

ポリケイ皮酸ビニルの増感機構

Photosensitization Mechanism of Polyvinyl Cinnamate

中村賢市郎・菊池眞一・広橋正房

Kenichiro NAKAMURA, Shinichi KIKUCHI and Masafusa HIROHASHI

1. 緒言

ポリケイ皮酸ビニルの増感機構を考察するために、その感光母体であるケイ皮酸やその増感剤のリン光を測定した。ポリケイ皮酸ビニルの感度は $330\text{ m}\mu$ 以下にあるが、これに芳香族ニトロまたはケトン化合物などの増感剤を添加することにより、 $330\text{ m}\mu$ 以上の長波長の光にも感ずるようになる¹⁾。

津田はポリケイ皮酸ビニルの増感機構について考察し²⁾、混合増感剤の効果が三重項説によりよく説明されることを述べているが、三重項でエネルギー移動を起こすというより直接的な証明は増感剤のリン光の消光についての研究であろう。

また著者らは先に³⁾ケイ皮酸がポリケイ皮酸ビニルに有効な増感剤によって光増感異性を起こし、この異性化反応においてケイ皮酸の三重項状態が重要な役割を演じていることを述べた。これをより詳細に調べるために、トランス、およびシスケイ皮酸のリン光も同時に測定した。ケイ皮酸のトランス型のリン光スペクトルはすでに津田により測定されているが⁴⁾、シスケイ皮酸についての報告は未だない。

2. 方法

増感剤のリン光スペクトルは、EPA 溶液中で 77°K で測定した。溶液はすべて EPA に 10^{-3} M の増感剤を溶解して調製し、消光はこの溶液に増感剤濃度が常に一定になるようにして、 $0.01\sim 0.2\text{ M}$ のトランスケイ皮酸を添加して測定した。

トランスケイ皮酸は市販特級試薬をアルコールにより2回再結晶して試料とした。シスケイ皮酸はパラジウム触媒を使用してフェニルプロピオン酸の接触還元により合成した⁵⁾。

3. 結果および考察

まずケイ皮酸の三重項状態を調べるために、そのリン光スペクトルを測定した。図1に、トランスケイ皮酸のEPA中のリン光スペクトルを示したが、これは先に津田⁴⁾により測定されたスペクトルと同一で、 $0\rightarrow 0$ 遷移 ($20,100\text{ cm}^{-1}$) と $0\rightarrow 2$ 遷移 ($18,600\text{ cm}^{-1}$) の山が強く

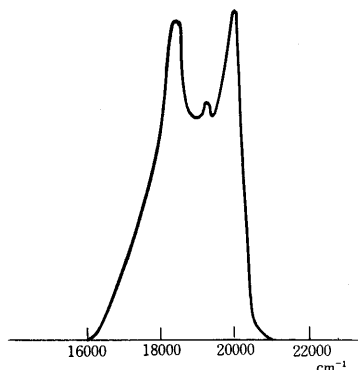


図1 トランスケイ皮酸のリン光スペクトル

表われている。励起は Xe ランプを使用して、ケイ皮酸の K-band の吸収帯に対応する $280\text{ m}\mu$ の光により行なった。

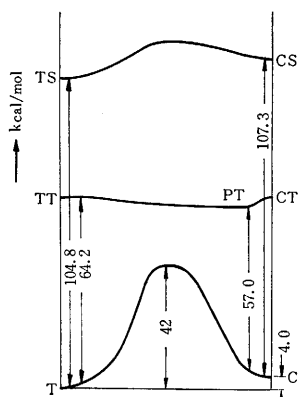


図2 ケイ皮酸のポテンシャルエネルギー面

シスケイ皮酸のリン光スペクトルも測定したが、そのスペクトルはトランスのスペクトル、図1とまったく同一であった。このことはトランスおよびシスケイ皮酸の三重項状態が同一であることを暗示している。したがって、ケイ皮酸のポテンシャルエネルギー面は、図2のごとく考えられる。

TS-CS 曲線は励起一重項状態、TT-CT は三重項状態、T-C は基底一重項状態のポテンシャル面で、T-TS 間のエネルギー差 104.8 kcal/mol はトランスの最大吸収波長から、T-TT 間の 64.2 kcal/mol は前報⁶⁾で求めた計算値から、PT-C 間の 57.0 kcal/mol はリン光のデータから、C-CS 間の 107.3 kcal/mol はシスの最大吸収波長から、T-C 間のエネルギー差 4.0 kcal/mol は両者の水素化エネルギー差からそれぞれ見積った。このように三重項状態における谷 PT がシス位 C に近いため基底

