高分子増感剤を用いた光反応

——側鎖に増感基とアニオン性の基質結合基を有する複合機能型高分子増感剤の合成とそれらを用いた光化学反応¹⁾²⁾——

(1990 年 10 月 23 日 受理)

猪俣克巳・川島辰雄・鈴木靖之・西久保忠臣*

増感剤モノマーとメタクリル酸とのラジカル共重合により, 側鎖に増感基とカルボキシル基を有する高分子増感剤を合成した。さらに, 得られた共重合体中のカルボキシル基を種々の塩基で中和することにより側鎖にアニオン性の基質結合基と増感基を有する複合機能型高分子増感剤を合成した。合成した複合機能型高分子増感剤を用いて四級塩構造を有するケイ皮酸誘導体の光増感反応を行い, 優れた増感効果を示すことが明らかとなった。また, 増感効果におよぼすポリマー鎖中の増感剤含有率, 反応系中の増感剤濃度, 基質結合基の対カチオンおよび反応溶媒の影響などについて詳細に検討したところ, 興味ある結果が得られた。

1 緒 言

高分子増感剤を用いた種々の有機化合物の異性化, 二量化, 付加環化, 酸化などの光化学反応の研究はよく知られている³⁾⁴⁾。また, 不溶性の高分子増感剤は光反応後の除去が容易であることや回収後の再利用が期待できるなどの理由から太陽エネルギーの蓄積・変換系への応用についていくつか検討されている⁵⁾。

たとえば, Leermakers と James⁶⁾ は増感剤としてポリ(ビニルフェニルケトン)を用いたノルボルナジエンの光原子価異性化反応を報告している。Blossey と Neckers⁷⁾ はベンゾフェノン残基を有する橋かけポリスチレンビーズを合成し, これを用いたマリンの光二量化反応などを報告している。さらに, Hautala ら⁸⁾ はポリスチレンビーズやシリカゲルビーズに 4-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンを固定化した高分子増感剤を用いた種々の増感光化学反応を報告している。そのほかにも数多くの高分子増

感剤に関する研究が報告されている^{9)~16)}。しかしながら, これらの高分子増感剤はその分子運動が制限されるために反応系中で基質との接触が起こりにくく, また隣接する増感剤基質間での自己消光作用のために Neckers らの報告¹²⁾を除いては対応する低分子増感剤よりもその増感効果は低いものであった。

最近著者ら^{2), 17)~20)}は, 側鎖に増感基と基質結合基としてカチオン性の第四オニウム塩構造を有する複合機能型高分子増感剤の概念を提案し, これらの複合機能型高分子増感剤は側鎖の基質結合基の効果的な濃縮作用により対応する低分子増感剤よりも優れた増感効果を示すことを見いだした。また, 複合機能型高分子増感剤を用いた増感光化学反応はポリマー鎖中の増感剤の含有率や反応系中の増感剤の濃度, 基質結合基のアルキル鎖長などに依

神奈川大学工学部応用化学科, 221 横浜市神奈川区六角橋

- 1) この報文を“高分子増感剤に関する研究(第6報)”とする。
- 2) 前報(第5報) T. Nishikubo, T. Kondo, K. Inomata, *Macromolecules*, **22**, 3827(1987)。
- 3) 徳丸克己, 大河原 信綱, “増感剤”講談社サイエンスフィク (1987)。
- 4) 西久保忠臣, 高分子加工, **36**, 314(1987)。
- 5) たとえば, M. S. Wrington, “Interfacial Photoprocess: Energy Conversion and Synthesis”, *Am. Chem. Soc.*, (1980)。
- 6) P. A. Leermakers, F. C. James, *J. Org. Chem.*, **32**, 2898(1968)。
- 7) たとえば, E. C. Blossey, D. C. Neckers, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 323。
- 8) R. R. Hautala, J. Little, E. Sweet, *Sol. Energy*, **19**, 503(1977)。

