

平成21年 5月15日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18750110  
 研究課題名（和文） 光機能性 $\sigma$ 共役高分子-液晶ハイブリッド化合物薄膜の創製  
 研究課題名（英文） Creation of photofunctional hybrid compound film of  $\sigma$ -conjugated polymer and liquid crystal molecule  
 研究代表者  
 堀内 宏明（HORIUCHI HIROAKI）  
 群馬大学・大学院工学研究科・助教  
 研究者番号：00334136

研究成果の概要： $\sigma$ 共役高分子であるポリシランは様々な興味深い物性を示すが、それらの物性は主鎖構造に依存する。本課題では、このポリシランの主鎖構造を光によって制御することを試みた。ポリシランの側鎖に液晶性フォトクロミック化合物であるアゾベンゼン誘導体を導入し、光照射を行った。その結果、薄膜状態において、側鎖の光異性化によりポリシラン主鎖構造の変化を誘起することに成功した。また、熱的に逆反応を誘起できることも見いだした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,900,000	0	1,900,000
2007年度	800,000	0	800,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	240,000	3,740,000

研究分野：複合化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：膜・集合体・光構造制御

## 1. 研究開始当初の背景

共役高分子薄膜は、導電性材料だけにとどまらず、人工筋肉、発光材料や磁性材料など、様々な方面への応用が期待されている。これまで共役高分子としては、主にポリアセチレンを初めとした炭素系の $\pi$ 共役高分子が研究されてきた。一方、これら炭素系 $\pi$ 共役高分子とは異なり、ケイ素系 $\sigma$ 共役高分子であるポリシランは、有機ケイ素化合物の研究の歴史が浅いこともあり、その物性は炭素類縁体からの類推からでは理解出来ないことが多い。そのため、ケイ素系 $\sigma$ 共役高分子を用いた機能性

材料は未開拓な部分が多く、飛躍的な発展の可能性がある。 $\pi$ 共役高分子では持ち得ないポリシランの特徴の一つとして、主鎖構造の柔軟性が挙げられる。単結合からなるポリシラン主鎖は、比較的フレキシブルであるため、様々な構造を取ることができ、その電気・光物性は主鎖構造や配向状態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応用において、主鎖構造や配向状態の制御は非常に重要である。光照射による薄膜状態のポリシランの主鎖構造制御の研究は非常にまれで、名古屋大学の

関教授によるコマンドサーフェスを利用した報告が唯一の例であった。この報告では基板表面にフォトクロミック化合物であるアゾベンゼンの単分子層を作製し、アゾベンゼンの光構造変化を利用して、上層のポリシランの主鎖構造に変化を与えており、薄膜状態における光構造制御としては初めての例である。しかしながら、分子素子への展開まで視野に入れると、トリガー部位を分子自身に付与し、より主体的な構造制御を実現することが望ましいと考えられた。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、薄膜状態においてポリシランの主鎖構造を照射により変化させ、ケイ素系 $\sigma$ 共役高分子としての様々な物性を光制御することを目的としている。

具体的には、ポリシランの側鎖に直接フォトクロミックユニットであり、かつ液晶性を示すことが知られているアゾベンゼン基を導入した化合物を合成し、照射によるアゾベンゼン基の光異性化を利用し、薄膜状態において主鎖構造を制御する。また、ポリシランを液晶性フォトクロミックユニットで架橋した化合物の薄膜を調製し、光構造制御を目指した。

## 3. 研究の方法

試料の合成：poly(methylphenylsilane) (PMPS) は、ナトリウム存在下で dichloromethylphenyl silane を Würtz coupling させることにより得たこの PMPS を tin(IV) chloride を触媒として chloromethyl methyl ether と反応させ、PMPS の一部のフェニル基をクロロメチル化した。次に導入したすべてのクロロメチル基に 4-hydroxy-4'-nitroazobenzene を導入することにより、側鎖にアゾベンゼンを導入したポリシラン (PMPS-azo) を得た (Chart 1)。

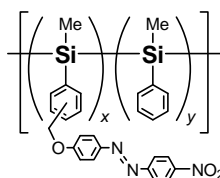


Chart 1 PMPS-azo の分子構造.

