ 光を吸収しない。PPIK, P(St-co-PIK)-12, P(St-alt-PIK), P(MMA-co-PIK)-19で測定した短寿命種の消光反応をベンゼン中Nap.を使用して行なった。消光反応速度定数(k_q)は式8で示される。

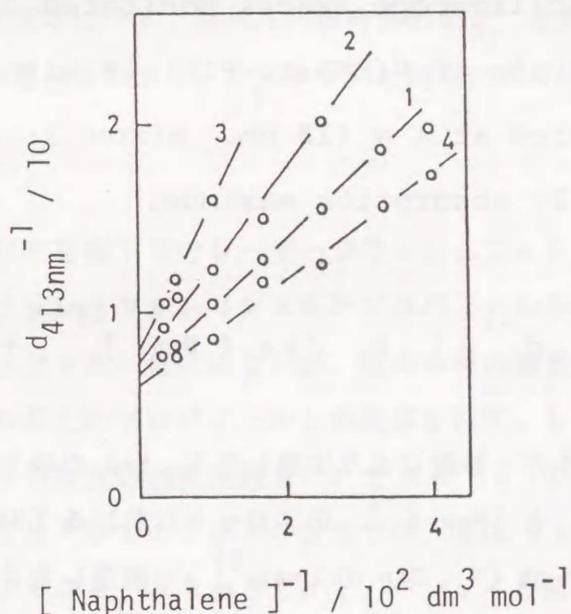


Figure 6. Plots of reciprocal optical density of naphthalene triplet vs. reciprocal naphthalene concentration for the quenchings of the triplet state of PPIK (1), P(St-co-PIK)-12 (2), P(St-alt-PIK) (3), and P(MMA-co-PIK)-19 (4) monitored at $\lambda = 413 \text{ nm}$.

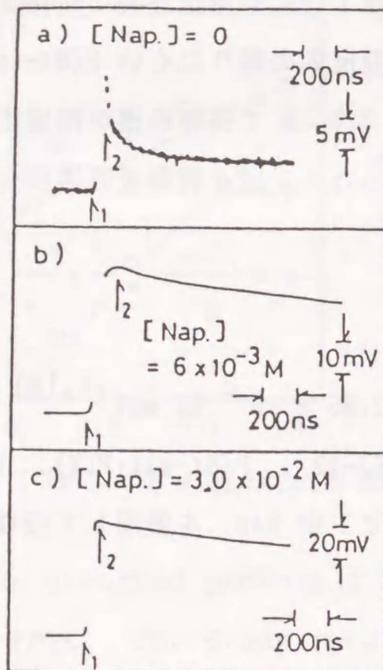


Figure 7. Oscilloscope traces monitored on the laser flash photolysis of P(MMA-co-PIK)-19 with naphthalene monitored at $\lambda = 413 \text{ nm}$. arrow 1: start of the flash, arrow 2: absorption maximum.

$$d_1^{-1} = d^{-1} (k / k_q [\text{Nap.}]^{-1} + 1) \quad (8)$$

ここで d はエネルギー移動により生成した $T_1 \text{ Nap.}$ の吸光度である。 d_1 は d の極限值を示し、 d^{-1} と $[\text{Nap.}]^{-1}$ のプロットにおける $[\text{Nap.}]^{-1} = 0$ での d である。

図6に $\lambda = 413 \text{ nm}$ ($T_1 \text{ Nap.}$ の $\lambda_{\text{max.}}$ ²⁾ で測定した d^{-1} に対し $[\text{Nap.}]^{-1}$ をプロットした。図の直線関係の切片と勾配より k_q を算出した(表3)。図7に P(MMA-co-PIK)-19 のフォトリシスにおいて、Nap. 存在下に測定したオシロスコープトレースを示す ($\lambda_{\text{moni.}} = 413 \text{ nm}$)。 $T_1 \text{ Nap.}$ の吸収が最大となるフラッシュ後の時間は $[\text{Nap.}]$ に従い短くなる。この結果は測定した短寿命種がベンゾイル基の T_1 状態である事を示している。

5) 短寿命種における酸素の影響

レーザーフラッシュフォトリシスを酸素存在下に行なった。t = 0 において測定したトランジェント吸収スペクトルに変化はないが、三重項失活速度は大きくなった。酸素存在下における減衰速度 (k') は式 9 で示される。

$$k' = k_T + k_{T-T} [T_1] + k_{O_2} [O_2] \quad (9)$$

この式で k_{O_2} は酸素の反応速度定数である。アルゴンガス飽和下に同じフラッシュ光量で測定した k を用いると、式 9 は式 10 に簡単化される。

$$k' = k + k_{O_2} [O_2] \quad (10)$$

ベンゼン中での飽和酸素濃度 ($[O_2] = 1.8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3,17}$) を用いて k_{O_2} を測定した。結果は表 3 に示す。MMA 共重合体の k_{O_2} は共重合組成に関係なく一定であるが、St 共重合体の値は、 k_T や k_f と同様にポリマー中の PIK ユニットに従い増加する。

6) 2-プロパノールや THF 存在下でのレーザーフラッシュフォトリシス

PPIK のレーザーフラッシュフォトリシスを 2-プロパノール存在下に行なった。t = 0 に測定した吸収スペクトルに変化はないが、短寿命種の減衰速度は増加した。この結果は T_1 ベンゾイル基と 2-プロパノールとの反応を示す。k と [2-プロパノール] とのプロットより水素引抜反応速度定数を $(2 \pm 0.5) \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と測定した。PPIK の THF 中でのフォトリシスでは、k は $8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ と測定した。この値はベンゼン中での k_T より小さく、 T_1 ベンゾイル基が $n-\pi^*$ 状態より $\pi-\pi^*$ 状態に変化した (ステートスイッチング) ためと推論される。

7) 三重項状態量子収率と α 解裂量子収率

アセトフェノンの系間交差の量子収率 (ϕ_{ic}) は 1.0 と報告されている ($\phi_{ic} \text{ ace} : \phi_{ic} \text{ of acetophenone}$)。Nap. 存在下にアセトフェノンのフォトリシスを行ない、 d_l ($d_l \text{ ace.}$) を測定した。生成した [T_1 Nap.] は吸収光量に対応する。これよりフ

ラッシュ光量を算出した。また同じ吸収光量における dI や $dI_{ace.}$ と式 11 より、ポリマーサンプルの三重項量子収率 (ϕ_T) を 0.5~0.7 と評価した (表4)。

$$\phi_T = (dI / dI_{ace.}) \cdot \phi_{ic\ ace} \quad (11)$$

α 解裂反応は T_1 状態より進行する。 ϕ_T と式 12 を用いて α 解裂反応量子収率 (ϕ_α) を 0.2~0.4 と評価した (表4)。

Table 3. Quenching rate constants by naphthalene (k_q) and oxygen (k_{O_2}) in benzene at 298 K

Polymer	$k_q \times 10^{-9}$ dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	$k_{O_2} \times 10^{-9}$
PPIK	2.6	2.2
P(St-co-PIK)-12	2.0	1.2
-4	—	—
-1	—	0.54
P(St-alt-PIK)	0.9	3.3
P(MMA-co-PIK)-19	1.5	1.5
-5	—	1.6
-1	—	1.4

Table 4. Quantum yields of triplet state and α -cleavage reaction

Polymer	ϕ_T	ϕ_α^a
PPIK	0.68	0.43
P(St-co-PIK)-12	0.48	0.24
P(St-alt-PIK)	0.63	0.43
P(MMA-co-PIK)-19	0.59	0.32

a : Estimated by means of equation 10;

$$\phi_{\alpha} = (k_{\alpha} / k_T) \cdot \phi_T \quad (12)$$

α 解裂反応で生成したラジカルの約 30 % が溶媒ケージの中で再結合するとすると、算出した ϕ_{α} が 313nm 定常光照射で測定したベンズアルデヒド生成量子収率 (4-3-4) とよく一致する。これより、 ϕ_T 、 ϕ_{α} がそれぞれ式 11、12 で評価できる事は明らかである。

8) まとめ

PPIK とその共重合体のレーザーフラッシュフォトリシスを行ない、 T_1 状態とベンゾイルラジカルを測定した。PPIK や St 共重合体では T-T 消光反応も認められる。また St 共重合体の k_T はポリマー中の PIK ユニット量の減少に従い小さくなる。この結果はポリマー中の T_1 エネルギーが非局在化されている事を示す。一方、MMA 共重合体では T-T 消光も認められず、 k_T も PIK ユニット量に関係なく一定である。これより、この共重合体ではポリマー鎖にそったエネルギー移動は認められない。いずれのポリマーにおいても T_1 ベンゾイル基は主に α 解裂反応により失活した。いずれの共重合体でも、 k_{α} は $4.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ と一定であるが、PPIK では $6.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ と大きい値である。PPIK の定常光反応ではモノマーも量子収率よく生成する。この理由はポリマー主鎖の歪のためと推論でき、 k_{α} も同様に大きい値となるのであろう。しかし、いずれのポリマーの ϕ_T や ϕ_{α} もモデル化合物 (PBK) の値より小さく (1/2 ~ 1/3)、ポリマー主鎖にそったエネルギー移動と自消光反応等ポリマー独特の失活過程の存在を示唆していた。

従来、レーザーフラッシュフォトリシスでは、短寿命種の観測とその失活過程を直接測定していた。このため、測定に定量性が乏しく、定常光での反応結果と比較する事が困難であった。本測定において初めて ϕ_T の算出法を明確にした。

以上の結果、PPIK とその共重合体は他のポリマーに比べ ϕ_{α} 値の著しく大きいポリマーである。 α 解裂反応で生成したラジカルの有効利用により、高分解性プラスチックの設計が可能であると結論できる。

3-3-2. 2,2-ジメチル-1-フェニル-1-プロパノンの
レーザーフラッシュフォトリシス

2,2-ジメチル-1-フェニル-1-プロパノン (PBK) に光照射を行なうと、 T_1 状態より $\phi\alpha = 0.3$ で α 解裂ラジカルを生成する報告されている (式11)。

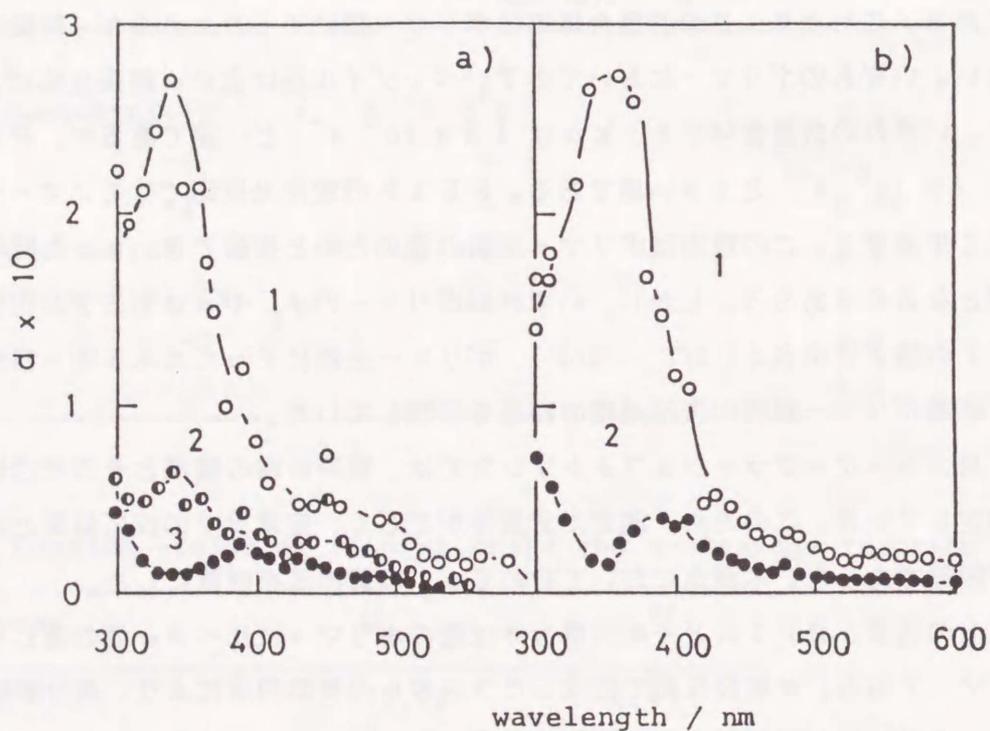
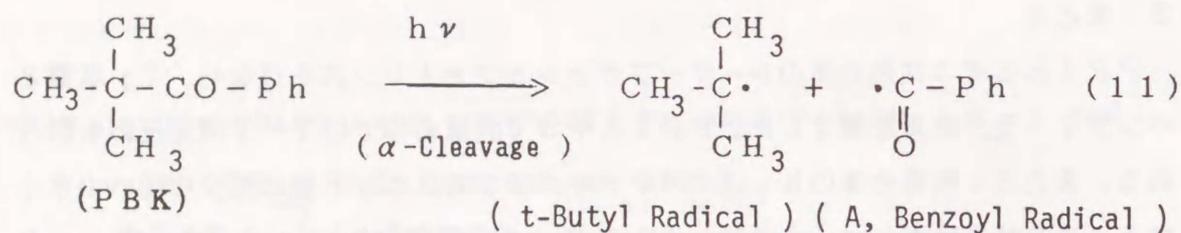


Fig. 8. Transient absorption spectra monitored in the laser flash photolysis of 2,2-dimethyl-1-phenyl-1-propanone in benzene (a) and in 2-propanol (b). Monitored at $t = 0$ (1), $0.7 \mu\text{s}$ (a-2), $150 \mu\text{s}$ (a-3), and $3.5 \mu\text{s}$ (b-2).

PBKのレーザーフラッシュフォトリシスを行ない、短寿命種と長寿命種とを測定した。図8にベンゼン中(a)および2-プロパノール中(b) $t = 0$ (1), $0.7 \mu s$ (a-2)、 $150 \mu s$ (a-3)、 $3.5 \mu s$ (b-2) に測定したトランジエント吸収スペクトルを示す。 $t = 0$ に測定したスペクトルは消光実験よりT-T吸収スペクトルと帰属した。 $\lambda = 300 \text{ nm}$ 以下と $\lambda = 390 \text{ nm}$ とに吸収極大を持つa-3とb-2スペクトルはベンゾイルラジカルに帰属した。

T_1 状態の減衰とベンゾイルラジカルの生成は一次反応で進行した。それぞれの速度を k と k_f とする。これらの値は測定波長や $I_{\text{abs.}}$ に関係なく一定であった。これにより、 k は k_T と k_f は k_α と等しい。得られた値は表5に示す。低分子 T_1 化合物のT-T消光反応は拡散律速で進行すると報告されている。²⁰⁾ PBKのレーザーフラッシュフォトリシスでは $1.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ の T_1 状態しか生成せず、T-T消光反応は測定できない。

ベンゼン中 Nap. による消光反応より、その速度定数 ($k_q = 1.7 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) と三重項生成量子収律 ($\phi_T = 0.8$) とを測定した。この測定において、 T_1 Nap.の吸収が最大値に到達する時間は[Nap.]の増加に従い短くなる。これにより、短寿命種は三重項状態である事が明らかである。 k_T と k_f を用いて ϕ_α を約0.7と評価した。これらの大きい値は α 解裂反応が T_1 状態より進行する事を示していた。

PBKのレーザーフラッシュフォトリシスをアセトニトリル中、2-プロパノール中、THF中おこなった。一般に、2-プロパノールやTHF中 T_1 カルボニル化合物は主に溶媒からの水素引抜反応により失活する。このため、 T_1 減衰速度はベンゼン中で値より大きい値となると予想される。しかし、PBKでは逆の結果を得た。この関

Table 5. The k_T and k_α values of PBK in various solvents

Solvent	$k_T \times 10^{-6} / \text{s}^{-1}$	$k_\alpha \times 10^{-6} / \text{s}^{-1}$
Benzene	2.82	2.47
Acetonitrile	2.42	1.94
2-Propanol	1.92	1.85
THF	2.17	1.80

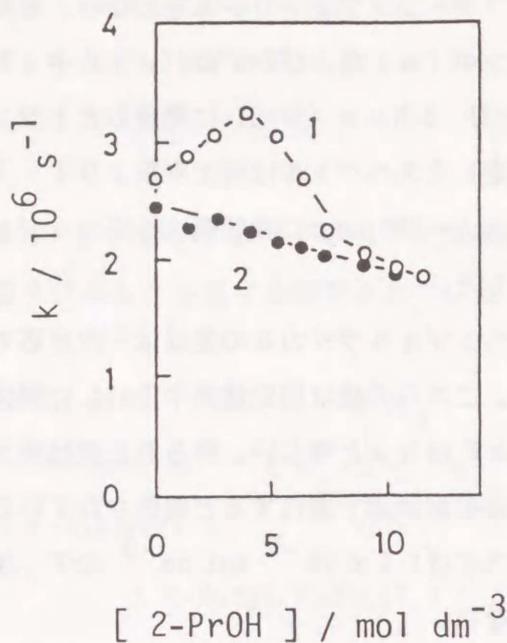


Fig. 9. Change of the triplet decay rate (1) and the formation rate (2) of PBK in the 2-propanol concentration.

係を明確にするため、図9に2-プロパノール濃度に対し k と k_f をプロットした。4 mol dm⁻³以下プロパノール濃度では、 k は濃度に比例して増加する。この直線関係の傾きより T_1 状態の2-プロパノールからの水素引抜反応速度定数を 1.6×10^5 dm³ mol⁻¹ s⁻¹と測定した。[2-プロパノール] = 4 mol dm⁻³で k は最大値となった。それを境に k は 1.92×10^6 s⁻¹まで減少した。

溶媒の変化によりトランジエント吸収スペクトルの λ_{max} も20 nm長波長側にシフトした[$\lambda = 340$ nm (ベンゼン)、360 nm (2-プロパノール)]。これらの結果は、溶媒の変化により T_1 ベンゾイル基が $n-\pi^*$ 状態より $\pi-\pi^*$ 状態に変化し、 T_1 カルボニル基の水素引抜反応速度も減少したと結論できる。

以上の結果、PBKは T_1 状態より主に α 解裂反応で失活した($\phi_T = ca. 0.8$; $\phi_\alpha = ca. 0.7$)。これにより、第三級炭素とカルボニル基との間の結合は光照射により効率的に切断すると結論できる。この構造をポリマーに組み込む事で高分解性プラスチックの合成は可能であると結論できる。

3-3-3. 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノンと2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(2-プロピル)-フェニル)-1-プロパノンのレーザーフラッシュフォトリシス

1) トランジエント吸収スペクトル

PPIKやその共重合体の光反応を明確にするため、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン (PHK) と2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(2-プロピル)-フェニル)-1-プロパノン (IHK) のレーザーフラッシュフォトリシスをベンゼン中に行った。測定した典型的なオシロスコープトールースを図 10 に示す。t=0 に測定した吸収の大部分は長寿命種の吸収であり、わずかに短寿命種を測定した。図 11 に t=0 と 0.7 μ s で測定したトランジエント吸収スペクトルを示す。これらのスペクトルでは測定時間による吸光度変化はほとんど認められず、長寿命種が t=0 に生成した事が明らかである。これにより、短寿命種のスペクトルは差スペクトルで現

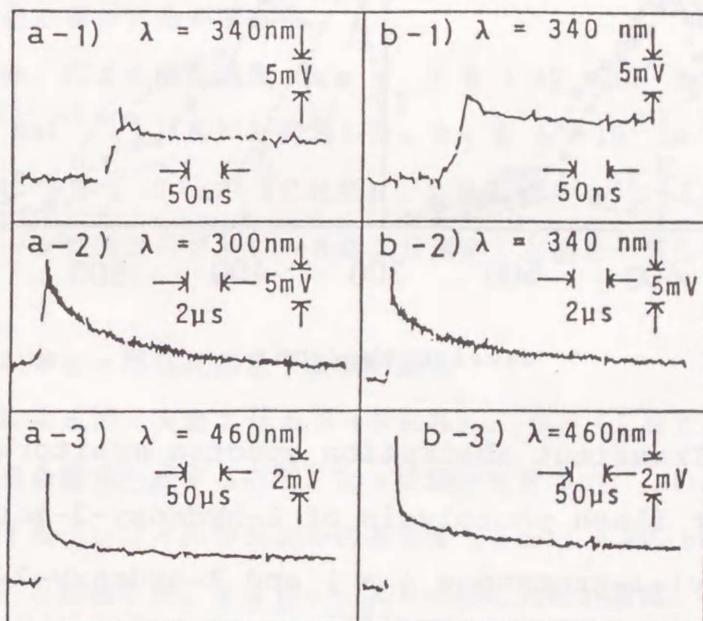


Fig. 10. Typical oscilloscope traces monitored in the laser flash photolysis of 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone (a) and 2-hydroxy-2-methyl-1-[4-(2-propyl)-phenyl]-1-propanone (b) in benzene.

わされる (図 11 破線)。この差スペクトルは λ_{\max} を $\lambda < 300 \text{ nm}$ と約 460 nm に持ち、芳香族カルボニル化合物の T-T 吸収スペクトル (図 2, 8) と大変類似していた。以下に述べる短寿命種の減衰速度より差スペクトルを T_1 状態に帰属した。 $t = 0.7 \mu\text{s}$ でのスペクトルは、PBK で測定した長寿命種のスペクトル (図 8) と一致するので、ベンゾイルラジカルに帰属した [Benzoyl Radical (PHK)、4-(2-Propyl)-benzoyl Radical (IHK)]。以上の結果、PHK や IHK の光照射により α 解裂反応 (式 12) が主に励起-重項 (S_1^*) 状態より進行したと結論できる。

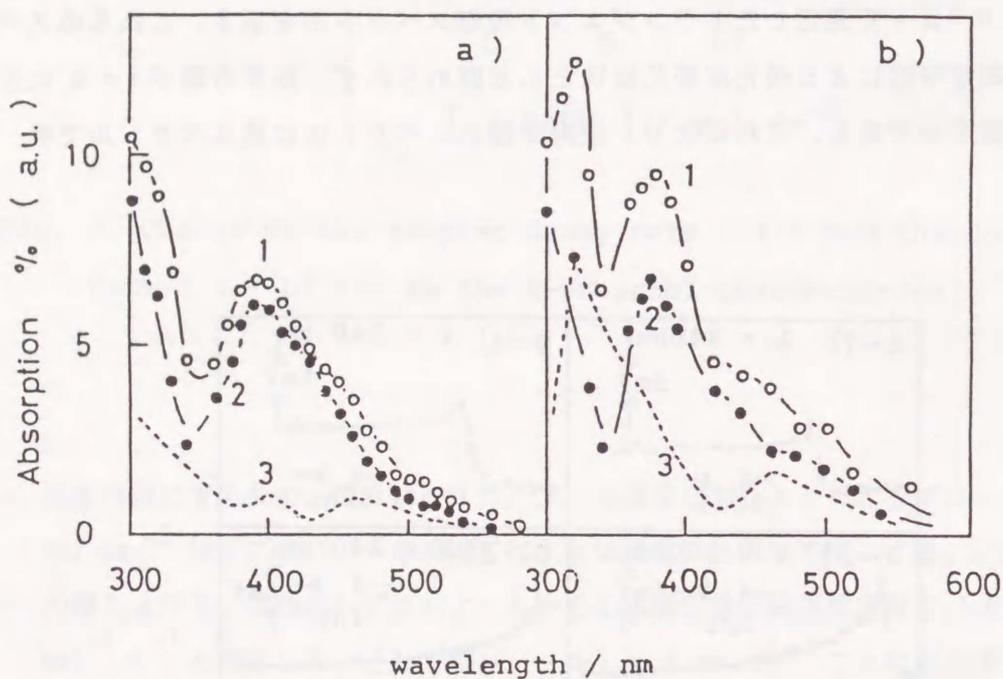
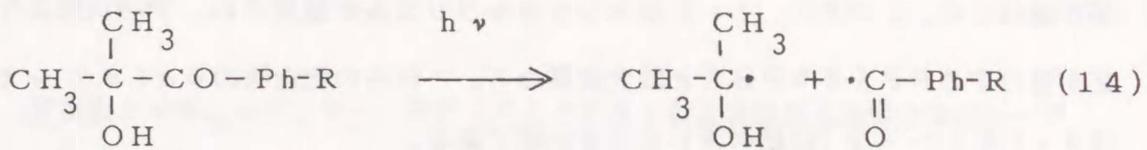


Fig. 11. Transient absorption spectra monitored in the laser flash photolysis of 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone (a) and 2-hydroxy-2-methyl-[4-(2-propyl)-phenyl]-1-propanone (b) in benzene. Monitored immediately (1) and at $0.7 \mu\text{s}$ after the flash. The differences in the spectra are also demonstrated as dotted lines (3) in the figure.



$R = \text{H}$ (PHK) (A: Benzoyl Radical)
 $= 4-(2\text{-Propyl})$ (IHK) [A: 4-(2-Propyl)-Benzoyl Radical]

2) 短寿命種の減衰速度

長寿命種の大部分が S_1^* 状態より生成するので、短寿命種の減衰速度 (k) は $t=0$ と $t=0.7 \mu\text{s}$ での吸光度の差の減衰の一次プロットにより測定した [$3.1 \times 10^7 \text{s}^{-1}$ (PHK)、 $2.1 \times 10^7 \text{s}^{-1}$ (IHK)]。 k_T はリン光からも測定できる。シクロヘキサン中 265 nm レーザーフラッシュフォトリシスでの発光より測定した k_T [$2.8 \times 10^7 \text{s}^{-1}$ (PHK)、 $2.1 \times 10^7 \text{s}^{-1}$ (IHK)] と k は一致し、短寿命種が T_1 状態である事が明らかである。

ベンゼン中 Nap. による消光速度 ($k_q \tau_T$) を $1.42 \times 10^2 \text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ (PHK)、 $1.74 \times 10^2 \text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ (IHK) と測定した。 k_q を $5 \times 10^9 \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ と仮定すると、 k_T は $3.5 \times 10^7 \text{s}^{-1}$ (PHK)、 $2.9 \times 10^7 \text{s}^{-1}$ (IHK) と算出された。この値もオッシロスコープトレースにより測定した値と一致した。

3) 三重項量子収率と α 解裂反応量子収率の測定

ϕ_T を Nap. による消光実験より 0.2 (PHK)、0.3 (IHK) と評価した。一方、 $t=0$ に長寿命種が生成するので、 k_α は測定できない。このため、標準フラッシュ光量で生成するベンゾイルラジカルの吸光度 ($\lambda_{\text{moni.}} = 380 \text{nm}$) の比較より、 ϕ_α を 0.7~0.8 と評価した。 ϕ_α が ϕ_T より大幅に大きい事は、 α 解裂反応が主に S_1^* 状態より進行した事を示している。

4) まとめ

PPIK の α 解裂反応を明確にするため類似構造である PHK と IHK のレーザーフラッシュフォトリシスを行なった。これらの化合物は主に S_1^* 状態より Type I 反

応が進行した。このため、 $t = 0$ にベンゾイルラジカルが観測され、 T_1 状態より反応が進行する PPIK や PBK とは大変異なる。これらの化合物の ϕ_α (0.7 ~ 0.8) は ϕ_T (0.2 ~ 0.3) に比べ著しく大きい値である。

PHK は PBK のメチル基が一つ水酸基に置換した構造である。この水酸基の影響で、 S_1^* 状態より高い ϕ_α で反応が進行したと推論される。この構造をビニルポリマー中に組み込む事は困難である。しかし、水酸基を利用してエステル結合による高分子を設計すると、光分解性の高いプラスチックの合成が可能であると結論できる。

3-4. 結論

芳香族カルボニルポリマー、PPIKとそのStおよびMMA共重合体のレーザーフラッシュフォトリシスを行なった。比較のため、PBK、PHK、IHKのフォトリシスも行なった。これらの測定では、いずれも短寿命種〔三重項(T_1)状態〕と長寿命種(ベンゾイルラジカル)が測定された。PHKとIHKを除き、いずれの化合物の T_1 状態も主に α 解裂反応で失活した。この他、三重項-三重項(T-T)消項過程を含め、 T_1 状態失活の全体像を明確にした。PPIKとそのMMA共重合体の ϕ_α は0.3~0.4と著しく高い値である。Type I反応で生成したポリマーラジカルを有効に利用する事で高分解性プラスチック材料の設計が可能であると期待できる。

第3章において最も特筆すべき結果は、 T_1 状態生成量子収率測定法を明らかにした事である。これにより、従来定性的に研究されていたレーザーフラッシュフォトリシスが定量的に検討できる様になった。

以下に主な結果をまとめる。

<三重項(T_1)状態>

- (1) T-T吸収スペクトルは $\lambda < 300$ nmと $\lambda = 460$ nmとの吸収極大を持つ。
- (2) PPIKの T_1 状態減衰速度定数(k_T)はモデル化合物の値の約3倍大きい。
- (3) MMA共重合体の T_1 状態は極在化されているため、 k_T はポリマー中のPIKユニット量に関係なく一定であった。St共重合体の値はポリマー中のケトンユニット量に従い増加し、 T_1 状態が非極在化されている事を示していた。
- (4) T_1 ナフタレンの生成より、エネルギー移動を初めて直接測定する事に成功した。
- (5) ϕ_T の測定法を明らかにした。この結果、レーザーフラッシュフォトリシスは定量的に研究できる。
- (6) ステートスイッチングによる T_1 状態の寿命や反応性の変化を直接測定した。

<ベンゾイルラジカル (Type I 反応での生成ラジカル) >

- (7) 吸収極大は $\lambda < 300$ nmと $\lambda = 380$ nmとに現われる。
- (8) k_α は $\lambda = 320$ nmでの長寿命種生成速度定数として測定できる。共重合体での値はポリマー組成に関係なく一定である。

3 - 5 . 文献

- 1) G. Beck, G. Dobrowolsky, J. Kiwi, and W. Schnabel, *Macromol.*, 8, 9 (1975).
- 2) J. Kiwi and W. Schnabel, *Macromol.*, 8, 430 (1975).
- 3) J. Kiwi and W. Schnabel, *Macromol.*, 9, 468 (1976).
- 4) J. Faure, J-P. Fouassier, D-J. Lognot, and R. Salvin, *Nouv. J. Chim.*, 1, 15 (1977).
- 5) J. Faure, J-P. Fouassier, D-J. Lognot, and R. Salvin, *Europ. Polym. J.*, 13, 891 (1977).
- 6) P. J. Bays, M. V. Encinas, and J. C. Scaiano, *Macromol.*, 13, 815 (1980).
- 7) J. C. Scaiano and L. C. Stewart, *Polym.*, 23, 913 (1981).
- 8) R. Kuhlmann and W. Schnabel, *Polym.*, 17, 419 (1976).
- 9) R. Kuhlmann and W. Schnabel, *Polym.*, 18, 1163 (1977).
- 10) R. Kuhlmann and W. Schnabel, *Angew. Makromol.*, 70, 145 (1978).
- 11) G. Amerzadeh, R. Kuhlmann, and W. Schnabel, *J. Photochem.*, 10, 133 (1979).
- 12) D. E. Paterson, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4169 (1950).
- 13) J. H. Burckhalter and R. C. Fuson, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 4184 (1948).
- 14) I. Naito, S. Koroki, S. Mori, and A. Kinoshita, *Kobunshi Ronbunshu*, 38, 801 (1981).
- 15) C. G. Hatcherd and C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, 235, 518 (1958).
- 16) W. G. Herstroeter, A. A. Lamola, and G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4537 (1964).
- 17) S. L. Murov, " *Handbook of Photochemistry* ", Marcel Dekker Inc., New York, (1975) p. 89.
- 18) A. A. Lamola and J. G. Magyer, *J. Org. Chem.*, 37, 2102 (1972).
Co. Inc., Menlo Park, Calif., (1978) p 343.
- 19) F. D. Lewis and J. G. Magyer, *J. Org. Chem.*, 37, 2102 (1972).
- 20) N. J. Turro, " *Modern Molecular Photochemistry* ", Benjamin/Cumming Publishing Co. Inc., Menlo Park, Calif., (1978) p. 343.
- 21) H. Lutz, E. Breherdt, and L. Lindqvist, *J. Phys. Chem.*, 77, 1758 (1973).
- 22) ref. 20 p 380.

