論文特集「光化学反応とその応用」——ノート——

(日本化学会誌, 1984, (1), p.207~210)

© 1984 The Chemical Society of Japan

側鎖に *p*-(2-ベンゾイルビニル)シンナモイルオキシ基を有するポリマーの合成とその光反応性¹⁾²⁾

(1983年7月27日受理)

飯沢孝司*・西久保忠臣・種市宏・長谷川正木**

1 緒言

感光性基としてケイ皮酸エステル型やベンジリデンアセトフェノン (BAP) 型の側鎖を有する種々のポリマーが合成され³⁾, その光反応性や感度についても多くの報告^{4)~7)}がある。またこれまで、一般的に側鎖にシンナモイルオキシ (以下 CIN と略記する) 基を有するポリマーと比較して BAP 基を有するポリマーは高い光反応性を示すことが知られているが、同一ポリマー骨格にそれぞれの感光性基を導入し、その光反応性や感度について検討した報告はない。著者らはこれまで種々の感光性基の探索や感光性樹脂の新しい合成方法の確立について検討を行ない、いくつかの興味ある知見を得ている。

本報では、より高感度の感光性樹脂の合成を目的として、側鎖に *p*-(2-ベンゾイルビニル)シンナモイルオキシ (PBVC) 基を有するポリマーを合成し、その光反応性や感度について検討を行った。さらに同様の方法により、側鎖に CIN 基または *p*-(2-ベンゾイルビニル)ベンゾイルオキシ (PBVB) 基を有するポリマー類を合成し、同一骨格を有するポリマー側鎖中のそれぞれの感光性基の光反応性やポリマーの感度についても比較検討を行ったので報告する。

2 実験

2.1 試薬

溶媒類は常法により精製使用した。

ポリ(クロロメチルスチレン) (PCMS) は既報⁸⁾と同様に市販モノマーをラジカル重合し使用した。収率 71%, 還元粘度 0.12

(0.5 g/dl, ベンゼン, 30°C)。

ポリ(エピクロロヒドリン) (PECH) は市販品 (Herclor H) をアセトン-メタノールにより2回再沈精製し、使用した。還元粘度 7.56 (0.5 g/dl, DMF, 30°C)。

ケイ皮酸, フェニルトリエチルアンモニウムクロリド (PTEAC), テトラブチルアンモニウムクロリド (TBAB), ヨウ化カリウム (KI), 2,2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル (DPPH) は市販品をそのまま使用した。*N*-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン (ANA), 5-ニトロアセナフテン (NAN), ベンゾイン=エチルエーテル (BEE), *p*-メトキシフェノール (MQ) は市販品を再結晶して使用した。*p*-(2-ベンゾイルビニル)安息香酸は既法⁹⁾にしたがって *p*-ホルミル安息香酸とアセフェノンから合成した。*p*-(2-ベンゾイルビニル)ケイ皮酸は同様に *p*-ホルミルケイ皮酸¹⁰⁾とアセトフェノンから合成し、MEK で再結晶した。収

Polymer	R
Ia, IIa	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-$
Ib, IIb	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$
Ic, IIc	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$
IId	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$ (50 mol%) (50 mol%)

神奈川大学工学部応用化学科, 221 横浜市神奈川区六角橋
** 東京大学工学部合成化学科, 113 東京都文京区本郷

- この報文を“感光性樹脂に関する研究 (第22報)”とする。
- 前報 (第21報), 西久保忠臣, 高橋栄治, 飯沢孝司, 長谷川正木, 日化, 1984, 2月号掲載。
- たとえば, 西久保忠臣, “感光性樹脂の合成と応用(続)”, シーエムシー (1980) p.1~47.
- L. M. Minsk, J. G. Smith, W. P. Van Deusen, J. F. Wright, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, 302(1959).
- E. M. Robertson, W. P. Van Deusen, L. M. Minsk, *ibid.*, **2**, 308(1959).
- C. C. Unruh, *ibid.*, **2**, 358(1959).
- C. C. Unruh, A. C. Smith, Jr., *ibid.*, **3**, 310(1960).
- T. Iizawa, T. Nishikubo, E. Takahashi, M. Hasegawa, *Makromol. Chem.*, **184**, 2297(1983).

