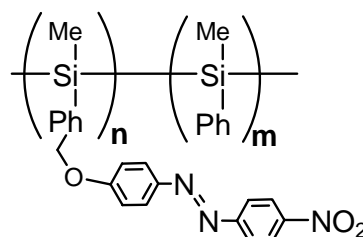


## 4P091 機能性置換基の導入によるポリシランの耐光性向上の機構

(群馬大工) 堀内宏明, 趙常礼, 奥津哲夫, 平塚浩士

**【序】** ポリシランはケイ素主鎖に沿って非局在化した $\sigma$ 電子を持つため、光導電性材料などとして期待されている。しかしながら、ポリシランの電子遷移は $\sigma$ - $\sigma^*$ であるため、励起状態において Si-Si 主鎖の開裂反応が起こりやすく、実用化のためには耐光性の向上が不可欠である。一方で、近年になってポリシランの機能性を高めるためのアプローチとして側鎖に機能性置換基を導入することが注目されている。本研究室においてもポリメチルフェニルシラン(PMPS)のフェニル基にアゾベンゼン誘導体を導入し、その光物理過程を研究してきた<sup>1-2)</sup>。今回、このアゾベンゼン誘導体を導入した PMPS (PMPS-Azo)が母体となる PMPS と比べてきわめて高い耐光性を示すことを見いだした。そこで、本研究ではこの耐光性の評価と、その光安定化機構を解明することを目的とした。

**【実験】** PMPS のフェニル基に 4'-ニトロアゾベンゼン(Azo)を導入した PMPS-Azo を合成した(Fig. 1)。Azo の導入率( $n/(n+m)$ )は 0.07 (PMPS-Azo0.07)と 0.32 (PMPS-Azo0.32)である。



溶媒にはテトラヒドロフラン (THF)を用いた。Fig. 1 Molecular structure of PMPS-Azo.

**【結果と考察】** Fig. 2 に PMPS-Azo0.32 の吸収スペクトルを実線で示す。PMPS-Azo の吸収スペクトルは、おおよそ PMPS と Azo の吸収スペクトルの和として表すことが出来たことから、基底状態においては PMPS と Azo の電子的相互作用は小さいと考えられる。PMPS-Azo0.32 に 344 nm 光を照射したときの吸収スペクトルの変化を Fig. 2 に示す。照射時間 40 秒までの吸収スペクトル変化は、370 nm 付近に観測される Azo の吸収帯が減

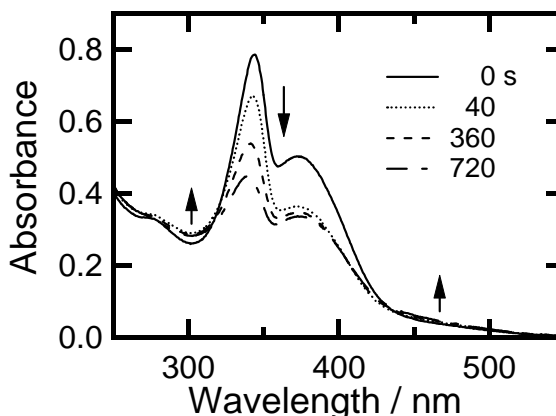


Fig. 2 Absorption spectral change of PMPS-Azo 0.32 in THF at r.t. observed upon irradiation with the 344-nm light.

少していることから、Azo の trans→cis 光異性化によるものと帰属できる。また、40 秒以降の吸収スペクトル変化では、主に 344 nm に観測される PMPS の吸収帯が減少している。従ってこの変化は Azo の光異性化が定常状態に達している一方で、PMPS が光劣化するために起こったと考えられる。Azo 導入率に対する、単位時間あたりの PMPS の相対吸光度変化を Fig. 3 に示す。PMPS-Azo 0.32 の光退色速度は PMPS のおよそ 1/1000 であり、Azo を導入することにより耐光性が著しく増加することがわかった。

この耐光性の向上のメカニズムを調べるために、ピコ秒蛍光寿命測定を行った。Fig.4 に PMPS と PMPS-Azo0.07 の蛍光減衰曲線を示す。PMPS の蛍光減衰は一成分で解析でき、寿命は 84 ps であったのに対し、PMPS-Azo では 80 ps の成分の他に 10 ps 程度の短寿命成分が観測された。さらに 10 ps の成分の割合は Azo 導入率の増加と共に増加した。一つの PMPS 高分子鎖はいくつかの all-trans 構造を持つセグメントに分けられると考えられているが、Azo が導入されたセグメントからの蛍光は短寿命化されると予想される。このため、Azo を持たないセグメントからの蛍光成分と Azo の導入により短寿命成分が観測され、Azo 導入率の増加と共に短寿命成分が増加すると考えられる。さらに、この消光過程が PMPS の耐光性の向上に寄与していると考えられる。

- 1) C. Zhao *et al*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, 76, 961.
- 2) C. Zhao *et al*, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 124.

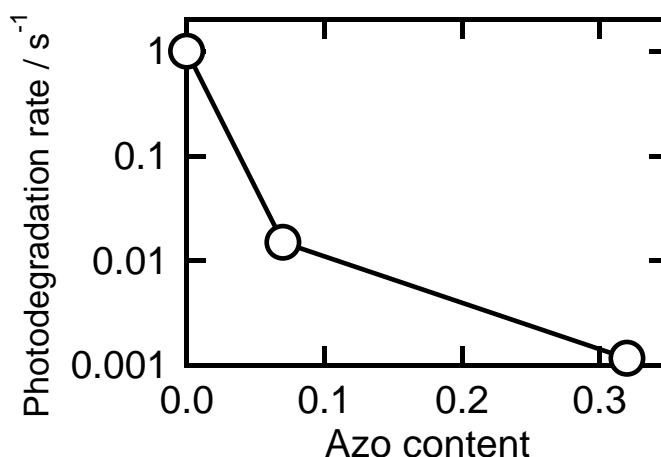


Fig.3 Relative photodegradation rate as a function of content of Azo.

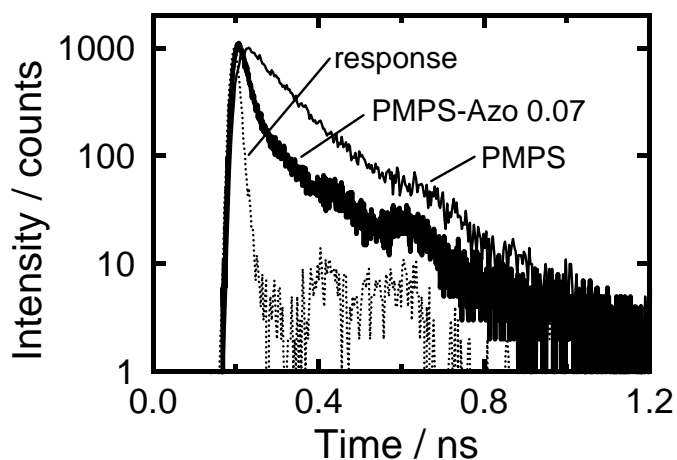


Fig. 4 Fluorescence decay time profiles of PMPS and PMPS-Azo0.07.