第4章 Norrish Type I 反応によるカルボニルポリマーの光分解

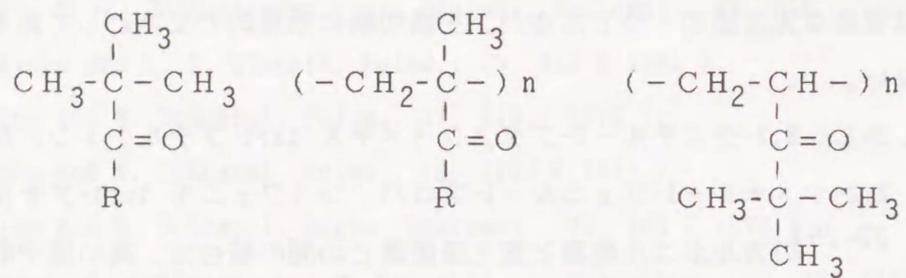
4-1. 緒言

光分解はカルボニルポリマーの光反応の中でも最も重要な反応である。ポリ(3-ブテン-2-オン) (ポリメチルビニルケトン、PMVK)¹⁻⁸⁾ とポリ(1-フェニル-2-プロペン-1-オン) (ポリフェニルビニルケトン、PPVK)⁶⁻¹⁴⁾ の光分解反応は詳細に研究され、Norrish Type II 機構で進行する事が報告されている。Type I 反応は重要な光反応の一つであるが、主鎖切断に効果的でないとしてあまり研究されていない。

しかし、3,3-ジメチル-2-ブタノン (メチル tert-ブチルケトン、MBK)¹⁵⁻²¹⁾ や 2,2-ジメチル-1-フェニル-1-プロパノン (フェニル tert-ブチルケトン、PBK)²²⁻²⁵⁾ のカルボニル炭素と第三級炭素との間の結合は、高い量子収率で切断する事が報告されている。この構造を持つポリ(3-メチル-3-ブテン-2-オン) (ポリメチルイソプロペニルケトン、PMIK) やポリ(2-メチル-1-フェニル-1-プロペン-1-オン) (ポリフェニルイソプロペニルケトン、PPIK) の光照射では、 α 解裂反応のみが進行する事を前章で明らかにした。ポリ(4,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オン) (ポリ tert-ブチルビニルケトン、PBVK) は γ 位炭素上に水素を持つポリマーであるが、そのレーザーフラッシュフォトリシスでは α 解裂ラジカルのみを測定した。

第2章、第3章で述べた光反応初期過程の結果にもとずき、第4章ではPMIK、PPIK、PBVKの313 nm 定常光反応を行なった。主鎖分解機構と量子収率 (ϕ_{cs}) を中心に、発光スペクトルによる励起状態についても検討した。これらのスチレン (St) およびメタクリル酸メチル (MMA) との共重合体の反応も行なった。PPIKの α 解裂量子収率 (ϕ_{α}) はベンズアルデヒド生成量子収率として測定できる。一方、PMIKやPBVKの反応では多種類のガス成分を生成し、 ϕ_{α} を測定する事が困難である。これにより、ポリマーサンプル存在下におけるMMAの光増感重合を行ない、 ϕ_{α} を評価した。これにより、この章では以下の項目の実験を行なった。

1. PMIKの光分解
2. 3-メチル-3-ブテン-2-オン (MIK) のStおよびMMAとの共重合体の光分解
3. PBVKとその共重合体の光分解
4. PPIKとその共重合体の光分解
5. PMIKやPBVK存在下にMMAの光増感重合



R = Me : (MBK) (PMIK) (PBVK)
 Ph (PBK) (PPIK)

4-2. 実験

4-2-1. 試薬

1) ポリ(3-メチル-3-ブテン-2-オン)

3-メチル-3-ブテン-2-オン (MIK) は4-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノンの脱水反応で合成した。ポリ(3-メチル-3-ブテン-2-オン) (PMIK) は、AIBNを開始剤に使用し、ジオキサン中 323 KでMIKのラジカル重合を行ない合成した。ポリマーは3回再沈澱を繰り返し精製した。数平均分子量 (M_n) は東洋ソーダ製GPC 802型で測定した。重合結果は表1に示す。粘度より M_n を評価するため、極限粘度 ($[\eta]$) と M_n の関係を測定した(式1, 2)。

$$[\eta] = 1.64 \times 10^{-4} M_n^{0.635} \quad (\text{in Dioxane}) \quad (1)$$

$$[\eta] = 1.03 \times 10^{-4} M_n^{0.66} \quad (\text{in Benzene}) \quad (2)$$

$[\eta]$ の測定において、Huggins の式が成立した(式3)。その定数 (k_H) は 1.16 (in Benzene)、0.537 (in Dioxane) と測定した。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H c [\eta]^2 \quad (3)$$

この式において、 c はポリマー濃度 ($\times 10 \text{ g dm}^{-3}$) である。

2) 3-メチル-3-ブテン-2-オンとStおよびMMAとの共重合体

MIKとスチレン (St) またはメタクリル酸メチル (MMA) とのランダム共重合体 [P(MIK-co-St) と P(MIK-co-MMA)、後の数字はポリマー中のケトンユニット量 (mol%) を示す] は、AIBNを開始剤に使用し、ベンゼン中 323 Kで重合を行ない合成した。ポリマー収率は 10 % 以下に調整した。共重合組成は元素分析と $\lambda = 313 \text{ nm}$ での吸光度測定 (MIK: $\epsilon = 1.88 \times 10^2 \text{ dm}^2 \text{ basemol}^{-1}$ in benzene)、および共重合体中のケトンユニット量が 5 mol% 以下のポリマーについては共重合パラメーター ($r_{\text{MIK}} = 0.24$ 、 $r_{\text{St}} = 0.18$; $r_{\text{MIK}} = 0.82$ 、 $r_{\text{MMA}} = 1.31$) により測定した。吸光度より測定した共重合組成は他の方法で測定した値とよく一致した。 M_n はGPCで測定した。ポリマーの物性値は表2に示す。

Table 1. Results of the polymerizations of MIK

No.	[AIBN] x 10 ³ / mol dm ⁻³	Polymerization time / h	Yield / %	Mn ^{a)} x 10 ⁻⁴	Mw ^{a)} x 10 ⁻⁴	[η]	
						in benzene	in dioxane
1 ^{b)}	5	24	11.4	6.62	17.15	0.159	0.313
2 ^{b)}				4.03	4.97	0.114	0.220
3	10	6	3.2	5.41	8.38	0.141	0.263
4	10	12	6.0	7.28	14.07	0.166	0.317
5	10	30	14.3	8.87	15.64	0.189	0.362
6	50	6	10.6	4.34	5.63	0.120	0.228

a: Measured by the aid of the Toyosoda GPC apparatus model 802.

b: Fractional proportionation.

Table 2. Characterization of MIK copolymers a)

Copolymer	MIK unit in copolymer / %			Mn ^{d)} x 10 ⁻⁴
	UV ^{b)}	Elementary analysis	Calcd. ^{c)}	
P(MIK-co-St)-1	1.0	—	0.8	20.5
-6	5.6	5.9	5.4	10.0
-8	8.0	8.5	8.2	14.2
-12	12.3	13.7	12.4	9.4
-22	22.2	21.5	—	9.6
-31	30.9	32.6	—	8.4
-41	41.4	43.7	—	8.7
-53	52.8	53.6	—	10.3
-68	67.8	66.2	—	9.0
-76	75.9	78.3	—	6.8
P(MIK-alt-St) ^{e)}	—	49.6	—	18.8
P(MIK-co-MMA)-0.3	0.25	—	0.24	40.4
-1	1.0	—	1.0	33.9
-2	2.2	—	2.3	24.9
-3	3.2	—	3.0	47.8
-5	4.6	4.4	4.6	28.3
-9	8.6	9.4	8.1	20.1
-17	17.3	21.3	17.3	17.6
-37	36.9	37.4	—	9.0
-54	54.4	55.9	—	6.1
-79	78.8	82.4	—	4.0
-92	91.7	90.8	—	4.0

a) The copolymers were obtained by the radical copolymerization otherwise noted. b) Determined by the optical density at 313 nm ($\epsilon = 1.88 \times 10^2 \text{ dm}^2 \text{ mol}^{-1}$ in benzene). c) Calculated by the use of the copolymerization parameters [for P(MIK-co-St), $r_{\text{MIK}} = 0.24$, $r_{\text{St}} = 0.18$; for P(MIK-co-MMA), $r_{\text{MIK}} = 0.82$, $r_{\text{MMA}} = 1.31$]. d) Measured by GPC. e) Prepared by radical copolymerization in the presence of zinc chloride.

M I K と S t との 1 : 1 交互共重合体を以下の方法で合成した。²⁶⁾ 0.1 mol 当量の塩化亜鉛を M I K に溶解し、1.5 倍等量の S t と A I B N を開始剤に使用して 323 K で重合した。再沈澱を繰り返して精製した後、ポリマー組成が 1 : 1 であることを元素分析により確認した。NMR 測定より M I K の α メチル基のシグナルが 3 本 ($\delta = ca. 0.5 \text{ ppm}, 0.63 \text{ ppm}, 0.93 \text{ ppm}$) に分裂する事を確認した。M n をベンゼン中 303 K での $[\eta]$ と式 4 より算出した。²⁶⁾

$$[\eta] = 1.35 \times 10^{-4} M_n^{0.74} \quad (4)$$

3) ポリ (4,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オン) とその S t や MMA 共重合体

4,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オン (B V K) は M B K とパラフォルムアルデヒドの Mannich 反応で合成した。²⁷⁾ ポリ (4,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オン) (P B V K) とその MMA との共重合体 [P(MMA-co-BVK)-11] は、A I B N を開始剤に使用してジオキサン中 323 K で重合を行ない合成した。S t との共重合体 [P(St-co-BVK)-12] は、オレイン酸ナトリウムを乳化剤に使用し、水溶液中 353 K で 5 時間乳化重合を行ない合成した。²⁸⁾ ポリマーは 4 回再沈澱を繰り返して精製した。共重合体中のケトンユニット量はベンゼン中 $\lambda = 313 \text{ nm}$ での吸光度より測定した ($\epsilon = 3.08 \times 10^2 \text{ dm}^2 \text{ mol}^{-1}$)。M n は式 5 ~ 7 と $[\eta]$ より算出した。

$$\text{P B V K : } \quad [\eta] = 1.32 \times 10^{-4} M_n^{0.72, 29} \quad (5)$$

(in Dioxane at 303 K)

$$\text{P(St-co-BVK)-12 : } [\eta] = 9.53 \times 10^{-5} M_n^{0.744, 30} \quad (6)$$

(in Benzene at 298 K)

$$\text{P(MMA-co-BVK)-11 : } [\eta] = 6.27 \times 10^{-5} M_n^{0.760, 31} \quad (7)$$

(in Benzene at 303 K)

4) ポリ (2-メチル-1-フェニル-1-プロペン-1-オン) とその S t および MMA との共重合体

2-メチル-1-フェニル-1-プロペン-1-オン (P I K) は 1-フェニル-1-プロパノンとパラフォルムアルデヒドより Mannich 法で合成した。³²⁾ ポリ (2-メチル-1-フェ

Table 3. Results of the polymerizations of BVK^{a)}

No.	Monomer	[Monomer] / mol dm ⁻³	[AIBN] x 10 ³ / mol dm ⁻³	Polymerization time / h	Yield / %	BVK unit in polymer ^{b)} / %	Mn ^{c)} x 10 ⁻⁵
1	BVK	3.7	20	0.75	30.5	100	1.7
2	BVK	3.7	10	0.75	24.0	100	2.9
3	BVK	3.7	2.5	0.75	13.3	100	4.6
4	BVK	3.7	2.0	1.0	14.2	100	6.9
5	BVK	2.5	2.0	2.0	22.4	100	7.3
6 ^{d)}	BVK	0.04	—	5.0	93.2	12.2	14.0
	St	0.92					
7	BVK	0.24					
	MMA	3.8					
			3.0	0.75	13.8	10.7	10.4

a: Polymerizations were carried out at 323 K in dioxane. b: BVK contents were determined by means of the absorption measurement in benzene at $\lambda = 313 \text{ nm}$ ($\epsilon = 30.7 \text{ dm}^2 \text{ mol}^{-1}$). c: The number average molecular weights of the polymers were determined by means of the equations 5-7. d: Copolymerizations of BVK with St was carried out in aqueous solution at 353 K using sodium oleate ($7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) as the emulsifier.

ニル-1-プロペン-1-オン) (PIK) は、開始剤に1-ブチルリチウムを使用し、ヘキサン中アニオン重合を行ない合成した。PIKとStおよびMMAとの共重合体 [P(PIK-co-St) とP(PIK-co-MMA)] はベンゼン中AIBNを開始剤を使用し 323Kでラジカル重合を行ない合成した。共重合体は、オレイン酸ナトリウム (St共重合体)²⁸⁾ やドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (MMA共重合体)³³⁾ を乳化剤に使用し、蒸留水中 353Kでの乳化重合も行ない合成した。乳化重合では開始剤を使用しなかった。ポリマーは3~4回再沈澱を繰り返し精製した。ポリマー中のPIKユニット量をベンゼン中 $\lambda = 313 \text{ nm}$, 347 nm での吸光度より測定した [$\epsilon_{\text{PIK}} = 1.28 \times 10^3 \text{ dm}^2 \text{ basemol}^{-1}$ (313 nm), $6.8 \times 10^2 \text{ dm}^2 \text{ basemol}^{-1}$ (347 nm)] 。 M_n をGPCにより測定した。得られたポリマーの物性値を表4に示す。

5) ポリ(3-ブテン-2-オン)

3-ブテン-2-オン (MVK) は4-ヒドロキシ-2-ブタノンの脱水反応で合成した。ホモポリマー (PMVK) は、AIBNを開始剤に使用し、ジオキサン中 323Kでラジカル重合を行ない合成した。 M_n は GuilletとNorrish の報告した [η] との比較より約 2×10^5 と評価した。¹⁾

6) 他の化合物

ベンゼン (市販特級) は5回硫酸で、5回蒸留水で洗浄した。無水塩化カルシウムと水素化カルシウム上で乾燥後、ベンゼンは蒸溜を2回繰り返し精製した。

ジオキサン (市販特級) は約1/10量の濃塩酸を加え 10時間還流した。中和後、ジオキサンは3回水酸化カリウムペレット上で 10時間ずつ還流した。さらに、窒素気流中2回蒸溜を繰り返し精製した。

1,3-シクロオクタジエン (COD)、1-ペンタンチオール、2-フェニルプロペンは無水硫酸ナトリウム上および 0.3 mm モレキュラーシブス上で乾燥した。さらに3回蒸溜を繰り返し精製した。

メタクリル酸メチル (MMA) は亜硫酸水素ナトリウム飽和水溶液で5回、5%水酸化ナトリウム-20%食塩水溶液で5回、飽和食塩水で5回それぞれ洗浄した。MMAは無水硫酸ナトリウム上および 0.3 mm モレキュラーシブス上で乾燥した。重合性をチェックした後、MMAは窒素気流中減圧蒸溜を2回繰り返し精製した。

Table 4. Characterization of PIK polymers

Polymer	PIK content ^{a)} / mol%	Mn ^{b)}
PPIK ^{c)}	100.0	$6.4 \times 10^{3,d)}$
P(St-co-PIK)-1 ^{e)}	1.0	3.5×10^5
-2	2.2	7.1×10^4
-4 ^{e)}	3.7	6.0×10^4
-6	5.7	9.5×10^4
-7	6.9	8.1×10^4
-10	10.1	5.8×10^4
-12 ^{e)}	12.0	5.0×10^4
-14	14.4	4.6×10^4
-19	18.5	3.7×10^4
P(MMA-co-PIK)-1 ^{e)}	0.8	1.5×10^6
-2	1.9	1.3×10^6
-3	2.6	9.3×10^5
-5 ^{e)}	4.5	1.2×10^5
-7	6.8	2.8×10^5
-9	8.6	1.7×10^5
-12	11.9	1.0×10^5
-15	14.5	8.3×10^4
-19 ^{e)}	18.8	5.1×10^4

The copolymers were obtained by the free radical emulsion polymerizations in aqueous solutions at 353 K for five hours without an initiator. Sodium oleate (St) and sodium dodecylbenzenesulphonate (MMA) were used as emulsifiers (7×10^{-3} mol dm^{-3}). a) Determined by optical density in benzene ($\epsilon_{313\text{nm}} = 1.28 \times 10^3 \text{ dm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $\epsilon_{347\text{nm}} = 6.8 \times 10^2 \text{ dm}^2 \text{ mol}^{-1}$), b) determined by GPC, c) PPIK was obtained by the anionic polymerization in hexane at 253 K using 1-butyllithium as the initiator, d) measured by the aid of a Hitachi-Perkin-Elmer vapor pressure apparatus model 115 type, e) obtained by the free radical polymerizations in dioxane at 323 K by using AIBN as the initiator.

3,3-ジメチル-2-ブタノン (MBK) と2,3-ブタジオンは無水硫酸ナトリウム上および 0.3 mm モレキュラーシブス上で乾燥し、2回蒸溜を繰り返し精製した。

2,4,4-トリメチル-1-ペンテン-3-オン (t-ブチルイソプロピルケトン, BIK) は2,2-ジメチル-3-ペンタノンとパラフォルムアルデヒドより Mannich法²⁷⁾で合成した。さらに、無水硫酸ナトリウム上および 0.3 mm モレキュラーシブス上で乾燥し、減圧蒸溜を繰り返し精製した。

4-2-2. 光照射

1) 装置および光照射

313 nm 定常光照射には英光社製 300 W 高圧水銀ランプと2槽のフィルター槽 [K_2CrO_4 (0.45 g dm^{-3} , 1.0 cm); ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$ 80 g + $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 333.3 g) dm^{-3} , 1.0 cm]³⁴⁾を使用した。電源安定化のためにオートスライダックを使用した。照射光量はポタシウムフェリオギザレート ($\phi = 1.24$ ³⁵⁾)で定量した。

ポリマー溶液はパイレックスアンプルに仕込み、脱気後溶封した。光照射は 303 K 恒温槽中に行なった。

2) 主鎖分解

分子数当りの主鎖切断数 (SN) は式8で定義される。

$$SN = M_{no} / M_{nt} - 1 \quad (8)$$

この式において、 M_{no} と M_{nt} は光照射前および後のポリマーの数平均分子量である。式8は極限粘度を用いた式9に書き直せる。

$$SN = ([\eta]_o / [\eta]_t)^{1/\alpha} - 1 \quad (9)$$

この式において、 $[\eta]_o$ と $[\eta]_t$ は光照射前および後のポリマーの極限粘度である。 α は Mark-Houwink-Sakurada 式の定数である。PPIK の反応を除き、SN は $[\eta]$ と式9より算出した。ポリマーの分子量は凍結脱気により少し減少すると報告

されている。³⁶⁾ $[\eta]_0$ の測定には凍結脱気した溶液を使用した。PPIKのSNをGPCで測定した。

共重合体の反応では、共重合組成により α に加成性が成立するとしてSNを算出した $[\alpha = 0.760$ (PMMA), 0.660 (PMIK) at 303K ; 0.744 (St), 0.685 (PMIK) at 298K in benzene³⁷⁾]。BVKやPIKの共重合体では約 $10\text{ mol } \%$ 程度のケトンユニットしか含まれないので、 α はホモポリマーの値を使用した。反応溶媒とMn測定用溶媒とが異なる場合や消光剤を含む場合、一旦ポリマーを沈澱した後再溶解して $[\eta]$ を測定した。

主鎖分解の量子収率 (ϕ_{cs}) は式 10 で定義できる。

$$\phi_{cs} = \frac{c \cdot (SN)}{I_{abs.} \cdot Mn} \quad (10)$$

この式で c はポリマー濃度、 $I_{abs.}$ は吸収された光量である。 ϕ_{cs} は光照射時間に対するSNのプロットの初期の傾きより測定した。

3) 光増感重合

カルボニル化合物はモノマー溶液に溶解した。凍結脱気後、溶液はパイレックスアンプルに封入した。光増感重合は 303K 313 nm 光照射下に行なった。照射後、重合はアンプルを冷却して停止した。重合速度 (R_p) は重量法より測定した。 R_p は重合溶液の粘度の $1/2$ 乗に比例する事が報告されている。^{38,39)} このため、 R_p は式 11, 12 で補正した。

$$R_p' = (\eta / \eta_s)^{1/2} \cdot R_p \quad (11)$$

$$R_p'' = R_p' - R_{p_T}' \quad (12)$$

これらの式で、 R_p' や R_p'' は修正値である。 η と η_s とは重合する溶液と標準溶液 (MMA) の粘度である。 R_{p_T}' は熱重合の値 (η で補正後) である。

4) 低分子生成物終収量の決定

低分子生成物の収量は島津ガスクロマトグラフィー 6 A型に 2 mP E G 20 Mカラムや 4 mF F A Pカラムを使用して測定した。

5) スペクトル測定

ポリマーのIRスペクトルは Beckman IR 10型と日本分光製 A 201型を使用し、K B r錠剤法で測定した。

紫外および可視吸収スペクトルは日立紫外可視分光光度計 124型を使用して測定した。フィルムでの測定では、その膜厚はベンゼン中での吸光係数を用いて測定した。

ポリマーのケイ光スペクトルはベンゼン中日立ケイ光光度計 MPF 4型を使用して測定した ($\lambda_{ex.} = 313 \text{ nm}$, $d = 0.10$)。ケイ光量子収率 (ϕ_F) はプロパノンの値 ($1.0 \times 10^{-3,40}$) を基準に測定した。ケイ光消光は2,3-ブタジオンを-重光消光剤に使用して行なった ($\lambda_{ex.} = 310 \text{ nm}$, $d = 0.10$)。

ポリマーのリン光スペクトルは、日立ケイ光光度計 MPF 4型にリン光測定部品 (D18-0055) を取付け、ジオキサン中 77 Kで測定した。

4-3. 結果と考察

4-3-1. ポリ(3-メチル-3-ブテン-2-オン)の光分解

1) 主鎖切断分解

ポリ(3-メチル-3-ブテン-2-オン) (PMIK) の光分解反応をベンゼン中およびジオキサン中 303 K で 313 nm 光照射により行なった。図 1 に分子量の異なる 4 種類のポリマーの SN を光照射時間に対しプロットした。いずれのプロットも 2 つの直線(初期と後期)に近似できる。初期の直線関係の傾きは後期の傾きより約 2 倍大きい。主鎖分解の量子収率 (ϕ_{cs}) を初期の傾きより測定した(表 5)。いずれの溶媒中でも、 ϕ_{cs} はポリマーの M_n に関係なく一定である [$\phi_{cs} = 3.4 \times 10^{-3}$ (in benzene), 5.2×10^{-3} (in dioxane)]。ジオキサン中での ϕ_{cs} はベンゼン中での値より約 1.5 倍大きい。反応は少量の 1-ペンタンチオール (0.5 mol dm^{-3}) で完全に消光され、主鎖分解が比較的長寿命のラジカルを経由して進行したと結論した。

PMIK の反応では、エタナール、プロパノン、MIK とこの他 3 種類の構造不明のガス成分を生成した。MIK を除き、これらガス成分のガスクロマトグラムは PMVK の反応によるガス生成物と一致した。

2) 主鎖分解反応の消光

PMIK の主鎖分解の消光反応をベンゼン中 cis,cis-1,3-シクロオクタジエン (COD) を三重項消光剤に使用して行なった。Stern-Volmer プロットは直線となり(図 2)、この主鎖分解反応が三重項 (T_1) 状態より進行した事が明らかである。プロットの傾きより消光速度 ($k_q \tau_T$) を $4.9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ と算出した。Danら⁵⁾ は PMVK の酢酸エチル中 298 K での主鎖分解の COD による消光反応を行ない、三重項寿命 (τ_T) と $k_q \tau_T$ をそれぞれ 6 ns、 $16 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ と報告している。Osborn-Porter の式⁴¹⁾ を使用して消光速度定数 (k_q) を修正し、 $k_q \tau_T$ より PMIK の τ_T を 2.4 ns と評価した。

3) 吸収スペクトルの光照射による変化

図 3 に PMIK の吸収スペクトルを示す。 $n-\pi^*$ 吸収の λ_{max} は 292 nm に現われ、吸収末端は $\lambda = 345 \text{ nm}$ に達する。

313 nm 光照射ではカルボニル基は $n-\pi^*$ 状態に励起される。 λ_{max} の吸光度は

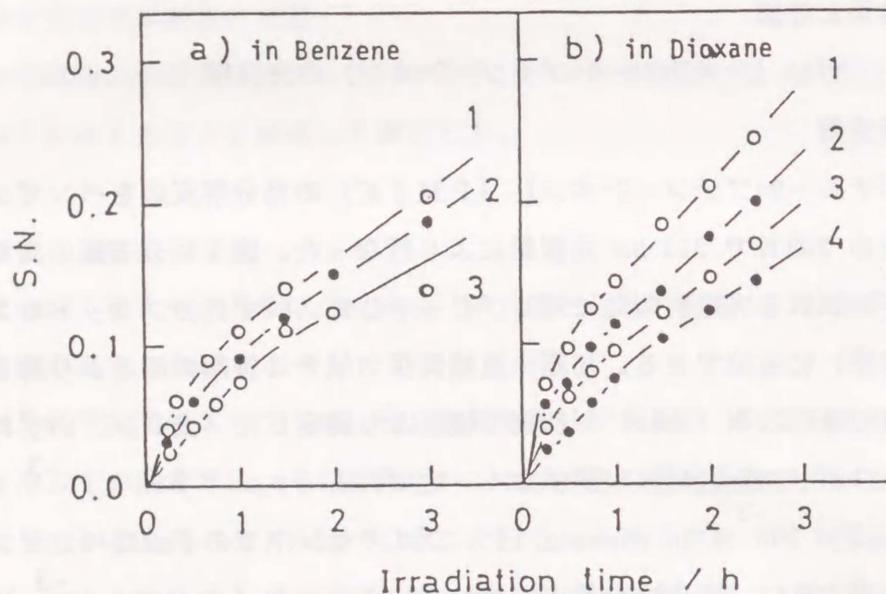


Figure 1. Plots of S.N. vs. irradiation time on the main chain degradation of PMIK by 313 nm irradiation in benzene (a) and in dioxane (b) at 303 K (5 g dm^{-3}). $M_n = 1.21 \times 10^5$ (1), 8.9×10^4 (2), 7.2×10^4 (3), and 5.1×10^4 (4). $I_{\text{abs}} = 2.4 \times 10^{-3} \text{ einstein dm}^{-3} \text{ h}^{-1}$.

Table 5. Quantum yields of the main chain degradation (ϕ_{CS}) of PMIK by 313 nm irradiation in benzene and in dioxane at 303 K

$M_n \times 10^{-4}$	[Pentanethiol] / mol dm^{-3}	$\phi_{\text{CS}} \times 10^3$	
		in benzene	in dioxane
5.1	0.0	—	5.2
7.2	0.0	3.3	4.8
7.2	0.5	0.0	0.0
8.9	0.0	3.5	5.5
12.1	0.0	3.4	5.1
12.1	0.5	0.0	0.0
		ave. 3.4	5.2

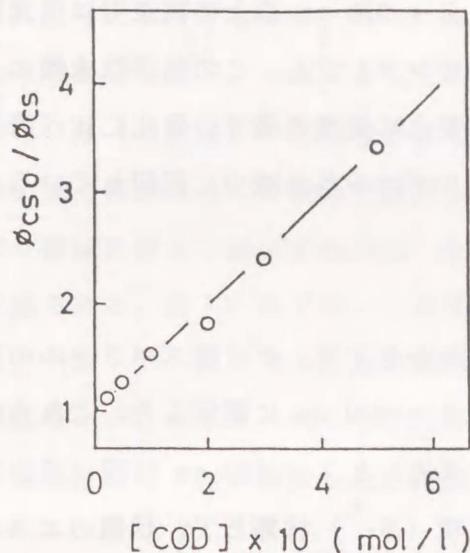


Figure 2. Stern-Volmer plot for the quenching of the main chain degradation of PMIK in benzene by using COD at 303 K.