9) 飯田弘忠, 飯田博子, 工化, **71**, 525(1968).10) R. H. Wiley, P. H. Habson, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2340(1949).

Table 1 Conditions and results of substitution reactions of PECH and PCMS with potassium salt of photosensitive groups

No.	Polymer (mmol)	Solvent (ml)	Salt of photo-sensitive group (mmol)	Catalyst (mmol)	Temp. (°C)	Time (h)	Yield (g)	Degree of esterification (mol%)	$\eta_{sp/c}^{a)}$
1	PECH(25)	NMP (50)	CIN (25)	PTEAC (2.5)	100	10	3.24	79.8	0.82
2	PECH(25)	NMP (50)	PBVB(25)	PTEAC (2.5)	100	3	—	—	Gel
3	PECH(25)	NMP (50)	PBVB(25)	KI (25)	100	30	—	14.4 ^{b)}	
				PTEAC (2.5)	60	30	5.74	36.9	0.12
4	PECH(25)	NMP (50)	PBVC(25)	KI (25)	100	30	—	23.8 ^{b)}	
				PTEAC (2.5)	60	30	3.35	27.3	0.05 ^{c)}
5	PCMS(25)	NMP (50)	CIN (25)	PTEAC (2.5)	50	10	6.10	93.7	0.07
6	PCMS(25)	NMP (50)	PBVB(25)	PTEAC (2.5)	25	20	8.43	99.9	0.09
7	PCMS(25)	NMP (50)	PBVC(25)	PTEAC (2.5)	25	20	8.53	99.3	0.12 ^{c)}
8	PCMS(25)	NMP (50)	CIN (12.5) PBVB(12.5)	PTEAC (2.5)	50	10	7.35	99.8	0.13
9	PCMS(25)	Benzene(50)	CIN (25)	TBAB (2.5)	70	24	6.03	78.4	0.15
10	PCMS(25) ^{d)}	Benzene(50)	CIN (25)	TBAB (2.5)	30	24	3.12	51.2	0.13
11	PCMS(25) ^{d)}	Benzene(50)	CIN (25)	TBAB (2.5)	70	24	4.02	82.1	0.12

a) Measured at 0.5 g/dl in benzene at 30°C.

b) The content of pendant iodomethyl group, which was measured by ¹H-NMR spectrum, in the polymer.

c) Measured at 0.5 g/dl in DMF at 30°C.

d) PCMS solution was obtained by the polymerization of the monomer and diluted with benzene until the concentration was 0.5 mol/dl.

率 56%, mp 248~249°C.

IR (KBr) (cm⁻¹): 1700 (C=O, カルボン酸), 1670 (C=O, ケトン), 1640 (C=C, CIN 性), 1610 (C=C, BAP 性)

分析値 C 77.70%, H 5.20%

C₁₈H₁₄O₃ としての

計算値 C 78.68%, H 5.07%

PBVC, PBVB および CIN 基をもつカルボン酸のカリウム塩は THF 中またはメタノール中で、既報⁸⁾と同様にして、水酸化カリウムと対応するカルボン酸から合成した。*p*-(2-ベンゾイルビニル)ケイ皮酸メチルエステルは少量の硫酸を触媒として用いてカルボン酸と過剰のメタノールから合成し、メタノールで2回再結晶した。収率 92%, mp 139~140°C.

IR (KBr) (cm⁻¹): 1720 (C=O, エステル), 1665 (C=O, ケトン), 1640 (C=C, CIN 性), 1600 (C=C, BAP 性)

分析値 C 77.60%, H 5.80%

C₁₉H₁₆O₃ としての

計算値 C 78.08%, H 5.84%.

