

## ケイ皮酸の増感異性

Sensitized Isomerization of Cinnamic Acid

中村賢市郎・菊池 真一・前田 則義

Kenichiro NAKAMURA, Shinichi KIKUCHI and Noriyoshi MAEDA

## 1. 緒 言

ポリケイ皮酸ビニル (以下 PVAC と略記する) 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の増感異性化反応を研究した. PVAC の固有感度は  $320 \text{ m}\mu$  以下にあるが, 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  $320 \text{ m}\mu$  以上の長波長の光にも感度を持つようになる<sup>1)</sup>. これらの機構を解明するために, ケイ皮酸の増感異性化反応における増感剤種別の影響や添加濃度の影響などについて調べた.

ケイ皮酸の光異性化反応は古くから認められているが, その増感異性化反応を取り扱った研究はない. PVAC の増感がエネルギー移動により起こるなら, これら増感剤をケイ皮酸溶液に添加すると, 溶液中でエネルギー移動が起こり, 異性化反応が起こると考えられる.

## 2. 方 法

$100 \text{ ml}$  のエタノールに  $14.815 \text{ g}$  のトランス-ケイ皮酸を溶解した溶液を, ウシオ社製 X。ランプ ( $1 \text{ kW}$ ) を使用し, 照射距離  $18 \text{ cm}$  で  $30$  時間照射した. 増感剤は上記の溶液に  $0.25$  モル%溶解した. 増感剤は PVAC の感度と比較するために, すべて PVAC の増感に効果があると認められているものを使用した. 増感剤の効果を顕著に調べるためには, ケイ皮酸の固有波長域の光をしゃへいする必要がある. このため主として  $320\sim 390 \text{ m}\mu$  の光を透過する東芝 UVD1A フィルタを使用した.

シス-ケイ皮酸の分離はエーテル抽出により行なった. 光照射後溶液を蒸発させ, 留分  $40\sim 50^\circ\text{C}$  の石油エーテル  $40 \text{ ml}$  を加え,  $40^\circ\text{C}$  で  $1$  時間加熱後室温で  $1$  昼夜放置ろ過した. その確認は融点, IR, NMR スペクトルを測定して行なった.

## 3. 結果および考察

増感剤添加および未添加の溶液を照射して得た結果を表・1 に示した. 増感剤未添加の場合  $56 \text{ mg}$  のシス-ケイ皮酸が生成するが, 5-ニトロアセナフテンを添加すると  $222 \text{ mg}$ , また 2-ニトロフルオレンでは  $231 \text{ mg}$  のシス-ケイ皮酸が生成し, 明らかに増感されていることが

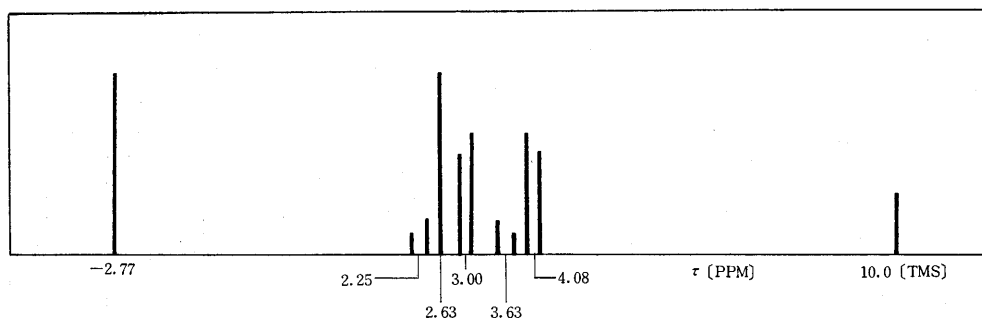
表・1 シス-ケイ皮酸の生成量

増 感 剤	収 量	融 点
無 増 感	0.056 g	76.0~86.2°C
1,2-ベンゾアントラキノン	0.053	65.6~84.0
5-ニトロアセナフテン	0.222	44.5~56.5
カ-ニトロアニリン	0.079	84.5~110.0
2-ニトロフルオレン	0.231	54.5~60.8
ピクلاميド	0.052	64.0~86.0

わかる. 表・1においてその融点がシスの融点  $42\sim 68^\circ\text{C}$  よりかなり離れたものがあるが, これは多量のトランス-ケイ皮酸から, 少量のシス-ケイ皮酸を分離するために, 不可避免的にトランスが混入するためである. 特にシス-ケイ皮酸が少量しか生成しない場合にはその影響が著しい.

エーテル抽出した物質の赤外吸収スペクトルを測定したところ,  $828 \text{ cm}^{-1}$  にシス-ケイ皮酸に特有の吸収が認められた. また, その NMR スペクトルもシスの結合定数  $12.5 \text{ c/sec}$  を示した. 図・1 に 5-ニトロアセナフテン添加により生成したシス-ケイ皮酸の吸収スペクトルを示した.  $\tau$  値  $3.00, 4.08$  のシスの吸収のほか一部  $2.25, 3.63$  に表われている吸収はトランスの吸収である.

