カット (説明下記参照)

固相光反応のダイナミックス

堀江一之・三田 達

Kazuyuki Horie · Itaru Mita, 東京大学工学部境界領域研究施設

1. はじめに

溶液反応と固相反応の一番大きな差は、反応基の分子運動の自由度のちがいにある。反応基の接近あるいは切断後の離別など動きを必要とする反応では、反応基の動きやすさが重要になり、反応速度は、マトリックス側の分子運動の状態と反応に必要な自由体積の程度および反応に固有な化学反応性の兼ね合いで決まることになる。第2の重要な因子は反応の不均一性である。固体高分子の多様な凝集状態は、溶液のような動的に平均化された反応場と考えることはできない。それに光二量化反応による網目の形成のように、反応の進行とともにポリマーの凝集構造が変化したり、反応基の空間移動がなくても、励起エネルギー移動や生長ラジカル活性点の連鎖移動による反応の進行もありうる。固相反応に寄与する因子を図1にまとめ、以下に分子運動の効果と反応の不均一性の問題を中心に展望する。

2. 分子内異性化反応とフォトクロミズム

ある化合物に光をあてると着色し、別の波長の光あるいは熱により脱色する可逆的な反応はフォトクロミズムとして知られている。スピロピラン (SP) は、無色のスピラン型から C-O の結合がぎれてイオン解離した青紫色のメロシアニン型への色の変化が鮮やか

で、古くから研究されてきた。 T_g 以上で光照射してつくった高分子フィルム中のメロシアニン型分子の、 T_g 以下での熱脱色反応の速度は、溶液中での熱脱色反応よりも100倍以上も遅く¹⁾、またその1次プロットは直線からずれ、スピロピランの両端を高分子鎖中に結合したときの方が、低分子分散系よりもその程度は著しい²⁾。溶液中で1次反応として進む反応が、 T_g 以下の固体中で遅くなりかつ1次からずれる理由として、Smets らは当初、メロシアニン型構造の中に数種類の立体異性体があり、 T_g 以下ではそれぞれの立体異性体から別々にスピラン型にもどるために、2ヶ以上の指数型の速度項の和になるものと考えたが³⁾、Kryszewski ら³⁾は、マトリックスの自由体積の分布が不均一であるために1次からずれると説明している。

事実、光照射によりつくられたシス型の中での立体異性体の存在を考えにくいアゾベンゼン (AZ) の場合にも、分子分散系や側鎖結合系では、高分子フィルム中 T_g 以下でのシス→トランス型の熱反応において、1次プロットからのずれが観測されている。しかしこ

Dynamics of Photoreactions in Polymer Solids

カット=ポリカーボネートフィルム中のスピロピランを窒素レーザーパルス (337 nm) で照射したときの、560 nm 透過光強度の変化

堀江一之 東京大学工学部境界領域研究施設 (153 東京都目黒区駒場 4-6-1) 助教授・理博 (写真左)
昭和 39 年東京大学理学部化学科卒、41 年東大大学院修士課程修了、41 年東大宇航研助手、56 年より東大工学部助教授、現在に至る。専門は高分子反応、光化学。現在の研究は高分子固体系の反応と光化学。＜趣味＞チェス、卓球
三田 達 同上、教授・理博 (写真右)
昭和 29 年東京大学理学部化学科卒、38 年東大宇航研助教授、49 年教授、現在に至る。専門は高分子反応、高分子の分解、耐熱性。＜趣味＞基

図1 固相反応の支配因子

の場合、奇妙なことに、遅い方の速度成分が溶液中での1次反応の速度定数と一致しており、アゾベンゼンの熱異性化では、固相中で溶液中よりも速く進む成分が現われたために、1次からずれたことになる。Morawetz⁴⁾は、光照射によりシス型をつくったときに、固体中では一部にひずみの残ったシス型ができていたためと考え、Eisenbach⁵⁾は自由体積の分布に関係づけているが、まだ結着はついていない。アゾベンゼンをポリマー主鎖にくみこんだ系では、固体中での熱異性化の速度は、溶液中よりも遅くなって1次からずれている⁹⁾。