2.2 感光性ポリマーの合成

代表的な例を示し、他は表1にまとめた。

PCMS 3.82 g (25 mmol) を *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) 50 ml に溶かし、これに *p*-(2-ベンゾイルビニル)ケイ皮酸カリウム 7.90 g (25 mmol) と PTEAC 0.53 g (2.5 mmol) を加え 25°C で 20 時間反応を行なった。反応溶液を 500 ml の水に注いでポリマーを沈殿させ、THF-水、THF-メタノールで各2回再沈精製をくり返し、減圧乾燥した。収量 8.53 g, 感光性基の導入率 (ハロゲン分析値から求めた) 99.3%, 還元粘度 0.12 (0.5 g/dl, DMF, 30°C)。

2.3 *p*-(2-ベンゾイルビニル)ケイ皮酸の光反応

標記のメチルエステル 0.88 g (3 mmol) を THF 17.5 ml に溶かし、これを 20 ml のガラスアンプルに仕込み、脱気封管後、25°C で高圧水銀燈 (ウシオ電機(株)製, UV-452) を用いて 3 cm

の距離から 100 時間照射した。反応物溶液は THF で希釈し、生成した少量のゲル状物をガラス濾過器を用いて除去し、濾液を 300 ml の水に注いで反応生成物を沈殿させ、減圧乾燥し白色粉末状物を得た。収量 0.73 g, $\bar{M}_w$ (GPC により測定) = 15000。

2.4 ポリマーの光反応性の測定

既報¹¹⁾と同様の方法で行ない、側鎖に PBVC 基を有するポリマーは、それぞれケイ皮酸に基づく 1640 cm⁻¹ とベンジリデンアセトフェノンに基づく 1610 cm⁻¹ の C=C の減少速度を測定した。また側鎖に PBVB 基または CIN 基を有するポリマーは、それぞれ 1610, 1640 cm⁻¹ の減少速度を測定した。

2.5 相対感度の測定

既報⁸⁾と同様の操作で感光液を銅板上に塗布、乾燥し、コダックステップタブレット No. 2 を重ねてケミカルランプ (15W × 7 本) で 3 cm の距離から 1 分間露光し、THF で 2 分間現象を行ない、その不溶化段数を求めた。またこの結果から得られたポリマー II a に 20 mol% の NAN を増感剤として添加した場合の感度を基準値 100 として、相対感度⁵⁾を計算した。

3 結果および考察

NMP 中で PECH とケイ皮酸カリウムの反応¹²⁾はよく進行したが、同様の条件下での *p*-(2-ベンゾイルビニル)安息香酸カリウムとの反応では、反応中にゲル化が起こった。したがって以後の PECH と *p*-(2-ベンゾイルビニル)安息香酸カリウムおよび *p*-(2-ベンゾイルビニル)ケイ皮酸カリウムの反応は、始めに PECH と KI を反応させて側鎖にヨードメチル基を導入し、その後、60°C で感光性基の導入を行なった。しかしながらこの方法では感光性基の導入率は低く、それぞれ側鎖に、36.9 mol% の PBVB 基と 14.4 mol% のヨードメチル基および 27.3 mol% の

11) T. Nishikubo, T. Iizawa, M. Hasegawa, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **19**, 113(1981).

12) 西久保忠臣, 一条太郎, 高岡恒郎, 日化, 1973, 35.

Fig. 1 The rate of disappearance of photoreactive double bond in polymer IIa~c

▲: -OCO-CH=CH- of IIa, ●: -CH=CH-CO- of IIb
△: -OCO-CH=CH- of IIc, ○: -CH=CH-CO- of IIc

PVBC 基と 23.8 mol% のヨードメチル基を有するポリマーが得られた。

PCMS とそれぞれの感光性化合物との NMP 中の反応では、いずれも感光性基の高い導入率が達成された。またすでに報告¹³⁾した相間移動触媒反応の知見に基づき、TBAB を使用したベンゼン中での PCMS とケイ皮酸カリウムとの反応 (No. 9) では 78.4 % の反応率を示した。さらにモノマーの重合とこの方法を組み合わせたワンポットの反応 (No. 11) では No. 11 の見かけのポリマー収量は No. 5 と比較して低かったが、PCMS の収率が 70% 程度であることを考慮すると、この方法は有効な機能性ポリマーの合成方法であると思われる。

図 1 に示したように、ポリマー IIc 側鎖の PBVC 基の 2 種の二重結合は、いずれも単独の感光性基 PBVB および CIN と比較して高い光反応性を示した。PECH から合成したポリマー類 (IIa~c) は、それぞれの感光性基の導入率が低いにもかかわらず、それぞれの感光性基は図 1 と同程度の光反応性を示した。

つぎに、ポリマー側鎖の光反応は、ANA や NAN の添加では促進されなかったが、BEE を添加することにより加速され、さらに MQ や DPPH を添加することによりいちじるしく減速され