クロロメチル化反応時の反応時間や試薬量を調整することにより、アゾベンゼンの導入率 ( $x/(x+y)$ ) が 7%~50% の化合物を得た。得られた PMPS-azo は THF に溶解させた後、スピコート法により薄膜化した。照射には 500 W Xe lamp からの光を分光器に導入し、単色光としてから試料に照射した。

## 4. 研究成果

フォトクロミック化合物であるアゾベンゼン誘導体を導入したポリシラン PMPS-azo の電子状態を明らかにするために、まずは THF 中における UV-vis 吸収スペクトルを測定した。340 nm にポリシラン主鎖による  $\sigma$ - $\sigma^*$  吸収帯が、そして 370 nm 付近にアゾベンゼン部位による  $\pi$ - $\pi^*$  吸収帯が観測された。PMPS-azo の吸収スペクトルは、ポリシラン (PMPS) とニトロアゾベンゼン (azo) の吸収スペクトルの和 (Fig. 1, 黒線) で再現できたため、基底状態においてはポリシラン部位とアゾベンゼン部位との間には大きな電子的相互作用が無いことがわかった。そのため、ポリシラン主鎖とアゾベンゼン部位のどちらの構造変化についても吸収スペクトル変化により判断できる。

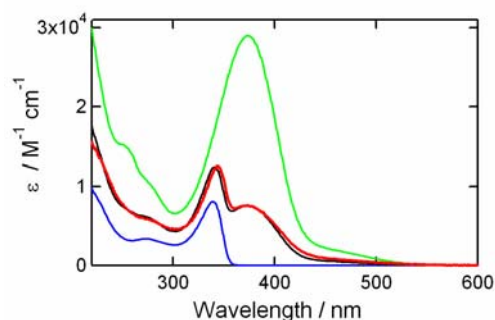
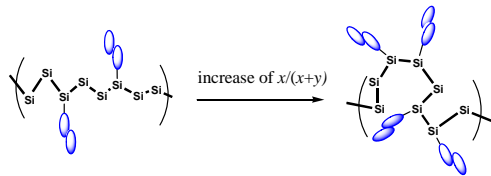


Fig. 1 THF 中の PMPS-azo ( $x/(x+y)=0.32$ ) (赤線)、PMPS (青線)、azo (緑線) の吸収スペクトル.

一方、ポリシランは光励起すると容易に光分解することが知られているが、ポリシランの励起一重項状態は側鎖のアゾベンゼン部位により消光を受けるため、ポリシラン部位の耐光性は、30%のアゾベンゼンを導入した場合において、50倍以上に向上した。また、無置換のアゾベンゼンの  $\pi$ - $\pi^*$  吸収帯は 314 nm 付近に吸収極大を持ち、ポリシラン主鎖の吸収帯と重なっており、アゾベンゼンだけを励起することは困難であったが、今回採用した 4' 位にニトロ基を導入したアゾベンゼンは  $\pi$ - $\pi^*$  吸収帯のピークが 370 nm にまで長波長シフトし、アゾベンゼン部位とポリシラン主鎖の吸収帯の分離に成功した。そのため、本研究で合成した PMPS-azo では、アゾベンゼン部位の選択的励起が可能となった。

次に、側鎖付近の立体障害の増加がポリシランの主鎖構造変化を誘起できるかどうかを明らかにするために、ポリシラン主鎖構造に及ぼすアゾベンゼン導入率依存性を調べた。導入率を増加させると、ポリシラン主鎖による吸収帯の減少が観測された。この結果から、側鎖間の立体障害の増加により、ポリシランの主鎖構造が変化することがわかった。