Figure 3.

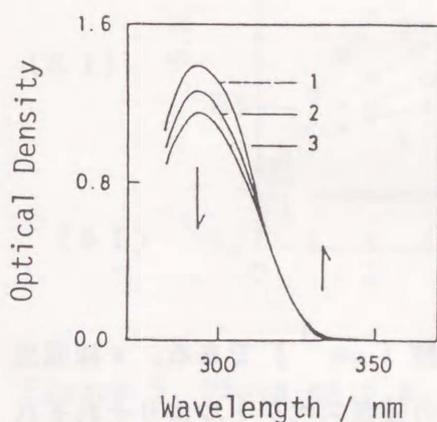


Figure 4.

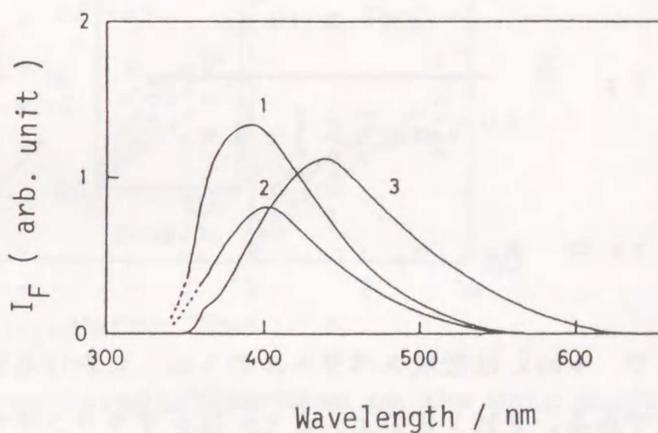


Figure 3. Change of the absorption spectrum in benzene. Irradiation time = 0 (1), 2 h (2), and 4 h (3).

Figure 4. Emission spectra of PMIK. 1 and 2: Fluorescence spectra of PMIK (1) and propanone (2) in benzene at 303 K ($\lambda_{ex.} = 313$ nm, $d = 0.10$), 3: Phosphorescence spectrum of PMIK in dioxane at 77 K ($\lambda_{ex.} = 313$ nm).

光照射時間とともに減少する。 $\lambda = 320 \text{ nm}$ 以上の波長では吸光度はわずかに増加し、吸収末端波長も $\lambda = 370 \text{ nm}$ までシフトする。この結果は末端エノンの生成で説明できる。しかし、 λ_{max} の吸光度変化は長波長側での変化に比べ著しく大きく、光照射によるスペクトル変化は主にカルボニル基の減少に起因している。

4) 発光スペクトル

図4にPMIKの発光スペクトルを示す。ケイ光スペクトルの発光極大を $\lambda = 390 \text{ nm}$ に、リン光スペクトルでは $\lambda = 440 \text{ nm}$ に測定した。これらのスペクトルの 0-0 バンドは $\lambda = 330 \sim 340 \text{ nm}$ (ケイ光) と $\lambda = 360 \text{ nm}$ 付近 (リン光) とに現われる。これより、PMIKの励起一重項 (S_1^*) 状態と T_1 状態のエネルギーレベル (E_s と E_t) はそれぞれ $(3.5 \sim 3.6) \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$, 約 $3.3 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ と評価した。ケイ光量子収率 (ϕ_F) をプロパノンの値 ($\phi_F = 1.0 \times 10^{-3,40}$) との比較より 1.7×10^{-3} と測定した。

ケイ光寿命 (τ_F) と励起一重項寿命 (τ_s) とは式13と14とで示される。⁴²⁾

$$\tau_F = \frac{3.47 \times 10^8}{\nu_{\text{max}}^2 \cdot \int \epsilon d\nu} \quad (13)$$

$$\tau_s = \phi_F \cdot \tau_F \quad (14)$$

ここで、 ν_{max} は吸収スペクトルの λ_{max} における波数 (cm^{-1}) である。 ϵ は吸光係数である。PMIKの τ_F と τ_s はジオキササン中での吸収スペクトルよりそれぞれ $1.5 \mu\text{s}$ 、 2.7 ns と測定した。

5) 主鎖分解反応における反応温度の影響

PMIKの光反応をベンゼン中およびジオキササン中 288 K 、 303 K 、 323 K 、 343 K で行なった。図5に光照射時間に対しSNをプロットした。図1での結果と同様に、いずれのプロットも2つの直線に近似できる。その傾きより ϕ_{cs_1} 値 (反応初期の値) と ϕ_{cs_2} 値 (反応後期の値) とを測定した。反応温度の上昇に従い ϕ_{cs_1} は増加し、

ϕ_{cs_2} は減少する。図6に ϕ_{cs_1} と ϕ_{cs_2} の Arrhenius プロットを示す。全反応エネルギーを ϕ_{cs_1} より 22 kJ mol^{-1} 、 ϕ_{cs_2} より -20 kJ mol^{-1} と算出した。Type II 反応の全反応エネルギーは 4 kJ mol^{-1} と報告されている。⁴³⁾ 主鎖分解の全反応エネルギーも PMIK の光分解が Type I 機構で進行した事を示している。

ϕ_{cs} が初期の値より後期の値まで減少するのは、反応後期に架橋反応が副反応として進行したためと予想される。図1b のプロットより測定した $\log \phi_{cs_2}$ を $\log Mn_0$ に対しプロットすると (図7)、傾き 0.5 の良い直線関係が成立した。 ϕ_{cs_2} 測定時の Mn は初期の値ではないが、ポリマーの2分子反応で ϕ_{cs_2} が減少した事は明らかである。これより、架橋反応で ϕ_{cs} が減少したと結論できる。

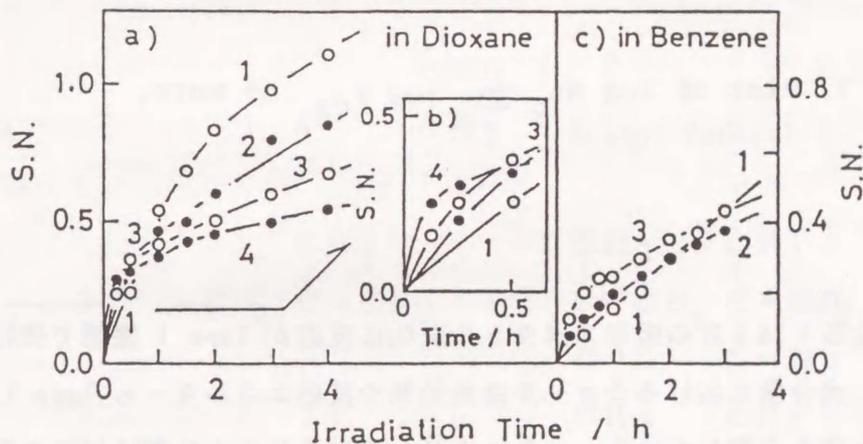


Figure 5. Plots of S.N. vs. irradiation time on the main chain degradation of PMIK in dioxane (10 g dm^{-3} , a) and in benzene (5 g dm^{-3} , c) at 288 K (1, o), 303 K (2, ●), 323 K (3, o), and 343 K (4, ●). $Mn = 8.9 \times 10^4$ (a) and 7.2×10^4 (b); $I_{\text{abs.}} = 1.63 \times 10^{-2} \text{ einstein dm}^{-3} \text{ h}^{-1}$ and $2.84 \times 10^{-3} \text{ einstein dm}^{-3} \text{ h}^{-1}$. Figure b shows the initial part of the plots in dioxane.

Figure 6.

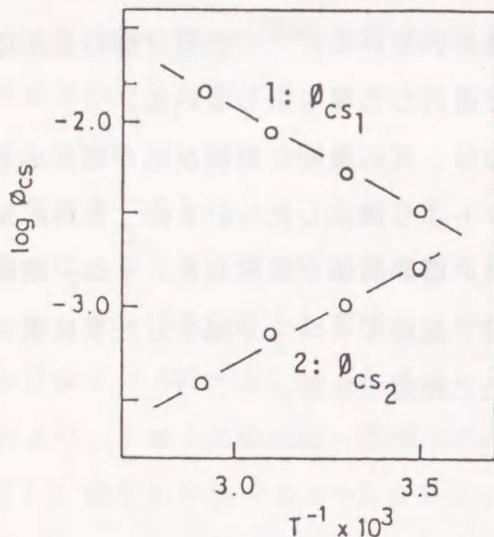


Figure 6. Arrhenius plots of ϕ_{CS} . 1: ϕ_{CS1} , 5: ϕ_{CS2} in dioxane.

Figure 7.

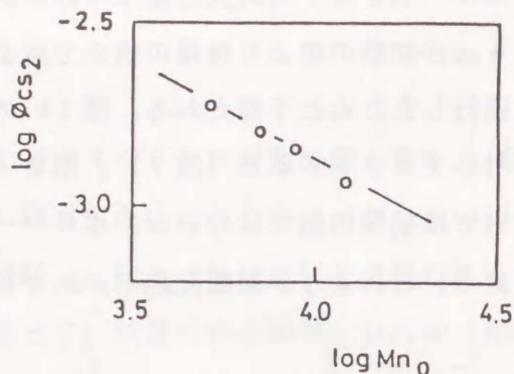


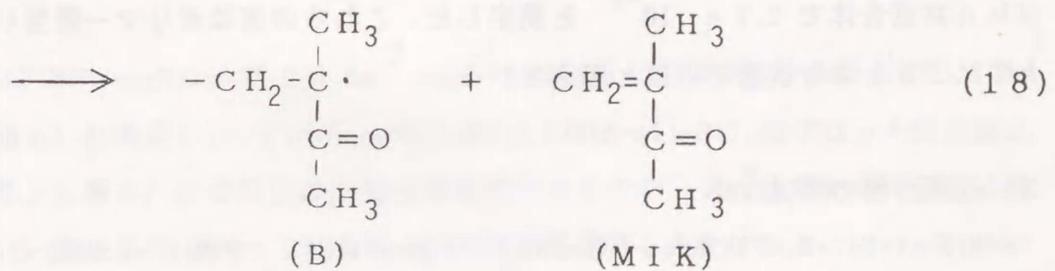
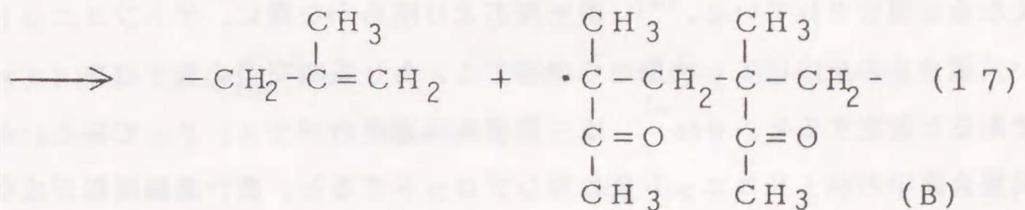
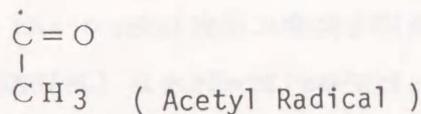
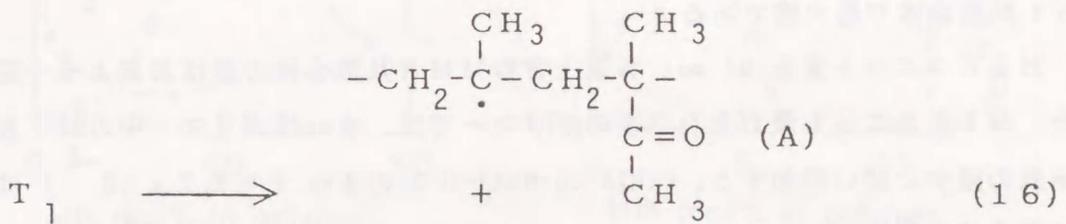
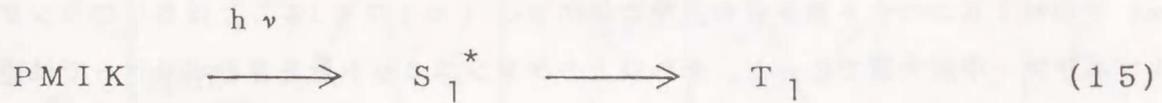
Figure 7. Plot of $\log Mn_O$ vs. $\log \phi_{CS2}$ of PMIK.

6) 考察

光照射によるPMIKの吸収スペクトル変化は反応がType I機構で進行した事を示している。光分解におけるチオール添加効果や反応エネルギーもType I機構で反応が進行した事を支持している。これにより、PMIKの光分解は以下の反応で進行すると結論できる。313 nm 定常光照射によりPMIKは T_1 状態に励起される(式15)。 E_s と E_T とをそれぞれ $(3.5 \sim 3.6) \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、約 $3.4 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ と評価した。 τ_s と τ_F も消光速度よりそれぞれ約2.7 ns、約2.4 nsと評価した。カルボニル基の T_1 状態は主に α 解裂反応で失活し、アセチルラジカルとポリマーラジカル(A)を生成する(式16)。PMIKの主鎖分解反応はAの β 解裂反応により進行した。この反応は末端ポリマーラジカル(B)を生成する(式17)。モノマー、MIK、はBの解重合反応により生成したと予想される(式18)。ポリ

マラジカル (A, B) より架橋反応も進行する。

高温での反応では、主鎖切断も促進されるが副反応である架橋反応も加速され、効率的に反応するとは言えない。Type I 機構により効率的に分解するプラスチックを設計するには架橋反応を抑制する事が重要である。MIKの共重合体を使用すると、副反応を抑制する事も可能であると期待できる。



4-3-2. 3-メチル-3-ブテン-2-オンのスチレンおよびメタクリル酸メチルとの共重合体の光分解反応

1) 主鎖分解反応

M I K の S t および MMA との共重合体の光分解反応を、303 K ベンゼン中 313 nm 定常光照射により行なった。図 8 に共重合体組成による ϕ_{cs} の変化を示す。S t 共重合体の反応では、ポリマー中の M I K ユニット量の増加に従い ϕ_{cs} は増加する。68 mol % の M I K ユニット量を含む共重合体の ϕ_{cs} ($= 1.7 \times 10^{-2}$) は S t のランダムコポリマー中最大値であった。それ以上のケトンユニット量を含むポリマーでは逆に、 ϕ_{cs} はホモポリマーの値まで減少する。P(MIK-alt-St) の ϕ_{cs} は 2.9×10^{-2} と S t 共重合体で最大値である。

M I K ユニット量を 37 mol % 以上含む MMA 共重合体の値はおおよそ一定であった。M I K ユニット量がそれ以下のポリマーでは、 ϕ_{cs} はポリマー中の M I K ユニット量の減少に従い増加する。P(MIK-co-MMA)-0.3 の ϕ_{cs} ($= 2.7 \times 10^{-2}$) は MMA 共重合体中最大である。少量の l-ペンタンチオール (0.5 mol dm^{-3}) は MMA 共重合体の光分解反応を完全に消光した。

l-フェニル-1-プロペン-1-オン (P V K) や 2-メチル-1-フェニル-1-プロペン-1-オン (P I K) の共重合体の τ_T は共重合体中のケトンユニット量の減少に従い長くなると報告されている。⁴⁴⁾ 消光反応より明らかな様に、ケトンユニット量の少ない共重合体の反応は T_1 状態から進行する。もし系間交差の量子収率 (ϕ_{ic}) が一定であると仮定すると、 ϕ_{cs}^{-1} は三重項失活速度のパラメーターである。 ϕ_{cs}^{-1} を共重合体中の M I K ユニット量に対しプロットすると、良い直線関係が成立する (図 9)。M I K ユニット量 = 0 に外挿して ϕ_{cs} の極限値を、S t 共重合体で 6×10^{-4} 、MMA 共重合体で 2.7×10^{-2} と測定した。これらの値はポリマー鎖当り 1 ユニットの M I K を含む状態での値と想定される。

2) 主鎖分解の消光反応

P(MIK-co-St)-8、P(MIK-co-St)-68、P(MIK-alt-St)、P(MIK-co-MMA)-3 の主鎖分解の消光反応を C O D を使用してベンゼン中 303 K で行なった。図 10 に Stern-Volmer プロットを示す。P(MIK-co-St)-8 と P(MIK-co-MMA)-3 のプロットは直線となり (線 4 と線 1)、これらのポリマーの反応が T_1 状態のみから進行した事が明らかである。

Figure 8.

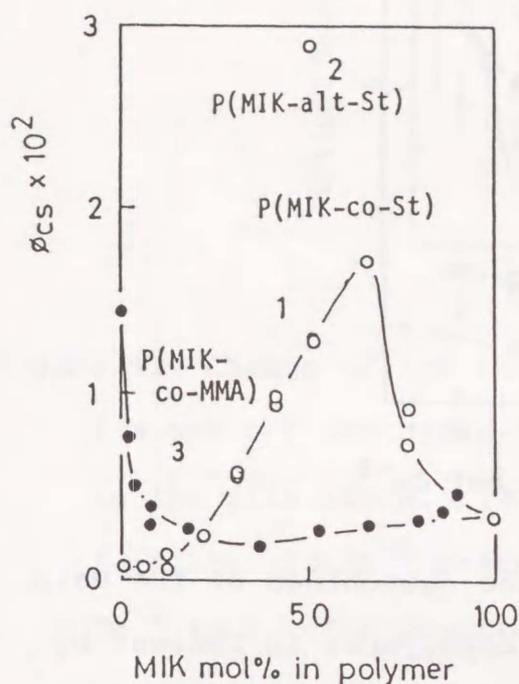


Figure 9.

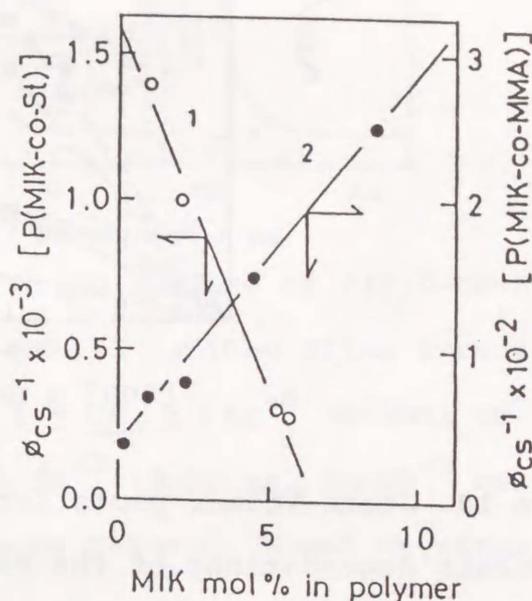


Figure 8. Variation of ϕ_{CS} for the amount of the MIK unit in the copolymers in benzene at 303 K. 1: P(MIK-co-St), 2: P(MIK-alt-St), 3: P(MIK-co-MMA).

Figure 9. Plots of ϕ_{CS}^{-1} vs. MIK content in the copolymer. 1: P(MIK-co-St), 2: P(MIK-co-MMA).

$k_q \tau_T$ は P(MIK-co-St)-8 で $6.8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (線 4)、P(MIK-co-MMA)-3 で $1.1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (線 1) と測定した。P(MIK-co-St)-68 と P(MIK-alt-St) のプロットは曲線となった (線 2 と線 3)。COD は三重項消光剤であるので、 S_1^* 状態からの反応は消光されない。全反応の 25 ~ 30 % が S_1^* 状態から進行したとすると、Stern-Volmer プロットは直線となる。全反応の 30 % が S_1^* 状態から進行したとして $k_q \tau_T$ を $6.8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [P(MIK-co-St)-68 : 線 4]、 $8.0 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [P(MIK-alt-St) : 線 5] と算出した。これにより、St 共重合体の $k_q \tau_T$ はケトンユニット量に関係な

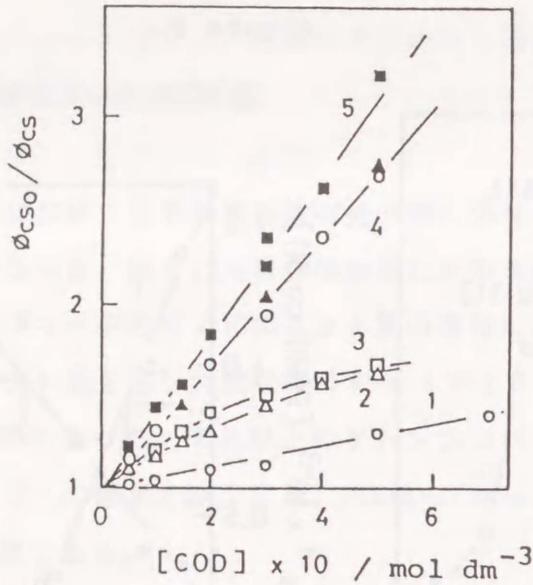


Figure 10. Stern-Volmer plots for the quenchings of the main chain degradations of the MIK copolymers in benzene by using COD at 303 K. 1: P(MIK-co-MMA)-3 (○), 2: P(MIK-co-St)-68 (△), 3: P(MIK-alt-St) (□), 4: P(MIK-co-St)-8 (○) and -68 (▲), 5: P(MIK-alt-St) (■). The plot for P(MIK-co-St)-68 (line 4, ▲) and it for P(MIK-alt-St) (line 5, ■) demonstrate the relations when the singlet contribution on the whole reaction is assumed to be 30%.

く約 $7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ と一定であると結論できる。P MIKでの結果とこの $k_q \tau_T$ の比較より St 共重合体の τ_T は 3.6 ns と評価した。しかし、MMA 共重合体の $k_q \tau_T$ はなぜこの様に小さい値になったか不明である。

3) 光照射による吸収スペクトル変化

図 11 にフィルム状態での P(MIK-co-St)-8 と P(MIK-co-MMA)-3の光照射による吸収スペクトル変化を示す。いずれのポリマーにおいても、カルボニル基の $n - \pi^*$ 吸

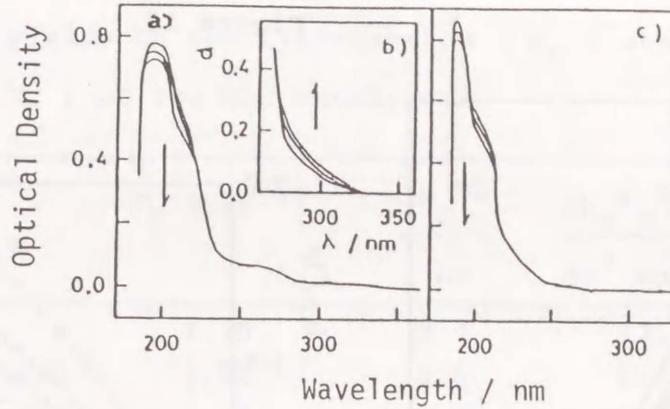
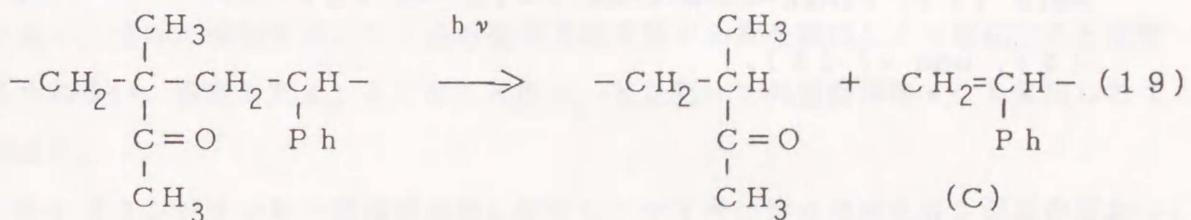


Figure 11. Change of the absorption spectra of P(MIK-co-St)-8 (a and b) and P(MIK-co-MMA)-3 (c) by 313nm irradiation in the film state. [MIK] = ca. 5×10^{-8} basemol cm^{-2} (a), ca. 1×10^{-6} basemol dm^{-2} (b), ca. 5×10^{-8} basemol dm^{-2} (c). The spectra were taken 0, 1 and 2h after irradiation.

収と $\pi - \pi^*$ 吸収は光照射時間に従い減少した。St 共重合体の反応では、 $\lambda = 285$ nm 付近の吸収は増加した。この吸収の増加は式 19 に示す α 置換スチレン (C) の生成に起因し、Type II 反応で主鎖分解が進行した事を示している。



MMA 共重合体の反応では、測定した全波長領域で吸収が減少した。 α 置換アクリル酸エステル (D) の生成を示す新たな吸収は測定できない。このポリマーでは、カルボニル基の γ 位炭素上に水素がなく、Type II 反応は起りにくい。吸収の減少はカルボニル基の減少によると推論され、この共重合体の分解が Type I 機構で進行すると結論できる。

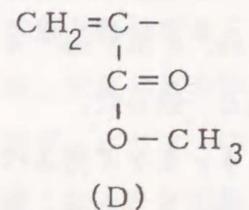


Figure 12.

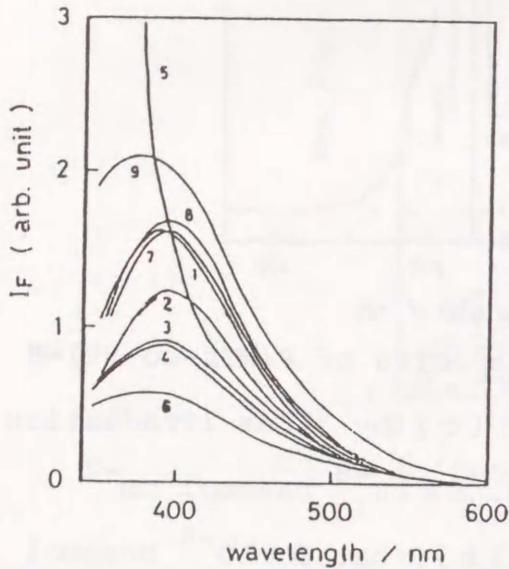


Figure 13.

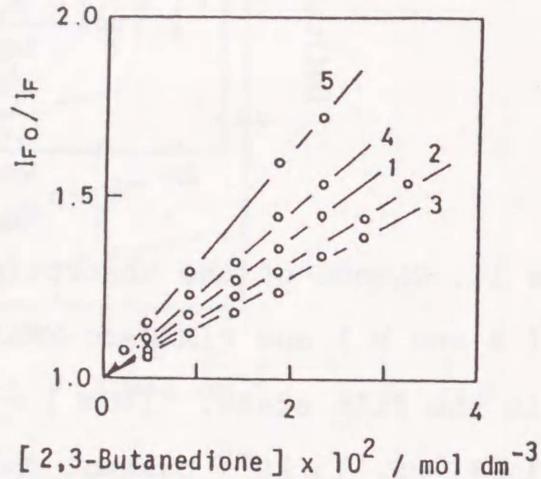


Figure 12. Fluorescence spectra of the MIK copolymers in benzene ($\lambda_{\text{ex.}} = 313 \text{ nm}$, $d = 0.10$). Polymer: PMIK (1), P(MIK-co-St)-68 (2), -38 (3), -22 (4), -9 (5), P(MIK-alt-St) (6), P(MIK-co-MMA)-62 (7), -21 (8), and -7 (9).

Figure 13. Stern-Volmer plots for the fluorescence quenchings of the MIK copolymers by 2,3-butanedione in benzene. Polymer: PMIK (1), P(MIK-co-St)-38 (2), -22 (3), P(MIK-co-MMA)-22 (4), and -7 (5).

4) 発光スペクトル

ベンゼン中 298 K で測定した MIK 共重合体のケイ光スペクトルを図12に示す ($\lambda_{\text{ex.}} = 313 \text{ nm}$, $d = 0.10$)。発光極大は $\lambda = 390 \text{ nm}$ 付近に現れ、PMIKの結果と一致した。

ϕ_F をケイ光スペクトルより測定した (表6)。St 共重合体では、ポリマー中の St ユニット量の増加に従い ϕ_F は減少する。P(MIK-alt-St) の ϕ_F ($= 6.6 \times 10^{-4}$) は PMIK の値の約 $1/3$ である。MMA 共重合体の値は、MIK ユニット量の減少

Table 6. Quantum yields of the fluorescence (ϕ_F) and the singlet lifetimes (τ_S) of the MIK copolymers

Polymer	$\phi_F \times 10^3, a)$	$\tau_S, b)$ ns	$k_q \tau_S, c)$ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
PMIK	1.75	2.7	17.8
P(MIK-co-St)-68	1.32	2.0	19.9
-38	1.09	1.7	16.0
-22	0.97	1.5	14.1
P(MIK-alt-St)	0.66	1.0	—
P(MIK-co-MMA)-62	1.74	2.7	—
-21	1.80	2.8	23.3
-7	2.40	3.7	31.6

a: The values were determined in comparison of the spectra with that of PMIK. b: The values were estimated when the fluorescence rate constant was assumed to be independent of the polymer composition. c: The $k_q \tau_S$ value is the Stern-Volmer constant for the fluorescence quenching by 2,3-butanedione.