窒素レーザーパルスでつくったメロシアン型分子のポリカーボネート中での光による脱色反応の速度(カット参照)⁷⁾は、 T_g (150°C) 以上では1次であるが、 T_g 以下では1次反応からずれ、2つの指数項の和として解析すると、みかけの速度定数のアレニウスプロットは、マトリックスポリマーの T_g , T_β , T_γ で折れ曲がりを示した。なお、このパルスによる光異性化の操作は十分可逆的であった。アゾベンゼンのトランス→シス型の光異性化の速度は、分子分散系⁸⁾と側鎖結合系⁴⁾では、 T_g 以上のフィルム中は溶液中に比べて遅くはなく、 T_g 以下のフィルム中で多少遅くなる程度である。分子分散系では、77Kでも光異性化は進む。アゾベンゼンを主鎖にくみこんだ場合には、フィルム中の光異性化は T_g 以上でも溶液中より遅くなり、 T_g 以下ではその程度は著しい⁹⁾。アゾベンゼンの主鎖くみこみ系では、反応が進むために大きな自由体積が必要となるので、反応可能なサイトでは溶液中と同じ速さで異性化し、反応不可能なサイトの割合が増加するという整理もなされている¹⁰⁾。

SP:スピロピラン, AZ:アゾベンゼン, 図中の位置はポリスチレン中, 分子分散系での熱異性化反応を想定。

図2 溶液中およびフィルム中での反応速度 k (点線・実線)とマトリックスポリマーの緩和速度 f (一点鎖線)

フルギド (FG) やシクロファンのように、異性化反応が分子の内部で起こり、分子の外形はほとんど変化しない場合には、マトリックスの影響はほとんどなく、両者の光反応およびシクロファンの熱反応は、固体中でも溶液中と同様に進行する¹¹⁾。フルギドは、メチル基の導入による副反応抑制の成功により、有機化合物の弱点である耐久性が著しく改善され、また熱的な脱色反応は起こらないので、光情報記憶媒体として有望である。

このように、固相中の分子内異性化反応の現状をみると、まず、反応に際して官能基が動くために必要な分子に固有の臨界自由体積 v_{fc} と媒体の自由体積 v_f との大小関係で反応が規制され、反応が進むためには、 $v_f > v_{fc}$ の条件が必要であることがわかる。 v_{fc} は低分子分散系や側鎖結合系に比べて、主鎖くみこみ系ではかなり大きくなると思われる。しかし、自由体積は静的な概念であるので、動的にみると反応の速度は分子運動の速さに関連づけられる。反応を高分子の分散地図に関係づける試みがなされている^{11)~13)}。スピロピランとアゾベンゼンの光異性化後の熱反応速度定数 k のアレニウスプロットにマトリックスポリマー (例としてポリスチレン) の分散地図¹⁴⁾を重ねて模式的に示すと、図2のようになる。 T_g あるいは T_β での自由体積を v_{fg} または $v_{f\beta}$ として、スピロピランの分子分散系では $v_{f\beta} < v_{fc} < v_{fg}$ と考えられる。高温では、溶液中とフィルム中で k は等しくフィルム中でも化学反応律速であるが、 T_g 以下の β 分散 (主鎖の局所モード緩和) の起こる領域で分子運動律速に変化

図3 ポリメタクリル酸メチル (○, ●) とポリスチレン (△, ▲) 中でのベンゾフェノンりん光の寿命の逆数 $1/\tau$ (○, △) および非指数項の寄与 B (●, ▲) の温度依存性

する。アゾベンゼンの分子分散系では $v_{re} < v_{r\beta}$ で、 γ 分散 (側鎖緩和) 曲線と比較して反応固有の速度定数の方がずっと下にあり、固相中でも溶液中に比べて速度が遅くならないことが理解できる。ここで述べた v_r はあくまで平均値で、固体中では自由体積に分布があるために、系の平均自由体積が v_{re} に近い条件では、反応の進むサイトと進まないサイトが生じることになり、反応の不均一性の原因になる。光反応の場合には、励起状態の寿命の間に動けないサイトにいる分子は反応に関与できないので、サイトによる反応性の分布がよりはっきりと現われる。量子収率の測定のみならず、励起状態の寿命あるいは高速の素反応速度定数の過渡測定が必要となるので、これからの課題である。