Scheme 1. アゾベンゼンの導入率の増加によるポリシランの主鎖構造変化

そこで次にアゾベンゼンを光励起し、アゾベンゼン部位の構造変化を誘起することによりポリシラン主鎖の構造変化を誘起できるかどうかを明らかにするために、まずは THF 中においてアゾベンゼン部位を選択的に光励起し、吸収スペクトル変化を調べた。光照射に伴い、370 nm 付近の trans-アゾベンゼン部位の吸収帯が減少し、450 nm 付近の cis-アゾベンゼンによる吸収帯が増加した。この結果から光照射により、アゾベンゼン部位が trans 体から cis-体に光異性化していることは確認できたが、ポリシラン主鎖の変化は確認できなかった。溶液中ではアゾベンゼン部位が光異性化して、構造変化に伴う立体障害の増加が、アゾベンゼン部位の自由回転により打ち消されてしまったためであると考えられる。

そこで、アゾベンゼン部位の自由回転を抑制するために、PMPS-azo を固体化(薄膜化)して光照射を行った (Fig. 2)。

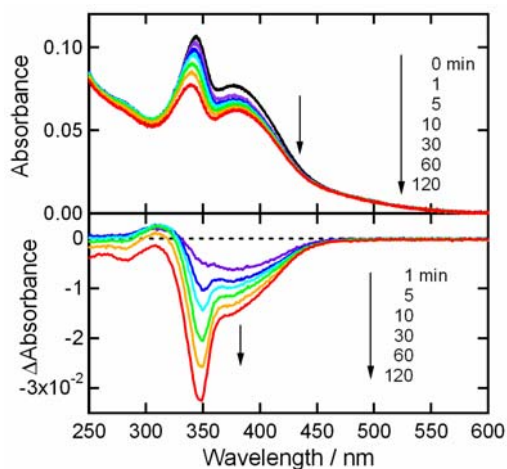
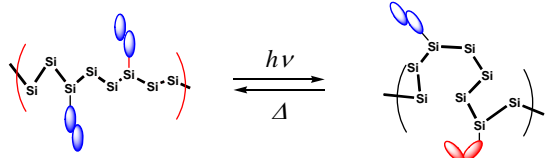


Fig. 2 435-nm 光照射による PMPS-azo 薄膜の吸収スペクトル変化(上)と光照射前後の差吸収スペクトル(下)。

光照射前後の差吸収スペクトルにおいて、光照射による trans-アゾベンゼン部位の吸収帯の減少に加えて、ポリシラン主鎖による吸収帯の減少も観測された。この結果から、薄膜状態においては、アゾベンゼン部位が励起すると光異性化し、立体障害が増加する。この立体障害の増加はアゾベンゼン部位の回転等だけでは解消することができず、ポリシラン主鎖構造が変化することにより、立体障害の増加を打ち消したためであると考えられる

(Scheme 2)。



Scheme 2. 薄膜状態におけるアゾベンゼンの光異性化によるポリシランの主鎖構造変化および加熱により引き起こされる逆反応。

次に、側鎖であるアゾベンゼン部位の光異性化によるポリシラン主鎖構造の変化のメカニズムの詳細を調べるために、アゾベンゼン部位の構造変化とポリシラン主鎖構造変化の相関関係を研究した。まずはアゾベンゼンの光異性化挙動を調べたところ、薄膜状態では、アゾベンゼンの光異性化速度には二成分あることがわかった。これはアゾベンゼン部位周辺の自由体積の違いによるものであると考えられる。次にこの二つの環境とポリシラン主鎖構造の変化の関係について調べたところ、速いアゾベンゼンの光異性化過程はポリシラン主鎖構造の変化は引き起こすことはなく、遅い光異性化過程のみがポリシラン主鎖構造変化を引き起こしていることが明らかになった。この結果、自由体積が小さく光異性化を起こしにくい環境にあるアゾベンゼン部位が光異性化を起こすと、立体障害が著しく増加してしまうため、これを打ち消すためにポリシラン主鎖構造が変化したと考えられる。