ケイ皮酸の増感異性化反応はエネルギー伝達によって起



図・1 5-ニトロアセナフテン添加した溶液の光照射生成物の NMR スペクトル

こっているものと考えられ、その機構は以下の式により表わされる。



ここで  $S$  は使用した増感剤を、 $T$  はトランス-ケイ皮酸を、 $C$  はシス-ケイ皮酸を表わす。ケイ皮酸のエネルギー伝達が3重項で起こるか、1重項で起こるかは明らかではないが、式(1)における  $S^*$  はエネルギー伝達に関与する励起増感剤分子を表わす。その量子収率を  $\phi_s$ 、吸収光量子数を  $I_0$  とすると、式(1)において、

$$\frac{d}{dt}[S^*] = \phi_s I_0 \quad (6)$$

が成立する。式(2)は増感剤の脱活性化反応を表わす。ケイ皮酸濃度に対して増感剤濃度がきわめて低いため、脱活性は式(2)により表わされるものと考えた。その寿命を  $\tau$  とすると式(2)において

$$\frac{d}{dt}[S^*] = -\frac{1}{\tau}[S^*] \quad (7)$$

が成立する。式(3)はエネルギー移動反応でその速度定数を  $k$  とすると、

$$\frac{d}{dt}[S^*] = -k[S^*][T] = -\frac{d}{dt}[T^*] \quad (8)$$

が成立する。励起ケイ皮酸分子  $T^*$  は基底状態に戻る時シスまたはトランスに移行するが、それらの移行率を  $\phi_c$ 、 $\phi_t$  とそれぞれすると、式(4)、(5)において、

$$\frac{d}{dt}[T^*] = -K\phi_c[T^*] = -\frac{d}{dt}[C] \quad (9)$$

$$\frac{d}{dt}[T^*] = -K\phi_t[T^*] \quad (10)$$

が成立する。

式(6)、(7)、(8)より

$$\frac{d}{dt}[S^*] = \phi_s I_0 - \frac{1}{\tau}[S^*] - k[S^*][T] \quad (11)$$

また式(8)、(9)、(10)より

$$\frac{d}{dt}[T^*] = k[S^*][T] - K[T^*](\phi_c + \phi_t) \quad (12)$$

ここで初期トランス-ケイ皮酸濃度が生成シス-ケイ皮酸濃度比べて著しく高いために、励起シス分子  $C^*$  を無視した。Vaidya<sup>2)</sup> はケイ皮酸のアルコール溶液におけるトランス→シス、シス→トランスの量子収率を測定し、その和が1に近いことを認めた。このことはトランスの励起状態  $T^*$  とシスの励起状態  $C^*$  は同一であることを示すものと考えられる。いま、定常状態においては  $[S^*]$ 、 $[T^*]$  は一定と考えられるから式(11)、(12)より

$$[S^*] = \frac{\phi_s I_0}{\frac{1}{\tau} + k[T]} \quad (13)$$

$$[T^*] = \frac{k}{K}[S^*][T] = \frac{k}{K} \frac{[T]}{\frac{1}{\tau} + k[T]} \phi_s I_0 \quad (14)$$

ここで  $\phi_c + \phi_t = 1$  とした。したがって

$$\frac{d}{dt}[C] = K\phi_c[T^*] = k\phi_c\phi_s I_0 \frac{[T]}{\frac{1}{\tau} + k[T]} \quad (15)$$

初期トランス濃度がシス濃度比べて著しく高いために、トランス濃度は一定と考えられ、生成シス濃度は、

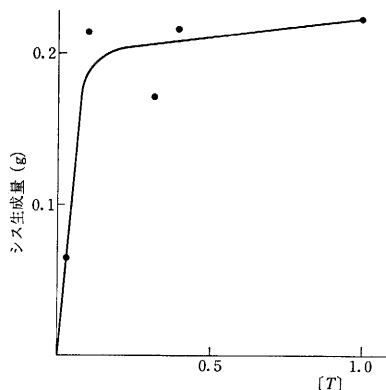
$$[C] = k\phi_c\phi_s I_0 t \frac{[T]}{\frac{1}{\tau} + k[T]} \quad (16)$$

トランス濃度がさらに高濃度の  $[T] \gg 1/k\tau$  においては

$$[C] = \phi_c\phi_s I_0 t$$

が成立する。すなわち、トランス濃度の高い場合には、シス生成量は吸収光量子数  $I_0$  と時間  $t$  に比例し、トランス濃度に無関係である。

そこで増感剤 5-ニトロアセナフテンを使用して、ケイ皮酸の濃度に対するシス-ケイ皮酸の生成量を調べた。増感剤濃度を一定にして、初期ケイ皮酸濃度を 0.031 M から 1 M まで変化させて測定した結果を図・2 に示した。図・2 におけるトランス濃度  $[T]$  とシスの生成量との関係はほぼ式(16)に従っている。(p.28 へつづく)



