

## ケイ素高分子ポリシランの光化学的研究

### Photochemistry of polysilane

代表研究者 千葉大学教養部助教授 唐津 孝  
Assoc. Prof., College of Arts and Sciences, Chiba Univ.  
Takashi KARATSU

Initial process of photoinduced electron transfer reaction of disilanes, hexasilanes and high molecular weight polysilanes to electron deficient sensitizers such as 9-cyanoanthracene (CA), 9, 10-dicyanoanthracene (DCA) and triphenylpyrylium tetrafluoroborate ( $TPP^+$ ) were investigated chemically and spectroscopically. The quenching rate constants of fluorescence of the sensitizer by polysilanes polymer framework were in the order of  $10^8$ - $10^9$  mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> S<sup>-1</sup>. These rate constants are much smaller than those of oligosilanes, however observation of transient absorption spectrum of pyryl radical ( $TPP\cdot$ ) was the direct evidence of electron transfer from polysilanes to  $TPP^+$ .

#### 研究目的

ケイ素と炭素は周期律表の上からは同族であるが、ケイ素-ケイ素鎖骨格からなる高分子ポリシランは、従来の炭素-炭素鎖骨格から成る高分子とは全く異なる性質を有することが明らかにされてきている。また、応用面でもフォトレジスト用材料や非線形光学材料など、新機能材料として注目されている。しかし、ポリシランの基礎的性質は充分理解されておらず、本研究ではその解明を目的とする。

ポリシランは骨格であるケイ素鎖自体が発色団となり紫外、可視光を吸収し、そのエネルギーを放出、移動する点で非常に興味深い。つまり、ポリシランはケイ素-ケイ素原子の $\sigma$ 結合から成るが、炭素での $\pi$ 結合を有するポリアセチレン類と類似した性質を有しており、これは $\sigma$ 共役として説明されている。そこで本研究では、従来の高分子ではあまり知られていない、ポリマー骨格による光エネルギーの捕集、骨格を介した励起エネルギーの移動およびそのエネルギーの集積過程、増感剤との光誘起電子移動過程とそれに後続する電子、ホールの移動過程、並びにエネルギー移動や電子移動と競争する分解反応の過程を、光物理、

光化学的手法を用いて研究する。ポリシランの光化学過程の全体像を明らかにし、さらに有用な機能の発現に貢献する基礎的な成果を得ることを目的とする。

#### 研究経過

ポリシランは、初合成こそ古い(1920年代)、その性質は近年まで未知であった。R. Westや、R. D. Millerらによって、アルキル置換ポリシランの光分解過程が研究報告されて以来、高分子量ポリシランの種々の研究は近年、にわかに脚光を浴びている。一方、国内でも研究が活発化しつつあるもの、主に有機合成的な興味から研究が進められている。しかし、本研究の目的を達成するための、機能を設計したポリシランの合成ならびに分光的手法を取り入れた研究はほとんど成されておらず、助成を得て早急に開始した。

ポリシランは骨格であるケイ素鎖自体が発色団となり紫外、可視光エネルギーを吸収、放出、移動する点で非常に興味深く、既に構造の比較的簡単に合成も容易なアルキル基置換ポリシランについて光励起エネルギー移動のおよび光分解の機構について非常に興味ある知見を得ている。つまりポリマーの中でのケイ素-ケイ素結合のコンホー

メーションにより発色団として働くケイ素鎖長に短長の分布が生じ、励起エネルギーは短鎖から長鎖に移動し、また反応性や、生成物も鎖長によって変わる(いわゆる、トランス-ゴースモデル)。そこで本研究では、①芳香族置換基をペンダントとして有するポリシランを合成し、②それらの光化学過程の検討を行った。しかし、①については高次機能化したポリシランの合成は十分には成功しなかったため、まず増感剤との分子間の電子移動過程、並びにそれと競争する光分解の過程を、光物理、光化学的手法を用いて研究し、以下の成果を得た。

### 研究成果

ポリシランはケイ素鎖からなるポリマーで、その $\sigma$ 共役能から吸収極大の波長、イオン化電位や、酸化電位等の物理的な性質や、化学的性質がケイ素鎖長によって変化する非常に興味深い分子である。特に、オリゴシランと電子吸引性の増感剤である9,10-ジシアノアントラセン(DCA)との電子移動の初期過程は良く研究されている。例えばジシランからヘキサシランへ鎖長が伸びると消光速度定数は大きくなり、ヘキサシランでは拡散律速に達する。これはシランから励起一重項DCAへの電子移動過程の発熱性の度合いがシランの酸化電位の変化で変わるためである。本研究では、増感剤としてDCA,9-シアノアントラセン(CA),トリフェニルピリリウムテトラフルオロボレート(TPP<sup>+</sup>)を増感剤として用い、その光誘起電子移動反応を、蛍光の消光速度定数をジシランから高分子量ポリシランについて求めること、ならびに過渡吸収スペクトルを測定し、反応中間体の観測を試みることにより検討した。

まず基質である高分子量ポリシランは既法に基づき対応するモノマー(信越化学, Petrarch)をトルエン中、ナトリウムで重合した。ポリシランの分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)で分子量既知のポリスチレン標準と比較することにより求めた。ポリシランの分子量は置換基により異なるが、 $5.2\text{--}150 \times 10^4$  ( $M_w/M_n=1.9\text{--}3.8$ )であり、これはケイ素鎖長が350–8600であることに対応する。*n*-テトラデカメチルヘキサシ