次に、光によって変化したポリシラン主鎖構造が外部刺激により元の構造に戻せるかどうかを検討した。アゾベンゼンは可逆的に光異性化することが知られており、紫外線照射によって生成した cis-アゾベンゼンは可視光照射により trans 体に戻る。溶液状態においては、PMPS-azo のアゾベンゼン部位を励起して生じた cis-アゾベンゼンに 500 nm 付近の光を照射することにより trans-アゾベンゼンに戻ることができたが、薄膜状態では cis 構造を持つアゾベンゼン部位を光により trans 体に戻ることができなかった。この原因は、薄膜化することによって、吸収スペクトルがブロード化し、trans 体と cis 体の分子吸光係数の差が無くなってしまったためである。一方、アゾベンゼンは加熱によっても cis-trans 異性化を起こすことから、加熱によるポリシラン主鎖構造制御を試みた。その結果、およそ 100 °C まで加熱することにより、一部分ではあるが、ポリシラン主鎖構造が元の形に戻ることがわかった。以上の結果から、ポリシランの側鎖にアゾベンゼンを導入した化合物 PMPS-azo は薄膜状態において、アゾベンゼンの光異性化により主鎖構造が変化し、加熱により戻る可逆系であることが明らかになった (Scheme 2)。

PMPS-azo 系において、光構造変化した主鎖

の割合は吸光度変化から見積もると、30%程度であった。効率が低い原因としては、側鎖のアゾベンゼン部位が自由であり、側鎖の構造変化が直接、主鎖の構造変化に結びつかないためであると考えた。そこで、ポリシランをアゾベンゼンで架橋し、高効率化を試みた。まずは両末端にポリシランとの反応部位を有するアゾベンゼンの合成を行った。その結果非常に低収率ではあるが、両末端にポリシランとの反応部位を有するアゾベンゼンを得た。この化合物を用い、PMPS-azoと同様な反応を用いて、アゾベンゼン架橋ポリシランの合成を試みた。その結果、アゾベンゼンの片側はポリシランと反応したが、架橋物を得ることができなかった。また、両末端に反応性基(Cl基)を有するオリゴシランを合成し、アゾベンゼンで架橋することも検討したが、架橋物は得られなかった。

以上の結果、ポリシランの光誘起主鎖構造制御には成功し、その機構を明らかにした。この成果はJ. Photochem. Photobiol. A, 198, 135-143 (2008)で発表した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

1. Horiuchi, H. (他6名, 1番目), Effects of the Substituents on 4'-Position on the Photon-mode Erasable Photochromic System of 2-Hydroxychalcone Derivatives, J. Photochem. Photobiol. A 印刷中. [査読有].
2. Horiuchi, H.; Fukushima, T.; Zhao, C.; Okutsu, T.; Takigami, S.; Hiratsuka, H., Conformational Change of Poly(methylphenylsilane) Induced by the photoisomerization of Pendant Azobenzene Moiety in the Film State, J. Photochem. Photobiol. A, 198, 135-143 (2008). [査読有].
3. Tania, K.; Horiuchi, H.; Hiratsuka, H. (他5名, 6番目), Photophysical property of the J-aggregate thin film of an oxacyanine dye prepared by the spin-coating method and enhancement of its photostability by use of polydimethylsilane, J. Photochem. Photobiol. A, 199, 150-155 (2008). [査読有].
4. Furuta, K.; Tanizawa, Y.; Horiuchi, H.; Hiratsuka, H.; Okutsu, T., Tryptophan Neutral Radical Brings along Photochemical Crystallization, Chem. Lett., 37, 458-459 (2008). [査読有].
5. Furuta, K.; Horiuchi, H.; Hiratsuka, H., Okutsu, T., Photochemically induced nucleation of ribonuclease A enhanced by a

stable protein dimer produced from the photochemical reaction of Tyr residual groups, Cryst. Growth & Des., 8, 1886-1889 (2008). [査読有].