- 9) N. Asai, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.*, **45**, 2903 (1980)。
- 10) S. N. Gupta, L. Thijis, D. C. Neckers, *Macromolecules*, **13**, 1037(1980)。
- 11) J. Paczkowski, D. C. Neckers, *ibid.*, **18**, 1245(1985)。
- 12) B. Paczkowska, J. Paczkowski, D. C. Neckers, *ibid.*, **19**, 863(1986)。
- 13) E. C. Blossey, D. C. Neckers, A. L. Thayer, A. P. Schaap, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5820(1973)。
- 14) A. P. Schaap, A. L. Thayer, E. C. Blossey, D. C. Neckers, *ibid.*, **97**, 3741(1975)。
- 15) S. Tamagaki, C. E. Liesner, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.*, **45**, 1573(1980)。
- 16) A. P. Schaap, A. L. Thayer, K. A. Zaklika, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4016(1979)。
- 17) 内田二朗, 西久保忠臣, 日化, **1986**, 955。
- 18) T. Nishikubo, J. Uchida, K. Matsui, T. Iizawa, *Macromolecules*, **21**, 1583(1988)。
- 19) T. Nishikubo, K. Abe, J. Uchida, *Makromol. Chem.*, **190**, 1471(1989)。
- 20) 猪俣克巳, 西久保忠臣, 日化, **1989**, 1129。

じるしく影響されることも明らかにした。

さらに、側鎖にアニオン性の基質結合基を有する複合機能型高分子増感剤は基質結合基として第四オニウム塩構造を有する高分子増感剤と同様に優れた増感効果を示すことが期待できる。以上のことから、本研究では、側鎖に増感基とアニオン性の基質結合基を有する親水性の複合機能型高分子増感剤の合成とそれらを用いた第四級塩構造を有するケイ皮酸誘導体の光増感異性化反応について詳細に検討したので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

溶媒類は常法により精製したものを使用した。メタクリル酸 (MA), *p*-(クロロメチル)スチレン (CMS) は、それぞれ市販品を蒸留精製して使用した。重合開始剤 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) は 40°C 以下でメタノールから再結晶して使用した。水酸化カリウム (KOH), 水酸化ナトリウム (NaOH), 水酸化リチウム (一水和物) (LiOH), トリエタノールアミン (TEA) およびトリエチルアミンは市販品をそのまま使用した。1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン (DBU) は市販品を蒸留精製して使用した。ジメチルエタノールアミン, メチルプロミドは市販品をそのまま使用した。テトラブチルアンモニウムブロミド (TBAB) はテトラヒドロフラン (THF) から再結晶して使用した。ケイ皮酸クロリドはケイ皮酸と塩化チオニルとの反応により合成した。カリウム *p*-ニトロフェノキシド (PNP) およびカリウム 4-ニトロ-1-ナフトキシド (PNN) はそれぞれ *p*-ニトロフェノールおよび 4-ニトロ-1-ナフトールと KOH との中和反応により合成したものを使用した。増感剤モノマー *p*-(4-ニトロフェノキシメチル)スチレン (NPMS), *p*-(4-ニトロ-1-ナフトキシメチル)スチレン (NNMS) は既報¹⁰⁾を参考にしてそれぞれ相間移動触媒 (PTC) として TBAB を用いて CMS と PNP または PNN との反応により合成し、メタノールで再結晶して使用した。

2.2 増感剤モノマー NPMS と NNMS の合成

NPMS は、CMS (4.58 g; 30 mmol) と PNP (7.97 g; 45 mmol) とを *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) (30 ml) 中で PTC として TBAB (0.97 g; 3 mmol) を用いて室温で 24 時間反応させた。反応溶液を水に注ぎ、析出した結晶物を濾別し、メタノールで再結晶した。収量: 5.62 g (73.4%)。mp: 95.0~96.0 °C。

IR (KBr) (cm^{-1}): 1635 (C=C), 1520, 1340 ($-\text{NO}_2$), 1250 (Ar-O-C)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 内部標準 TMS) δ (ppm): 5.1 (s, 2 H, C-CH₂-O), 5.2, 5.7 (m, 2 H, CH₂=C), 6.6 (m, 1 H, C=CH), 6.8~8.2 (m, 8 H, Aromatic H)

元素分析値 $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ としての

計算値 C 70.58%, H 5.13%, N 5.49%

分析値 C 70.65%, H 5.22%, N 5.47%

NNMS は NPMS と同様に CMS (9.2 g; 62 mmol) と PNN (19.6 g; 93 mmol) とを DMF (50 ml) 中で TBAB (1.93 g; 6 mmol) を用いて合成した。収量: 7.15 g (40.1%) mp: 109.5~110.5°C。