3. 拡散律速の固相光反応

ポリマー固体中の発光基からのけい光やりん光は、その発光基のおかれているマイクロ環境の構造や反応についての情報を伝えるプローブとして有効である。

PMMA^{15), 16)} やポリスチレン (PS), ポリカーボネート (PC)¹⁷⁾ 中のベンゾフェノンのりん光減衰曲線 $\phi(t)$ は、著しい温度依存性を示し、また $T_r < T < T_g$ では非指数関数型の減衰となった。 $T < T_r$ と $T > T_g$ では指数型である。この非指数型の程度は、マトリックスの分子運動とともに増加するので、剛性溶媒中の静的なエネルギー移動というよりは、ポリマー側鎖のエステル基や側鎖や主鎖のフェニル基との衝突による吸熱型の動的な消光反応が起きていると考えた方がよく、固相であるために、その拡散律速速度係数 k_q の

A: ケイ皮酸結晶, B: PVCm フィルム, C: PVCm のジクロロエタン溶液. 挿入図はB曲線に対応するサイトの反応性分布を示すヒストグラム

図4 ポリケイ皮酸ビニル (PVCm) の光二重化反応の量子収率 ϕ の反応の進行にともなう変化²¹⁾.

中の時間 t に依存する非定常項 ((1)式第2項) を無視できないことが、非指数関数になる原因である¹⁶⁾.

$$k_q = 4\pi RDN(1 + R/\sqrt{\pi Dt}) = A + B/\sqrt{t} \quad (1)$$

(R は反応半径, D は官能基の拡散係数の和, N はアボガドロ数 $\times 10^{-3}$), $\log \phi(t)$ は、りん光の1分子失活の速度定数を k_0 , 消光基濃度を $[Q]$ として、(2)式のように $\sqrt{t}$ 項を含んで減衰していることが確かめられた。

$$\log \phi(t) = -(k_0 + A[Q])t - 2B[Q]\sqrt{t} \quad (2)$$

数値にわたるりん光寿命 $\tau = 1/(k_0 + A[Q])$ とパラメータ B (図3) および拡散係数 D のアレニウスプロットは、マトリックスポリマーの T_g と T_β で折れ曲がりを示し、第2項の寄与を示す B が値をもち始める点が T_r に対応する^{16), 17)}. ポリビニルアルコール中のベンゾフェノン三重項の水素引き抜き反応¹⁸⁾ に対しても同様の解析が行なわれた。

4. 固相反応の不均一性と凝集状態

高分子の光劣化反応が、光吸収の厚み依存性や酸素の拡散のために表面から不均一に進んでいくことは、その力学的性質との関連で現実の材料設計にとって重要な問題である^{19), 20)}. しかし、マクロ的には均一だがミクロ的には不均一な系、あるいはミクロ的にも均一な系で起こる反応の不均一性の方が、ポリマーの光反

応にとってより本質的である。結晶性ポリマーでは、結晶部よりも非晶部の方が反応しやすいことはよく知られている。しかも少量の非晶部のタイ分子が力学特性を担っているときには、化学変化は少ないのに機械的特性の劣化が著しい。

固相では、ポテンシャルのわずかに異なる様々な状態が固定されて分布し、それが反応性の分布として現われる可能性がある。図4は Reiser ら²¹⁾によるポリケイ皮酸ビニルの光二量化反応で、フィルム中での橋かけ二量化反応の量子収率 ϕ が反応の進行とともにB、B'のような曲線型で減少し、反応率50%程度で止まってしまうのは、彼らは反応し得ないミクロ環境のサイトが存在し、また反応可能なサイトのうちでも反応性に分布があるためと考えた。網目の形成により、ミクロ環境が変化したことも考えられる。彼らはその反応性分布のヒストグラムを推定し、反応基間に励起エネルギー移動が存在する場合²²⁾にも拡張した。Reiser ら²¹⁾は光橋かけ反応の場合の反応性分布の原因にはふれず、反応不可能なサイトは再生しないと考えているが、スピロピラン⁹⁾やアゾベンゼン¹⁰⁾の異性化反応では、サイトの反応性分布を自由体積分布によるものとみなした取り扱いがなされている。

T_g より少し低い温度で熱処理することにより、自由体積分布や凝集状態を変えることができる。熱処理効果は、ポリマー中でのアゾベンゼンの光異性化⁶⁾やベンゾフェノンりん光の減衰¹⁵⁾でみられている。

