

## 光塩基発生剤の基礎と使い方のポイントおよび 応用展開（Ⅱ報）

### Basics Handling and Applications of Photobase Generators (Part II)

陶山 寛志

I 報は Vol. 52, No. 4 に掲載

#### 4. 選択のポイント

##### 4.1 安定性

材料として考える際、光塩基発生剤自身の熱安定性を見ておく必要がある。光反応で結合開裂しやすいということは、励起状態の分子の中の弱い結合が切れやすいということであるから、耐熱性も低くなると考えてよい。分子自身の熱安定性は、熱重量分析で分解開始温度を測定すれば目安が付く。ただしこの場合、小さな分子は熱分解しなくても気化（昇華）する可能性があり、注意する必要がある。

耐熱性を向上させる一般的な方策というものはないが、特別な理由で熱分解する場合はそれを回避するという手もある。例えば図22のO-カルバモイルオキシムの例のように、熱解離につながるN原子上の水素をアルキル置換することで、結果的に39から40へ、また41から42へそれぞれ熱分解温度を高くできる<sup>36)</sup>。

次に保存安定性であるが、溶液やフォーミュレーションでの安定性は、そこに含まれる他の成分に対する不活性の度合ということになる。これも、実際の混合系を示差走査熱量測定し、反応開始温度で見積もることができる。

なお、イオン型では平衡（解離）が起こり得

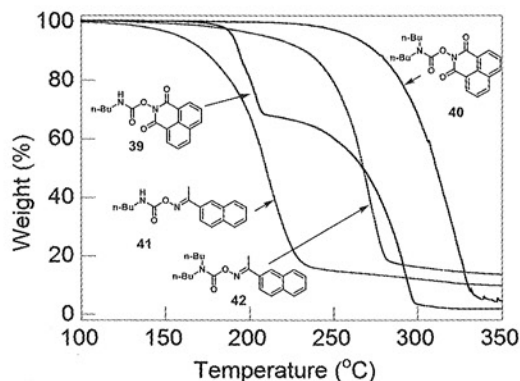


図22 O-カルバモイルオキシムの熱分解曲線

る。全く安定な系から不安定なものまで化合物自身と系の組合せによって大きく変わり、注意が必要であろう。

##### 4.2 感光域

多くの光反応ユニットは200~300nmの深紫外領域の光で反応を起こす。感光域を長波長まで伸ばす最も簡単な方法は、共役系の拡張、すなわち長くつないだ多重結合や芳香環を導入すればよい。また、I報の3.1.1の3bのように、芳香環への電子供与性基と電子求引性基を同時に導入すると長波長化でき、「Push-Pull効果」と呼ばれる。

使用する立場からみた波長域の特徴を図23に示す。紫外光領域の光はDNAの改変を引き起こすので生体系では避けたい。また芳香環の吸収があるので、光反応を起こすための光が届きにくいことがある。さらに短波長だと酸素が光