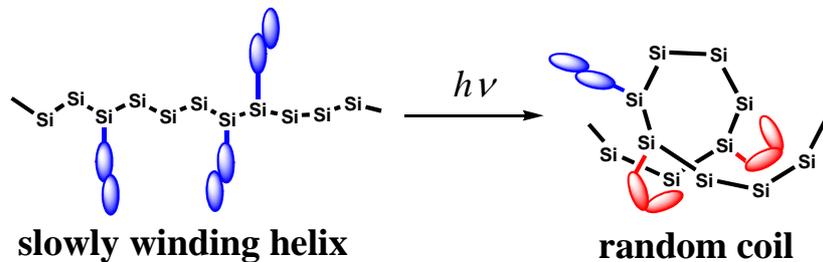


アゾベンゼンを側鎖に持つポリシランの主鎖構造制御 1 : 可逆性の検討

(群馬大工) 堀内宏明・福嶋超・趙常礼・奥津哲夫・平塚浩士

【序】 ポリシランは Si-Si 主鎖に沿って σ 電子が非局在化した共役高分子であるため、導電性などを示す。また、炭素系共役高分子とは異なり、単結合からなる主鎖構造はフレキシブルであるため、主鎖構造を変化させることにより導電性などの物性を制御できる可能性を持つ。我々はこれまでに、側鎖にアゾベンゼン誘導体を導入したポリシランを合成し、薄膜状態においてアゾベンゼンの *trans* \rightarrow *cis* 光異性化により、ポリシラン主鎖構造が helix から random coil へと変化することを報告した (Scheme 1)¹。本

報告では、このアゾベンゼンの異性化反応によるポリシラン主鎖構造の変化が可逆的に進行するかどうかを検討した。



Scheme 1. Conformational change of PMPS-azo upon irradiation.

【実験】 試料には poly(methylphenylsilane) (PMPS) の側鎖に nitroazobenzene (azo 基) を導入した PMPS-azo (Fig.1) を用いた。薄膜作製にはスピンコート法を用いた。光照射には Xe lamp からの光を、分光器により 435 nm の光を選択して用いた。

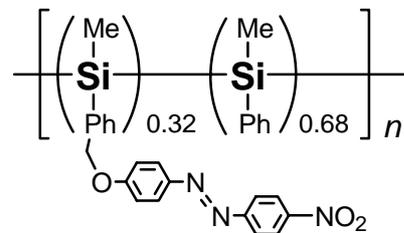


Fig. 1 Molecular structure of PMPS-azo.

【結果と考察】 Fig.2a(青線)は PMPS-azo 薄膜の吸収スペクトルを示している。380 nm、340 nm 付近の吸収帯はそれぞれ *trans*-azo 基、および helix 構造を持つポリシラン主鎖によるものである。光照射により両吸収帯が減少し(赤線)、これは azo 基の *trans* \rightarrow *cis* 光異性化によりポリシラン主鎖構造が helix から random coil へと変化したためである(Scheme 1)。cis-アゾベンゼンは光化学的あるいは熱化学的に *trans*-アゾベンゼンに戻ることが知られている。そこで、光照射によって構造変化した PMPS-azo 薄膜を加熱することにより元の構造に戻せるかどうかを検討した。Fig. 2b は光照射後に、

各温度で40分間置いた後に室温まで冷却した試料について測定した差吸収スペクトルを示している。80 °C までは加熱により、380 nm 付近の *trans*-azo による吸収帯の増加のみが観測された。このことから 80 °C までは一部の *cis*-azo 基が *trans* 体に戻るが、この azo 基の熱異性化はポリシラン主鎖構造を変化させないことがわかった。温度を 100 °C 以上に上昇させると、*trans*-azo 基の吸収帯は増加しないにもかかわらず、helix 構造を持つポリシラン主鎖の吸収帯の増加が観測された。これらの結果から、光照射後の PMPS-azo 薄膜を加熱

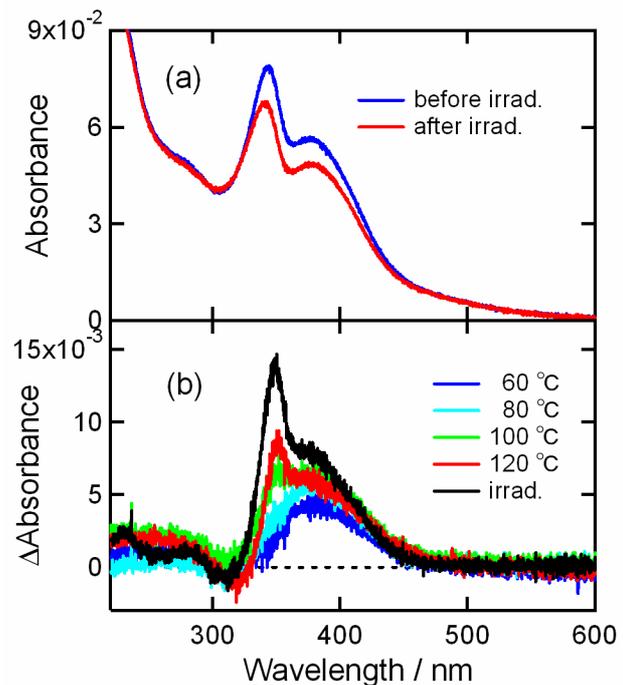
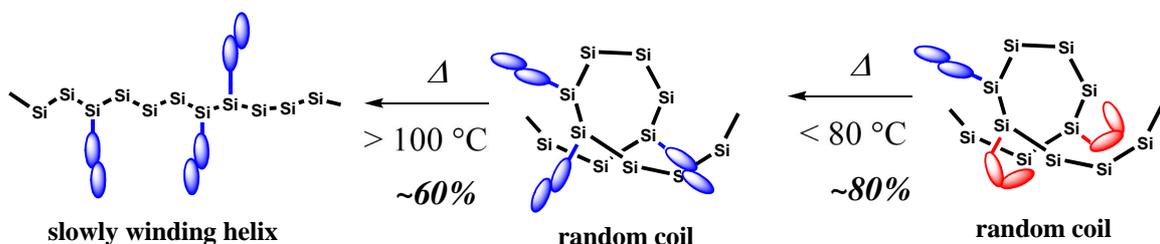


Fig.2 Absorption spectral change of PMPS-azo 0.5 observed upon 345-nm light irradiation (a) and difference absorption spectra before and after the irradiation and heating (b).

することにより azo 基の *cis* → *trans* 熱異性化と、random coil から helix へのポリシラン主鎖の構造変化が起こることがわかった。また、azo 基の構造変化はポリシラン主鎖の構造変化を誘起しないことがわかった。アゾベンゼン誘導体を導入したポリシラン主鎖のガラス転移点は 155 °C と報告されており、温度がガラス転移点に近づくことによってポリシラン主鎖の構造変化が引き起こされているものと考えられる。PMPS-azo 薄膜を 140 °C 以上に加熱すると azo 基の熱分解が起こり、これ以上高い温度での実験はできなかった。120 °C における変換効率を azo 基とポリシラン主鎖でそれぞれ 80%、60% であると見積もられた(Scheme 2)。



Scheme 2. Conformational change of PMPS-azo upon heating.

[1] H. Horiuchi et al., *Chem. Lett.*, in press.