Fig. 2 The rate of disappearance of photoreactive double bond in polymer IIc

○: no photosensitizer, △: BEE (20 mol%), ▽: ANA (20 mol%), ⊙: MQ (20 mol%), ●: DPPH (2 mol%), ▲: BEE (20 mol%) + DPPH (2 mol%)

Table 2 Relative photosensitivities of the polymers

Polymer	Photosensitizer	Insoluble step No.	Relative photosensitivity
IIa	NAN (20 mol%)	4	100 ^{a)}
IIb	None	10	800
IIc	None	15	4500
IIc	NAN (20 mol%)	15	4500
IIc	BEE (20 mol%)	20	25100

a) Standard.

た (図 2)。また側鎖に PBVC 基を有するポリマー (IIc) の UV スペクトルの光照射 1 分後からの変化 (図 3 (B)) は、側鎖にそれぞれ 50 mol% の CIN と PBVB 基を有するポリマー (II d) の UV スペクトルの変化 (C) とよく類似している。さらに *p*-(2-ベンゾイルビニル)ケイ皮酸メチルの光反応では、 $\bar{M}_w \approx 15000$ 程度のオリゴマーが生成すると同時に、少量のゲル状物も生成した。またこのオリゴマーの ¹H-NMR スペクトルでは、 $\delta = 4.2 \sim 4.9$ ppm¹⁴⁾¹⁵⁾ 付近に CIN 基や BAVB 基の光二重化反応により生成するシクロブタン環性のメチンプロトンが認められず 3.0~

Fig. 3 Change in UV spectra of polymer IIc and II d

A: IIc (<60 s), B: IIc (>60 s), C: II d

13) T. Nishikubo, T. Iizawa, K. Kobayashi, Y. Masuda, M. Okawara, *Macromolecules*, **16**, 722(1983).
14) G. Montaudo, S. Cassamese, *J. Org. Chem.*, **38**, 710 (1973).

15) P. Beynon, A. W. Payne, J. F. Trigg, *J. Photo. Sci.*, **30**, 22(1982).
16) P. L. Egerton, E. Pitts, A. Reiser, *Macromolecules*, **14**, 95(1981).

3.8 ppm 付近に連鎖反応生成物に基づく幅広いメチンプロトンのピークを示した。

以上の結果から、ポリマー側鎖の PBVC 基の光反応では、シンナモイルオキシ基のように光二量化反応¹⁶⁾が優先的に起こるのではなく、それぞれの二重結合のランダムなラジカル共重合が優先的に起こり、高い光反応性を示すものと思われる。また側鎖に

PBVC 基を有するポリマーは側鎖に CIN 基を有するポリマーとその増感剤 NAN からなる系と比較して高い感度を示すばかりでなく、増感剤として BEE を添加するとシンナモイルオキシ系のポリマーの約 250 倍の感度を示した。以上の結果から PBVC 基はすぐれた感光性基であり、今後の応用が期待できる。

Special Articles on Photochemical Reactions and Applications —Note—

Synthesis and Photochemical Reactivity of the Polymer with Pendant *p*-(2-Benzoylvinyloxy)cinnamoyloxy Group†

Takashi IIZAWA*, Tadatomi NISHIKUBO, Hiroshi TANEICHI
and Masaki HASEGAWA**

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa
University; Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi 221 Japan*

*** Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, University of
Tokyo; Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 Japan*

The polymers with pendant *p*-(2-benzoylvinyloxy)cinnamoyloxy (PBVC) group were synthesized by the reaction of poly(1-chloro-2-epoxypropane) or poly(chloromethylstyrene) with potassium salt of *p*-(2-benzoylvinyloxy)cinnamic acid in an aprotic polar solvent. The polymers with pendant cinnamoyloxy (CIN) or *p*-(2-benzoylvinyloxy)benzoyloxy (PBVB) group were also prepared by the reactions of the polymers with the corresponding salts in an aprotic polar solvent or by phase transfer catalysis. It was found in measuring photochemical reactivity and practical photosensitivity that the polymers with pendant PBVC group have higher photochemical reactivity and practical photosensitivity than the polymers with pendant CIN or PBVB group.

† Study of Photopolymer. XXII.