に従い、僅かに増加する。ケイ光の発光速度定数が共重合組成により変化するとは考えられない。測定した ϕ_F と PMIK の τ_S とを用いて共重合体の τ_S を算出した (表6)。

2,3-ブタンジオンを一重項消光剤に使用し、ケイ光の消光実験をベンゼン中に行なった。図13に Stern-Volmer プロットを示す。 $k_q \tau_S$ の順は、 ϕ_F より評価した τ_S の順と一致する。St 共重合体の τ_S の変化は、カルボニル基 S_1^* 状態と隣接する St ユニットとの間の相互作用による消光過程を示唆している。このため、交互共重合体の τ_S は最も短い。MMA 共重合体では、その様な消光過程は存在せず、ポリマー中の MIK ユニット量の減少に従い S_1^* 状態は局在化し、 τ_S が少し長くなったと推論した。

5) 主鎖分解における反応温度の影響

P(MIK-co-St)-68 と P(MIK-co-MMA)-6 の光分解反応をベンゼン中 288 K、303 K、323 K、343 K で行なった。図 14 に SN を照射時間に対してプロットした。MMA 共重合体の反応は PMIK の反応と同様に、0.5 時間の照射を境に 2 つの直線で近似できる。初期の傾きと後期の傾きは反応温度の上昇に従い大きくなる。一方、St 共重合体の反応では、温度の上昇に従いプロットの傾きは減少した。

主鎖分解の全反応エネルギーを Arrhenius プロット (図 15) より測定した結果、P(MIK-co-MMA)-6 のエネルギーは 11.3 kJ mol^{-1} (初期値)、 5.9 kJ mol^{-1} (後期の値) が得られた。反応初期と後期とでエネルギーが異なるのは、PMIK と同様に架橋反応によると推論した。P(MIK-co-St)-68 のエネルギーは -11 kJ mol^{-1} であった。負のエネルギーの理由には、以下の 2 つの機構が考えられる。(1) 少量の不純物が消光剤として作用した。(2) ポリマー鎖中に消光反応を起すユニットが存在する。不純物により消光反応が起る場合、その反応エネルギーは拡散エネルギー (ca. 4 kJ mol^{-1} ,⁴³⁾) とおおよそ一致すると期待できる。しかし、測定した値は大幅に拡散エネルギーを下回り (1) の機構は否定できる。反応温度の上昇によりポリマー鎖のミクロコンフォメーション変化が盛んになる。このため、ポリマー鎖中にそったエネルギー移動反応も起り易くなり、それに伴う消光反応速度が大きくなった [(2) の機構] と推論した。

6) 考察

St 共重合体の光分解反応は S_1^* 、 T_1 両状態より Type II 機構で進行する。ポリマー中の St ユニット量の増加に伴い τ_s は短くなる。最も ϕ_{cs} の大きい P(MIK-alt-St) でも、 S_1^* 状態からの ϕ_{cs} 値は約 9×10^{-3} であり、 S_1^* 状態からの反応では τ_s の変化は説明できない。Turro ら⁴⁵⁾ はプロパノンの三重項エネルギーが St ポリマー鎖中をエネルギー移動する事を報告している。St 共重合体の $k_q \tau_T$ は共重合組成に関係なく約 $7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ と一定である。この結果は三重項エネルギーが非局在化している事を示している。一方、 τ_s はポリマー中のケトンユニット量の増加に従い短くなる。 ϕ_{cs} は反応温度の上昇に従い減少する。Somersall らはポリマー中の St ユニットが反応を消光する事を報告した。⁷⁾ 以上より、ポリマー鎖中の MIK に隣接する St ユニットがカルボニル基 S_1^* 状態を消光すると結論できる (式 20)。このた

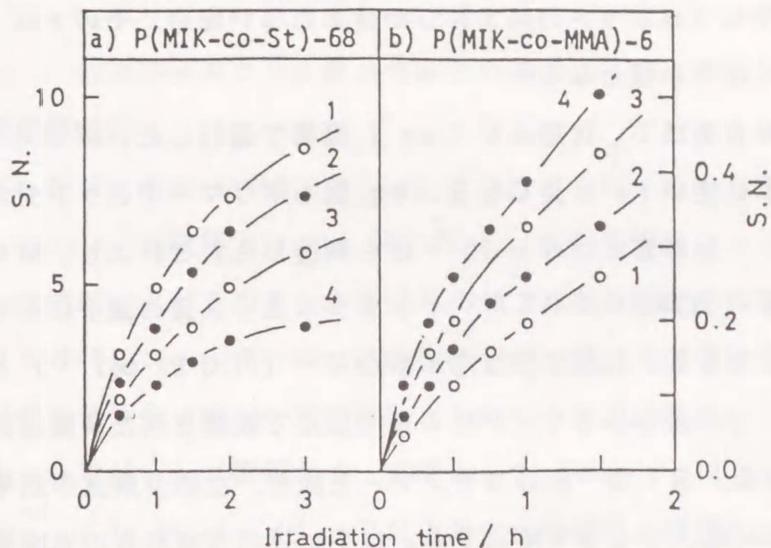


Figure 14. Plots of S.N. vs. irradiation time on the main chain degradations of P(MIK-co-St)-68 (a) and P(MIK-co-MMA)-6 (b) by 313 nm irradiation in benzene (5 g dm^{-3}). $M_n = 9.0 \times 10^4$ [P(MIK-co-St)-68], 6.0×10^5 [P(MIK-co-MMA)-6]. $I_{\text{abs.}} = 1.68 \times 10^{-2}$ (a), 6.7×10^{-4} (b) einstein $\text{dm}^{-3} \text{h}^{-1}$. Temp: 288 (1), 303 (2), 323 (3), 343 (4) K.

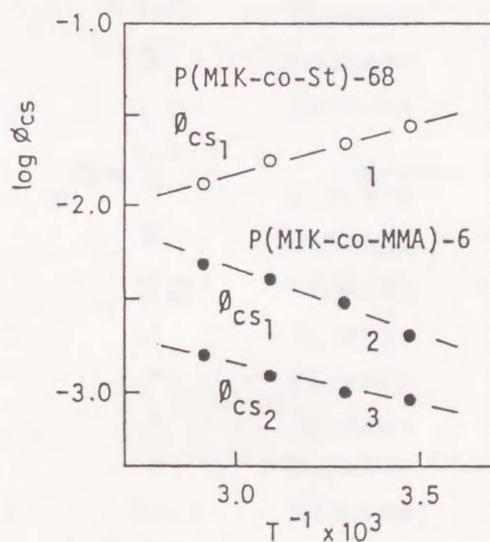
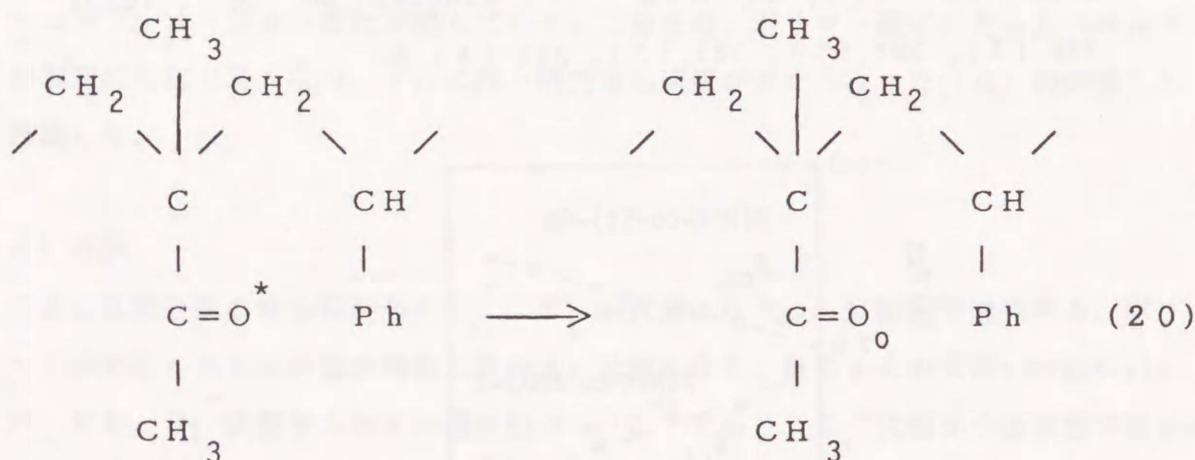


Figure 15. Arrhenius plots of ϕ_{cs} . 1: ϕ_{cs} of P(MIK-co-St)-68, 2: ϕ_{cs1} of P(MIK-co-MMA)-6, 3: ϕ_{cs2} of P(MIK-co-MMA)-6.

め、S t ポリマー鎖中に1ユニットのM I Kしか含まれない場合、その ϕ_{cs} (極限值)は 6×10^{-4} と著しく小さい値となる。

MMA共重合体の光分解は T_1 状態よりType I機構で進行した。ポリマー中のケトンユニット量の減少に従い τ_s は長くなる。 ϕ_{cs} 値もポリマー中のケトンユニット量の減少に従い増加し、限界値は 2.7×10^{-2} にも到達した。これより、MMA共重合体では T_1 エネルギーは局在化されており、ケトンユニット量の減少にともない ϕ_{cs} も増加すると結論できる。初期の全反応エネルギー(11.3 kJ mol^{-1})と後期の値(5.9 kJ mol^{-1})との差も小さく、P M I Kの反応で観測された架橋反応も抑制されている。以上の結果、S t等一部のモノマーを除き、主鎖分解量子収率はケトンユニットを共重合体に導入する事で増加する。以下に述べるMMAの光増感重合より、光分解の全反応エネルギーは α 解裂反応で生成したポリマーラジカルの β 解裂反応エネルギーである。これより、MMAやアクリル酸メチル等のモノマーの選択で光分解性のより高いプラスチックの設計は可能であると推論した。



4-3-3. ポリ(4,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オン)とそのスチレン

およびメタクリル酸メチルとの共重合体の光分解

1) 主鎖分解反応

ポリ(4,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オン) (PBVK) の吸収スペクトルを図 16 に示す。n- π^* 吸収極大は $\lambda = 298 \text{ nm}$ に、吸収末端は $\lambda = 345 \text{ nm}$ に現われる。

313 nm 光照射によりカルボニル基は n- π^* 状態に励起される。

PBVK と P(St-co-BVK)-12、P(MMA-co-BVK)-11 の光分解反応を 303 K ベンゼン中およびジオキサン中 313 nm 光照射により行なった (表 7)。それぞれの溶媒中、PBVK の ϕ_{cs} は M_n に関係なく一定であった [$\phi_{cs} = 1.3 \times 10^{-2}$ (in benzene)、 1.8×10^{-2} (in dioxane)]。PMIK の反応結果と同様に、ジオキサン中の ϕ_{cs}

Table 7. Quantum yields of the main chain degradation (ϕ_{cs})

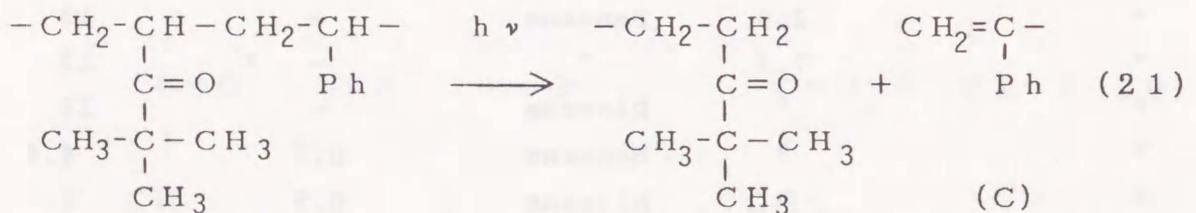
Polymer	M_n $\times 10^{-5}$	Solvent	[1-Pentanethiol] mol dm^{-3}	ϕ_{cs} $\times 10^3$
PBVK	1.7	Benzene	—	13
"	"	Dioxane	—	18
"	"	Benzene	0.5	4.3
"	"	Dioxane	0.5	4.8
"	2.9	Benzene	—	13
"	7.3	"	—	13
"	"	Dioxane	—	18
"	"	Benzene	0.5	4.4
"	"	Dioxane	0.5	5
P(St-co-BVK)-12	14	Benzene	—	6.7
"	"	Dioxane	—	7.0
"	"	Benzene	0.5	4
"	"	Dioxane	0.5	4
P(MMA-co-BVK)-11	10.7	Benzene	—	7
"	"	Dioxane	—	12
"	"	Benzene	0.5	0.0
"	"	Dioxane	0.5	0.0

はベンゼン中での値より約 1.5 倍大きい。0.5 mol dm⁻³ のチオールを添加すると、 ϕ_{cs} はベンゼン中で 4×10^{-3} 、ジオキサン中で 5×10^{-3} に減少した。St 共重合体の ϕ_{cs} は両溶媒中 7×10^{-3} とベンゼン中での PBVK の値の約半分である。MMA 共重合体の ϕ_{cs} はベンゼン中で 7×10^{-3} 、ジオキサン中で 1.2×10^{-2} なる値が得られた。0.5 mol dm⁻³ のチオールを添加すると、St 共重合体の ϕ_{cs} は 4×10^{-3} に減少する。MMA 共重合体の反応は完全に消光され、比較的長寿命のラジカルを經由して反応が進行する事は明らかである。

2) 光照射による吸収スペクトル変化

PBVK と P(St-co-BVK)-12、P(MMA-co-BVK)-11 の光照射 ($\lambda \leq 300$ nm) による吸収スペクトル変化を図 17 に示す。図 16 に PBVK や 2,4,4-トリメチル-1-ペンテン-3-オン (BIK; PBVK の Type II 反応で生成するポリマー末端のモデル構造)、2-フェニルプロペン (St 共重合体の Type II 反応での生成物のモデル構造)、2-メチル-1-プロパナール (Type I 反応生成物のモデル構造) のスペクトルを光反応生成物同定のために示す。

St 共重合体のスペクトルは、測定した全ての波長で吸収が増加した。特に $\lambda < 290$ nm での吸収の増加が著しい。この吸収変化は、式 21 に示す様に、Type II 機構により生成する α 置換スチレン (C) によると推論した。



MMA 共重合体のスペクトルは、測定した全ての波長で吸収が減少した。吸収末端もシフトしない。この共重合体は、カルボニル基の γ 位炭素上に水素がないので、Type II 反応は進行しない。この変化はカルボニル基の減少に起因し、MMA 共重合体の光分解反応は Type I 機構で進行した事が明らかである。

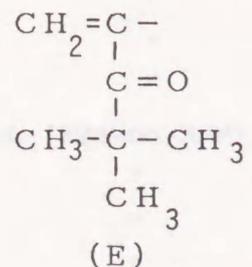


Figure 16.

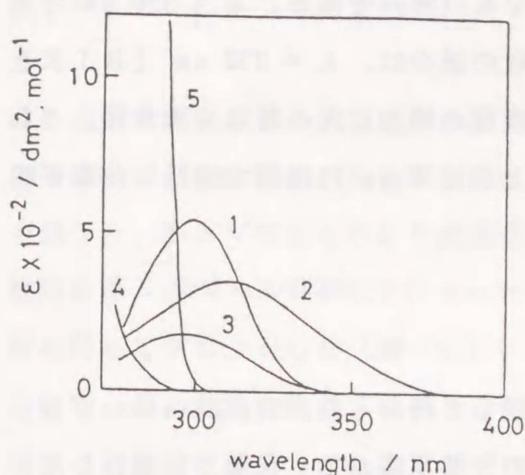


Figure 17.

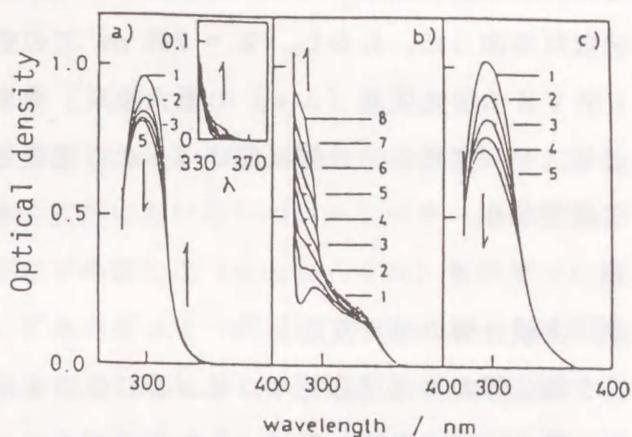


Figure 16. Absorption spectra of PBVK (1), 2,4,4-trimethyl-1-penten-3-one (2), 2-methyl-1-propanal (3), MMA (4), and 2-phenyl-propanone (5) in benzene.

Figure 17. Change of the absorption spectra of PBVK (a), P(St-co-BVK)-12 (b), and P(MMA-co-BVK)-11 (c) in the irradiation in benzene at 303 K. a) (PBVK, 2 g dm^{-3}) $\lambda > 300 \text{ nm}$ irradiation, irradiation time = 0 (1), 10 (2), 20 (3), 40 (4), and 60 min (6); b) [P(St-co-BVK)-12, 10 g dm^{-3}] 313 nm irradiation ($I_{\text{abs.}} = 3.5 \times 10^{-7} \text{ einstein dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$), irradiation time = 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6), 60 (7), and 80 min (8); c) [P(MMA-co-BVK)-11, 22 g dm^{-3}] $\lambda > 300 \text{ nm}$ irradiation, irradiation time = 0 (1), 30 (2), 60 (3), 90 (4), and 120 min (5).

PBVKの $n-\pi^*$ 吸収は光照射時間と共に減少した。吸収末端は $\lambda = 345 \text{ nm}$ より $\lambda = 370 \text{ nm}$ までシフトする。もし光分解がType II機構のみで進行すると仮定すると、生成する末端基はピバリル基と α 置換BVK (E)である。 $\lambda > 320 \text{ nm}$ での吸収は増加した。しかし、 $\lambda = 298 \text{ nm}$ での吸収の減少は、 $\lambda = 332 \text{ nm}$ [BIKとPBVKの吸光度差 ($\Delta \epsilon$) の最大波長] での吸収の増加に比べ著しく大きい。これより、PBVKの光分解反応はType I機構とともにType II機構で進行した事が明らかである。

3) 主鎖分解の消光反応

主鎖分解の消光反応をベンゼン中CODを使用して行なった。Stern-Volmerプロット (図 18) は直線となり、これらのポリマーの分解反応が T_1 状態から進行したと

Figure 18.

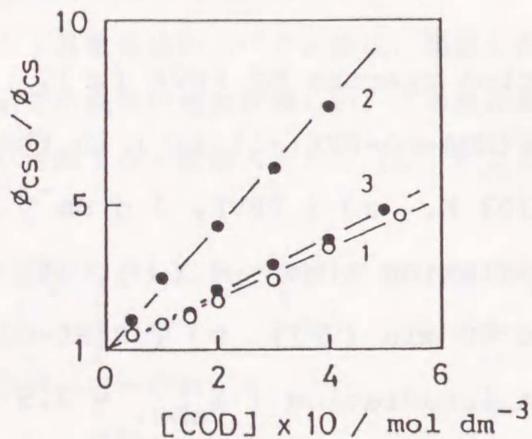


Figure 18. Stern-Volmer plots for the quenchings of the main chain degradations of PBVK (1), P(St-co-BVK)-12 (2), and P(MMA-co-BVK)-11 (3) by using COD in benzene at 303 K.

Figure 19.

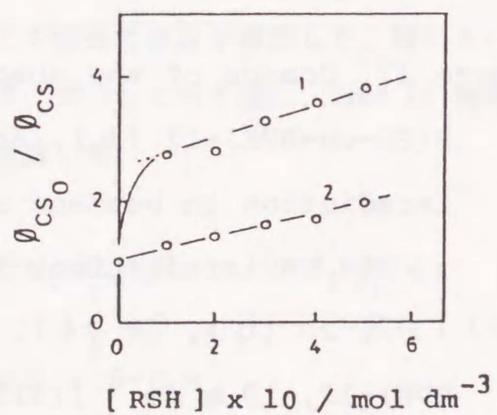


Figure 19. Plots of ϕ_{CS_0} / ϕ_{CS} vs. [1-Pentanethiol] for the main chain degradations of PBVK (1) and P(St-co-BVK)-12 (2) in benzene at 303 K.

結論できる。プロットの傾きより、 $k_q \tau_T$ をPBVKで $7.1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 、P(St-co-BVK)-12で $14 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 、P(MMA-co-BVK)-11で $7.8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ と測定した。 τ_T は $k_q \tau_T$ よりそれぞれ約 3.5 ns、約 7 ns、約 4 ns と評価した。

4) 主鎖分解におけるチオールの添加効果

P(MMA-co-BVK)-11の光分解反応は少量のチオールの添加により完全に消光された(表7)。PBVKとそのSt共重合体の反応における1-ペンタンチオールの効果を検討した。チオール非存在下の ϕ_{cs} と存在下の値の比(ϕ_{cso} / ϕ_{cs})をチオール濃度に対してプロットした(図19)。いずれのポリマーの反応でも、プロットは直線となる。St共重合体のプロットの切片は1.0を取り、この反応が単一反応機構で進行すると結論できる。PBVKのプロットの切片は2.5となり、二つの反応機構で反応する事が明らかである。プロットの傾きはPBVKで $3.0 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 、P(St-co-BVK)-12で $1.9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ であった。

ジオキサン中 2 mol dm^{-3} のチオール存在下に反応したPBVKとそのMMA共重合体のIRスペクトルでは、フォルミル基に帰属される 1730 cm^{-1} 、 2720 cm^{-1} 、 2780 cm^{-1} の吸収を測定した。チオール非存在下に反応したサンプルでは、これらの吸収は測定できない。

5) 発光スペクトル

図20にベンゼン中303Kで測定したPBVKのケイ光スペクトルとジオキサン中77Kで測定したリン光スペクトルを示す。これらのスペクトルの発光極大を $\lambda = 394 \text{ nm}$ (ケイ光)と $\lambda = 440 \text{ nm}$ (リン光)とに測定した。これらのスペクトルの0-0バンドは $\lambda = 340 \text{ nm}$ 付近(ケイ光)と $\lambda = 370 \text{ nm}$ 付近(リン光)とに現われる。これにより、 E_s と E_T とはそれぞれ約 $3.5 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、約 $3.2 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ と評価した。

PBVKとその共重合体の ϕ_F をそのスペクトルより測定した。 ϕ_F はP(St-co-BVK)-12 < PBVK < P(MMA-co-BVK)-11の順に増加し、MIKポリマーでの結果と一致した。ジオキサン中での吸収スペクトルと式13、14より、PBVKの τ_F と τ_s をそれぞれ $1.4 \mu\text{s}$ 、 3.9 ns と算出した。この τ_s はモデル化合物(MBK)での報告値(4.2 ns^{16})と良く一致した。 τ_F が共重合組成により変化しないとし

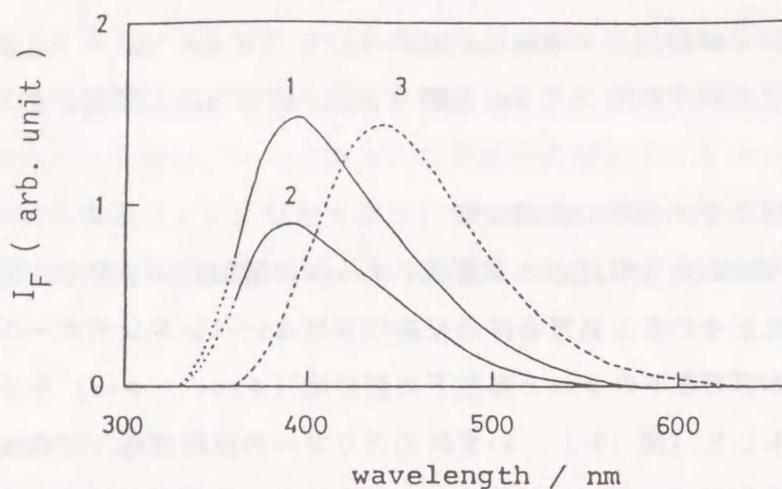


Figure 20. Emission spectra of PBVK. 1,2: Fluorescence spectra of PBVK (1) and PMIK (2) monitored in benzene at 303 K ($\lambda_{\text{ex.}} = 313 \text{ nm}$, $d = 0.10$), 3: Phosphorescence spectrum of PBVK monitored in dioxane at 77 K ($\lambda_{\text{ex.}} = 313 \text{ nm}$).

Table 8. Quantum yields of the fluorescence (ϕ_F) and singlet lifetimes (τ_S) of the BVK polymers

Polymers	$\phi_F \times 10^3$, a)	τ_S b) ns	$k_q \tau_S$ c) $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$
PBVK	2.84	3.9	21
P(St-co-BVK)-12	2.4	3.3	21
P(MMA-co-BVK)-11	3.1	4.3	24
PMIK	1.75	2.7	17.8

a: The values were determined by means of the spectra,
 b: determined by means of the ϕ_F values as the emission rate constant was independent of the BVK content in the polymer, c: quenching rates in the reactions with 2,3-butanedione in benzene.

て、共重合体の τ_s を 3.3 ns (St 共重合体) , 4.3 ns (MMA 共重合体) と算出した。ケイ光消光反応も 2,3-ブタンジオンを消光剤に使用して行なった ($\lambda_{ex.} = 310 \text{ nm}$, $d = 0.10$)。結果は表 8 に示す。消光速度の順は τ_s の順と一致した。

6) 主鎖分解反応における温度の影響

PBVK の光分解反応をジオキサソ中 288 K、303 K、323 K、343 K で行なった。 ϕ_{cs} は反応温度の上昇に従い増加する。 ϕ_{cs} の Arrhenius プロット (図 21) より、主鎖分解の全反応エネルギーを 26 kJ mol^{-1} と測定した。この値は、Type II 反応エネルギーの報告値 (4 kJ mol^{-1} ,⁴³⁾) より著しく大きく、Type I 機構で主鎖分解反応が主に進行した事を示唆している。

7) 考察

PBVK の光照射による吸収スペクトル変化は分解反応が Type I 機構とともに Type II 機構で進行する事を示している。分解反応におけるチオール添加効果や全反応エネルギーは Type I 機構を示唆している。いずれの反応機構においても前駆体は T_1 状態である。

ϕ_{cs} は式 22 で示される。

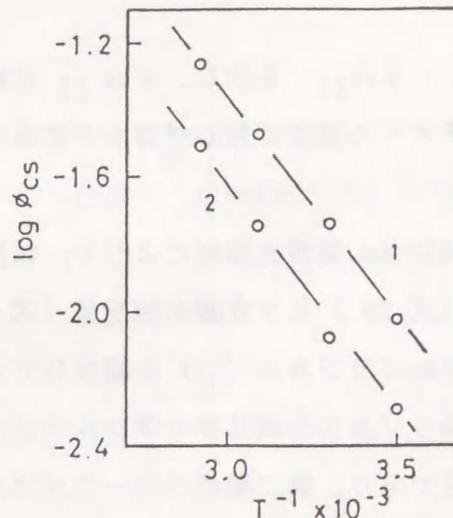


Figure 21. Arrhenius plots of ϕ_{cs} . 1: ϕ_{cs_1} , 2: ϕ_{cs_2} .

$$\phi_{cs} = \phi_{cs I} + \phi_{cs II} \quad (22)$$

ここで、 $\phi_{cs I}$ と $\phi_{cs II}$ とはそれぞれ Type I、II 機構による ϕ_{cs} である。MMA 共重合体の反応結果からも明らかな様に、チオールは Type I 反応を完全に消光する。チオール存在下における ϕ_{cs} ($\phi_{cs,p}$) は式 23 で示される。

$$\phi_{cs,p} = \frac{\phi_{cs II}}{(1 + k_q \tau_T [\text{Thiol}])(1 + k_t \tau_B [\text{Thiol}])} \quad (23)$$

この式において、 k_q と k_t はチオールの T_1 消光反応速度定数と Type II 反応中間体 1,4-ビラジカルの捕捉速度定数である。 τ_B は 1,4-ビラジカル寿命である。ブタンチオールによる 1-フェニル-エタノンのリン光消光より、 k_q は $1.4 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と報告されている。⁴⁶⁾ τ_T は 3.5 ns と評価されるので、チオールによる T_1 消光反応は無視しうる。これにより、式 23 は式 24 に簡単化できる。

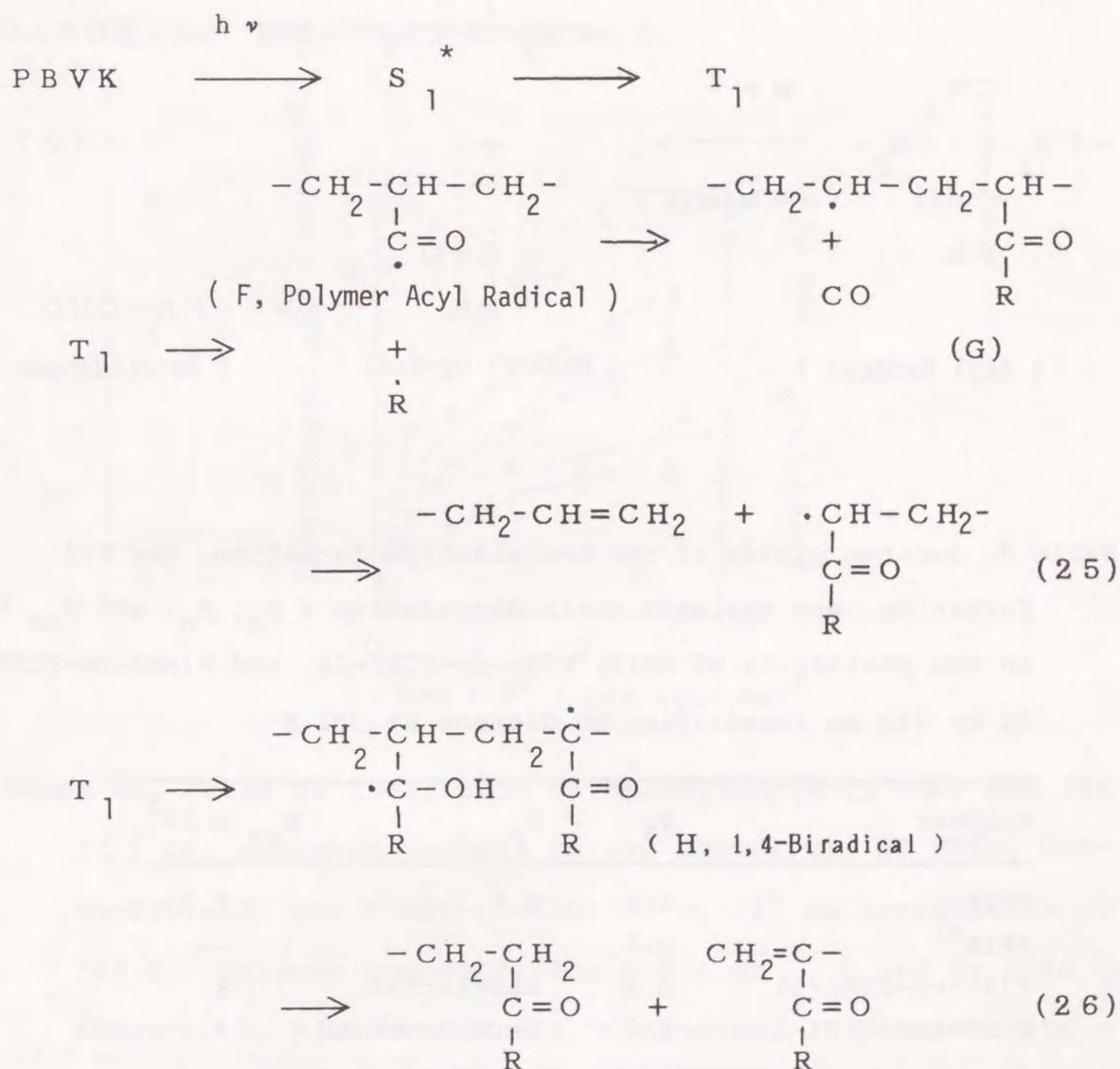
$$\phi_{cs,p} = \frac{\phi_{cs II}}{1 + k_t \tau_B [\text{Thiol}]} \quad (24)$$