橋かけ反応の進行とともに、系のミクロ構造や極性に変化し、反応性が変わることも知られている。アントリル基の光二量化反応²³⁾では、マトリックスポリマーの水素結合により反応しやすいサイトの固定化がなされている。ミクロ環境によるごくわずかの励起エネルギーの違いをとらえて利用しようというのが、高密度多重記録をめざす光化学ホールバーニング(PHB)²⁴⁾であり、媒体高分子の高次構造制御により相互作用ポテンシャルを意識的にえらぶ考え方が必要となるかも知れない。固相高分子に放射線照射したときにできるラジカルの反応性については、ESRをつかった研究の歴史があるが^{12), 25)}、電子線レジスト材料の反応性やポリマー材料の耐放射線性の解明を目的とした、パルスラジオリシス法によるピコ秒・ナノ秒領域での初期過程の研究も始まりつつある²⁶⁾。

5. お わ り に

現在明らかにされつつある固相高分子の光反応の特徴について紹介した。たとえば感光性樹脂の実用化が進んでいるが、固相中の実際の反応機構、媒体のミクロ構造や分子運動の影響、色素の凝集状態の効果など

の基礎研究は、まだ始まったばかりである。光記憶、光導電、光応答、光エネルギー変換などの材料の開発に際し、光機能分子の設計と光機能材料の設計とのギャップを埋めるべき、固相光化学反応論の確立と、そのための基礎データ蓄積が望まれている。

文 献

- 1) Z. G. Gardlund: *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **6**, 57 (1968); **7**, 719 (1969)
- 2) G. Smets: *Adv. Polym. Sci.*, **50**, 17 (1983)
- 3) M. Kryszewski, et al.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **76**, 351 (1980)
- 4) C. S. Paik, H. Morawetz: *Macromolecules*, **5**, 171 (1972)
- 5) C. D. Eisenbach: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **84**, 680 (1980)
- 6) L. Lamarre, C. S. P. Sung: *Macromolecules*, **16**, 1729 (1983)
- 7) 堀江一之, 塚本昌子, 三田 達: 高分子学会予稿集, **33**, 571 (1984); *Eur. Polym. J.*, **21** (1985) 印刷中
- 8) 平尾勝彦, 堀江一之, 三田 達: 高分子学会予稿集, **34**, I-7-23 (1985)
- 9) D. T. Chen, H. Morawetz: *Macromolecules*, **9**, 463 (1976)
- 10) C. S. P. Sung, I. R. Gould, N. J. Turro: *Macromolecules*, **17**, 1447 (1984)
- 11) 筒井哲夫: 高分子学会 84/5 ミクロシンポジウム予稿集, 19 (1984)
- 12) 相馬純吉: 物性, **8**, 59 (1967)
- 13) 三田 達: 高分子学会 84/1 ミクロシンポジウム (1984)
- 14) 和田八三久: 高分子の固体物性, 培風館 (1971) p. 381
- 15) K. Horie, I. Mita: *Chem. Phys. Lett.*, **93**, 61 (1982)
- 16) K. Horie, K. Morishita, I. Mita: *Macromolecules*, **17**, 1746 (1984); *Eur. Polym. J.*, **20**, 1037 (1984)
- 17) K. Horie, M. Tsukamoto, K. Morishita, I. Mita: *Polym. J.*, **17**, 517 (1985)
- 18) 堀江一之, 安藤はるみ, 森下景子, 三田 達: 日本写真学会誌, **47**, 345 (1984)
- 19) 三田 達: 高分子, **27**, 595 (1978)
- 20) 角岡正弘, 田中 誠: *Plastic Age*, **1981**, (11) 97
- 21) P. L. Egerton, E. Pitts, A. Reiser: *Macromolecules*, **14**, 95 (1981)
- 22) E. Pitts, A. Reiser: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5590 (1983)
- 23) S. Tazuke, T. Tanabe: *Macromolecules*, **12**, 853 (1979)
- 24) 堀江一之: 機能材料, **4**, (10) 8 (1984)
- 25) 柏原久二: 高分子, **30**, 905 (1981)
- 26) 山岡仁史, 田川精一: 日本原子力学会誌, **26**, 739 (1984)