光機能性高分子の設計合成

田 附 重 夫*

Designed Synthesis of Photoresponsive Polymers.

Shigeo TAZUKE*

In view of the recent importance of photoresponsive polymers such as photoresist, photochromic polymer, photoconductive polymer, polymeric photosensitizer and many others, an attempt of molecular designing was described. The principle is based on the assumption that any specific molecular function stems from molecular interactions so that the first step should be to understand the polymer structure-molecular interactions in the ground and excited state—functionality correlation. Specificity of polymer systems in excimer and exciplex formation, and energy migration was studied in relation to the polymer structure, the degree of polymerization, and the environment effects with the aid of over 30 new polymers and their model compounds. The information was then applied to design photopolymers containing anthracene unit which behaved as either photocrosslinkable or photochromic polymers. Photoconductive polymers containing trans-1,2-bis (9-carbazolyl)cyclobutane units were also designed and synthesized. The excellent performance was demonstrated. Fluorescence spectroscopy showed that the polymers satisfied the conditions to be good photoconductors.

1. はじめに

高分子材料に高度の機能が要求されるようになると、今までの合成化学的アプローチ、すなわち、新規な合成方法、新化合物の合成研究ではいかなる化合物を合成すればよいかの情報が不足している。物性、機能解析と合成化学を融合した研究体系を作り、機能を分子構造に還元して理解し、その分子構造を合成化学的に実現することが必要であろう。しかしながら、これは一つの理想論であり、複雑な機能を分子構造と関係づける有効な方法はほとんど未開拓である上、場合によっては相反する機能が相伴って実用性能を与えることもある。たとえば高結晶性高分子材料と言う構造材料を目指したテーマで高結晶性の好ましい力学物性と構造材料として必要な成型加工性は相反する機能であり、この両者を満足する高分子構造を提示することは容易ではない。

単能の高機能材料で機能-構造の相関々係の解析しやすい材料を選べば事態は比較的簡単になろう。ここではその候補として光機能材料を取り上げる。ホトレジスト、光電導体、ホトクロミック材料、等々の材料機能は概念的には光吸収、励起状態相互作用、反応中間活性種の生成と相互作用、材料物性変化の諸過程を含んでいる。それらの励起状態の物理化学にかかわる現象は現在の測光技術の進歩により高感度で検出可能となっている。

光情報を感受し一時的にまたは恒久的に記録する機能、光エネルギーを伝え仕事をする機能、など全て励起状態相互作用に原因が求められ、分子構造-相互作用-機能の関係を解明すれば分子設計指針が得られるであろう。この考え方は機能材料一般に成立つことで高分子材料に限定されない。しかし機能材料といえども構造材料性（たとえばホトレジストにおける機械的強度）は必要であり、ここに高分子である一つの意義がある。高分子をマトリックスとして光感応性は分散された低分子に担わせる考え方も成り立つ。高分子光機能材料に特別の意義を認めるならば、機能団が高分子に結合していること、さらに高分子性の意味を励起状態相互作用の観点から明らかにする作業から始めねばならないであろう。

* 東京工業大学資源化学研究所 ()

* Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology ()

天然物全合成を核とする有機合成化学においてターゲットが分子構造で与えられるのに対して機能材料合成ではターゲットは機能で与えられている。機能を分子構造にはん訳する方法論が見出されて合成化学と材料科学の橋渡しが可能となる。今までの高分子合成では図1(a)のように合成方法、原料主導であったが、これは汎用材料には合理的であっても高機能材料には的を得た方法と言えない。図1(b)のごとく分子設計の論議をつくして合成する場合には、結果が予想と異なる場合にもデー

Fig. 1 R & D of speciality polymers.

a) Conventional process suitable for commodity polymers.

b) Suggested process based on molecular designing.

タが次の設計にフィードバックできる利点がある。バランスのとれた力学物性が要求されて、しかもコストの制約の厳しい汎用高分子材料に対して単能高機能材料では(a)で成功の確率が低く、(b)が望ましいことは容易に理解できよう。

2. 規則正しい間隔で発色団を含む一連の高分子の合成

1で述べたように高分子構造と相互作用の関係を知らずには規則正しい分子構造をもつ高分子群が必要となる。ビニル系高分子では発色団の間隔を変えることはむづかしく、縮合系高分子の方が構造選択の幅が広い。また、以後の測定に際して溶解度の観点よりポリエステル系が好ましい。しかしながら、ポリアミド系に比して合成的な観点、特に重合度が低い問題点があった。われわれの初期の研究で低重合度物を用いて測定を行ったが¹⁻⁹⁾、嵩高い置換基を側鎖に導入するとジオール、ジエステルの反応性は極端に低下し、2,2-二置換、1,3-プロパンジオールでは全くポリエステルを与えない。ポリアミドに関してはモノマーの反応性高く、活性エステル法の開発が活発に行われている¹⁰⁾が、ポリエステルに利用できる活性エステル法は報告されていなかった。われわれはチオフェノールエステルを用いた熔融重縮合¹¹⁾と触媒検討を行い¹²⁾、立体障害の大きいジオールの場合にも分子量数万のポリエステルを得た(表1)。チオフェノールエステル法の利点は立体障害がなければ無触媒でも高重

Table 1 Thiophenolester method for polyester synthesis.