IR (KBr) (cm^{-1}): 1630 (C=C), 1510, 1320 ($-\text{NO}_2$), 1270

(Ar-O-C)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 内部標準 TMS) δ (ppm): 5.2 (s, 2 H, C-CH₂-O), 5.3, 5.7 (m, 2 H, CH₂=C), 6.7 (m, 1 H, C=CH), 7.2~8.8 (m, 10 H, Aromatic H)

元素分析値 $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ としての

計算値 C 74.74%, H 4.95%, N 4.59%

分析値 C 74.13%, H 4.91%, N 4.53%

2.3 (2-シンナモイルオキシエチル)ジメチルアミン (CEDA) の合成

CEDA はジメチルエタノールアミン (2.23 g; 25 mmol) とトリエチルアミン (10 ml) とをクロロホルム 120 ml に溶かし、氷冷したのち、ケイ皮酸クロリド (4.65 g; 25 mmol) のクロロホルム溶液を滴下し、その後室温で 24 時間反応させた。反応溶液を希 NaOH 水溶液と水で数回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで脱水した。溶媒を減圧除去したのち、減圧蒸留した。bp: 145~147°C/0.03 mmHg, 収量: 5.02 g (91.6%)。

IR (neat) (cm^{-1}): 1720 (C=O), 1640 (C=C), 1170 (C-O-C), 980 (*trans*-alkene)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 内部標準 TMS) δ (ppm): 2.3 (s, 6 H, N-CH₃), 2.7 (t, $J=6$ Hz, 2 H, C-CH₂-N), 4.3 (t, $J=6$ Hz, 2 H, O-CH₂-C), 6.5 (d, $J=17$ Hz, 1 H, C=CH-C), 7.4 (m, 5 H, Aromatic H), 7.7 (d, $J=17$ Hz, 1 H, Ar-CH=C)

2.4 (2-シンナモイルオキシエチルトリメチル)アンモニウムブロミド (CETAB) の合成

CETAB は CEDA (4.38 g; 20 mmol) を DMF 50 ml に溶かし、氷冷したのち、これにメチルプロミド 25 ml を加え、容器を密封して室温で 24 時間反応させた。反応溶液をエーテルに注ぎ、析出した結晶物を濾別し、アセトニトリルで再結晶した。収量: 4.23 g (67.4%), mp: 171.5~172.0°C。

IR (KBr) (cm^{-1}): 1720 (C=O), 1640 (C=C), 1170 (C-O-C), 980 (*trans*-alkene).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 内部標準 TMS) δ (ppm): 3.15 (s, 9 H, N-CH₃), 3.95 (m, 2 H, C-CH₂-N), 4.6 (m, 2 H, O-CH₂-C), 6.6 (d, $J=17$ Hz, 1 H, Ar-C=CH), 7.3~7.8 (m, 6 H, Ar-CH=C, Aromatic H)

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{NBr}$ としての

計算値 C 53.51%, H 6.42%, N 4.46%

分析値 C 53.52%, H 6.45%, N 4.48%

2.5 複合機能型高分子増感剤の合成

2.5.1 NPMS と MA の共重合: 代表的な合成例を以下に示し、他は表 1 にまとめた。

NPMS (1.021 g; 4 mmol), MA (3.099 g; 36 mmol) および AIBN (0.066 g; 0.4 mmol) を DMF 20 ml に溶かし、窒素気流下、60°C で 1 時間、さらに 80°C で 3 時間ラジカル共重合を行った。反応溶液を 800 ml の水に注ぎ、ポリマー (P-5) を沈殿さ

CETAB

Table 1 Conditions and results of copolymerization of sensitizer monomer with MA^{a)}

No.	Sensitizer (mmol)	MA (mmol)	AIBN (mmol)	Solvent (ml)	Yield g (%)	Sens. unit (mol%)	η_{sp}/c ^{b)}
P-1	NPMS; 0.8	79.2	0.8	40	6.65 (94.7)	1.0	0.40
P-2	NPMS; 1.2	38.8	0.4	20	3.19 (87.5)	3.3	0.34
P-3	NPMS; 2.0	38.0	0.4	20	2.09 (55.2)	7.0	0.39
P-4	NPMS; 3.2	36.8	0.4	20	2.98 (62.1)	11.0	0.27
P-5	NPMS; 4.0	36.0	0.4	20	3.20 (77.5)	15.0	0.26
P-6	NPMS; 20.0	180.0	1.6	100	14.61 (70.9)	15.5	0.28
P-7	NPMS; 6.0	34.0	0.4	20	3.78 (84.8)	19.0	0.11
P-8	NPMS; 8.0	32.0	0.4	20	3.63 (75.7)	27.0	0.11
P-9	NNMS; 4.0	36.0	0.4	20	2.53 (59.4)	13.2	0.19

a) The reaction was carried out in DMF at 60°C for 5 h and then 80°C for 3 h.

b) Measured at a concentration of 0.5 g/dl in water at 30°C.

