

# 氏名 青山 弘

## 目的別テーマ：高次機能創出加工

### 15年度研究テーマ

15-3 - 19 : テーマ名: 光反応性高分子化合物に関する基礎的研究

### ABSTRACT

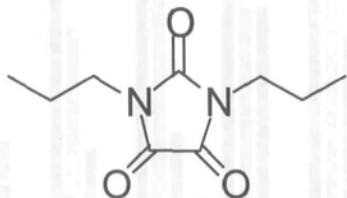
It is well-known that intramolecular hydrogen abstraction of excited carbonyl compounds via six-membered cyclic transition states ( $\gamma$ -hydrogen abstraction) is much faster than intermolecular hydrogen abstraction. However, N,N-Dialkyl-imidazolidinetriones underwent intermolecular hydrogen abstraction on irradiation in cyclohexane in spite of the fact that they possess  $\gamma$ -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  $3.1 \times 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . This value is the largest among those reported for intermolecular hydrogen abstraction by excited carbonyl compound.

### 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。

### 一年間の研究内容と成果

光反応性物質としてイミダゾリジントリオンを選び、その光反応性を検討した。NNジアルキルイミダゾリジントリオンは尿素誘導体とシュウ酸クロリドから容易に合成できる化合物で、熱的に安定であり、可視光に対しても安定である。NNジプロピルイミダゾリジントリオンは水素供与性のないアセトニトリル中の光反応では6員環遷移状態を経由する分子内 $\gamma$ 水素引き抜き反応をおこすが、シクロヘキサン中の反応では分子内反応はおこさずシクロヘキサンからの分子間水素引き抜き反応のみをおこす。これは通常のケトンなどのカルボニル化合物の光反応とは全く異なっており、興味深い。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、 $1 \times 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  という通常のケトンの1000倍程度の大きな値となった。これはシス $\alpha$ 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。



NNジプロピルイミダゾリジントリオン

### 展望

今後光反応の波長を可視光に拡張するためカルボニル基をチオカルボニル基に変えたチオン誘導体を合成しその光反応を検討する。またシス $\alpha$ ジカルボニル構造を持つ他の複素環化合物について同様の研究を行うことによって新たな展開が期待できる。