X	Y	R	cat	n	ref.
-CH ₂ -An	H	-(CH ₂) ₂ -	none	12	11
"	"	-(CH ₂) ₈ -	"	25	11
-CH ₂ -Py	"	-(CH ₂) ₂ -	none	13	11
"	"	"	Ca(OAc) ₂ +Sb ₂ O ₃	40	33
"	"	-(CH ₂) ₄ -	none	32	11
"	"	-(CH ₂) ₈ -	"	98	11
"	"	"	Ca(OAc) ₂ +Sb ₂ O ₃	215	33
"	"	-Ph-	none	4	11
-(CH ₂) ₄ -Cz	"	-(CH ₂) ₂ -	none	198	19
"	"	-(CH ₂) ₈ -	"	300	19
-CH ₂ -Py	-CH ₂ -DMA	-(CH ₂) ₈ -	none	3	12
"	"	"	Ca(OAc) ₂	26	12
"	"	"	Ca(OAc) ₂ +Sb ₂ O ₃	40	12

For abbreviations of X, Y, and R; see p. 810.

合度が達成できるため高純度のポリマーが得られる点である。原理的にはチオフェノールはリサイクル可能であるので実用的にも検討の価値があろう。ここに用いる触媒は $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ のようなエステル交換触媒と Sb_2O_3 のような高重合触媒を二段階に使用することが好ましく、 Sb_2O_3 を初期より使用すれば触媒の失活著しく高重合度は達成できない (図2)。

Fig. 2 Degree of polymerization vs. reaction time in the synthesis of 9 ($i=8$).

○: no catalyst, □: $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ added from the beginning
●: $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ added in the final stage, △: $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ added from the beginning and Sb_2O_3 added in the final stage.

主鎖構造の効果を目的とし、水素結合効果を知るためポリウレタン^{15,20,21,34}、または溶解性を考慮してポリエステルウレタン^{16,22,23}、水溶性高分子としてクローン場、疎水性相互作用効果を知る目的でポリオネン²⁵⁻²⁷、ビニル系共重合物^{28,32}などの合成を行った。合成方法に種々工夫はあるが、大筋は既知の方法の応用であるので表2に主なものの構造式のみを記すにとどめる。

3. 高分子系の光励状態相互作用の特異性³⁵⁻³⁷

光機能の基礎として光励起と後続の励起状態相互作用を高分子と低分子で比較すると、i) 機能団の局所的濃度、ii) 高分子鎖による運動の束縛や立体障害、iii) 高分子鎖形態を反映した機能団の配向、配列、iv) 高分子鎖自身が溶媒となる、または高分子鎖のため溶媒和が妨げられる効果、などがあり、これらは隣接基効果、非隣接基効果、協同効果、構造選択的相互作用、その他いわゆる高分子場の効果として漠然ととらえられている諸現象の原因となっている。厳密には高分子に共有結合で結合しているために発現するものであり、ミセルなどの分子集合体に共通した局所濃度効果は高分子に特異的とは言えない。当然のことながら高分子の特異性は単量体との比較ではなく、少なくともダイマー、好ましくはオリゴマーと比較して始めて明らかになる。

光励起状態の諸過程を図3に示す。この内、光励起過程には高密度の発色団間の弱い相互作用の結果、吸収スペクトルがブロードになる現象以外には高分子の特異性

Table 2 Structure of polymers.

#	X	Y	R	ref.
1	$-\text{CH}_2-\text{Np}$	H	$-(\text{CH}_2)_1-$	6
2	$-\text{CH}_2-\text{Py}$	H	$-(\text{CH}_2)_1-$	11, 12
3	$-\text{CH}_2-\text{Py}$	H	$>\text{CHCH}_2-\text{DMA}$	13, 14
4	$-\text{CH}_2-\text{Py}$	H	$>\text{CHCH}_2-\text{Ph}$	15
5	$-\text{CH}_2-\text{An}$	H	$-(\text{CH}_2)_1-$	8, 11, 16, 17
6	$-\text{CH}_2-\text{An}$	H	$>\text{CHCH}_2-\text{DMA}$	18
7	$-(\text{CH}_2)_j-\text{Cz}$	H or CH_3	$-(\text{CH}_2)_1-$	2, 3, 19, 20
8	$-(\text{CH}_2)_j-\text{Cz}$	H	$-\text{Ph}-$	1, 7, 9
9	$-\text{CH}_2-\text{Py}$	$-\text{CH}_2-\text{DMA}$	$-(\text{CH}_2)_1-$	18
10	$-\text{CH}_2-\text{Py}$	$-\text{CH}_2-\text{Ph}$	$-(\text{CH}_2)_1-$	15
11	$-\text{CH}_2-\text{Py}$	$-\text{CH}_2-\text{DMA}$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_k\text{NH}-$	15
12	$-\text{CH}_2-\text{Py}$	$-\text{CH}_2-\text{Ph}$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_k\text{NH}-$	15
13	$-\text{CH}_2\text{OCO-TNF}$	CH_3	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_k\text{NH}-$	20, 21