Table 2 Neutralization of carboxyl group in copolymer with various bases^{a)}

No.	Starting polymer	COOH group (mmol)	Base (mmol)	Solvent (ml)	Yield (g)	η_{sp}/c ^{b)}
P-10	P-1	15.0	KOH; 15.0	60	1.70	2.70
P-11	P-2	5.0	KOH; 5.0	20	0.59	1.89
P-12	P-3	5.0	KOH; 5.0	20	0.68	2.66
P-13	P-4	5.0	KOH; 5.0	20	0.65	1.42
P-14	P-5	5.0	KOH; 5.0	20	0.68	0.83
P-15	P-6	5.0	LiOH; 5.0	30 ^{c)}	0.81	1.68
P-16	P-6	5.0	NaOH; 5.0	20	0.71	1.40
P-17	P-6	5.0	KOH; 5.0	20	0.74	0.74
P-18	P-6	5.0	TEA ^{d)} ; 5.0	20	1.01	0.61
P-19	P-6	5.0	DBU ^{e)} ; 5.0	20	1.47	0.94
P-20	P-7	5.0	KOH; 5.0	20	0.82	0.64
P-21	P-8	3.0	KOH; 3.0	20	0.61	0.37
P-22	P-9	5.0	KOH; 5.0	20	1.10	0.43

a) The reaction was carried out in methanol at room temperature for 2 h.

b) Measured at a concentration of 0.5 g/dl in H₂O at 30°C.

c) This reaction was carried out in methanol/water (20 ml/10 ml).

d) TEA; Triethanolamine.

e) DBU; 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene.

せ, エタノール-エーテルで2回再沈精製したのち, 60°C で減圧乾燥した。収量: 3.20 g (77.5%)。還元粘度: 0.13 (0.5 g/dl, DMF, 30°C), 組成比: NPMS: MA=15.0: 85.0 (¹H-NMR スペクトルから求めた)。

IR (film) (cm⁻¹): 3000 (-OH), 1710 (C=O), 1520, 1350 (-NO₂), 1270 (Ar-O-C)

¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 内部標準 TMS) δ (ppm): 1.0(-CH₃),

1.8 (main chain), 5.2 (Ar-CH₂-O), 6.9~7.3, 8.0~8.2 (Aromatic H)

2.5.2 NNMS と MA の共重合: NNMS (1.221 g; 4 mmol), MA (3.099 g; 36 mmol) および AIBN (0.066 g; 0.4 mmol) を DMF 20 ml に溶かし, 窒素気流下, 60°C で5時間, さらに 80°C で3時間ラジカル共重合を行った。反応溶液を 800 ml の水に注ぎ, ポリマー (P-9) を沈殿させ, メタノール-エーテルで

2回再沈精製したのち、60°C で減圧乾燥した。収量：2.53 g (59.4%)。還元粘度：0.19 (0.5 g/dl, DMF, 30°C)。組成比：NNMS : NA = 13.2 : 86.8 (¹H-NMR スペクトルから求めた)

IR (film) (cm⁻¹): 3000 (-OH), 1710 (C=O), 1520, 1320 (-NO₂), 1280 (Ar-O-C)

¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 内部標準 TMS) δ (ppm) : 1.0(-CH₃), 1.8(main chain), 4.5(Ar-CH₂-O), 6.8~8.6(Aromatic H)

2.5.3 側鎖にアニオン性の基質結合基と増感基を有する複合機能型高分子増感剤の合成：代表的な合成例を以下に示し、他は表2にまとめた。

NPMS 含有率 15.5 mol% の高分子増感剤 (P-6) (0.665 g ; カルボキシル基として 5.0 mmol) をメタノール 20 ml に溶かし、KOH (0.330 g ; 5.0 mmol) を加え、室温で2時間反応させた。反応溶液を 300 ml のエーテルに注ぎ、ポリマー (P-17) を沈殿させ、濾別し、60°C で減圧乾燥した。収量：0.74 g, 還元粘度：0.74 (0.5 g/dl, water, 30°C)