図 18 の切片は $\phi_{cs0} / \phi_{cs II}$ を示し、 $\phi_{cs II}$ は約 7×10^{-3} と算出した。もし、 $\phi_{cs II} / \phi_{cs,p}$ をチオール濃度に対しプロットすると、 $k_t \tau_B$ は約 $1.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ となる。

PBVK の光分解は 313 nm 定常光照射により T_1 状態より反応する。 T_1 ピバリル基は主に α 解裂反応 (式 25) と γ 水素引抜反応 (式 26) により失活する。後者の反応はトリプレット 1,4-ビラジカル (H) を経由して主鎖切断反応が進行する。前者の反応は tert-ブチルラジカルとポリマーアシルラジカル (F) とを生成する。ラジカル F は非常に不安定であり、第二級ポリマーラジカル (G) と一酸化炭素とに分解する。このため、チオール非存在下ではフォルミル基を生成しない。塩化メチレン中ポリマーアシルラジカルの分解速度定数は約 $4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ と測定した。ポリエチ

レンの放射線分解より報告されている様に、ポリマー鎖中の第二級ラジカルにより架橋反応が進行する。⁴⁷⁾ PBVKの反応はGのβ解裂反応で進行し、このラジカルはその隣接基の嵩高さのため架橋反応は阻害されていると結論できる。

以上の検討結果より、PBVKの光分解反応はむしろ Type I 機構で進行すると考えられる。このポリマーの反応では大きい温度効果が認められ、効果的に光分解反応が進行する事が明らかとなった。



(R = tert-Butyl)

4-3-4. ポリ(2-メチル-1-フェニル-2-プロペン-1-オン)と

そのスチレンおよびメタクリル酸メチルとの共重合体の光分解

1) ベンズアルデヒドとモノマーの生成

PPIKとその共重合体の光照射で、 α 解裂反応が進行するならばベンズアルデヒドを生成する(式 27)。

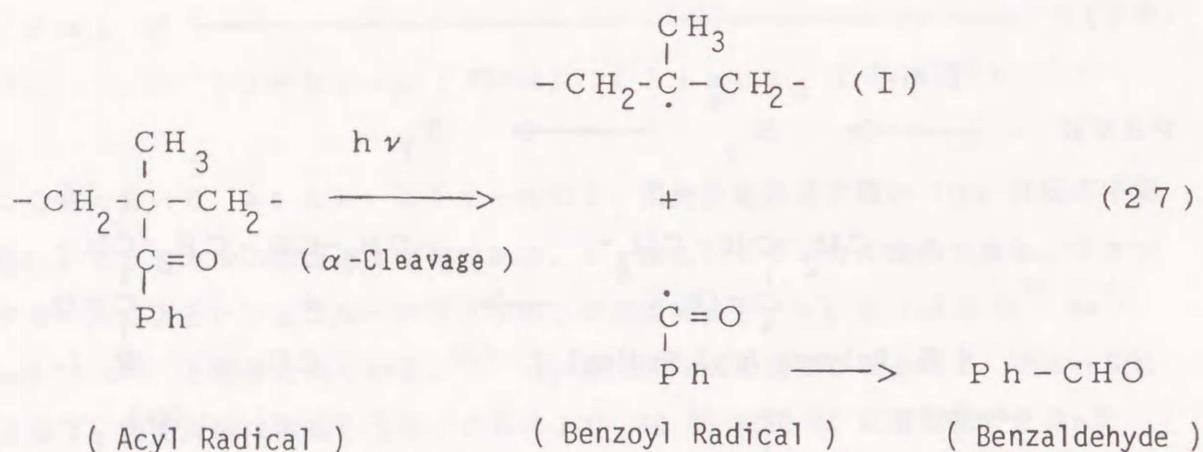


Table 9. Quantum yields of the benzaldehyde formation, the PIK formation, and the main chain degradation (ϕ_B , ϕ_M , and ϕ_{CS}) in the photolysis of PPIK, P(St-co-PIK)-19, and P(MMA-co-PIK)-12 by 313 nm irradiation in dioxane at 303 K

Polymer	ϕ_B	ϕ_M	$\phi_{CS} \times 10^2$
PPIK	0.3	0.5	5.5
PPIK ^{a)}	0.3	—	—
P(St-co-PIK)-19	0.1	undetected	6
P(MMA-co-PIK)-12	0.2	undetermined	4

a: Reaction in benzene containing 0.5 mol dm^{-3} 1-pentanethiol.

PPIKとP(St-co-PIK)-19、P(MMA-co-PIK)-12の反応をジオキサン中303Kで行なった。PPIKではベンゼン中 0.5 mol dm^{-3} のチオール存在下での反応も行なった。図22にベンズアルデヒドの収量を I_{abs} に対しプロットした。ベンゼン中での反応では、ベンズアルデヒドの収量は I_{abs} に従い増加するが、すぐ限界値に到達する。ベンズアルデヒド生成の量子収率(ϕ_B)をプロットの初期の傾きより算出した(表9)。 ϕ_B における溶媒効果は認められない。 α 解裂反応はSt共重合体でも進行する。ジオキサン中でのPPIKの反応では、モノマー(PIK)も生成した。PIK生成の量子収率(ϕ_M)は 5×10^{-1} と測定した。MMA共重合体の反応でもMMAを検知したが、収量が少なく定量できなかった。

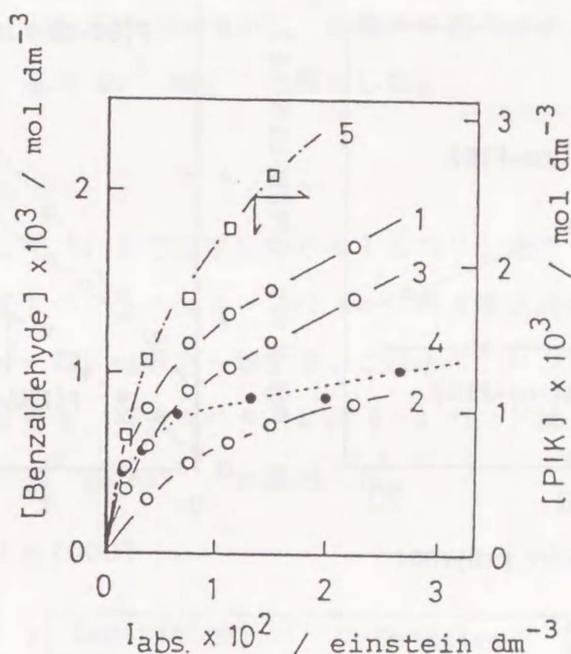


Figure 22. Plots of the yields of benzaldehyde (1-4) and PIK (5) vs. absorbed photons on the photolysis of PPIK, P(St-co-PIK)-19, and P(MMA-co-PIK)-12 by 313 nm irradiation at 303 K. Polymer concentration = 5 g dm^{-3} , 1 and 5: PPIK in dioxane, 2: P(St-co-PIK)-19 in dioxane, 3: P(MMA-co-PIK)-12 in dioxane, 4: PPIK in benzene containing 1-pentane-thiol (0.5 mol dm^{-3}).

2) 主鎖分解反応

PPIKの主鎖分解反応をベンゼン中およびジオキサン中 303Kで行なった。SNと吸収光量とのプロットの初期の傾きより ϕ_{cs} はベンゼン中 5.2×10^{-2} 、ジオキサン中 5.5×10^{-2} と測定した。共重合体の光分解反応をベンゼン中 303Kで行なった。図 23 に共重合体組成に対し ϕ_{cs} をプロットした。MMA共重合体の ϕ_{cs} は共重

Figure 23.

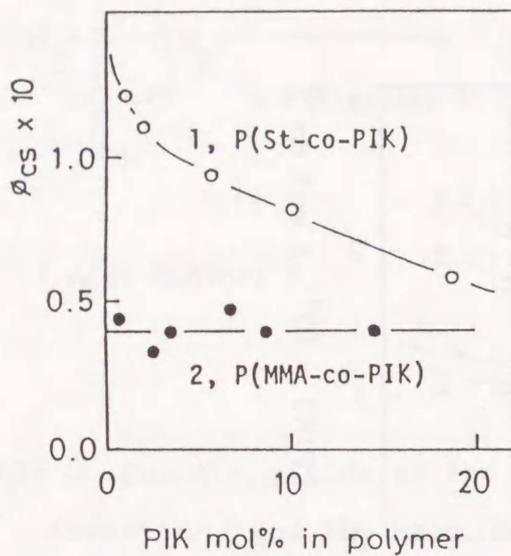


Figure 24.

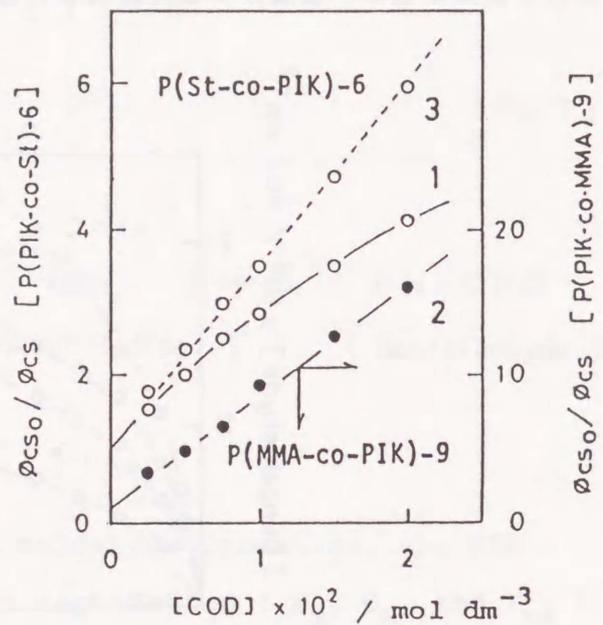


Figure 23. Variations of ϕ_{cs} for the PIK content in the photolysis of the copolymers in benzene at 303 K. 1: P(St-co-PIK), 2: P(MMA-co-PIK).

Figure 24. Stern-Volmer plots for the quenchings of the main chain degradations of P(St-co-PIK)-6 (1 and 3) and P(MMA-co-PIK)-9 (2) in benzene at 303 K by COD. The dotted line (3) shows the relation of the St copolymer when the singlet contribution is assumed to be 30 %.

合組成に関係なく一定であるが ($\phi_{cs} = 4 \times 10^{-2}$)、St 共重合体の値はポリマー中の PIK ユニット量の減少に従い増加した。 ϕ_{cs} の逆数 (ϕ_{cs}^{-1}) はポリマー中の PIK ユニット量 ($[PIK]$) に比例する。 ϕ_{cs}^{-1} と $[PIK]$ との関係 $[PIK] = 0$ に外挿し、 ϕ_{cs} の極限值を 1.5×10^{-1} と測定した。

3) 主鎖分解の消光反応

P(St-co-PIK)-6 と P(MMA-co-PIK)-9 の主鎖分解の消光反応をベンゼン中 COD を使用して行なった。図 24 に Stern-Volmer プロットを示す。MMA 共重合体のプロットは直線となり、 T_1 状態からの反応が進行した事が明らかである ($k_q \tau_T = 78 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$)。St 共重合体のプロットは曲線となり、反応の一部が S_1^* 状態より進行したと結論できる。全反応の 30% が S_1^* 状態から進行するとすると、プロットは直線になる。 $k_q \tau_T$ を $25 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ と算出した。

4) リン光スペクトル

図 25 にジオキササン中 77 K で測定した PPIK のリン光スペクトルとその励起スペクトルを示す。励起スペクトルは $\lambda = 340 \text{ nm}$ に最大吸収波長を持ち、 $n-\pi^*$ 吸収スペクトル ($\lambda_{\text{max}} = 322 \text{ nm}$) と一致する。これより、リン光が $n-\pi^*$ 状態からの発光であると結論できる。発光スペクトルの 0-0 バンドは $\lambda = 416 \text{ nm}$ に測定され、 E_T 値を $2.88 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ と算出した。

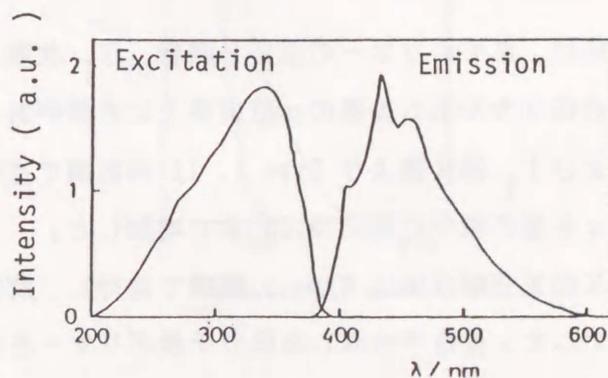
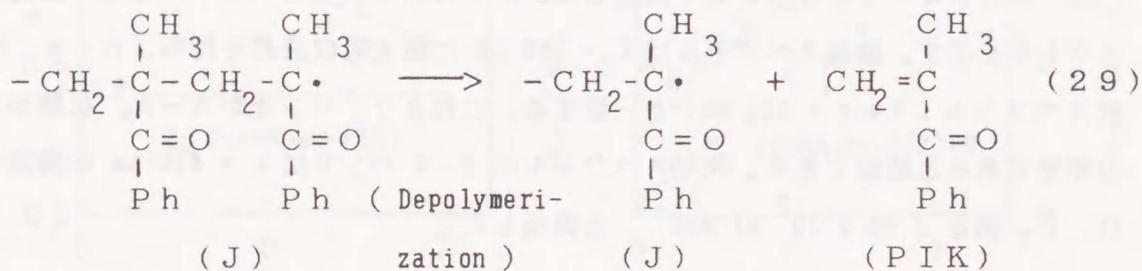
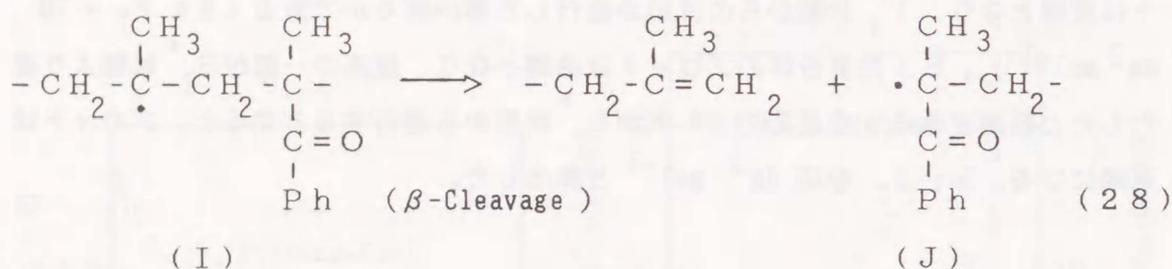


Figure 25. Phosphorescence and its excitation spectra of PPIK in dioxane at 77 K.

5) 反応機構

PPIKはカルボニル基の γ 位炭素上に水素のないポリマーである。反応は式 26 ~ 28 で進行したと考えられる。 T_1 状態のPPIKは主に α 解裂反応で失活する(式 26)。 α 解裂反応で生成した第三級ポリマーラジカル(I)の β 解裂反応で主鎖分解反応は進行した(式 28)。この反応は末端ポリマーラジカル(J)を生成する。Jは重合反応における成長ラジカルであり、Jの解重合反応でモノマーが生成する(式 29)。ジップ長(ϕ_M / ϕ_{cs})は約9と測定した。



MMA共重合体の反応は、ホモポリマーの反応と同様、 T_1 状態より Type I 機構で進行する。St共重合体はカルボニル基の α 位炭素上に水素があるポリマーである。その分解反応は S_1^* および T_1 両状態より Type I、II 両機構で進行する。 ϕ_{cs} はポリマー中のPIKユニット量の減少に従い 0.15 まで増加した。

以上の結果、PPIKの光分解反応は Type I 機構で進行し、解重合反応でモノマーも生成する。研究にはアニオン重合で合成した低分子量ポリマーを使用した。高重合度のポリマーは高分解性プラスチックとして可能であると結論できる。

4-3-5. ポリ(3-メチル-3-ブテン-2-オン) やポリ(4,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オン) 存在下におけるメタクリル酸メチルの光増感重合

1) PMIK 存在下における MMA の光増感重合

PMIK と MMA の吸収スペクトルを図 26 に示す。λ = 313 nm における MMA の吸光度は PMIK の値に比べ著しく低い。PMIK 存在下における 313 nm 光照射による MMA の重合では、カルボニル化合物から生成するトランジエント種より重合反応が開始された。

MMA の光重合反応をベンゼン中 (3 ~ 24) × 10⁻³ basemol dm⁻³ の PMIK 濃度範囲で行なった。いずれの PMIK 濃度においても、ポリマー収量は光照射時間に比例して増加した。重合速度 (R_p) はポリマー収量と光照射時間とのプロットの傾きより測定した。R_p は式 11 と式 12 を使用し重合溶液の粘度と熱重合の速度 (R_p' = 1.4 × 10⁻⁶ mol dm⁻³ s⁻¹) で補正した (補正值: R_p'')。図 27 に log R_p'' を log [PMIK] に対しプロットすると、傾き 0.43 の良い直線関係が得られた (図 27 の実線)。

照射光強度 (I₀) の R_p'' における影響を検討するため、log R_p'' を log I₀

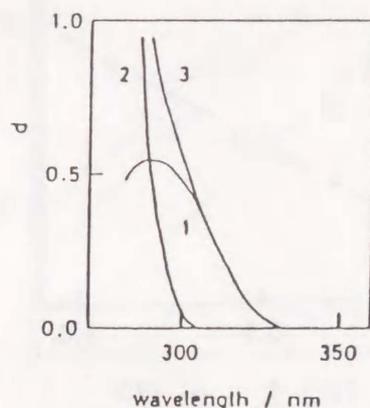


Figure 26. Absorption spectra of PMIK, MMA, and the polymerization system. 1: [PMIK] = 1.2 × 10⁻² basemol dm⁻³ in benzene, 2: [MMA] = 4.0 mol dm⁻³ in benzene, 3: [PMIK] = 1.2 × 10⁻² basemol dm⁻³, [MMA] = 4.0 mol dm⁻³ in benzene.

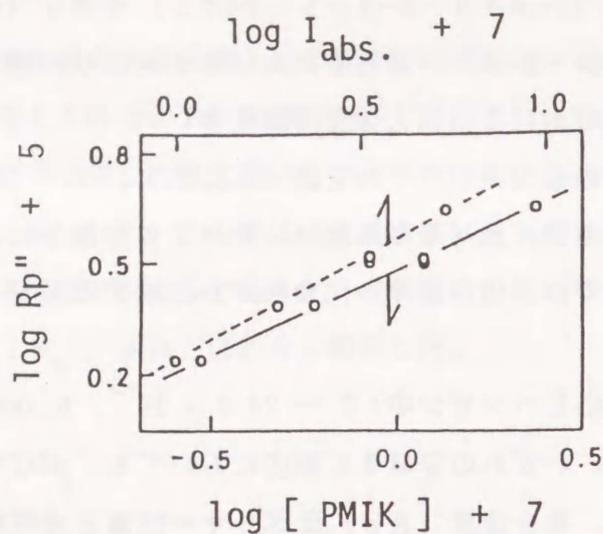


Figure 27. Effect of [PMIK] on R_p'' . Dotted line shows the relation between the absorbed intensity of light, obtained by means of the polymer concentration, and the R_p'' value. [PMIK] = (3 - 24) $\times 10^{-3}$ basemol dm^{-3} ; [MMA] = 4.0 mol dm^{-3} in benzene; $I_0 = 8.3 \times 10^{-8}$ einstein $\text{dm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

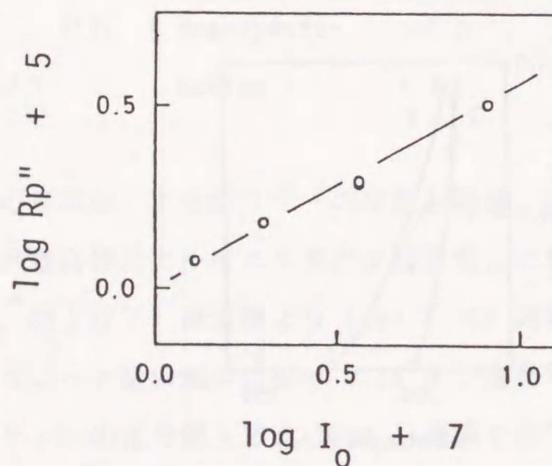


Figure 28. Effect of the irradiated light intensity on R_p . [PMIK] = 1.2×10^{-2} basemol dm^{-3} ; [MMA] = 4.0 mol dm^{-3} in benzene; $I_0 = (1.3 - 8.3) \times 10^{-8}$ einstein $\text{dm}^{-2} \text{s}^{-1}$; Temp., 303 K.

に対しプロットした (図 28)。プロットは傾き 0.51 のよい直線となり、 R_p'' は I_0 の約 0.5 乗に比例していた。

図 29 の線 1 に $\log R_p'$ を $\log [MMA]$ に対してプロットした。[MMA] = 6.0 mol dm^{-3} の値を除き、傾き 0.84 の良い直線関係が成立した。MMA はラジカル機構で重合する典型的モノマーの一つである。しかし、プロットの傾きは 1.0 にならず、MMA が消光剤としても作用したと推論した。

2) PBVK、PMVK、MBK 存在下における MMA の光増感重合

MMA の光増感重合を PBVK、PMVK、MBK 存在下に行ない、PMIK で測定した R_p'' と比較検討した ($d_{313\text{nm}} = 0.23$)。結果は表 10 に示す。 R_p'' は以下の順に増加した。

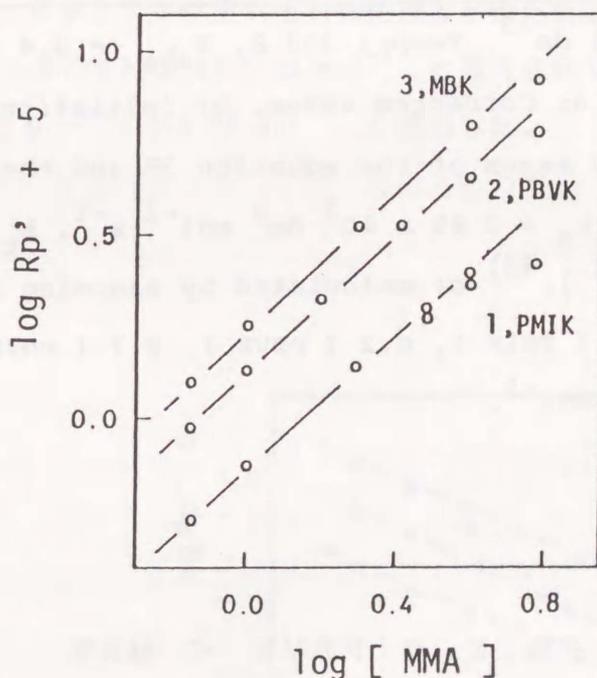


Figure 29. Effect of [PMIK] on R_p' . 1: [PMIK] = 1.2×10^{-2} base mol dm^{-3} , 2: [PBVK] = 7.5×10^{-3} base mol dm^{-3} , 3: [MBK] = 3.2×10^{-2} mol dm^{-3} . [MMA] = (0.7 - 6.0) mol dm^{-3} in benzene, $I_0 = 8.3 \times 10^{-8}$ $\text{einstein dm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, Temp.: 303 K.

Table 10. Results of the photosensitized polymerization of MMA

Sensitizer mol dm ⁻³	Solvent	R _p " x 10 ⁵ a) mol dm ⁻³ s ⁻¹	R _i x 10 ⁸ , b) mol dm ⁻³ s ⁻¹	R _i x 10 ⁸ , c) mol dm ⁻³ s ⁻¹	φ _t d)
PMIK					
1.2 x 10 ⁻²	Benzene	3.24	5.92	13.5	0.3
1.3 x 10 ⁻²	Dioxane	2.38	3.20	7.03	
PBVK					
7.5 x 10 ⁻³	Benzene	4.49	11.4	22.9	0.52
7.5 x 10 ⁻³	Dioxane	3.35	6.33	12.7	
PMVK					
1.4 x 10 ⁻²	Benzene	1.00	0.56	2.13	0.05
1.5 x 10 ⁻²	Dioxane	1.27	0.92	3.50	
MBK					
3.2 x 10 ⁻²	Benzene	5.95	20.0	35.1	0.8
3.2 x 10 ⁻²	Dioxane	4.56	11.7	20.6	

[MMA] = 4.0 mol dm⁻³, Temp.: 303 K, I_{abs.} = 3.4 x 10⁻⁷ einstein dm⁻³ s⁻¹. a: Corrected value, b: initiation rate (R_i) was calculated by means of the equation 39 and the reported rate constants (k_p = 2.69 x 10² dm³ mol⁻¹ s⁻¹, k_t = 2.52 x 10⁷ dm³ mol⁻¹ s⁻¹),⁴⁸⁾ c: calculated by assuming the kqτ_T values to be 0.3 (PMIK), 0.2 (PBVK), 0.7 (PMVK), and 0.45 (MBK) dm³ mol⁻¹.



PMVKでの結果を除き、R_p" はいずれもベンゼン中での値の方が大きい。

PBVKやMBK存在下での光増感重合においも、R_pにおけるモノマー濃度の影響を検討した。log R_p' を log [MMA] にプロットすると (図 29)、いずれの

光増感重合でも傾き約 0.9 の良い直線関係を得た [実験値: 0.90 (PBVK)、0.88 (MBK)]。

3) 増感重合における反応温度の影響

PMIK、PBVK、MBK 存在下における MMA の光増感重合をベンゼン中 288 K、293 K、298 K、298 K、303 K、308 K で行なった ($[MMA] = 4.0 \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $[PMIK] = 1.2 \times 10^{-2} \text{ base mol dm}^{-3}$ 、 $[PBVK] = 7.5 \times 10^{-3} \text{ base mol dm}^{-3}$ 、 $[MBK] = 3.2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$)。図 30 に R_p の Arrhenius プロットを示す ($R_p''' = R_p - R_{pT}$)。プロットの傾きより全重合エネルギー (E_{total}) を 18.4 kJ mol^{-1} (PMIK)、 20.1 kJ mol^{-1} (PBVK)、 18.8 kJ mol^{-1} (MBK) と測定した。重合開始エネルギー (E_i) は式 29 で示される。

$$E_i = 2 (E_{total} - E_p + 1/2 E_t) \quad (29)$$

この式において、 E_p と E_t はそれぞれ成長反応と停止反応のエネルギーである。MMA の ($E_p - 1/2 E_t$) は 19.7 kJ mol^{-1} と報告されている。⁴⁸⁾ 式 29 を用いて E_i 値を ($-2.6 \sim 0.8$) kJ mol^{-1} と算出した。

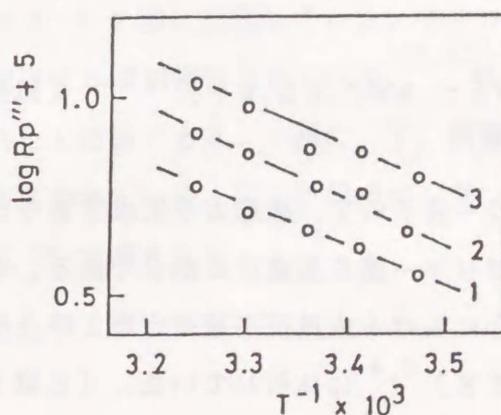
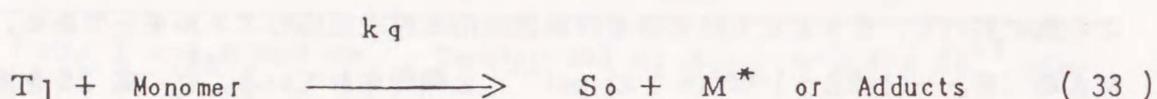
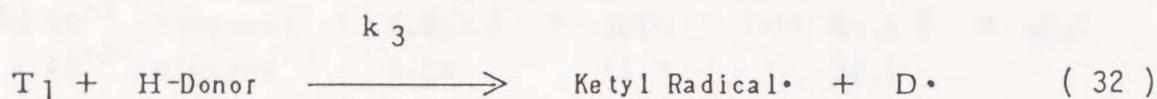
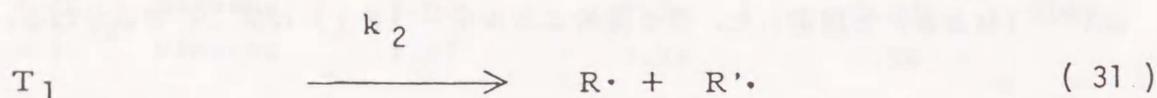
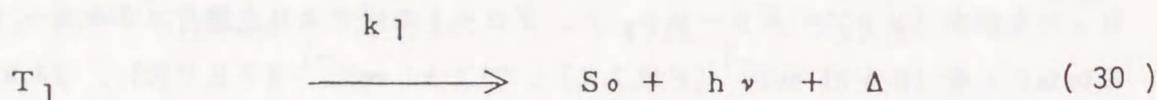


Figure 30. Arrhenius plots of R_p''' . 1: PMIK, 2: PBVK, 3: MBK.