図・2 トランス-ケイ皮酸の濃度とシス-ケイ皮酸の生成量

表・2 PVAC に対する各種増感剤の感度

増感剤	感光度 <sup>3)</sup>	SUS <sup>2)</sup>	量子感度 <sup>4)</sup>
無増感	2.2	7.2	0.0027
1,2-ベンゾアントラキノン	510	15.0	0.52
5-ニトロアセナフテン	—	33.6	1.8
p-ニトロアニリン	110	23.4	1.0
2-ニトロフルオレン	—	—	2.4
ピクラミド	400	21.2	0.12

研 究 速 報

以下でこの比抵抗増加が観察されないのは、析出物の成長による比抵抗減少の寄与の方が再固溶による抵抗増加より大きい結果であろう。また Fe 2.46%, Fe0.99% 合金において観察されないのも同様の理由によるものであろう。なお 0.55%合金においても全体の比抵抗変化はかなり大きいことが注目される。

**b) 時効に伴う硬度変化** 図・4, 図・5, 図・6 に時効に伴う各試料別の硬度変化を示す。焼入れ時の硬度がかなりずれた試料が一, 二あったが, これらを検討するとおおそ次の結果がえられる。

測定値の多少のバラツキはあるが, 硬化曲線は単一ピークを示している。時効による硬度変化の開始は比抵抗変化にくらべてかなり遅れる。各試料とも時効温度が高くなるにつれて硬化の立上りは当然早くなり, また同一時効温度で比較した場合溶質濃度の低いほど立上りの時期が遅れる。700°C 時効になるといずれの場合も硬化量が急激に減少する。この傾向は特に Fe 0.52% 合金において顕著であり電気抵抗の測定結果と合わせ考える

と, 析出する Fe 量の少なくなることを示している。また各試料とも 500°C 以下の時効において硬化の立上りの前に, かなり長時間にわたっての軟化が認められた。

以上時効に伴う比抵抗および硬度変化の挙動についての大略を報告したが, その組織変化およびこの合金においても Cu-Cr, Cu-Co 合金同様に観察される復元類似の再固溶反応については次の機会にゆずりたい。

(1966 年 8 月 31 日受理)

文 献

- 1) F. Bitter and A. R. Kaufmann: Phys. Rev. 56, p. 1044 (1939)
- 2) J. Reekie 外: Proceedings Phys. Soc. B 66, p. 1101 (1953)
- 3) R. E. Cech and D. Turnbull: J. Metals. January, p. 45 (1954)
- 4) J. M. Denney: Acta Met. 4, p. 586 (1956)
- 5) V. Schumacher: Z. Metallk. 50, p. 81 (1959)
- 6) J. B. Newkirk: J. Metals p. 1 Oct. (1957)
- 7) 三井: 日本金属学会誌, 23, p. 731 (1959)
- 8) V. Gonsler: Acta Met. 14, p. 259 (1966)
- 9) 美馬外: 日本金属学会発表 (1966)

次 号 予 告

研究解説

板を伝わる超音波.....	尾 高 守 夫 上 木 幹 雄
PN 符号の循環検出による遠距離コマンド方式.....	安 田 靖 彦 村 田 悠 紀 夫
第 11 回国際自動車技術会議.....	平 尾 収 巨 理 厚 石 原 智 男

研究速報

超音波铸造について.....	鳥 飼 安 生 朴 鎮 黙
タンデム圧延機におけるパススケジュールの新しい計算法 (第 2 報).....	鈴 木 弘 鎌 田 正 誠
MOS 型 FET の静特性に対するバルクバイアスの影響.....	安 達 芳 夫 上 村 幸 守
2,5-ジブロムヒドロキノンよりラダーポリマーの合成.....	浅 原 照 三 橋 啓 日 井 三 了 璋

(p. 30 よりつづく)

PVAC の感度の測定については種々の報告があるがそれらを表・2 にまとめて示した。量子感度とは量子収率  $\phi$  と吸収光子数  $I$  の積  $\phi I$  で, これは PVAC の架橋数に比例する値である。表・1, 2 から異性化反応と架橋反応における増感剤の効果には類似性のあることがわかる。すなわち, PVAC の増感剤として非常に有効な 5-ニトロアセナフテンや 2-ニトロフルオレンは, 異性化反応においてもその効果が大きい。このことは異性

化反応におけるエネルギー伝達の機構が PVAC の増感機構と類似していることを暗示している。

(1966 年 8 月 22 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) B. K. Vaidya: Proc. Roy. Soc. (London) A 129, 299 (1930)
- 3) L. M. Minsk, J. G. Smith, W. P. Van Deusen, J. F. Wright: J. Appl. Polym. Sci., 2, 302 (1959)
- 4) 中村賢市郎, 菊池真一: 日化, 87, 930 (1966)