2.6 複合機能型高分子増感剤を用いたケイ皮酸誘導体の増感光化学反応

代表的な光化学反応例を以下に示す。

光化学反応は、CETAB (3.77 mg ; 3.0×10^{-5} mol/l) と 15.5 mol% のニトロフェノキシル (NP) 基を有する複合機能型高分子増感剤 (P-17) (2.54 mg ; 増感基として 6.0×10^{-6} mol/l) を純水 400 ml に溶かし、30°C, 窒素気流下、光源として 500 W 超高压水銀灯 (ウシオ電機(株)製, USH-500 D) を用いてフィルター (東芝(株)製, UV-33) を通して行った。異性化率および反応速度定数は UV スペクトル (島津(株)製, UV-240) の CETAB に基づく最大吸収波長 (水中では 281 nm) の吸光度の減少から求めた。

3 結果および考察

3.1 複合機能型高分子増感剤の合成

増感剤モノマー (NPMS, NNMS) と MA のラジカル共重合は開始剤として AIBN を用いて行い、側鎖に増感基とカルボキシル基を有する高分子増感剤を合成し、その結果を表1にまとめた。得られた共重合体の還元粘度 (η_{sp}/c) はポリマー鎖中の増感剤含有率が増加するにしたがい、減少する傾向を示した。これは、ポリマー鎖中のカルボキシル基と粘度測定溶媒である DMF との相互作用の影響や増感剤モノマーのニトロ基の連鎖移動反応によるものと思われる。

次に、ラジカル共重合によって合成したポリマー側鎖のカルボキシル基を種々の塩基を用いて中和し、側鎖にアニオン性の基質結合基と増感基を有する複合機能型高分子増感剤を合成した。その結果を表2に示した。増感基として NP 基を 15.5 mol% 有するポリマーについて比較すると、対カチオンとしてリチウムを有する P-15 がもっとも高粘度であり、以下、ナトリウム、カリウムの順に粘度は低下した。このことは、親水性の高いポリマーほど水中では、分子鎖がより広がっているためと思われる。また、塩構造の含有率が高いポリマーほど高粘度であった。

3.2 複合機能型高分子増感剤を用いた CETAB の増感光化学反応

合成した種々の複合機能型高分子増感剤や低分子増感剤 ; 2-(4-ニトロフェニルカルバモイル)プロパン酸カリウム (NPPK)

を用いて CETAB の増感光化学反応を行い、それらの増感効果について検討を行った。図1に P-12 を用いた際の CETAB の典型的な UV スペクトル変化を示した。その結果、CETAB の *trans*-ケイ皮酸エステルに基づく最大吸収波長 281 nm の吸光度が光照射とともにいちじるしく減少した。このことから、

Fig. 1 Changes of UV spectra of CETAB (3.0×10^{-5} mol/l) using copolymer of 7.0 mol% of 4-(4-nitrophenoxy)methylstyrene with potassium methacrylate [P(NP_{7.0}-MAK)] (1.2×10^{-5} mol/l) in water

Fig. 2 Reaction rate of CETAB (3.0×10^{-5} mol/l) using 30 mol% photosensitizer in water

(○) : P(NP_{15.0}-MAK), (△) : P((NN)_{13.2}-MAK)
(□) : NPPK, (●) : Without photosensitizer

CETAB の *trans*-ケイ皮酸エステルの *cis* への異性化率やその反応速度定数は 281 nm の吸光度の減少から求めた。各種増感剤を CETAB に対して 30 mol% (増感剤モノマーあたり) 添加した系での CETAB の異性化率と照射時間との関係を図 2 に示した。いずれの複合機能型高分子増感剤も優れた増感効果を示したが、低分子増感剤; NPPK は増感効果²¹⁾を示さず、ここでは減感剤として作用した。さらにまた、この反応系において CETAB の光異性化は反応の初期段階で一次式にしたがうことも判明した。