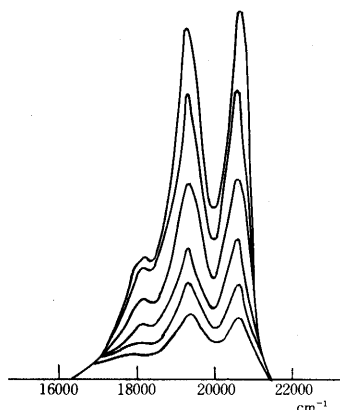


図 3 2-ニトロフルオレンのリン光スペクトル，上から順に 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 M-ケイ皮酸添加

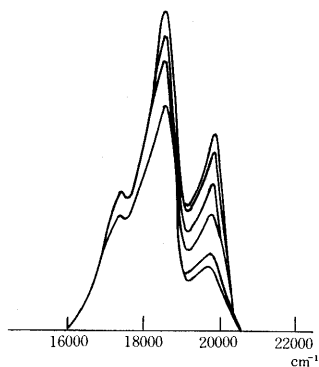


図 4 5-ニトロアセナフテンのリン光スペクトル，上から順に 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 M-ケイ皮酸添加

状態にもどるとき，シスに富んだ生成物が得られるものと考えられる。

次にポリケイ皮酸ビニルに対する増感剤について，それらのリン光スペクトルとそのケイ皮酸による消光効果を調べた。ポリケイ皮酸ビニルの代表的な増感剤である 2-ニトロフルオレンや，5-ニトロアセナフテンのリン光スペクトルを図 3，図 4 に示したが，これらの樹脂に対して非常に顕著な増感効果を示す増感剤のリン光スペクトルの発光波長は，ケイ皮酸のリン光スペクトルの発光波長に非常に近いことがわかる。供与体から受容体へのエネルギー移動の確率は両者の発光波長が類似している方が大きいと考えられる。1,2-ベンズアントラセンのリン光スペクトルは， $16,700\text{ cm}^{-1}$ にあってケイ皮酸よりはるか長波長側にある。このため，1,2-ベンズアントラセンからケイ皮酸へのエネルギー移動は，ほとんど不可能と思われる。事実，この化合物をポリケイ皮酸ビニルに添加してもほとんど増感効果のないことがわかっている。

これら増感剤溶液に消光剤としてケイ皮酸を添加した

ところ，2-ニトロフルオレンや，5-ニトロアセナフテンのリン光は，図 3，図 4 に示したように，顕著に消光された。リン光測定において励起光は $350\text{ m}\mu$ の光を使用した。2-ニトロフルオレンや，5-ニトロアセナフテンはこの領域の光を吸収するが，ケイ皮酸はこの領域の光をまったく吸収しない。ケイ皮酸の増感リン光も測定したが，増感剤のリン光がケイ皮酸のリン光と重なることや前者のリン光が後者のリン光に比べてかなり強いことなどによって，増感されたケイ皮酸からのリン光は観測されなかった。

ケイ皮酸よりかなり長波長のリン光を発する 1,2-ベンズアントラセンにケイ皮酸を添加したが，そのリン光はまったく消光されなかった。これは前記したように，エネルギー的に増感剤からケイ皮酸へのエネルギー移動が不可能であることによるものと考えられる。

また，これら各種濃度のケイ皮酸による消光からエネルギー移動における臨界距離 R_0 を作出した。Forster⁷⁾ によれば，増感剤のリン光強度を半分にするに必要な受容体の濃度を $[A]_{1/2}$ とすると R_0 は

$$R_0 = 7.35 / \sqrt{[A]_{1/2}} \quad (\text{\AA})$$

で与えられる。2-ニトロフルオレンおよび 5-ニトロアセナフテンの場合 $[A]_{1/2}$ はそれぞれ， 0.063 M および 0.12 M で臨界距離は 18.4 \AA および 14.9 \AA である。増感剤とケイ皮酸の距離がこれより離れるとエネルギー移動の確率が急激に減少する。

ポリケイ皮酸ビニルの増感において増感剤濃度をかなり高濃度にしないと効果がないのは，この臨界距離が約 15 \AA と短いことに起因しているものと思われる。

以上，ケイ皮酸や増感剤のリン光スペクトルから，ポリケイ皮酸ビニルに対する有効な増感剤は三重項を経て樹脂にエネルギー移動させることができ，三重項説についての直接的な証明を得ることができた。

(1967 年 12 月 18 日受理)

文 献

- 1) 沈貞燮，加藤日出夫，吉永忠司，菊池真一：工化，**68**，1002 (1965)。
- 2) 津田穰，日写，**29**，7 (1965)。
- 3) 中村賢市郎，菊池真一，前田則義 生産研究 **18**，315 (1966)。
- 4) 津田穰，昭和 42 年度日写春季研究発表会，講演要旨 p. 43
- 5) C. Paal, W. Hartmann, Ber, **42**, 3930 (1909)。
- 6) K. Nakamura, S. Kikuchi, Bull, Chem. Soc. Japan, **40**, 1027 (1967)。
- 7) T. Forster Disc. Faraday Soc., **27**, 1 (1959)。