6. Tani, K.; Horiuchi, H.; Hiratsuka, H. (他4名, 6番目), Photophysical Property and Photostability of J-Aggregate Thin Films of Thiocyanine Dyes Prepared by the Spin-Coating Method, J. Phys. Chem. B, 112, 836-844 (2008). [査読有].
7. Hiratsuka, H.; Horiuchi, H. (他7名, 2番目), Excited-state property of 1-(4-cyanophenyl)-2-(4-methoxyphenyl)-1,1,2,2-tetramethyldisilane, Chem. Lett. 36, 1168-1169 (2007). [査読有].
8. Furuta, K.; Okutsu, T.; Horiuchi, H. (他6名, 5番目), Detection of Covalent-bonded Dimer in Photochemically Induced Crystallization of Protein, Chem. Lett. 36, 714-715 (2007). [査読有].
9. Okutsu, T.; Horiuchi, H.; Hiratsuka, H. (他6名, 8番目), Enhancement of light-induced nucleation of lysozyme in the presence of polyethylene glycol (PEG) 4000, Chem. Lett. 36, 338-339 (2007). [査読有].
10. Okutsu, T.; Horiuchi, H.; Hiratsuka, H. (他4名, 5番目), Dual phosphorescence and excited state dynamics of p-bromotoluene, J. Photochem. Photobiol. A 186, 229-233 (2007). [査読有].
11. Horiuchi, H.; Hiratsuka, H. (他5名, 1番目), Enhancement of singlet oxygen sensitization of tetraphenylporphyrin by silylation, Chem. Lett. 35, 662-663 (2006). [査読有].
12. Veessler, S.; Horiuchi, H.; Okutsu, T. (他3名, 3番目), Crystals from light: Photochemically induced nucleation of hen egg-white lysozyme, Cryst. Growth & Des. 6, 1631-1635 (2006). [査読有].
13. Horiuchi, H. (他12名, 1番目), Thermal Hysteresis and Thickness Dependence of the Molecular Orientation of Poly(di-n-hexylsilane) in the Film State, J. Phys. Chem. B 110, 9072-9078 (2006). [査読有].
14. Hiratsuka, H.; Horiuchi, H. (他10名, 2番目), Photophysical and Photochemical Processes of 9,10-Dihydro-9-silaphenanthrene Derivatives: Photochemical Formation and Electronic Structure of 9-Silaphenanthrenes, J. Phys. Chem. A 110, 3868-3874 (2006). [査読有].
15. Kyushin, S.; Ishikita, Y.; Matsumoto,

H.; Horiuchi, H.; Hiratsuka, H., Yellow-green fluorescence of 5,11- and 5,12-Bis(diisopropylsilyl)naphthalenes, Chem. Lett. 35, 64-65 (2006). [査読有].

[学会発表] (計 26 件)

1. 堀内宏明(他 7 名, 1 番目)、シリルポルフィリンの細胞取込過程と光線力学活性、日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 27 日、千葉
2. 新野見智之・堀内宏明・平塚浩士・奥津哲夫、光化学反応による分子間力の制御、日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 27 日、千葉
3. 新野見智之・堀内宏明・平塚浩士・奥津哲夫、フォトクロミック分子の光誘起結晶成長とモルフォロジー制御、第 2 回日本化学会関東支部大会、2008 年 9 月 18 日、群馬
4. 亀谷剛大・堀内宏明(他 6 名, 2 番目)、含ケイ素光増感色素の in vitro の光線力学活性と光物理的性質、第 2 回日本化学会関東支部大会、2008 年 9 月 18 日、群馬
5. 石田祥平・堀内宏明(他 6 名, 2 番目)、光照射時のポリシランによるシアニン色素薄膜の安定化機構、2008 年光化学討論会、2008 年 9 月 13 日、大阪
6. 亀谷剛大・堀内宏明・(他 6 名, 2 番目)、含ケイ素光増感色素の光物理的性質と in vitro の光線力学活性、2008 年光化学討論会、2008 年 9 月 13 日、大阪
7. Syohei Ishida, Hiroaki Horiuchi, (他 6 名, 2 番目), Stabilization of cyanine dye thin film by polysilanes upon photo-irradiation, Post ISOS XV Symposium, June 9-10, 2008, Takasaki.
8. Kameya, Takehiro; Horiuchi, Hiroaki; (他 6 名, 2 番目), Photodynamic Activities of Silicon-containing Photosensitizers in Vitro, The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry, June 1-6, 2008, Korea.
9. 松本大志・堀内宏明(他 5 名, 2 番目)、Donor-Acceptor 基を有する diaryldisilane の溶液及び固体マトリクス中の光物性、日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 26~30、東京
10. 岩田健作・堀内宏明・平塚浩士、2-Hydroxychalcone 類の光物理・光化学過程の再検討、日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 26~30、東京
11. KAMEYA, Takehiro; HORIUCHI, Hiroaki (他 6 名, 2 番目), Photodynamic activities of Silicon-containing Photosensitizers in