4) 重合機構と α 解裂反応量子収率

カルボニル化合物非存在下での R_{pT} は $1.4 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($[\text{MMA}] = 4.0 \text{ mol dm}^{-3}$ in benzene) と小さい値であり、カルボニル化合物の光反応により生成したトランジエント種が重合を開始した事は明らかである。光照射により PMIK は励起され、 T_1 状態を生成する。 T_1 状態は反応を除き発光、発熱など一分子で失活する過程 (式 30)、 α 解裂反応 (式 31)、溶媒の様な水素供与体からの水素引き抜き反応 (式 32)、モノマーによる消光反応 (式 33) 等で失活する。



ここで、 $k_1 \sim k_3$ と k_q は反応速度定数である。重合開始速度 (R_i) と R_p'' はそれぞれ式 34, 35 で示される。

$$R_i = n_R \cdot f \cdot \phi_i \cdot I_{\text{abs}} \quad (34)$$

$$R_p'' = R_i^{1/2} \cdot k_p \cdot (2k_t)^{-1/2} \cdot [\text{MMA}] \quad (35)$$

これらの式で、 n_R は一分子の T_1 状態より生成するラジカルの数 ($n_R = 2$)、 f は1ヶのラジカルがポリマー鎖を形成する割合である。 ϕ_i は重合開始量子収率である。 k_p と k_t は重合における成長反応速度定数と停止反応速度定数である。 R_p'' は $I_0^{1/2}$ と $[\text{PMIK}]^{0.4}$ に比例していた。 $[\text{PMIK}]$ と I_0 値より I_{abs} を算出し、 $\log R_p''$ を $\log I_{\text{abs}}$ に対しプロットした (図 27, 破線)。プロットは傾き 0.51 のよい直線で示され、 R_p'' は約 $I_{\text{abs}}^{0.5}$ に比例する事は明らかである。

Figure 31.

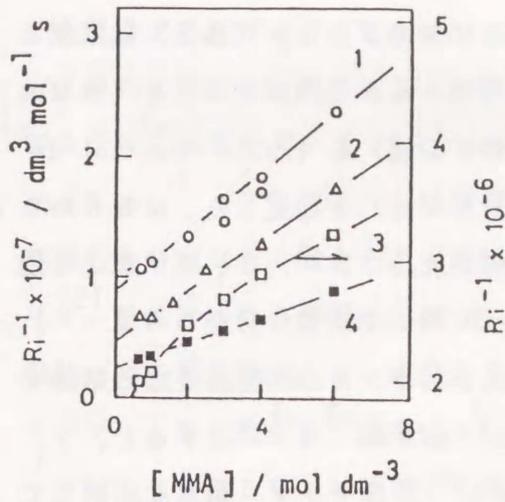


Figure 32.

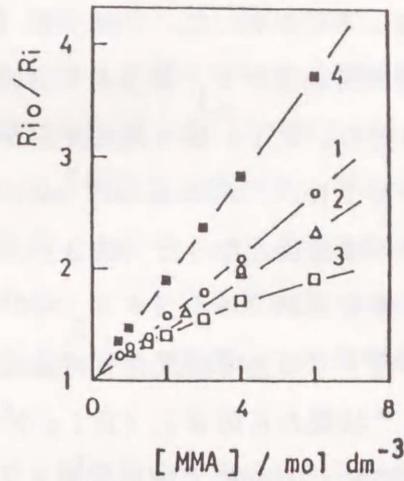


Figure 31. Plots of R_i^{-1} vs. $[MMA]$. 1: PMIK, 2: PBVK, 3: MBK, 4: plot of R_{iT}^{-1} for MBK vs. $[MMA]$ when the R_{iS} value is assumed to be $1.1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Figure 32. Plots of R_{i0}/R_i vs. $[MMA]$. 1: PMIK, 2: PBVK, 3: MBK, 4: plot of R_{iT0}/R_{iT} vs. $[MMA]$.

R_p' は [モノマー] の 0.8~0.9 乗に比例していた。モノマーはベンゾフェノンやベンゾインの T_1 状態を消光する事が報告されている。⁴⁹⁻⁵¹⁾ 同様に重合開始反応はモノマーにより消光されたと結論できる。一般に、 T_1 状態とモノマーとの付加物には重合開始能力がないと言われている。 T_1 状態のベンゼンからの水素引抜反応は無視できるので、 ϕ_i は式 36 で表される。

$$\phi_i = \frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_q [\text{Monomer}]} \phi_{ic} \quad (36)$$

R_i 値を式 36 と k_p 、 k_t の報告値を用いて算出した ($k_p = 2.69 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $k_t = 2.52 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 48)。図 32 に R_i^{-1} を [MMA] に対しプロットした。PMIK (線 1) や PBVK のプロット (線 2) は直線となり、重合開始種が T_1 状態より生成した事が明らかである。このプロットを [MMA] = 0 に外挿し、 R_{i0} 値 (消光反応が起らない時の R_i 値) を $1.35 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ (PMIK)、 $2.29 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ (PBVK) と測定した。MBK の R_i のプロットは曲線となった (線 3)。MBK の α 解裂反応は S_1^* 、 T_1 両状態より進行すると報告されている ($\phi_{\alpha_S} = 0.18$ 、 $\phi_{\alpha_T} = 0.33$; 生成物分析からの値¹⁵⁾)。MBK 存在下での光増感重合も両励起状態より生成したラジカルが開始したと結論できる。 S_1^* 状態からの R_i (R_{is}) を $1.1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ とすると、 T_1 状態からの R_i の逆数 [$R_{iT}^{-1} = (R_i - R_{is})^{-1}$] はモノマー濃度に比例して増加した (線 4)。 R_i における S_1^* 状態の寄与 [$R_{is} / R_{i0} = 0.32$] は ϕ_{α} における寄与 (0.34) と一致し、 ϕ_i が ϕ_{α} に比例する事が明らかである。

ベンゼンと MMA の粘度はそれぞれ $5.62 \times 10^{-4} \text{ Pas}$ ⁵²⁾、 $5.16 \times 10^{-4} \text{ Pas}$ ⁵³⁾ と報告されている。実験したモノマー濃度の範囲では f に大きい変化はない。 R_i は ϕ_i に比例するので、Stern-Volmer プロットとして R_{i0} / R_i を [MMA] に対してプロットした (図 33)。MBK での R_{iT0} / R_{iT} のプロットは線 4 に示す。消光速度 ($k_q \tau_T$) を $0.28 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (PMIK)、 $0.24 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (PBVK)、 $(0.45 \pm 0.1) \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (MBK) と測定した。

PBVK と PMVK の光分解反応は Type I 機構と Type II 機構とで進行する。1,4-ビラジカル中間体も重合を開始するが、その効率は α 解裂ラジカルに比べ著しく低い。⁵⁴⁾ 一方、PMVK 存在下では、ジオキサン中での R_p はベンゼン中での値より高い。PMVK の ϕ_{α} は他の化合物に比べ小さく、 τ_T も長い。このため、式 32 の R_p における寄与が無視できないであろう。

MMA の k_p や k_t については多くの報告値があり、 f も測定できない。このため、 ϕ_i を算出する事ができないが、 ϕ_i が ϕ_{α} に比例する事は明らかである。MBK の ϕ_{α} (= 0.8; 溶媒ケージ内でのラジカルの再結合前の値²⁰⁾) と R_{i0} とを基準に、PMIK、PBVK、PMVK の ϕ_{α} をそれぞれ $(3 \pm 1) \times 10^{-1}$ 、 $(5 \pm 2) \times 10^{-1}$ 、 $(3 \pm 1) \times 10^{-2}$ と評価した。この計算において、PMVK は T_1 状態だけから反応し、 $k_q \tau_T$ は $0.7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ と仮定した。PMIK と PMVK の ϕ_{α}

はレーザーフラッシュフォトリシスでの測定値とよく一致した。これにより、通常の方法では測定困難な ϕ_{α} も光増感重合により測定できる事を明らかにした。

全重合エネルギーより E_i は (- 2.6 ~ 0.8) kJ mol^{-1} と測定され、 α 解裂反応は熱的に中性の反応であると結論できる。これにより、ポリマーの光分解反応における全反応エネルギー [22 kJ mol^{-1} (PMIK)、11 kJ mol^{-1} (P(MIK-co-MMA)-6)、26 kJ mol^{-1} (PBVK)] はポリマーラジカルの β 解裂反応のエネルギーであると推論した。MMA 共重合体の光分解における全反応エネルギーより明らかな様に、ポリマーラジカルの β 解裂反応エネルギーが低下するモノマーを選択すると、より効果的に光分解するポリマーの設計が可能であろう。メタクリル酸 *t*-ブチル等の嵩高いモノマーとの共重合体では高い ϕ_{cs} が期待できる。

PMIK や PBVK では著しく高い量子収率で α 解裂反応が進行した。効率的にポリマーラジカルを生成するので、UVキュアリング用インキやペイントの光開始剤として使用可能である。さらに、プラスチック表面での重合も可能であろう。

4-4. 結論

PMIK、PBVK、PPIKとそのStおよびMMA共重合体の光分解反応を313 nm 定常光照射により行なった。単独重合体の励起状態についての測定結果〔励起一重項 (S_1^*) 状態と三重項 (T_1) 状態のエネルギーレベル (E_S 、 E_T) とその寿命 (τ_S 、 τ_T)〕は表 11 に、 α 解裂反応と主鎖分解反応の量子収率 [ϕ_α 、 ϕ_{cs}] とその反応エネルギー [E_α 、 E_{cs}] を表 12 に示す。これらのポリマーでは T_1 状態より主に Type I 機構で主鎖切断反応が進行する。反応機構は式 37 ~ 40 に示す。ポリマー中のカルボニル基は光照射により、 S_1^* 状態を經由して T_1 状態を生成する (式 37)。 T_1 状態は主に α 解裂反応で失活し、ポリマーラジカル (O) とアシルラジカルを生成する (式 38)。PBVKの反応では、最初にポリマーアシ

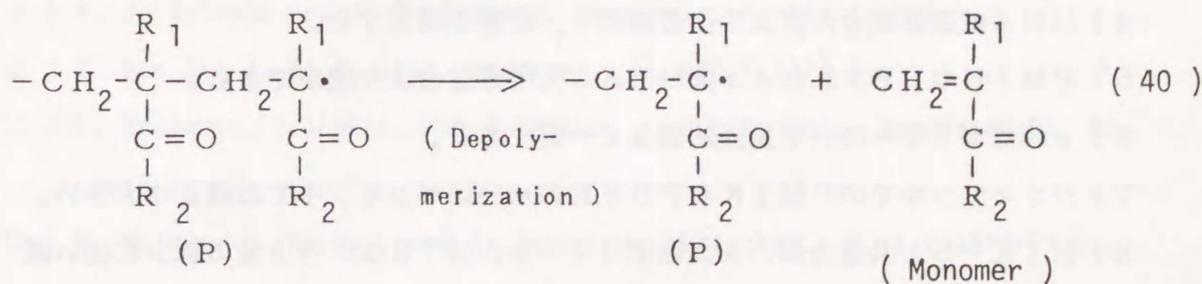
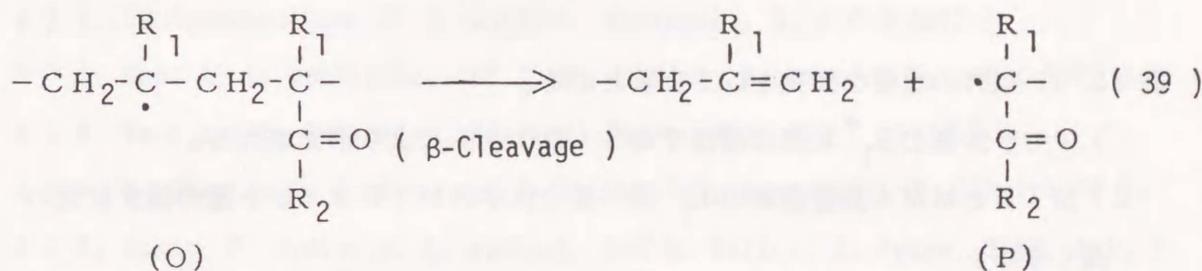
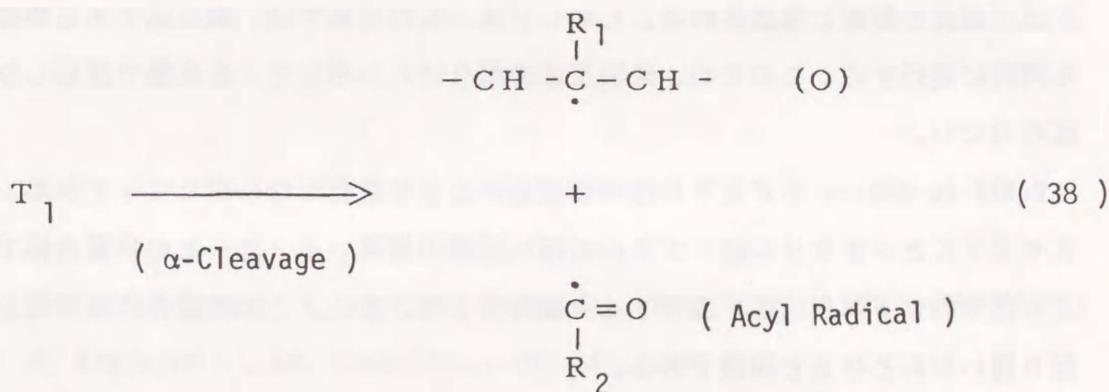
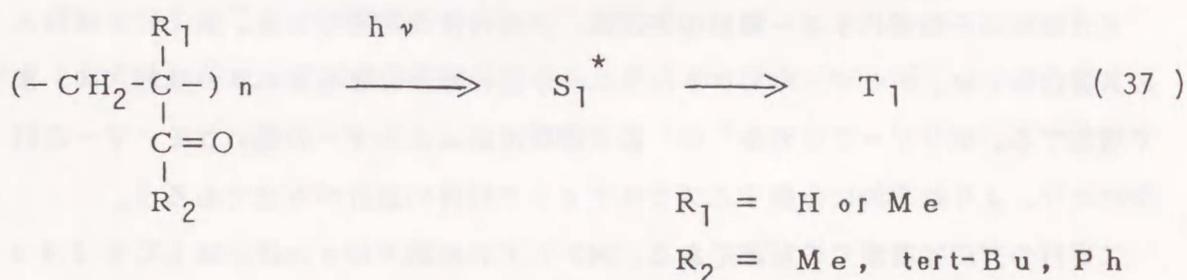
Table 11. Results of the excited states

Polymer	E_S	E_T	τ_S	τ_T
	$\times 10^{-2} \text{ kJ mol}^{-1}$		ns	
PMIK	3.5 - 3.6	ca. 3.3	ca. 2.7	ca. 2.4
PBVK	ca. 3.5	ca. 3.2	ca. 3.9	ca. 3.2
PPIK	—	2.88	—	—

Table 12. Results of the photoreactions of the polymer samples

Polymer	Solvent	ϕ_α	ϕ_{cs}	$E(\phi_\alpha)$	$E(\phi_{cs})$
				$\times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$	
PMIK	Benzene	ca. 0.3	0.3	- 2.6	22.6
	Dioxane	—	0.5	—	21.8
PBVK	Benzene	ca. 0.5	1.3	0.8	—
	Dioxane	—	1.8	—	20.1
PPIK	Benzene	0.3	5.2	—	—
	Dioxane	0.3	5.5	—	—

ルラジカルを生成し、さらに第二級ポリマーラジカル (O) と一酸化炭素とに分解する。主鎖分解はOのβ解裂反応で進行する(式39)。β解裂反応で生成したポリマーラジカル(P)の解重合反応でモノマーを生成する(式40)。OやPより架橋反応も進行する。



研究したポリマーの $\phi\alpha$ は0.3 (PMIK, PPIK) ~ 0.5 (PBVK)と著しく大きい値である。しかし、その ϕcs は 5.2×10^{-3} (PMIK)、 1.8×10^{-2} (PBVK)、 5.5×10^{-2} (PPIK)と小さい値である。これは Type I 反応で生成したポリマーラジカルの主鎖分解効率が低いためである。主鎖分解反応の効率は以下の方法で向上し、高分解性プラスチックの設計が可能になる。

光分解反応を効率化する一番目の方法は、共重合体の利用である。MIKとMMAの共重合体では、ポリマー中のケトンユニット量の減少にともない ϕcs は約0.03まで増加する。ポリマーラジカル“O”の β 解裂反応エネルギーの低いモノマーの利用により、より効率的に分解するプラスチック材料の設計が可能であろう。

二番目の方法は高温での反応である。343 Kでの反応では ϕcs はPMIKで 2.4×10^{-2} に、PBVKでは 5.3×10^{-2} まで増加する。この理由は式39に示す β 解裂反応の温度の影響と推論される。しかしPMIKの反応では、副反応である架橋反応も同時に進行する。このため、架橋反応の起りにくいポリマーを高温で反応しなければならない。

P(MIK-co-MMA)-6やPBVKは架橋反応があまり進行しないポリマーである。MIKやBVKとメタクリル酸t-ブチルの様に側鎖の嵩高いモノマーとの共重合体では、より効率的に β 解裂反応が進行すると期待できる。また、この共重合体は架橋反応の起り難い材料となると期待できる。

表 11, 12 以外の重要な知見を以下にまとめる。

- 1) アセチル基の S_1^* 状態は隣接するStユニットにより消光される。
- 2) MIKとMMA共重合体の τ_T は共重合体中のMIKユニット量の減少に従い長くなる。
- 3) MIK-St共重合体の T_1 状態は非極在化されている。
- 4) MMAは脂肪族カルボニル化合物の T_1 状態を消光する。
- 5) PMIKやPBVKの $\phi\alpha$ はMMAの光増感重合より測定できる。
- 6) ϕcs はポリマーの分子量に関係なく一定である。
- 7) ジオキサン中でのPMIKやPBVKの ϕcs はベンゼン中での値より大きい。
- 8) MIK-St共重合体の ϕcs はポリマー中のMIKユニット量の減少に従い減

- 9) P I K と MMA との共重合体の ϕ_{cs} はポリマー組成に関係なく一定であるが、S t 共重合体では P I K ユニット量の減少に従い ϕ_{cs} は増加する。
- 10) Type I, II 両機構で進行する主鎖分解も、チオール添加により、それぞれの反応の ϕ_{cs} は測定できる。
- 11) α 解裂反応は熱的に中性の反応であった。測定した全反応エネルギーはポリマーラジカル "O" の β 解裂反応エネルギーである。
- 12) P P I K の反応では解重合反応も進行した (ジップ長 = ca. 9)。

4-5. 文献

- 1) J. E. Guillet and G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., Ser. A, 233, 153 (1955).
- 2) K. F. Wissbrum, J. Am. Chem. Soc., 81, 58 (1959).
- 3) Y. Amerik and J. E. Guillet, Macromol., 4, 375 (1971).
- 4) A. C. Somersall and J. E. Guillet, Macromol., 5, 410 (1972).
- 5) E. Dan, A. C. Somersall, and J. E. Guillet, Macromol., 6, 228 (1973).
- 6) M. Kato and Y. Yoneshige, Makromol Chem., 164, 159 (1973).
- 7) A. C. Somersall, E. Dan, and J. E. Guillet, Macromol., 7, 233 (1974).
- 8) I. Lukac, P. Hrdlovic, Z. Manasek, and D. Bellus, J. Polym. Sci., A-1, 9, 69 (1971).
- 9) F. J. Golemba and J. E. Guillet, Macromol., 5, 212 (1972).
- 10) E. Dan and J. E. Guillet, Macromol., 6, 230 (1973).
- 11) P. Hrdlovic, I. Lukac, and I. Paska, J. Polym. Sci., Symposium No. 40, (1973).
- 12) R. Salvin, J. Meybek, and J. Faure, J. Photochem., 6, 9 (1976/77).

- 13) R. Salvin, J. Meybek, and J. Faure, *Makromol. Chem.*, 178, 2887 (1977).
- 14) R. Salvin and J. Faure, *Makromol. Chem.*, 178, 2887 (1977).
- 15) N. C. Yang and E. D. Feit, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 504 (1968).
- 16) F. S. Watlack, G. D. Renkes, M. G. Rockey, N. J. Turro, and J. C. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 6974 (1970).
- 17) N. C. Yang, E. D. Feit, M. H. Hui, N. J. Turro, and J. C. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 6974 (1970).
- 18) P. J. Wagner, J. M. McGrath, and R. G. Zepp, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 6883 (1972).
- 19) H.M. Frey and I. C. Vinal, *Inter. J. Chem. Kinet.*, 5, 523 (1973).
- 20) B. Blank, A. Henne, and H. Fisher, *Helv. Chim. Acta*, 57, 920 (1974).
- 21) E. Abuin and E. A. Lissi, *J. Photochem.*, 6,1 (1975).
- 22) F. D. Lewis, *Tetrahedron Lett.*, 16, 1373 (1970).
- 23) A. A. Baum, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 1002 (1972).
- 24) F. D. Lewis and M. G. Magyer, *J. Org. Chem.*, 37, 2102 (1972).
- 25) P. W. Atkins, A. J. Dobbs, and K. A. Mclanghlan, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 71, 1269 (1975).
- 26) I. Naito, N. Hayashi, A. Kinoshita, Y. Namariyama, and K. Fukunishi, *Nippon Kagaku Kaishi*, 409 (1977).
- 27) C. G. Overberger and A. M. Shiller, *J. Polym. Sci.*, 54, 530 (1961).
- 28) Y. Arita, S. Shiraishi, M. Seno, and T. Asahara, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1042 (1973).
- 29) H. Tanaka and T. Otsu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edit.*, 15, 2613 (1977).
- 30) W. R. Kigbaum and P. J. Flory, *J. Polym. Sci.*, 11, 37 (1953).
- 31) K. G. Fox, J. B. Kisinger, H. M. Mason, and E. M. Schuele, *Polym.*, 3, 71 (1962).
- 32) J. H. Burckhalter and R> C> Fuson, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 4184 (1948).
- 33) Y. Arita, S. Shiraishi, M. Seno, and T. Asahara, *Nippon Kagaku Kaishi*, 2412 (1972).

- 34) M. Kotake et al. edit., " Zikken Kagaku Kouza, vol. 6 ", Maruzen, Tokyo, (1956) p. 272.
- 35) C. G. Hatchard and C. A. Parker, Proc. Roy. Soc., Ser. A, 235, 518 (1956).
- 36) J. F. Rabek and B. Ranbey, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edit., 12, 295 (1974).
- 37) Determined by using the polymer samples listed in Table 1.
- 38) K. Yokota, H. Tomioka, T. Ono, and F. Kuno, J. Polym. Sci., A-1, 10, 1335 (1972).
- 39) N. A. J. Patyer edit., " Polymerization and Technology ", The American Chemical Society, Wasington DC, (1973) p. 3.
- 40) M. O'Sullivan and A. G. Testa, J. Am. Chem. Soc., 92, 5842 (1970).
- 41) A. D. Osborn and A. Poter, Proc. Roy. Soc., Ser. A, 248, 9 (1965).
- 42) H. Tsubomura, " Rekizyoutai no Kagaku ", Tokyo Kagaku Dozin, Tokyo, (1967) p. 13.
- 43) I. Mita, Kobunshi, 27, 595 (1978).
- 44) J. Kiwi and W. Schnabel, Macromol., 8, 430 (1970).
- 45) N. J. Turro, I. E. Kochevar, Y. Noguchi, and M. F. Chew, J. Am. Chem. Soc., 100, 3171 (1978).
- 46) P. J. Wagner and G. R. Zepp, J. Am. Chem. Soc., 94, 287 (1972).
- 47) A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., Ser. A, 215, 187 (1952).
- 48) X. E. Badasaryan, M. Imoto and S. Futami translated, " Razikaru Jugo no Riron ", Asakura Syoten, Tokyo, (1966) p. 109.
- 49) R. Kuhlmann and W. Schnabel, Polym. 17, 419 (1976).
- 50) R. Kuhlmann and W. Schnabel, Angew. Makromol. Chem., 70, 145 (1976).
- 51) G. Amirzadeh, R. Kuhlmann, and W. Schnabel, J. Photochem., 10, 133 (1979).
- 52) J. A. Riddk and W. B. Bunger, " Techniques of Chemistry, vol. 2, Organic Solvents ", John-Wiley & Sons, Inc., New York, (1970) p. 144.
- 53) K. Taniyama and S. Sakakibara, edit, " Kobunshi Jikkenkagaku Koza vol. 19, Tanryotai Gosei ", Kyoritu Shuppan, Tokyo, (1965) p. 144.

5-1. 緒言

前章ではポリ(3-メチル-3-ブテン-2-オン) (ポリメチルイソプロペニルケトン、PMIK)、ポリ(2-メチル-1-フェニル-1-プロペン-1-オン) (ポリフェニルイソプロペニルケトン、PPIK)、ポリ(4,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オン) (ポリ tert-ブチルビニルケトン、PBVK) の光分解反応を検討した。これらのポリマーでは、光照射により三重項 (T_1) 状態を経由して、主に α 解裂反応が進行する。 α 解裂反応で生成したポリマーラジカルの β 解裂反応により、ポリマーの主鎖分解反応が進行する。

PMIKやPPIKの主鎖分解の量子収率 (ϕ_{cs}) は Norrish Type II機構で反応するポリ(3-ブテン-2-オン) (ポリメチルビニルケトン、PMVK) やポリ(1-フェニル-2-ブテン-1-オン) (ポリフェニルビニルケトン、PPVK) の値に比べて一桁低い値であった [$\phi_{cs} = 5.5 \times 10^{-3}$ (PMIK)、 5.5×10^{-2} (PPIK)、 4×10^{-2} (PMVK)、 $1-3) \quad 2 \times 10^{-1}$ (PPVK)⁴⁾]。これらのポリマーの α 解裂反応量子収率 (ϕ_{α}) は約 0.3と著しく大きい値であるので、 α 解裂反応で生成したポリマーラジカルからの主鎖分解効率を向上する事で ϕ_{cs} は大幅に改善されると期待できる。事実、(1) 高温で反応する事や、(2) 共重合体を使用する事で大幅に改善された。この章では主鎖分解の効率化のための検討について述べる。

廃プラスチックの処理に応用できる方法は大気中に多量に含まれる酸素を利用した方法である。酸素は T_1 状態を消光し、ラジカルを捕捉し過酸化物を生成する。もし T_1 状態の寿命 (τ_{T_1}) が充分短かければ、ポリマーラジカルは効率よく過酸化物を生成すると期待できる。生成したポリマー過酸化物の熱反応でも主鎖切断が進行するであろう。PPIKやその共重合体の τ_{T_1} は長いので、 T_1 状態が酸素で消光される。これにより、 τ_{T_1} の短い脂肪族カルボニルポリマーPMIK、PBVK、PMVKの光反応を酸素存在下に行なった。

高いエネルギー状態からの反応では、高い量子収率が期待できる。PPIKは $\lambda = 242 \text{ nm}$ に $\pi - \pi^*$ 吸収極大を取る。このため、PPIKとそのスチレン (St) お

5-2. 実験

5-2-1. 試薬

PMIK、PBVK、PMVK、P(St-co-MIK)-9、P(St-co-MVK)-10 はいずれもラジカル重合で合成した。表1にその分子量を示す。共重合体中のケトンユニット量はベンゼン中 $\lambda = 313 \text{ nm}$ での吸光度 [$\epsilon_{\text{ketone unit}} = 1.88 \times 10^4$ (P(St-co-MIK)), 1.56×10^2 (P(St-co-MVK)-10) $\text{dm}^2 \text{basemol}^{-1}$] より測定した。PMVKの M_n はGuilletとNorrishの報告した $[\eta]$ との比較より約 2×10^5 と評価した。¹⁾共重合体の M_n は式6とその $[\eta]$ 値より 1.7×10^5 と測定した。PMIKとその共重合体は前章表4に示したサンプルを使用した。

ジオキサン、3,3-ジメチル-2-ブタノン (MBK)、塩化メチレンは前章の方法に順じて精製した。

5-2-2. 光照射

1) 装置および光照射

313 nm 定常光照射装置については前章で述べた。

254 nm 定常光照射には大科工業製 10 W 低圧水銀ランプを使用した。ポリマーに吸収される $\lambda = 254 \text{ nm}$ 以外の輝線の光量は 254 nm 光量に比較して 1/100 以下なので、フィルターを使用せず光照射した。照射光量を、r-1, t-2, t-3, c-4 テトラフェニルシクロブタンの trans-スチルベン生成量子収率を 0.68 ⁵⁾ とし、測定した。

Table 1. Physical properties of polymers

Polymer	Ketone unit in polymer / mol %	M_n
PMIK	100	7.3×10^4
PBVK	100	2.9×10^5
PMVK	100	ca. 2×10^5
P(St-co-MIK)-9	8.5	1.4×10^5
P(St-co-MVK)-10	10.1	1.7×10^5

ポリマー溶液はパイレックスアンプル ($\lambda = 313 \text{ nm}$) または石英アンプル (254 nm 光照射) に仕込み、 303 K 恒温槽中行なった。

主鎖切断数 (SN) は粘度より測定した。低分子量生成物の同定と定量はガスクロマトグラフで行なった。量子収率は光照射時間に対する SN または生成量のプロットの初期の傾きより測定した。

2) スペクトル測定

ポリマーの IR スペクトルは Beckman IR 10 型と日本分光製 A 201 型を使用し、KBr 錠剤法で測定した。

紫外および可視吸収スペクトルは日立紫外可視分光光度計 124 型を使用して測定した。フィルムでの測定では、その膜厚はベンゼン中での吸光係数を用いて測定した。

3) DTA 測定

ポリマーの示差熱分析はアルゴンガス中理科学電気製 TG-DTA コオン型を使用して測定した。昇温速度は $1.7 \times 10^{-1} \text{ deg s}^{-1}$ である。

4) ヨウ素滴定

過酸化物と還元性物質の収量は、 0.01 N のヨウ素水溶液と 0.01 N のチオ硫酸ナトリウム水溶液を使用し、酸性条件下で滴定した。

5) レーザーフラッシュフォトリシス

Nd レーザーフラッシュフォトリシスの装置 ($\lambda = 265 \text{ nm}$, 15 ns pulse , $\text{ca. } 2 \times 10^{-8} \text{ einstein per flash}$) は第 2 章に記載した。PPIK の $1.5 \times 10^{-3} \text{ basemol dm}^{-3}$ の塩化メチレン溶液を石英セル (光路長: $1.0 \times 10^{-2} \text{ m}$) に仕込み、高純度アルゴンガスを飽和させてレーザーフラッシュフォトリシスを行なった。

5-3. 結果と考察

5-3-1. ポリ(3-ブテン-2-オン)、ポリ(4,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オン)、ポリ(3-メチル-3-ブテン-2-オン)の酸素存在下での光分解

1) 主鎖分解反応

313 nm 光照射によるポリ(3-ブテン-2-オン) (PMVK)、ポリ(4,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オン) (PBVK)、ポリ(3-メチル-3-ブテン-2-オン) (PMIK) とそのSt共重合体 [P(St-co-MVK)-10 と P(St-co-MIK)-9] の分解反応をジオキサン中 303Kで窒素または酸素バブリング下に行なった。図1にSNを光照射時間に対しプロットした。PMVKではSNの代わりに $([\eta]_0 / [\eta]_t - 1)$ をプロットした。酸素の効果は、酸素存在下でのプロットの傾きと非存在下でのプロットの傾きの比 ($r_1 = \phi_{O_2} / \phi_{N_2}$) で示される。Type I 機構で分解するPBV

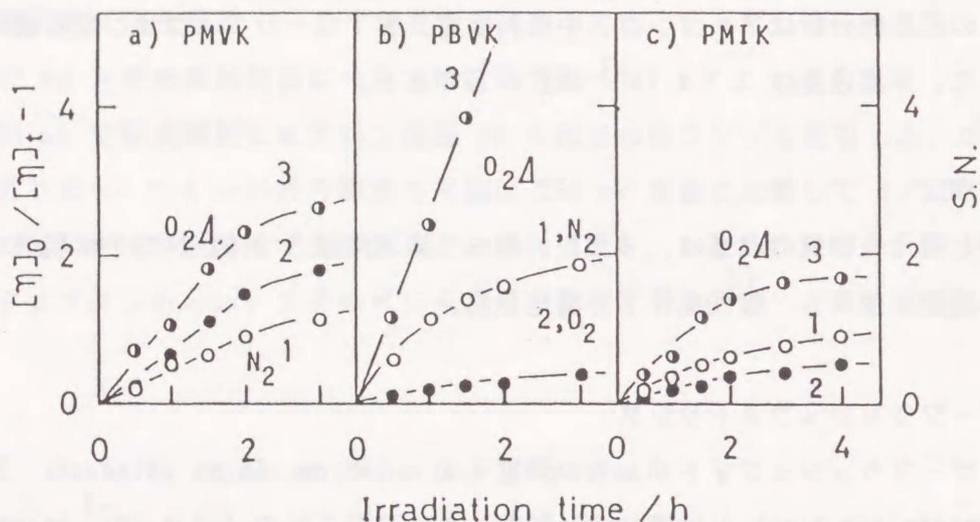


Figure 1. Plots of S.N. or $([\eta]_0 / [\eta]_t - 1)$ in PMVK vs. irradiation time on the photodegradation of PMVK (a), PBVK (b), and PMIK (c) in dioxane at 303 K by 313 nm irradiation. Polymer concentration = 5.0 g dm^{-3} , $I_{\text{abs.}} = 6.7 \times 10^{-7} \text{ einstein dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$: (1) reaction under N_2 bubbling; (2) reaction under O_2 bubbling; (3) after the HT of the polymer solution irradiated under O_2 bubbling.