ランはクロロジシランとジクロロジシランから合成した。ドデカメチルシクロヘキサシランは市販品(Petrarch)を用いた。光反応はすべてジクロロメタン中で行った。

蛍光は日立F4010蛍光光度計と堀場NAES-1100時間分解蛍光光度計(single photon counter)を用いて測定した。DCA, CA および TPP<sup>+</sup>の蛍光をオリゴシランやポリシランで消光したときの消光速度定数を蛍光強度ならびに蛍光寿命から求めた。DCA, CA, TPP<sup>+</sup>の励起一重項の還元電位(\* $E_{red}$ )はそれぞれ1.97, 1.40, 2.50である。TPP<sup>+</sup>ではすべてのシランで電子移動は発熱的であるが、DCAではジフェニルジシランが、CAではジフェニルジシランとヘキサシランが完全には発熱的ではないことが酸化電位から予測され、測定した $k_q$ (それぞれ $7 \times 10^9$ ,  $5 \times 10^9$ ,  $2\text{--}8 \times 10^9$  mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>)の値と一致する。完全な発熱過程であれば拡散律速( $3 \times 10^{10}$ )になる。蛍光強度と寿命から求めた消光速度定数の結果は多少異なっているようにも受け取れたが、ポリシラン吸収の弱い裾が励起波長付近にあるため、基底状態での錯体形成のような静的な消光が起こっているためではないと考えている。また錯体形成を示唆するような吸収スペクトルの変化は観測できなかった。

DCA, CA, TPP<sup>+</sup>とポリシランでは消光速度定数 $0.3\text{--}1.5 \times 10^9$  mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>と求められた。ポリシランから励起状態の増感剤への電子移動がジシラン、ヘキサシランに比べ十分発熱的であるにも関わらず消光速度が小さいのは、ポリマーの消光剤として働く発色団が長いケイ素鎖でありモノマーから発色団の濃度を見積もることと矛盾するためであると考えた。つまり消光剤として非常にケイ素鎖の長いポリマー骨格が発色団として働くため、発色団として作用する部位の分子量から濃度を見積もる必要がある。しかし、その鎖長はポリマーのモビリティの効果もあり消光定数からだけでは現在のところ見積もることはできない。

過渡吸収スペクトルを筑波大学のエキシマレーザー(XeCl)励起色素レーザー(425 nm)を励起光

とした過渡吸収測定装置で測定した。過渡吸収では、DCA と CA の場合、電子移動により生成すると考えられるアニオン種 ( $\text{DCA}^-$  や  $\text{CA}^-$ ) やシラン由来のカチオン種の過渡吸収は観測できなかった。一方、 $\text{TPP}^+$  の場合の電子移動で生成するピリルラジカル ( $\text{TPP}\cdot$ ) を直接観測することに成功した。オリゴシランでは特有の生成物が電子移動を示唆しているとする報告は多いが、分光学的に直接観測した例はほとんどない。このことは DCA や CA では速い逆電子移動が、 $\text{TPP}^+$  では効率良い電荷分離が起こることを示しており興味深い。つまり、DCA や CA では電子移動直後に生成したアニオンとカチオンの静電的引力で電荷分離が良くなく素早く逆電子移動がおきてしまう。一方、 $\text{TPP}^+$  ではカチオンとニュートラルな  $\text{TPP}\cdot$  が生成するため、拡散による電荷分離が良いと考えることができる。ポリシランで電子移動後に生成したホールがポリマー鎖中で移動する可能性を示唆した報告があるが、その場合には電荷分離により  $\text{DCA}^-$  が観測されると考えられるが、実際には観測できなかった。また  $\text{TPP}^+$  では過渡吸収の消光実験から、その励起三重項状態からも電子移動が起こることを明らかにした。

これらの結果から反応生物の同定しやすい低分子量のシクロヘキサシランの電子移動反応に検討を加えた。DCA 増感では電子移動後に開環し、さらに  $\text{DCA}^-$  からの逆電子移動によりピラジカルが生成し、溶媒と反応した 1,6-ジクロロヘキサシランが生成することが報告されているが、今回、 $\text{TPP}^+$  を増感剤に用いて反応を検討したところ、モノクロロヘキサシランが生成し、予想通り逆電子移動する前のラジカルカチオン由来の生成物が

得られた。今後、ポリシランについても反応生成物を検討してゆく。

以上、本研究からポリシラン類の光誘起電子移動反応の初期過程や反応機構の研究から、ポリシラン類の基礎的な物性のみならず、光化学に関しても重要な知見を得ることができた。

#### 今後の課題と発展

従来の炭素鎖からなるポリマー中での励起エネルギーや電子の移動は供与体と受容体の距離や配向に大きく依存することが知られている。しかしポリシランではポリマー骨格を形成しているケイ素鎖自体が発色団であることから非常に効率良くエネルギー移動や電子移動が進行すると考えられる。また、今回の研究で得られた、電荷分離や逆電子移動過程についての知見や、ケイ素鎖の分解反応性についての知見をもとに、より高次のモデル分子（例えば炭素原子で区切られた鎖長の異なるケイ素鎖を有するポリマー）の合成とその光化学過程を検討することによって、例えば人工光合成系の構築に必要な高効率の励起エネルギー移動や電子移動を得るための基礎となる知見が得られると期待される。

#### 発表論文リスト

T. Karatsu, H. Kobayashi, E. Shinkai, and A. Kitamura: Initial Process of Photoinduced Electron Transfer Reaction of High Molecular Weight Polysilanes to Electron Deficient Sensitizers in Solution, *Chem. Lett.*, 2131 (1992).

#### 口頭発表

- 1) 唐津 孝, 小林弘幸, 新開英壽, 北村彰英: ポリシランのシアノアントラセン類増感光誘起電子移動反応の初期過程. 光化学討論会, 1992年9月18日, 調布.