側鎖に増感基として NP 基を有する複合機能型高分子増感剤中の増感剤含有率と反応速度定数の関係を図 3 に示した。その結果、増感基を 7.0 mol% 有する P-12 が最も優れた増感効果を示し、それ以上の増感基を有するポリマーではしだいにその増感効果は減少した。このことは、ポリマー鎖中の増感剤含有率が増加し、ある一定距離以内に増感基が存在すると、ポリマーの分子内での増感剤基間のエネルギー移動による自己消光作用が発現するためと考えられる。さらに、増感剤の含有率が高いポリマーほど基質結合基の含有率が低くなるために、ポリマー近傍への反応基質の吸引能力が低下することも影響していると思われる。一方、増感剤含有率が 7.0 mol% よりも低いポリマーではその増感効果がいちじるしく低下した。これは、ポリマー鎖中の増感剤含有率が低い場合には、増感基から大きくはなれたところに位置する基質結合基に引きつけられた反応基質 (CETAB) への増感基からのエネルギー移動が起こりにくくなるために、反応系全体の増感効果が低下したものと思われる。

次に、反応系中の増感剤濃度の影響について検討し、その結果を図 4 に示した。低分子増感剤を添加した系では、増感剤の添加量が増加するにしたがい、反応速度定数が減少し、減感剤として作用した。一方、複合機能型高分子増感剤を添加した系では、添加量とともに反応速度定数が増加し、増感基として NP 基を有す

Fig. 3 Relationship between the rate constant and the content of photosensitizer unit in copolymer

CETAB : 3.0×10^{-5} mol/l

Photosensitizer concentration : 1.2×10^{-5} mol/l

21) T. Nishikubo, T. Iizawa, M. Yamada, K. Tsuchiya, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 21, 2025(1983).

Fig. 4 Effect of the photosensitizer concentration in the reaction of CETAB (3.0×10^{-5} mol/l) in water

(○) : P(NP_{7.0}-MAK), (△) : P(NP_{15.0}-MAK)
(□) : P(NP_{27.0}-MAK), (●) : P(NN_{13.2}-MAK)
(▲) : NPPK

るポリマーでは CETAB に対して増感剤の濃度が 40~50 mol% の範囲のとき最も優れた増感効果を示し、それ以上増感剤を反応系に添加するとその増感効果は低下した。このような傾向は増感基として 4-ニトロ-1-ナフトキシル (NN) 基を有する増感剤を添加した系においてもみられ、この系では増感剤の濃度が 30 mol% のとき最大の増感効果を示した。また、その増感効果は、NN 基を有するポリマーよりも同程度の含有率の NP 基を有するポリマーのほうが若干優れた増感効果を示した。このことは、NN 基は NP 基にくらべ、疎水性が高いために水中では NP 基より NN 基を有するポリマーの方が、より凝集することとなりポリマーと基質との相互作用が低下したためと思われる。これらの結果は以下のことから説明できる。低分子増感剤を添加した系では、増感作用は増感剤と反応基質との接触確率に大きく依存する。本反応系では増感剤および基質の濃度が低いために増感剤と基質の接触確率が低くなり、光エネルギーを吸収した増感剤から CETAB へのエネルギー移動が起こらず、この増感剤は減感剤として作用したためと考えられる。それに対して、高分子増感剤を添加した系では側鎖の基質結合基の濃縮作用のためにポリマー近傍に反応基質が引きつけられ、増感基からのエネルギー移動が効率的に起こり、優れた増感効果を示したものと考えられる。また、ある一定以上の増感剤を反応系に添加するとその増感効果はしだいに減少する傾向を示した。これは、反応系の増感剤濃度が高くなるにつれ、ポリマーの分子間での増感基による自己消光作用が発現するばかりでなく、増感基のフィルター効果も影響するものと考えられる。

これまで、基質結合基の対カチオンがカリウムである高分子増感剤について種々検討したが、この対カチオンの種類によって

Table 3 Effect of the counter cation on substrate-attracting group^{a)}

No.	Counter cation (M ⁺)	Rate constant ($\times 10^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$)	η_{sp}/c ^{b)}
P-15	Li	5.38	1.64
P-16	Na	4.15	1.40
P-17	K	2.88	0.74
P-18	TEA ^{c)}	3.65	0.61
P-19	DBU ^{d)}	3.50	0.94

a) The reactions was carried out with CETAB ($3 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$) and photosensitizer ($1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$) in water.

b) Measured at a concentration of 0.5 g/dl in H₂O at 30°C.

c) TEA ; Triethanolamine.

d) DBU ; 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene.