KやPMIKの反応は酸素により消光された [$r_1 = 0.18$ (PBVK)、 0.31 (PMIK)]。Type II 機構で反応するPMVKとSt共重合体では、酸素により反応が促進された ($r_1 = 1.17$ [PMVK]、 1.48 [P(St-co-MVK)-10]、 1.58 [P(St-co-MIK)-9])。

酸素存在下では、反応中間体ラジカルは酸素で補足され、過酸化物(PO)が生成すると予想される。さらに、ポリマーPOの分解で、主鎖切断も進行すると期待できる。図1には熱処理(HT、353 Kで3時間)後のSNもプロットした。主鎖分解反応はHTにより促進され、過酸化物の生成が強く示唆された。HT前後のSNの比 ($r_2 = \phi_{O_2\Delta} / \phi_{O_2}$) は 1.74 (PMVK)、 11 (PBVK)、 4.5 (PMIK) と測定した。

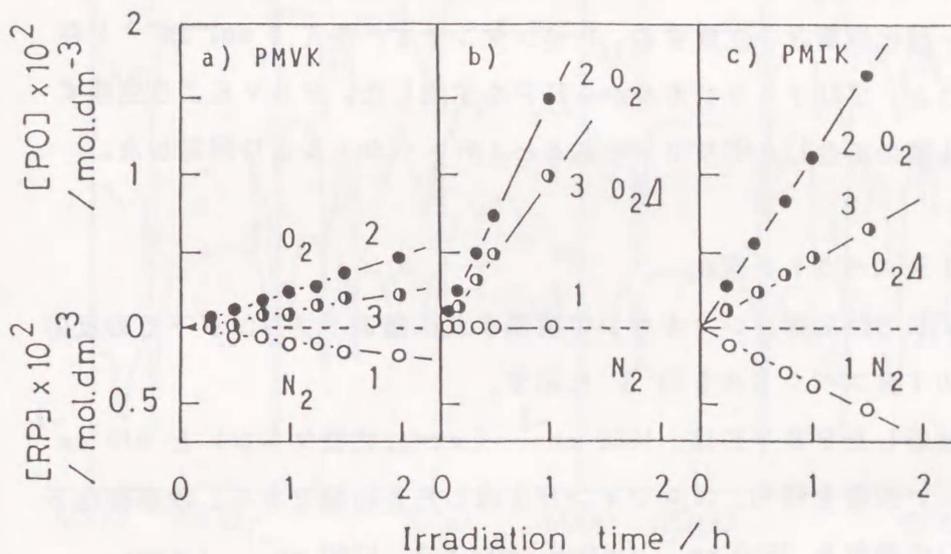


Figure 2. Yields of the RP (1) and the PO (2 and 3) in the photolysis of PMVK (a), PBVK (b), and PMIK (c) in dioxane at 303 K by the irradiation: (1) formation of the RP in the reaction under N_2 bubbling; (2) formation of the PO in the reaction under O_2 bubbling; (3) yield of the PO after the HT.

2) 過酸化物の生成

酸素バブリング下にPMVK、PBVK、PMIKに光照射を行なうと、POを生成した。窒素バブリング下では、PMVKとPMIKより還元性物質(RP)を生成した。MVK共重合体の反応では、POもRPも生成しない。図2に光照射時間に対しRPとPOの収量をプロットした($\lambda_{irr} \geq 300 \text{ nm}$)。同一条件下に3,3-ジメチル-2-ブタノン(MBK)の光反応も行なった。

これらのポリマーの光反応では、ポリマーラジカルとフラグメントラジカルとを生成する。RPとPOの生成量を反応溶液中のポリマーの沈澱前後に定量した。POはポリマーラジカル、フラグメントラジカル両方よりほぼ等量ずつ生成した。一方、RPはフラグメントラジカルのみから生成した。PMVKやPMIKの光反応では、 α 解裂でエタナールを生成する(4-3-1)。これにより、RPはエタナールと同定した。窒素ガスバブリング下でのPBVKの反応では、RPは検知できない。PBVKの反応ではポリマーアシルラジカル(F)とt-ブチルラジカルを生成する。PBVKのレーザーフラッシュフォトリシスでも明らかな様に、Fは速やかに分解し第二級ポリマーラジカル(G)と一酸化炭素とを生成する。1-ペンタンチオール(2 mol dm^{-3})存在下に反応を行なうと、ポリマーラジカルからRPを生成した。PBVKより生成するRPはフォルミル基の結合したポリマーであるとIRスペクトルより同定した。

3) 光照射によるIRスペクトル変化

PBVKとPMIKの反応前、ジオキサン中窒素または酸素バブリング下での反応後、およびHT後のIRスペクトルを図3に示す。

酸素非存在下に反応したPBVKは、 1660 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$, 共役ケトン)と 912 cm^{-1} ($\delta_{CH_{op}}$)に新しい吸収を持ち、オレフィンが生成したと結論できる。酸素存在下に反応すると、POの吸収を 3580 cm^{-1} (ν_{O-H} , $-O_2H$)、 1780 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$, $-CO_3H$)、 1100 cm^{-1} (ν_{C-O})、 870 cm^{-1} (ν_{O-O})に測定した。HTにより、過酸化物に帰属される吸収は消失し、新たにカルボキシル基による吸収を 1738 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$, $-CO_2R$)にオレフィンによる吸収を 1620 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$)に測定した。

窒素バブリング下に反応したPMIKでは明確なスペクトル変化は測定できない。酸素存在下に反応すると、約 3600 cm^{-1} (ν_{O-H})、 890 cm^{-1} と 875 cm^{-1} (ν_{O-O})にPOに帰属される吸収を測定した。HTにより、 1640 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$)と

805 cm^{-1} ($\delta \text{CH op}$) とにオレフィンに帰属される吸収を測定した。

4) DTA測定

PBVKとPMIKの光照射前およびジオキサン中窒素または酸素バブリング下に光照射したポリマーのDTA曲線を図4に示す。HT後のDTA曲線もこの図に示す。光照射前のポリマーや酸素非存在下に光照射したポリマーでは発熱ピークが測定できない。酸素バブリング下に光照射したポリマーでは、PBVKで383Kと423K(小さいピーク)とに、PMIKでは403Kにそれぞれ発熱ピークを測定した。HT

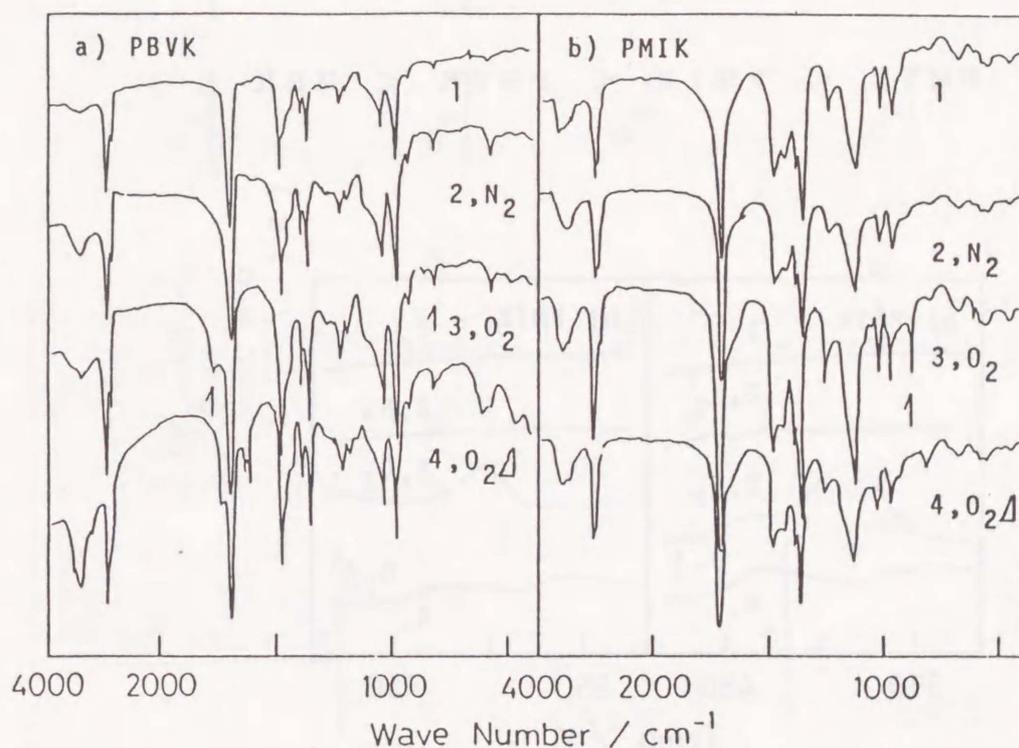


Figure 3. Changes of the IR spectra of PBVK (a) and PMIK (b) in the irradiation: (1) before the irradiation; (2) after the reaction under N_2 bubbling; (3) after the reaction under O_2 bubbling; (4) after the HT of the polymers irradiated under O_2 bubbling.

を行なうとPBVKの383KのピークとPMIKのピークは消失した。これらのピークはPOの分解によると推論した。

5) 考察

酸素は T_1 状態を消光し、ラジカル中間体を補足する。PMVK、PBVK、PMIKの τ_T はそれぞれ 6 ns ⁶⁾、約 3.5 ns 、約 2.4 ns と評価される。これにより、酸素による T_1 状態の消光反応は重要な失活過程ではない。

PBVKとPMIKの光分解反応を酸素存在下に行ない、高収率でPOを生成した。PMVK、PBVK、PMIKの ϕ_α はそれぞれ、0.03、0.5、0.3とMMAの光増感重合より測定した(4-3-5)。MBKの値は約 0.8 ⁷⁾と報告されている。PO生成の効率以下の順となり、 ϕ_α の順と一致した。

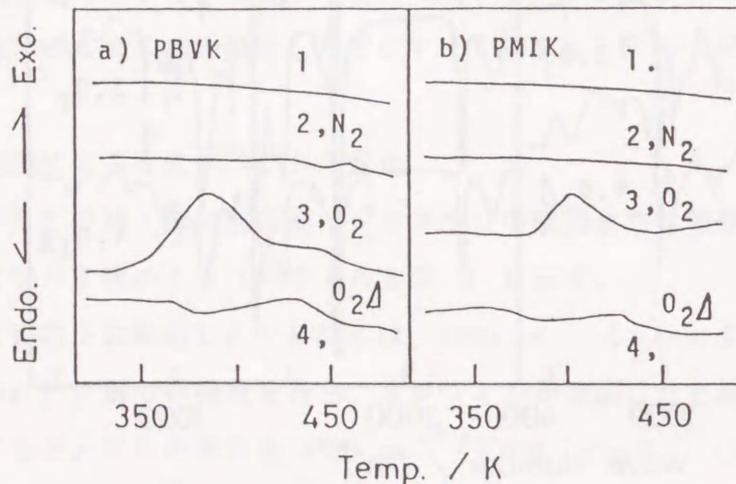
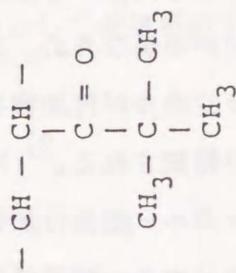
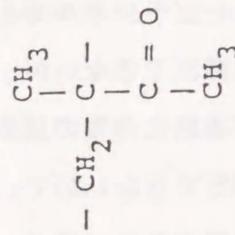


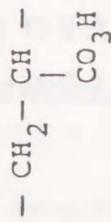
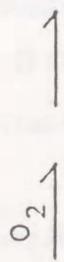
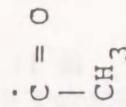
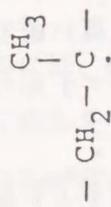
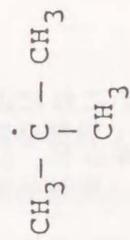
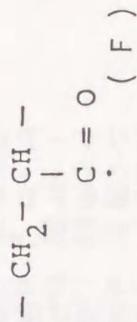
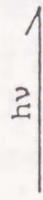
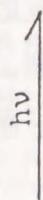
Figure 4 . Changes of DTA curves of PBVK (a) and PMIK (b) in the irradiation: (1) before the irradiation; (2) after the reaction under N_2 bubbling; (3) after the reaction under O_2 bubbling; (4) after the HT of the polymers irradiated under O_2 bubbling.



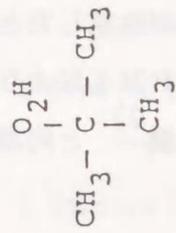
(PBVK)



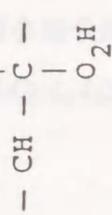
(PMIK)



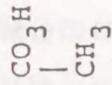
(K)



(L)



(M)



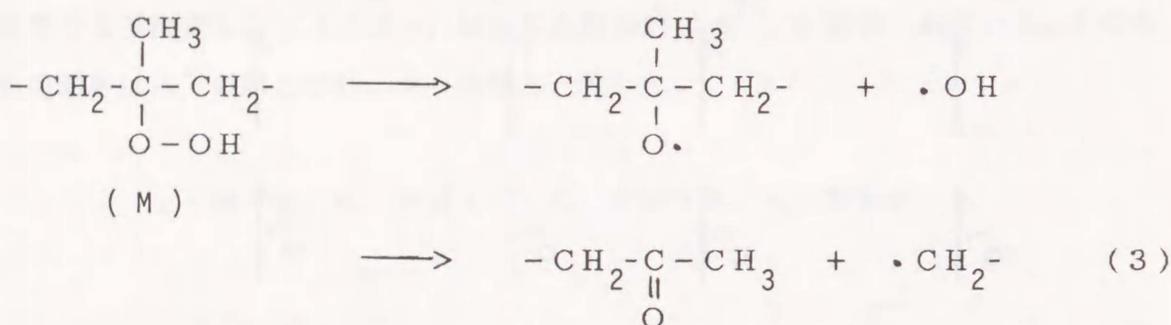
(N)

(1)

(2)

ポリマーの α 解裂反応ではポリマーラジカルとフラグメントラジカルとを生成する。ポリマーPOとフラグメントPOは、ほぼ等量生成していた。PBVKとPMIKより生成したポリマーPOの構造は、それぞれ過酸(K)と過アルコール(ハイドロペルオキシド、M)と同定した。これにより、式1(PBVK)と式2(PMIK)に示す様に α 解裂ラジカルに酸素が付加してPOが生成したと結論できる。

ポリマーPOの分解は主鎖分解を誘発する。PMIKより生成したPO(M)は、式3に示す様に、ポリプロピレンのPO分解機構⁷⁾と同様に主鎖を分解したと推論した(式3)。

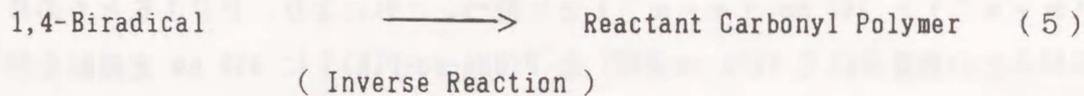
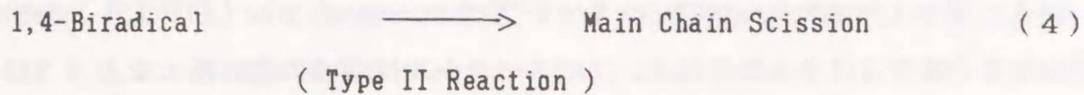


PBVKの r_2 は11と著しく高い値である。これにより、ポリマーPO(K)の分解だけでなく、低分子PO(t-ブチルパーオキシド、L)の分解もPBVKの主鎖分解に寄与した事が明らかである。

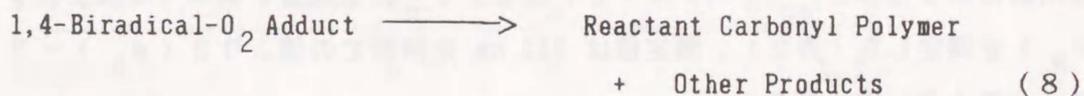
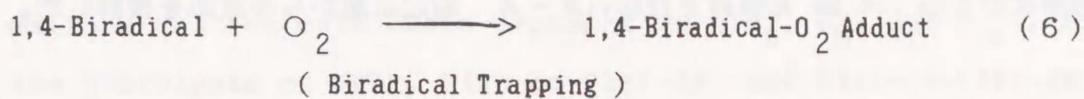
Type II 反応で主鎖切断が進行するPMVKやSt共重合体の反応は酸素により促進された。Scaianoらも芳香族カルボニル化合物のType II反応で同様の酸素の効果を報告している。^{8,9)} Type II 反応は S_1^* 、 T_1 両励起状態より1,4-ビラジカルを経由して進行する。このビラジカルは主鎖切断反応(式4)と逆反応(式5)により失活する。酸素が存在すると、 T_1 状態より生成するトリプレット1,4-ビラジカルは酸素と反応し、1,4-ビラジカル-酸素付加物(または中間体)を生成する(式6)。ジオキサン中での1,4-ビラジカル寿命や飽和酸素濃度が不明なため、式6で失活するビラジカルの割合は算出できないが、半分以上のビラジカルが付加物を生成すると評価した。¹⁰⁾ 事実、芳香族化合物の反応では過酸化物が検知される。⁹⁾ P(St-co-MVK)-10の反応ではPOは測定できないので、この1,4-ビラジカル-酸素付加物も式4・5と同様に反応すると予想される(式7・8)。1,4-ビラジカル-酸素付加物の取る立体

配座より式8で示される逆反応や副反応が抑制され、主鎖切断が促進されると推論した。

[In the absence of Oxygen]



[In the Presence of Oxygen] k_{O_2}



プラスチックの自然崩壊を検討するためには、酸素存在下での光分解の研究が不可欠である。酸素は T_1 状態を消光し、ラジカルを捕捉する。このため、 τ_{T_1} の短い脂肪族カルボニルポリマーの光分解における酸素の影響を検討した。Type II機構により分解するポリマーは反応が促進された。一方、Type I機構で反応するポリマーの主鎖切断は抑制されたが、ポリマーPOを収率よく生成した。その加熱によりポリマー主鎖の分解が進行し、主鎖分解の効率は窒素存在下での値より高い[1.4 (PMIK) ~ 2.0 (PBVK) 倍]。ポリマーPOは加熱の外、種々の条件下でも容易に分解する。 $\phi\alpha$ の高いMIKやBVKのメタクリル酸エステルとの共重合体は自然崩壊性の高い材料として使用可能であると結論できる。

5-3-2. ポリ(2-メチル-1-フェニル-2-プロペン-1-オン)とそのスチレン
およびメタクリル酸メチルとの共重合体の254 nm照射による分解
反応

図5にポリ(2-メチル-1-フェニル-1-プロペン-1-オン)(PPIK)のジオキサン中での吸収スペクトルを示す。このスペクトルは二つの吸収極大を $\lambda = 322 \text{ nm}$ ($n-\pi^*$)と 242 nm ($\pi-\pi^*$)とに持つ。これにより、PPIKとそのStやMMAとの共重合体[P(St-co-PIK)とP(MMA-co-PIK)]に 313 nm 照射を行なうと、 $n-\pi^*$ 励起される。この反応結果は第4章で述べた。本節では、光分解反応の効率化のため 254 nm 照射を行ない $\pi-\pi^*$ 励起状態からの反応を検討した。

1) ベンズアルデヒドとモノマーの生成量

PPIK、P(St-co-PIK)-19、P(MMA-co-PIK)-12の光反応をジオキサン中 254 nm 照射により行ない、ベンズアルデヒドとモノマーの生成量子収率(それぞれ ϕ_B と ϕ_M)を測定した(表2)。測定値は 313 nm 照射での値より2(ϕ_B) \sim 3(ϕ_M)倍大きい値である。

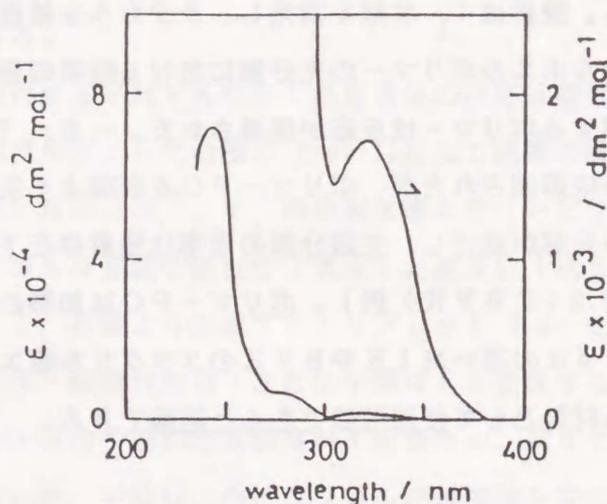


Figure 5 . Absorption spectrum of PPIK in dioxane.

2) 主鎖分解反応

PPIKの ϕ_{CS} を0.17と測定した。図6に共重合体の ϕ_{CS} をポリマー中のPIKユニット量に対してプロットした[線1, P(St-co-PIK); 線2, P(MMA-co-PIK)]。この図には313 nm 光照射による結果も破線で示す[線3, P(St-co-PIK); 線4, P(MMA-co-PIK)]。MMA共重合体では、313 nm 光照射での結果と同様、ポリマー中のPIKユニット量に関係なく ϕ_{CS} は一定値である[$\phi_{CS} = 1.2 \times 10^{-1}$ (254nm)、

Table 2. Quantum yields of the benzaldehyde and monomer formations and the main chain degradation (ϕ_B , ϕ_M , and ϕ_{CS}) in the photolysis of PPIK, P(St-co-PIK)-19, and P(St-co-PIK)-12 in dioxane by 254 nm irradiation at 303 K

Polymer	ϕ_B	ϕ_M	$\phi_{CS} \times 10$
PPIK	0.7	2	1.7
P(St-co-PIK)-19	0.2	undetected	1.2
P(MMA-co-PIK)-12	0.5	detected	1.2

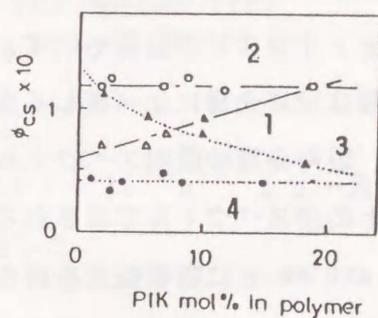
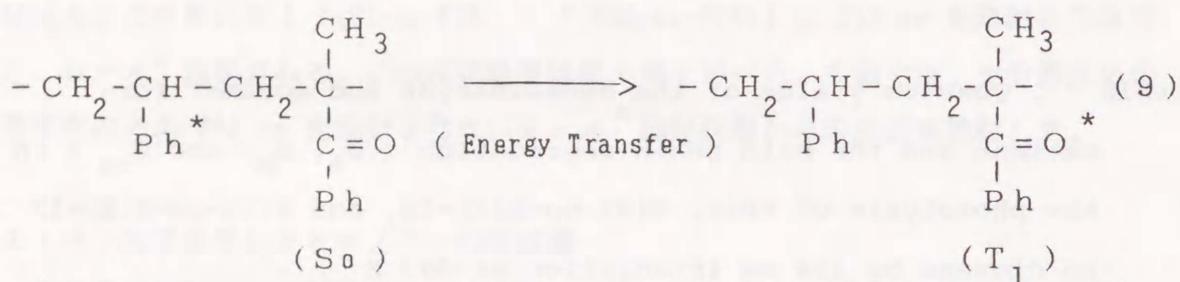


Figure 6. Variations of ϕ_{CS} for the amount of PIK content in the copolymers by 254 nm irradiation in dioxane at 303 K. 1: P(St-co-PIK), 2: P(MMA-co-PIK). The dotted lines demonstrate the relations of P(St-co-PIK) (3) and P(MMA-co-PIK) (4) by 313 nm irradiation in benzene at 303 K.

4.0×10^{-2} (313nm)]。また、これらのポリマーの 254 nm 照射での ϕ_{cs} も 313 nm 照射での値より 3 倍大きい。St 共重合体の ϕ_{cs} は共重合体中のケトンユニット量の増加に従い増加した。共重合体中の St ユニットの 254 nm 光を吸収する。最も ϕ_{cs} の小さい P(St-co-PIK)-1 でも 6×10^{-2} と、St ユニットの内部フィルター効果より予想される値より著しく大きい。この結果は、St ユニットの吸収された光子も分解反応に寄与する事を示唆している (式 9)。



3) レーザーフラッシュフォトリシス

PPIKのNdレーザーフラッシュフォトリシス ($\lambda = 265 \text{ nm}$ 、15 ns パルス) を塩化メチレン中 298Kで行なった。測定した典型的オシロスコープトレースを図 7 に示す。これらのトレースは 2 種類のトランジエント種 (短寿命種と長寿命種) が生成した事を示している。フラッシュ直後 ($t = 0$) とフラッシュ 0.7 μs 後 ($t = 0.7 \mu\text{s}$) に測定したトランジエント吸収スペクトルを図 8 に示す。図 7、8 には 347 nm レーザーフラッシュフォトリシスでの結果も示す。短寿命種は $t = 0.7 \mu\text{s}$ までに完全に消失する。長寿命種は短寿命種に比べ著しく安定であり、 $t = 0$ に生成したと考えられる。これにより、短寿命種の吸収スペクトルは $t = 0$ でのスペクトルと $t = 0.7 \mu\text{s}$ でのスペクトルとの差スペクトルで示される (図 29a の破線)。差スペクトルは $\lambda > 300 \text{ nm}$ と $\lambda = 460 \text{ nm}$ とに吸収極大を持ち、 $n - \pi^*$ 三重項-三重項吸収スペクトル (図 8 b の線 1) と一致する。 ϕ_B 値を考慮すると、長寿命種はベンゾイルラジカルであると予想される。しかし、測定したスペクトル ($\lambda_{\text{max.}} = 360 \text{ nm}$) はベンゾイルラジカルのスペクトル ($\lambda_{\text{max.}} = 380 \text{ nm}$) と一致せず、種々のラジカルが同時に測定されたと推論した。

測定したオシロスコープトレースより長寿命種の吸収を差し引き、短寿命種の減衰速度を $1.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ と測定した。この値は第 3 章で報告した最低三重項状態の

Figure 7 .