Vitro, The 3rd International Symposium on Development of Silicon-based Functional Materials, November 2007, Gunma

12. Hiroaki Horiuchi, (他 7 名, 1 番目), Enhancement of Photodynamic Activity of Tetraphenylporphyrin Derivatives by Silylation, 1st Asian Silicon Symposium, November 1-3, 2007, Miyagi
13. 亀谷剛大、堀内宏明(他 6 名, 2 番目)、in vitroにおける含ケイ素光増感色素の光線力学活性、2007 年光化学討論会、2007 年 9 月 28 日、松本
14. 堀内宏明、(他 7 名, 1 番目)、光線力学療法への応用を目指した含ケイ素光増感色素の開発、2007 年光化学討論会、2007 年 9 月 26 日、松本
15. 堀内宏明(他 7 名, 1 番目)、シリル化による光増感色素の高効率化の検討、第 17 回日本光線力学学会学術講演会、2007 年 6 月 16 日、栃木
16. 松本大志・堀内宏明(他 6 名, 4 番目)、Donor-Acceptor 基を有する diaryloligosilane の励起状態、日本化学会第 87 春季年会、2007 年 3 月 25 日、大阪。
17. 松崎健一・堀内宏明(他 4 名, 3 番目)、ポリシランによるシアニン色素 J 会合体薄膜の耐光性の向上、日本化学会第 87 春季年会、2007 年 3 月 25 日、大阪。
18. 堀内宏明(他 7 名, 1 番目)、シリル化ポルフィリンによる一重項酸素光増感と光線力学療法への応用、日本化学会第 87 春季年会、2007 年 3 月 25 日、大阪。
19. Kenichi Matsuzaki, Hiroaki Horiuchi, (他 4 名, 3 番目), Enhancement of Photo-stability of Cyanine J-Aggregates by Polysilane, The 2nd International Symposium on Development of Silicon-based Functional Materials, November 9, 2006, Gunma.
20. Kensaku Iwata, Hiroaki Horiuchi, Hiroshi Hiratsuka, Substituent effects on the photo-control of polysilane conformation, The 2nd International Symposium on Development of Silicon-based Functional Materials, November 9, 2006, Gunma.
21. Hiroaki Horiuchi, (他 7 名, 1 番目), Photochemistry of Silylporphyrin as Photosensitizers for Photodynamic Therapy, The 2nd International Symposium on Development of Silicon-based Functional Materials, November 9, 2006, Gunma.
22. 松崎健一・堀内宏明(他 4 名, 3 番目)、

ポリシランによる色素J会合体薄膜の耐光性の向上、ケイ素化学シンポジウム、2006年11月10日、群馬

23. 岩田健作・堀内宏明・平塚浩士、ポリシランの光構造制御におよぼす置換基効果、ケイ素化学シンポジウム、2006年11月10日、群馬

24. 堀内宏明(他7名, 1番目)、光線力学療法に用いる含ケイ素光増感色素の開発、ケイ素化学シンポジウム、2006年11月10日、群馬

25. 堀内宏明・平塚浩士、薄膜状態におけるポリシラン主鎖構造の光制御、第55回高分子討論会、2006年9月21日、富山

26. 堀内宏明(他7名, 1番目)、シリル化ポルフィリンによる一重項酸素の光増感、2006年光化学討論会、2006年9月10日

〔図書〕(計1件)

1. 光機能性高分子材料の新たな潮流 -最新技術とその展望-, p. 9-24 シーエムシー出版(2008年). 堀内宏明, 平塚浩士.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

堀内 宏明 (HORIUCHI HIROAKI)

群馬大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：00334136

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：