

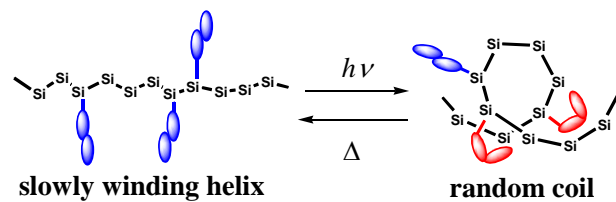
3P007

アゾベンゼンを側鎖に持つポリシランの主鎖構造制御 2 :側鎖導入率の効果 (群馬大工) 福嶋超, 堀内宏明, 趙常礼, 奥津哲夫, 平塚浩士

【序論】

ポリシランは、主鎖骨格に沿って 電子が非局在化した共役高分子であるためポリアセチレンと同様に導電性材料などとして期待されている。一方、ポリアセチレンとは異なり、ポリシランは主鎖が単結合から成るために主鎖構造はフレキシブルであり、その電子・光物性は主鎖構造に強く依存することが知られている。そのため、ポリシランの主鎖骨格を任意に制御することは重要である。

我々は、光照射によりポリシランの主鎖構造を制御することを目的としている。これまでに、側鎖にアゾベンゼン基を導入したポリシラン薄膜を光照射及び加熱することにより、主鎖構造を制御できることを報告してきた(Scheme 1)¹。本研究ではポリシランの主鎖構造制御に及ぼすアゾベンゼン基の導入率の効果を検討した。



Scheme 1. PMPS-azo の主鎖構造変化

【実験】

試料には、poly(methylphenylsilane) (PMPS) のフェニル基に *p*-nitroazobenzene (azo) を導入した化合物(PMPS-azo)を合成した(Fig 1)。モル比(x/y) が 0.1、0.5、0.6、0.9 のものをそれぞれ PMPS-azo0.1、PMPS-azo0.5、PMPS-azo0.6、PMPS-azo0.9 と略す。これらの PMPS-azo を石英板上にスピコートし、PMPS-azo 薄膜を調製した。光源には 300 W キセノンランプ(ウシオ電機)を用いた。光照射波長は分光器(日本分光 CT10)を用いて 435 nm 光を選択した。

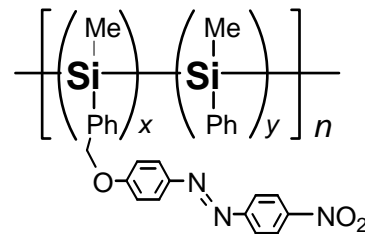


Fig 1. PMPS-azo の分子構造

【結果および考察】 Fig 2 に、モル比(x/y) に対する helix 構造を持つ主鎖の割合を示す。 x/y が 0.5 まではポリシラン主鎖は helix 構造をとるが、 x/y が 0.5 を超えると random coil 構造になる¹。

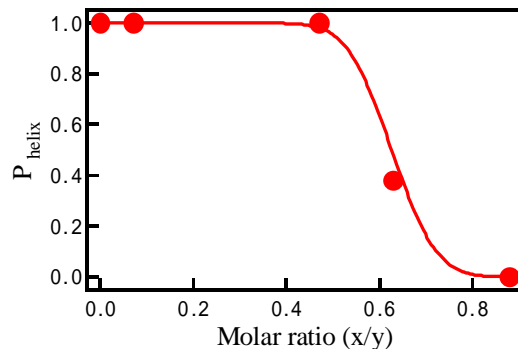


Fig 2. モル比(x/y)に対する helix 構造を持つ主鎖の割合 P_{helix}

Fig 3 に PMPS-azo0.1、0.5、0.6、0.9 薄

膜に光照射したときの *trans*-azo 基の吸光度変化を示す。*trans*-azo 基の光異性化反応は速い過程と遅い過程の 2 つの段階から成ることがわかった。 x/y が 0.5 を超えると主鎖構造が random coil 構造に変化するにも関わらず、大きな違いはみられなかった。一方、PMPS-azo0.1 薄膜においては速い光異性化過程の寄与は他の PMPS-azo 薄膜に比べて著しく小さいことがわかった。