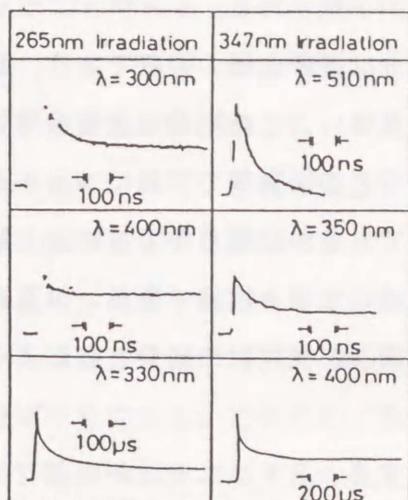


Figure 7 . Typical oscilloscope traces monitored in the 265 nm and 347 nm laser flash photolysis of PPIK.

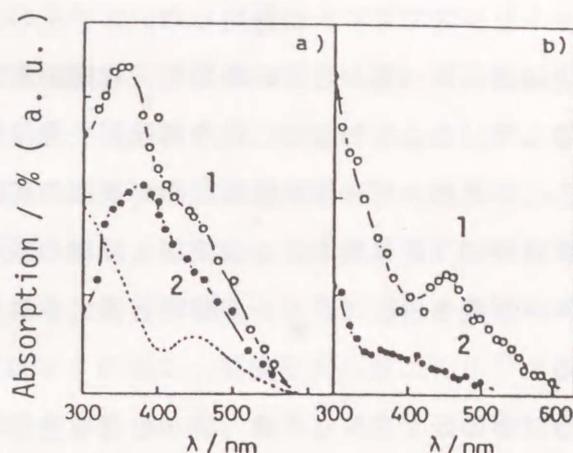


Figure 8 . Transient absorption spectra monitored in the 265 nm (a) and 347 nm (b) laser flash photolysis of PPIK in dichloromethane (a) and in benzene (b). Monitored at $t = 0$ (1) and $0.7 \mu\text{s}$ (2). The difference in the spectra is demonstrated as the dotted line.

減衰速度 [$k = (1.0 \pm 0.1) \times 10^7 \text{ s}^{-1}$] と一致した。以上の結果、短寿命種を $n - \pi^*$ 三重項状態と同定した。

4) 考察

PPIKとその共重合体の反応は以下の機構で進行したと結論できる。PPIKは 254 nm 光照射により高い励起状態 ($\pi - \pi^*$) に励起される。反応生成物は 313 nm 光反応での生成物と一致し、主に α 解裂反応が進行する事を示している。254 nm 光照射による反応量子収率は 313 nm 光照射による値に比べ $2 (\phi_B) \sim 3$ 倍 (ϕ_{CS} 、

ϕ_M) 大きい値である。この反応前駆体には(1) 最低三重項状態 ($n-\pi^*$) の高い振動順位、または(2) 高い励起状態の2つの励起状態が予想される。レーザーフラッシュフォトリシスで $t=0$ に測定したシグナルの大部分は長寿命種の吸収であり、励起された官能基の一部からしか最低 T_1 状態が測定できない。この結果は後者の可能性を示唆している。しかし、これら両励起状態は他分子との衝突等で容易にエネルギーを失う。このため、どちらの励起状態が反応の前駆体であるかは明らかでない。主鎖分解反応は 313 nm 光照射による反応と同様の機構で進行すると結論できる。解重合によるジップ長も $12 (\phi_M / \phi_{cs})$ と測定され、313 nm 光照射の結果とおおよそ一致する。

共重合体中の S t ユニットは 254 nm 光をよく吸収する。S t ユニットが内部フィルターとして作用するので、高い ϕ_{cs} は期待できない。しかし、 $[PIK] = 0$ に外挿して測定した ϕ_{cs} は 6×10^{-2} と著しく大きい値であった。これにより、この共重合体では、直接励起された P I K ユニットは P P I K と同様に反応する。S t ユニットに吸収された光はエネルギー移動で P I K ユニットを最低 T_1 状態に励起する。このユニットは 313 nm 光照射での反応と同様に反応すると結論できる。

P MMA は 254 nm 光照射で分解すると報告されている ($\phi_{cs} = 3.2 \times 10^{-2}, 12$)。しかし、その吸光係数 ($\epsilon = 3.7 \times 10 \text{ dm}^2 \text{ basemol}^{-1}$) は著しく低く、照射光はほぼ選択的に P I K ユニットに吸収される。これにより、MMA 共重合体の反応は P P I K と同様に反応が進行したと結論できた。

以上の結果、254 nm 光の照射により P P I K とその共重合体は効率よく主鎖分解と解重合反応が進行した。この波長は K r - F エキシマーレーザー光 ($\lambda = 248 \text{ nm}$) に対応する。近年感光材料は、その解像性向上のため、より短波長光での露光が要求されている。P P I K やその共重合体は K r - F エキシマーレーザー用ポジ型微細画像解像性感光材料として使用可能であろう。

5-4. 結論

前章においてPMIK, PBVK, PPIKの ϕ_{α} は著しく高いが、その ϕ_{cs} はNorrish Type II機構で反応するポリマーに比べて低い事を明らかにした。この原因は α 解裂反応で生成したポリマーラジカルの β 解裂効率が低いためである。この問題は、(1) 高温で反応を行なう事、(2) ポリマーを共重合体にする事で改善された。しかし、廃プラスチックの処理の観点や、高分解性感光材料に応用する目的のためには不十分である。このため、本章では τ_T の短い脂肪族カルボニルポリマーPMIK, PBVK, PMVKの光反応を酸素中に行なった。また、PPIKの $\pi-\pi^*$ 励起状態からの反応を行ない、効率よく分解するポリマーの検討を行なった。

PMIKやPBVKを酸素中で光照射を行なうとポリマー過アルコール(PMIK)やポリマー過酸(PBVK)を収率よく生成する。このPO生成反応は α 解裂で生成したポリマーラジカルへの酸素の付加による。このポリマーPOの分解でも主鎖切断が進行する。ジオキサン中での反応でも、過酸化物の分解過程を入れた主鎖分解の効率はPBVKで約2倍、PMIKで約1.4倍にも及ぶ [$\phi_{cs} = ca. 7 \times 10^{-3}$ (PMIK)、 4×10^{-2} (PBVK) に相当する]。ポリマー過酸化物の分解は熱以外でも容易に進行する。MMAとの共重合体等適当な共重合体では自然界で効率よく反応が進行すると結論できる。

またNorrish Type II機構で分解反応が進行するPMVKやSt共重合体の分解も酸素の存在で促進される。この反応は明確ではないが、以下の様に推論した。トリプレット1,4-ビラジカルは、主鎖切断または元のケトンに戻る反応で失活する。酸素存在下に反応を行なうと、1,4-ビラジカルに酸素が付加し、元のカルボニル化合物に戻るための立体配座が取りにくくなり主鎖切断の割合が増加するたためと推論した。

主鎖分解反応の効率化のため、高い励起状態からの反応も試みた。脂肪族カルボニル化合物の $\pi-\pi^*$ λ_{max} は 200 nm 付近にあるため検討できない。しかしPPIKの λ_{max} は 242 nm があるので、PPIKとその共重合体の反応を 254 nm 光照射により行なった。313 nm 光照射での反応と同様に、 α 解裂反応とその生成したポリマーラジカルの β 解裂で主鎖切断が進行する。解重合反応も進行した。その量子収率は 313 nm 光照射による値より 2-3 倍の高い値である。

近年LSI製造においてKr-Fエキシマレーザー光 ($\lambda = 248 \text{ nm}$) の利用が検討されている。PPiKはこのレーザー光照射でも $\pi-\pi^*$ 状態に励起される。この結果、PiKの高分子量ポリマーは、LSI製造用感光材料として使用可能であろう。

5-5. 文献

- 1) J. E. Guillet and G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., Ser. A, 233, 153 (1955).
- 2) Y. Amerik and J. E. Guillet, Macromol., 4, 375 (1971).
- 3) M. Kato and Y. Yoneshige, Makromol Chem., 164, 159 (1973).
- 4) I. Lukac, P. Hrdlovic, Z. Manasek, and D. Bellus, J. Polym. Sci., A-1, 9 69 (1971).
- 5) The quantum yield of trans-stylbene formation was determined by using the the low pressur Hg lamp and two filters (Schott UG 11) in acetonitrile, in in cyclohexane, and in 1-chlorobutane.
- 6) E. Dan, A. C. Somersall and J. E. Guillet, Macromol., 6, 228 (1973).
- 7) B. Blank, A. Henne, and H. Fisher, Helv. Chim. Acta, 57, 920 (1974).
- 8) L. Balaban, J. Mager, and K. Vesely, J. Polym. Sci., C, 1059 (1969).
- 9) J. Crotewold, C. M. Previtali, D. Soria, and J. C. Scaiano, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 207 (1973).
- 10) R. D. Small and J. C. Scaiano, J. Am. Chem. Soc., 100, 4512 (1978).
- 11) The ratio of the formation of the 1,4-biradical-oxygen adduct can be estimated roughly to be ca. 55 % by using τB and [O₂] in dichloro-methane.
- 12) A. B. Fox, L. G. Isaacks, and S. Stokes, J. Polym. Sci., A-1, 1, 1099 (1963).

第6章 まとめ

本論文は6章でなっている。第1章は研究の背景と概要である。プラスチック材料は、我々の日常生活の隅々まで普及している。その生産量は約1300万トンにも達し、産業廃棄物としてのプラスチックも約300万トン廃出されている。これらは再資源化されたり焼却や埋立等で処理されるが、一般廃棄物中のプラスチックを含め、多くのプラスチックが山野海浜に投棄されている。しかもプラスチックは極めて安定なため、投棄されたプラスチックは長期間にわたり自然界に散乱滞積し環境破壊の大きい原因となっている。このため、自然崩壊性プラスチック材料の開発は環境保全の緊急課題の一つである。プラスチック材料は非常にゆっくりではあるが、光や酸素で分解する。このため、光分解性ポリマーの検討を行なった。また、効率的に分解するポリマーは画像再現用感光材料にも利用可能であると期待できる。

光分解性プラスチックとして、カルボニルポリマーの光分解反応を研究した。カルボニル化合物の光反応としては Norrish Type I 反応 (Type I 反応) と Norrish Type II 反応 (Type II 反応) が知られている。Type II 反応はポリマーの光分解に効果的であるとして良く研究されてきた。一方、Type I 反応は主鎖分に効果的でないと考えられ、あまり研究されていない。この論文の目的は、Type I 反応によるプラスチック材料の効果的な分解法を明らかにする事である。カルボニルポリマーとしてポリ(3-メチル-3-ブテン-2-オン) (ポリメチルイソプロペニルケトン、PMIK)、ポリ(4,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オン) (ポリ tert-ブチルビニルケトン、PBVK)、ポリ(2-メチル-1-フェニル-2-プロペン-1-オン) (ポリフェニルイソプロペニルケトン、PPIK) を選択した。

第2章は低分子および高分子脂肪族カルボニル化合物の光反応初期過程の研究である。脂肪族カルボニル化合物の吸光計数は基低状態や励起状態で共に低く、そのレーザーフラッシュフォトリシスは研究されなかった。本研究において始めて多くの短寿命種を直接観測した。プロパノン、ブタノン、2-ペンタノンの 265 nm レーザーフラッシュフォトリシスにより、これらの化合物の三重項 (T_1) 状態を直接観測した。 T_1 状態は発光 (リン光) や反応 [三重項-三重項 ($T-T$) 消光, 自消光, 酸素による

消光, Norrish Type I, II 反応, 水素引抜反応等] により失活する。T-T 消光反応によるP型遅延ケイ光も測定した。T₁ 状態失活速度定数と種々の反応速度定数を測定し、脂肪族カルボニル化合物の光化学初期過程を明確にした。さらに、3,3-ジメチル-2-ブタノン, 2-ヘキサノン, 5-メチル-2-ヘキサノンのレーザーフラッシュフォトリシスではアセチルラジカルと1,4-ビラジカルとを測定した。これらのラジカルは Type I 反応生成物と Type II 反応中間体である。これらの結果を参考に、ポリ(3-ブテン-2-オン) (ポリメチルビニルケトン, PMVK)、PBVK、PMIKのレーザーフラッシュフォトリシスを行なった。PBVKとPMIKでは主に Type I 反応が進行した。PMVKでは Type I 反応と Type II 反応とが進行した。アセチルラジカルの吸光度より α 解裂反応量子収率も測定した。

第3章では、芳香族カルボニル化合物の 347 nm レザーフラッシュフォトリシスにより T₁ 状態と Type I 反応の初期過程を明らかにした。研究には PPIK とそのスチレン (St) およびメタクリル酸メチル (MMA) との共重合体 (以上高分子化合物)、2,2-ジメチル-1-フェニル-1-プロパノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(2-プロピル)-フェニル]-1-プロパノン (以上低分子化合物) を使用した。これらの化合物のレーザーフラッシュフォトリシスでは、いずれも短寿命種 (T₁ 状態) と長寿命種 (ベンゾイルラジカル) とを観測した。T₁ 状態は主に Type I 反応で失活する。MMA 共重合体の T₁ 減衰速度定数はポリマー組成に関係なく一定であるが、St 共重合体の値はポリマー中のケトンユニット量に従い減少した。ナフタレンによる消光反応を行ない、T₁ 状態生成量子収率の測定法を明らかにした。これにより、レーザーフラッシュフォトリシスを定量的に研究できるようになった。極性溶媒の濃度により、T₁ ベンゾイル基は $n-\pi^*$ 状態より $\pi-\pi^*$ 状態に変化する。 $\pi-\pi^*$ T₁ 状態からの α 解裂反応速度定数は $n-\pi^*$ T₁ 状態からの値より小さい。

第2章と第3章の結果にもとずき、第4章はこの論文の中心課題である PMIK、PBVK、PPIK の 313 nm 定常光照射による光分解反応の研究を行なった。PMIK や PBVK の ϕ_α の測定のために、これらのポリマー存在下における MMA の光増感重合も行なった。光照射によりこれらのポリマーは、T₁ 状態より α 解裂反応が進行する [$\phi_\alpha = \text{ca. } 0.3$ (PMIK と PPIK)、 $\text{ca. } 0.5$ (PBVK)]。 ϕ_α に比較して主鎖分解量子収率は著しく小さい値である [$\phi_{cs} = 5.2 \times 10^{-3}$ (PMI

K)、 1.8×10^{-2} (PBVK)、 5.5×10^{-2} (PPIK)]。この原因は、 α 解裂反応で生成したポリマールジカルより β 解裂反応が効率的に進行しないためと結論できる。

しかし、これらのポリマーは共重合体にする事で ϕ_{cs} は大きくなる。MIKのMMAとの共重合体はケトンユニットの減少にともない ϕ_{cs} は 0.03 まで増加する。P(St-co-PIK) では 0.15 まで増加する。また、反応温度も重要である。343 Kで反応を行なうと、PMIKでは ϕ_{cs} は 0.02 に、PBVKでは 0.05 まで増加する。PMIKでは架橋反応も同時に進行していた。これにより、共重合体の利用等で副反応を防止する事が重要である。

第5章では実際のプラスチック材料の分解についてに検討した。自然崩壊性材料を研究するためには、酸素存在下でのポリマーの光分解性の検討が必要である。Type I 機構で分解するPMIKやPBVKは酸素により反応が抑制され、ポリマー過酸化物を収率よく生成する。この過酸化物の分解でも主鎖切断は進行し、その効率は酸素不在下での値より大きい。過酸化物は自然条件下でも微量の金属触媒存在下でも分解する。空気中に多量に含まれる酸素を利用して分解するプラスチックは、回収困難な分野で使用する材料として最適である。

産業の米とも言われるLSIは年々高い集積度が要求され、現在 $0.5 \mu\text{m}$ の線巾の画像が要求される。この様な微細画像を解像するためには、強力な短波長単色光での焼付を必要とする。このため、光源にはKr-Fエキシマーレーザー ($\lambda = 248 \text{ nm}$) 用感光材料が求められている。PPIKとそのStおよびMMAとの共重合体の 254 nm 光照射 ($\pi - \pi^*$ 励起) による光分解反応も検討した。313 nm 光照射 ($n - \pi^*$ 励起) による反応と同様の機構で反応が進行するが、その反応量子収率は 313 nm 光照射による値より 2~3 倍大きい値である。これによりPPIKの高分子量ポリマーは、微細画像解像性感光材料として使用可能であると結論できる。

本論文では、カルボニル化合物の光化学初期過程の検討を基礎に Norrish Type I 反応機構で分解するPMIK、PBVK、PPIKの光分解反応を検討した。従来、Type I 反応はポリマーの光分解に効果的でないとして研究されていなかった。事実その ϕ_{cs} はType II 反応機構で分解すポリマーに比べ低い。しかし ϕ_{α} は著しく大きいので、 α 解裂反応で生成したポリマールジカルの有効利用により効率的分解は可能である。その方法は以下の通りである。

- 1) ケトンユニット量の少ないMMA等との共重合体を使用する。
- 2) 高温で反応を行なう。副反応である架橋反応を防止するにも共重合体の利用は有効である。
- 3) 脂肪族カボニルポリマーの反応を酸素存在下に行なう。
- 4) 短波長光で光反応する。

最後に、MIKやBVKとメタクリル酸エステルとの共重合体特に嵩高いアルコキシ基を持つモノマーとの共重合体は、ポリマーラジカルの β 解裂反応エネルギーも低く架橋反応も起り難いと期待できるので、光分解性ポリマーとして使用可能である。その中でもBVKを10 mol %程度含むポリマーやPIKのMMA共重合体は画像再現用ポリマーとして利用可能であると結論できる。また、 α 解裂反応で生成したポリマーラジカルを利用すると、ポリマー表面の改質や新しいプラスチック材料の合成も可能である。特に、PMIKやPBVKはUVキュアリング用ペイントやインキの開始剤として使用可能であった。

本研究に関する研究報告

1. 日本印刷学会論文集16巻 4号 151頁～ 158頁 昭和52年12月発行
2. Polymer, Vol. 20, No. 2, PP. 165～170 昭和54年 2月発行
3. Zeitschrift fur Naturforschung, Vol.34a, PP.1251～1252 昭和54年12月発行
4. 高分子論文集36巻12号 777頁～ 782頁 昭和55年12月発行
5. Journal of Photochemistry, Vol.12, No. 2, PP.225～234 昭和56年 2月発行
- 6 高分子論文集37巻 2号 77頁～83頁 昭和56年 2月発行
7. European Polymer Journal, Vol. 16, No. 2, PP.109～112 昭和56年 2月発行
8. 日本印刷学会論文集20巻 3号77頁～84頁 昭和57年11月発行
9. Journal of Photochemistry, Vol. 23, No. 1, PP. 73～82 昭和58年 1月発行
10. Bulletin of the Chemical Society of Japan,
Vol. 56, No. 9, PP. 2851～2852 昭和58年 9月発行
11. Polymer Journal, Vol.16, No.2, PP.81～88 昭和59年 2月発行
12. Polymer Photochemistry, Vol. 4, No. 2, PP. 149～161 昭和59年 2月発行
13. Bulletin of the Chemical Society of Japan,
Vol. 57, No. 3, PP.771～775 昭和59年 3月発行
14. Journal of Applied Polymer Science
Vol. 29, No. 12, PP.4115～4122 昭和59年12月発行
15. Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition
Vol.24, No.6, PP.875～882 昭和61年 6月発行

参考論文

1. 「メチルビニルケトンに関する基礎的研究（第12報）－新しい感光性高分子の合成－」
九州産業大学芸術学部研究報告 4巻 1号70頁～75頁 昭和48年 3月発行
共著者 木下堯博 鉛山洋－ 仲里盛雄
2. " Studies on Polymerization of Vinyl Ketones (Part 2) - Radical Polymerization of tert-Butyl Vinyl Ketone - "
九州産業大学芸術学部研究報告 4巻 1号84頁～90頁 昭和48年 3月発行
共著者 木下堯博 鉛山洋－ 石橋信行
3. 「ビニルケトンモノマーの合成」
九州産業大学工学会誌 10 号 65 頁～ 72 頁 昭和48年 3月発行
共著者 木下堯博 鉛山洋－ 米光直志
4. 「ポリメチルビニルケトンの分子量測定」
九州産業大学工学部研究報告 10 号 66 頁～ 71 頁 昭和48年 3月発行
共著者 木下堯博 鉛山洋－ 松本 勝 吉永俊－
5. " A Fundamental Study on Methyl Vinyl Ketone (Part 14) - Photo-sensitivity of Condensation Polymer of Poly Methyl Isopropenyl Ketone and Benzaldehyde - "
九州産業大学芸術学部研究報告 5巻 1号97頁～ 103頁 昭和49年 3月発行
共著者 木下堯博 鉛山洋－ 仲里盛雄 谷本隆文
6. " A Fundamental Study on Methyl Vinyl Ketone (part 16) - Thermal Crosslink of Condensation Product of Poly Methyl IsopropenylKetone and Benzaldehyde - "
九州産業大学芸術学部研究報告 5巻 1号 114～112 頁 昭和49年 3月発行
共著者 木下堯博 鉛山洋－ 仲里盛雄
7. 「3-ヒドロキシ-3-メチルブチル＝アセタートからイソプレンおよびその中間体の合成」
日本化学会誌1974年10号2014頁～2016頁 昭和49年10月発行
共著者 福西興至 増尾富士雄

8. 「イソプロペニルスチリルケトンの重合および重合体の感光性」
高分子論文集 32巻 5号 321頁～ 326頁 昭和50年 5月発行
共著者 鉛山洋一 仲里盛雄 木下堯博
9. 「ヨウ素を触媒とする1,4-ジオールモノアセタートの環化による置換テトラヒドロフランの合成」
日本化学会誌1975年 6号1119頁～1121頁 昭和50年 6月発行
共著者 福西興至 増尾富士雄
10. 「メチルビニルケトンの基礎的研究(第17報) -メチルビニルケトンの分光学的考察-」
日本印刷学会論文集15巻 4号 101頁～ 107頁 昭和50年11月発行
共著者 木下堯博 鉛山洋一 仲里盛雄 村瀬勝彦
11. 「アルキルビニルケトンとスチレンとのラジカル共重合」
日本化学会誌1976年 1号 166頁～170 頁 昭和51年 1月発行
共著者 木下堯博 鉛山洋一
12. " Spectroscopic Study of Alkyl Vinyl Ketones"
Bulletin of the Chemical Society of Japan
Vol. 49, No. 1, PP. 339 ~ 340 昭和51年 1月発行
共著者 木下堯博 米光直志
13. 「ポリメタクリロキシベンザルアセトフェノン類の感光性」
高分子論文集33巻 9号 541頁～ 574頁 昭和51年 9月発行
共著者 鉛山洋一 仲里盛雄 木下堯博 中村賢一朗 本田健一
14. 「スチレンと3-メチル-3-ブテン-2-オンとのラジカル共重合における塩化亜鉛添加効果」
日本化学会誌1977年 3号 409頁～ 415頁 昭和52年 3月発行
共著者 林 直広 木下堯博 鉛山洋一 福西興至
15. 「カラー写真の保存に関する研究(第1報) -色素画像安定性に影響を及ぼす因子-」
九州産業大学芸術学部研究報告 8巻 1号69頁～78頁 昭和52年 3月発行
共著者 新野信夫 渡辺 晋 木下堯博

16. " Fundamental and Practical Studies of Poly Methyl Vinyl Ketones"
日本印刷学会論文集18巻 1号 1頁~16頁 昭和53年 2月発行
共著者 木下堯博 鉛山洋一 (日本印刷学会論文賞受賞論文)
17. " Ionic Intermediates in the Photolysis of 1,2,2-Tris(p-Methoxyphenyl)-
vinyl Bromide "
Tetrahedron, Vol. 36, No. 11, PP. 3229~3231 昭和55年11月発行
共著者 W. Schnabel 北村二雄 小林進二郎 谷口 宏
18. 「ビニルケトンポリマーのレーザーフラッシュフォトリス」
日本印刷学会論文集19巻 1号29頁~35頁 昭和50年 2月発行
共著者 木下堯博
19. 「目伸ばしによる画像再現 (I), 網点再現を中心として」
紙と印刷 3号12頁~15頁 昭和56年 3月発行
共著者 木下堯博 鷹尾英俊 北野洋治
20. 「コンピューターによる画像情報処理 (1)」
印刷界 1981年 5号91頁~96頁 昭和56年 3月発行
共著者 木下堯博 斎藤光範 新野信夫
21. 「新聞折込み広告印刷物に関する調査研究 I」
印刷時報 444号12頁~20頁 昭和56年 6月発行
共著者 木下堯博 大原亮二
22. 「新聞折込み広告印刷物に関する調査研究 II」
印刷時報 445号12頁~21頁 昭和56年 7月発行
共著者 木下堯博 大原亮二
23. 「スチレンと1-フェニル-2-メチル-2-ブテン-1-オンとの共重合におけるルイス酸添加効果」
高分子論文集38巻12号 801頁~ 805頁 昭和56年12月発行
共著者 興 修一 森 茂樹 木下堯博
24. " Copolymerization of Alkyl Isopropenyl Ketone with Styrene "
Journal of Polymer Science, Polymer Letter Edition
Vol. 23, No. 5, PP. 359 ~366 昭和58年 3月発行

25. 「Norrish Type II反応に於ける1,4-Biradical」
 日本印刷学会論文集21巻 2号63頁～67頁 昭和58年 5月発行
 共著者 木下堯博
26. "Infrared Spectroscopy and Conformation of Alkyl Vinyl Ketone Monomer"
 Journal of Applied Polymer Science
 Vol. 28, No. 10, PP.3093～3104 昭和58年10月発行
 共著者 木下堯博 鉛山洋一
27. 「印刷画像の色評価－オフセット印刷画像の色再現範囲」
 九州産業大学芸術学部研究報告18巻 1号61頁～69頁 昭和62年 3月発行
 共著者 池永和善 山崎 勉 木下堯博
28. "Laser Flash Photolysis of 3-(4-Biphenyl)-2H-Azirine - Direct
 Detection of Nitrile Ylide -"
 Chemistry Letters, No. 9, PP. 1615～1618 平成元年 9月発行
 共著者 石田昭人 山本一寿 高椋節夫 磯村計明 谷口 弘
29. "A Facile Preparation of Imoxy Dimers by Hydrogen Peroxide/Peroxidase
 of Aldoxime"
 Synthesis (1990), No. 3, PP. 237～238 平成 2年 3月発行
 共著者 福西興至 北田和弘
30. "Photochemistry of 2H-Azirine, Formation of Nitrile Ylide Evidenced by
 Laser Flash Photolysis and Pulse Radiolysis"
 Bulletin of the Chemical Society of Japan
 Vol. 64, No. 3, PP. 2757～2761 平成 3年 3月発行
 共著者 森原英明 石田昭人 高椋節夫 磯村計明 谷口 弘
31. 「オフセット印刷物の光沢の検討」
 九州産業大学芸術学部研究報告23巻 1号97頁～ 104頁 平成 4年 3月発行
 共著者 米川靖彦
32. 「網印刷物の画像評価の研究－網画像の微視的解析－」
 九州産業大学芸術学部研究報告23巻 1号 105～ 113頁 平成 4年 3月発行

33. " Radical Anion of Nitrile Ylide by Dual Beam Irradiation of
3-(4-Biphenyl)-2H-azirine at low Temperature "

Chemistry Letters, PP. 1913 ~ 1916.

平成 4年10月発行

共著者 石田昭人 高椋節夫

34. " Laser Flash Photolysis of 3-(Biphenyl-4yl)-2H-azirine - Dynamic
Protonation of Nitrile Ylide -"

Journal of Chemical Society, Perkin Transaction 2 (in press)

共著者 石田昭人 高椋節夫 磯村計明 谷口 弘

謝辞

本論文は昭和52年4月より昭和61年12月まで行なったカルボニルポリマーの光分解反応の研究を広島大学工学部藤原祐三教授（主査）、小倉文夫教授、安田源教授、高木謙助教授の御指導の基にまとめたものであり、特に藤原教授の多岐にわたる暖かい御教示・御鞭撻を賜わり論文が完成できました。ここに厚く御礼申し上げます。

本論文は九州産業大学芸術学部木下堯博教授の示唆により開始した研究であり、多くの有意義な討論を戴きました。ドイツ連邦共和国ベルリン市 Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin gmbH の Wolfram Schnabel 教授には昭和52年より4回にもおよび上記研究所に招いて戴き、レーザーフラッシュフォトリシスによるカルボニル化合物の光化学初期過程を研究させて戴きました。本論文の約半分は Hahn-Meitner 研究所における研究成果であります。九州大学工学部谷口宏教授と大阪大学産業科学研究所高椋節夫教授にも多くの有意義な討論を戴きました。特に、高椋教授には Hahn-Meitner 研究所においても、帰国後も多くの御教示を戴きました。ここにあらためて深謝するしだいです。

九州産業大学においてカルボニルポリマーの定常光反応を完成できました。これらの成果は、同大学芸術学部写真学科卒業生山中忍氏、古賀啓治氏、橋内博氏、今村賢治氏、新富久登氏、田代一雄氏、手島宇一氏、佐藤昇氏、田原彰治氏の協力による所が大きく、感謝するしだいあります。

最後に、母校京都工芸繊維大学元学長増尾富士雄名誉教授、工芸学部奥彬教授、福西興至教授には永年にわたり御支援、御激励戴きました。あらためて感謝するしだいあります。

平成4年11月30日