

青山 弘

目的別テーマ：高次機能創出加工

研究テーマ

15-3-19：光反応性高分子化合物に関する基礎的研究

ABSTRACT

The purpose of this project is to find the compounds which undergo efficient photocrosslinking when incorporated in polymer chains. For these compounds we chose imidazolidinetriones. N,N-Dialkyl-imidazolidinetriones underwent intermolecular hydrogen abstraction on irradiation in cyclohexane in spite of the fact that they possess γ -hydrogens. This finding indicates that the intermolecular hydrogen abstraction is extremely fast. The Stern-Volmer plot for the photoreaction in cyclohexane indicated that the rate constant was $1.2 \times 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. This is the largest value among those reported for intermolecular hydrogen abstraction by excited carbonyl compound.

Next, photochemical reactions of 2-thioxoimidazolidine-4,5-dione were studied. On excitation of the compound in hydrogen-donating solvents with visible light, photoreduction products via hydrogen abstraction were obtained. Hydrogen abstraction by the carbonyl group occurred on irradiation in alcoholic solvents, whereas that by the thiocarbonyl group took place on excitation in cyclohexane. These findings indicate that this compound can be used as a photocrosslinking agent by visible light.

The photochemical reactions of oxazolidinetriones and that of thiazolidinetriones were also studied. However, the former was unstable toward moisture, and the latter was not reactive.

研究目的

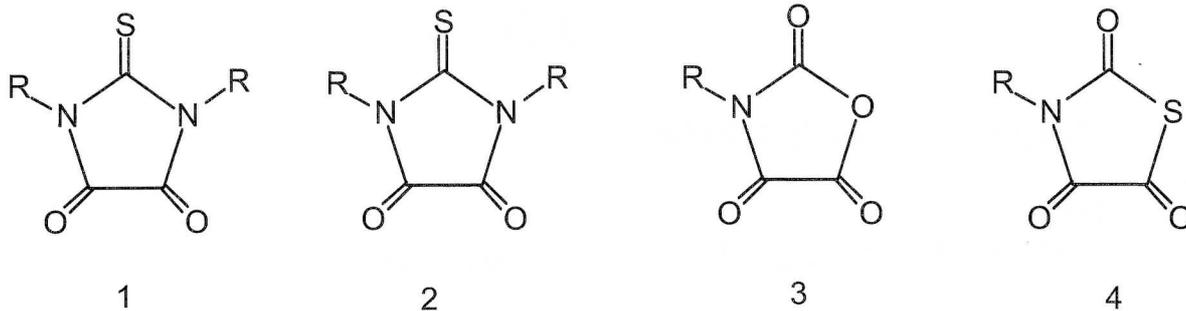
高分子鎖のなかに組み込んだとき光架橋反応や光分解反応など顕著な光反応性を示す化合物に関する基礎的研究をする。

5年間の研究内容と成果

本研究の目的は高分子鎖のなかに組み込んだとき効率良く光架橋反応をおこして不溶化するような基質を開発することにある。架橋反応としては分子間水素引き抜きを経由する付加反応を選んだ。これはこの反応により安定な炭素炭素結合が生成するからである。このような反応をおこす基質としてイミダゾリジントリオン(1)に着目し、その光化学反応を検討し、合わせて関連化合物についても研究した。イミダゾリジントリオンは尿素誘導体とシュウ酸誘導体から容易に合成でき、安定で毒性もない。光照射により分子間水素引き抜き反応をおこす化合物としてはケトンが良く知られているが、ケトンは分子間水素引き抜きより分子内水素引き抜きを効率良くおこすため、付加反応より開裂反応が優先しておこり、これによりポリマーの分解がおこってしまう。実際ケトン基を導入したポリマーは光分解性ポリマーとして用いられている。本研究で用いたイミダゾリジントリオンは窒素上にプロピル基のような分子内水素引き抜きをおこしうる基を導入してもシクロヘキサン中の光反応において分子間水素引き抜き反応をおこす事が明らかになった。この事実は分子間水素引き抜き反応が異常に速いことを示しており、Stern-Volmer plot 法により反応速度を推定したところ、 $1.2 \times 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という通常のケトンの250倍程度の大きな値となった。この値はこれまで知られているカルボニル化合物の分子間水素引き抜き反応の速度としては最も大きな値である。これはシス α ジカルボニル部位の2つの酸素が同時に関与した水素引き抜きがおこっているためと考えられる。反応速度が大きいということは他の副反応がおこりにくいという事を意味しており、この構造を高分子鎖のなかに組み込めば効率の良い光架橋反応がおこる可能性がある。

次にイミダゾリジントリオンの2位のカルボニル基をチオカルボニル基に替えた2-チオキソイミダゾリジン-4,5-ジオン(2)の光反応を研究した。この化合物はチオカルボニル基により可視光領域(500 nm以上)に吸収を持つため、通常の可視光による光反応が可能である。種々の水素供与性溶媒中で光照射したところ、アルコール中ではカルボニル基による水素引き抜きによる生成物が得られたが、シクロヘキサン中ではチオカルボニル基による水素引き抜きがおこった。アルコール中の光反応ではチオカルボニル基を選択的に励起してもカルボニル基からの反応が進行した。このように反応基質により反応する基が異なるという反応は光水素引き抜き反応では例がなく極めて興味深い結果である。いずれの場合にも期待した付加反応がおこっており、2-チオキソイミダゾリジン-4,5-ジオンは熱および

酸素に対して安定であるのでこの構造をポリマーに組み込めば可視光による架橋反応が可能である。



さらにつぎにイミダゾリジントリオンの窒素原子の一つを酸素原子に変えたオキサゾリジントリオン（3）の光反応を検討した。しかしこの化合物は水に対して不安定で光照射中に湿気により容易に加水分解するため本研究の目的には不適當であることがわかった。なお酸素原子の代りにイオウ原子に変えたチアゾリジントリオン（4）は湿気に対しては安定であったが光反応性が低かった。

以上の結果よりポリマーの光架橋反応をおこすための構造としては、イミダゾリジントリオンと2-チオキソイミダゾリジン-4, 5-ジオンが適していることが明らかになった。