Fig. 4 に PMPS-azo0.1、0.5、0.6、0.9 薄膜の光照射による *trans*-azo 基の吸光度変化に対する helix 構造を持つ主鎖の吸光度変化を示す。PMPS-azo0.5 薄膜において、*trans*-azo 基の速い光異性化過程は主鎖構造の変化を引き起こさず、その後の遅い光異性化過程によって、主鎖構造は helix 構造から random coil 構造へと変化することがわかった。これらのことから、*trans*-azo 基

には自由体積の異なる二つの環境が存在していると考えられる。この主鎖の構造変化は側鎖の *trans*-azo 基が光異性化するときに生じる分子内及び分子間の立体障害の増大に起因すると考えられる¹。小さな自由体積の環境下にある *trans*-azo 基は光異性化を起こしにくい、光異性化により分子内及び分子間の立体障害が増大するために主鎖構造が変化する。一方、大きな自由体積の環境下にある *trans*-azo 基は光異性化を起こしやすいが、光異性化による立体障害の変化は小さいため主鎖構造の変化を引き起こさない。PMPS-azo0.6 薄膜でも同様の結果が得られたが、側鎖の導入率が低い PMPS-azo0.1 薄膜では、*trans*-azo 基の光異性化の初期段階から、主鎖が helix 構造から random coil 構造へと変化した。このことから、PMPS-azo0.1 薄膜は他の PMPS-azo 薄膜と比べて、*trans*-azo 基の自由体積が小さいと考えられる。これらのことから、側鎖の導入率が低いと自由体積の大きな環境に存在する *trans*-azo 基の割合が少なくなると考えられる。また、側鎖の導入率が高く主鎖が random coil 構造のみから成る PMPS-azo0.9 薄膜では、アゾベンゼン基の *trans* \rightarrow *cis* 光異性化のみが観測され、主鎖構造の変化は観測されなかった。

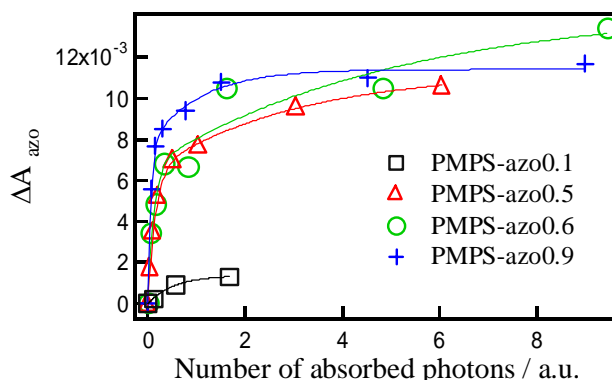


Fig. 3. 光照射によるアゾベンゼン基の吸光度変化。

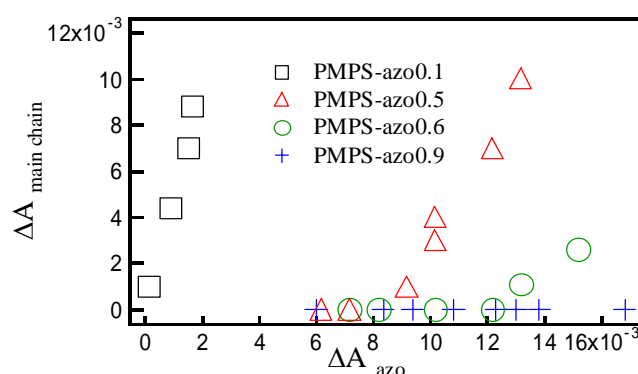


Fig. 4. アゾベンゼン基の吸光度変化に対するポリシランの helix 構造の吸光度変化

[1] H.Horiuchi, T.Fukushima, C. Zhao, T.Okutsu, and H.Hiratsuka. *Chem. Lett.*, in press