も増感効果が影響されるものと考えられる。そこで、NP 基を 15.5 mol% と種々の対カチオンを有する各種ポリマー (P-15-19) を用いて増感光反応を検討し、表 3 にまとめた。この結果、基質結合基の対カチオンとしてはリチウムが最も優れた増感効果を示し、以下、金属カチオンではナトリウム、カリウムになるにしたがい、増感効果は低下した。また、TEA と DBU 塩を比較するとほぼ同等の増感効果を示した。このように、対カチオンとしてリチウムを有する複合機能型高分子増感剤が最も優れた増感効果を示した。その理由としては、粘度測定の結果 (表 2) から明らかなように P-15 は最も親水性が高く、光反応溶媒中で分子鎖がより広がっているため、反応基質を効率的にポリマー近傍に濃縮し、増感基からのエネルギー移動が円滑に起こったものと考えられる。

次に、光反応溶媒の増感効果におよぼす影響について種々検討し、その結果を図 5, 6 に示した。図 5 には、反応溶媒中のメタノールの含有率と反応速度定数の関係を示した。図から明らかなように、溶媒中のメタノール含有率が増加するにしたがい、増感効果のいちじるしい低下が認められた。このことは、溶媒中のメタノール含有率が増加するにつれ、反応溶媒自体の疎水性が増加するためにポリマーの溶解性が減少し、ポリマー側鎖の基質結合基と反応基質との静電相互作用が弱くなったためと考えられる。また、反応溶液の pH の影響についても検討し、結果を図 6 に示した。溶液の pH は NaOH の添加量により調節し、側鎖に遊離のカルボキシル基を有する P-2 を用いて光増感反応を行った。その結果、溶液の pH が 8 を越える付近からいちじるしく増感効果が減少した。これは、pH が大きくなるにつれ、溶液中に存在するナトリウムカチオン (Na⁺) が増加するためにポリマー側鎖の基質結合基の濃縮作用が CETAB のほかに Na⁺ にも働くことによるとと思われる。よって、pH が 8 を越えると Na⁺ が優先的にポリマー近傍へ引きつけられるために、増感基から反応基質へのエネルギー移動が抑制されるものと推測できる。

以上の結果から、側鎖にアニオン性の基質結合基と増感基を有する複合機能型高分子増感剤は CETAB に対して優れた増感効

Fig. 5 Effect of the methanol concentration in reaction medium

CETAB : $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$
P(NP_{15.5}-MAK) : $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$

Fig. 6 Relationship between the rate constant and the pH of the reaction medium

CETAB : $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$
P(NN_{3.3}-MA) : $8.5 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$

果を示すことが明らかとなった。また、その増感効果は、側鎖にカチオン性の基質結合基である第四オニウム塩構造を有する複合機能型高分子増感剤と同様に、ポリマー鎖中の増感剤含有率、反応系中の増感剤濃度、基質結合基の種類あるいは光反応溶媒によっていちじるしく影響されることも判明した。

(本研究の一部は日本化学会第 59 春季年会 (1990. 4. 横浜) で発表)

Synthesis of Multifunctional Polymeric Photosensitizers
Containing Pendant Photosensitizing Groups
and Anionic Substrate-Attracting Groups
and the Photochemical Reaction,
Using These Polymers[†]

Katsumi INOMATA, Tatsuo KAWASHIMA, Yasuyuki SUZUKI
and Tadatomi NISHIKUBO*

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

Multifunctional polymeric photosensitizers containing both pendant nitroaryl groups as photosensitizing moieties and pendant carboxylate anion as a substrate-attracting group were synthesized by radical copolymerization of *p*-(4-nitrophenoxyethyl)styrene (NPMS) or *p*-(4-nitro-1-naphthoxyethyl)styrene (NNMS) with methacrylic acid (MA) followed by neutralization of the resulting copolymers with various bases such as NaOH, KOH or LiOH.

Since thus obtained polymers were soluble in methanol or water, photo-isomerization of (2-cinnamoyloxyethyl) trimethylammonium bromide was essentially carried out in water in the presence of the photosensitizers. These results suggested that multifunctional polymeric photosensitizers containing both pendant photosensitizing groups and anionic substrate-attracting group prepared from NPMS-MA have higher photosensitization efficiency than the polymeric photosensitizer prepared from NNMS-MA. Furthermore, it was found that the photosensitization efficiency was strongly affected by content of photosensitizing unit in the copolymer, species of the counter cation of pendant carboxylate, and reaction medium.

[†] Study of Polymeric Photosensitizers. VI.