$$-\text{[OCO-X-COO-Y-OCO]}_n-$$

#	X	Y	ref.
14	$>\text{CHCH}_2\text{-An}$	$-(\text{CH}_2)_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCOO}(\text{CH}_2)_2-$	16
15	$>\text{CHCH}_2\text{-An}$	$-(\text{CH}_2)_2\text{OCONH-Xy-NHCOO}(\text{CH}_2)_2-$	16
16	$-\text{An}\text{---}\text{An}-$	$-(\text{CH}_2)_4\text{OCO}(\text{CH}_2)_1\text{COO}(\text{CH}_2)_4-$	22, 23
17	$-\text{An}\text{---}\text{An}-$	$-(\text{CH}_2)_{12}-$	22, 23
18	$-\text{An}\text{---}\text{An}-$	$-(\text{CH}_2)_4\text{OCONH}(\text{CH}_2)_1\text{NHCOO}(\text{CH}_2)_4-$	22, 23

$$-\text{[OCH}_2\text{-DCzB-CH}_2\text{OCONH-R-NHCO]}_n-$$

#	R	ref.
19	$-(\text{CH}_2)_6-$	24
20	$-\text{Xy}-$	24

$$-\text{[N}^+\text{-R-N}^+\text{-X]}_n-$$

#	R	X	ref.
21	$-(\text{CH}_2)_6-$	$-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-$ $\quad\quad\quad\text{CH}_2\text{-An}$	25, 26, 27
22	$-(\text{CH}_2)_1-$	$-(\text{CH}_2)_1\text{-COOCH}_2\text{CHCH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_1-$ $\quad\quad\quad\text{CH}_2\text{-An}$	25, 26, 27

$$-\text{[CH}_2\text{-C]}_n-$$

#	X	Y	ref.
23	$-\text{Cz}$	H	
24	$-\text{ECz}$	H	
25	$-\text{DCzB}$	H	28
26	$-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{-Cz}$	H	29
27	$-\text{COOCH}_2\text{-DCzB}$	H or CH_3	30
28	$-\text{COOCH}_2\text{CH}\begin{cases} \text{CH}_2\text{-Py} \\ \text{CH}_2\text{-DMA} \end{cases}$	CH_3	31

$$-\text{[CH}_2\text{-C]}_n\text{[CH}_2\text{-CH]}_m-$$

#	X	Y	Z	ref.
29	$-\text{DCzB}$	H	$-\text{ECz}$	28
30	$-\text{COOCH}_2\text{CH}\begin{cases} \text{CH}_2\text{-Py} \\ \text{CH}_2\text{-DMA} \end{cases}$	CH_3	$-\text{Ph-SO}_3\text{Na (p)}$	32
31	$-\text{COOCH}_2\text{CH}\begin{cases} \text{CH}_2\text{-Py} \\ \text{CH}_2\text{-DMA} \end{cases}$	CH_3	$-\text{PhCH}_2\text{N}^+$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}^-$	32

Reference compounds

Monomer models

etc.

Dimer models

Abbreviations

Abbreviations

PRIMARY PHOTOPHYSICAL PROCESSES

Photoabsorption-----ground state interaction

Intersystem Crossing

Energy Transfer, Energy Migration

singlet-singlet-----long range
triplet-triplet-----short range

Excimer

Exciplex

Electron Transfer

via exciplex or direct

はほとんど認められない。勿論, donor-acceptor (EDA) 相互作用など基底状態相互作用の寄与の大きな場合は別問題である^{35, 38)}。Excimer, exciplex, energy migration につき主に検討を加えた。

3.1. 高分子系の excimer 生成 稀薄溶液系での高分子 excimer は多くの芳香族系高分子について測定され分子内現象であることが知られている。二ケの芳香環 π 平面がほぼ平行に配向して 3~3.5 Å に近づく条件が必要であるので分子内 2 分子反応のモデルとしても有用である。Np, Py を発色団とし, ポリエステルの分子内 excimer 生成の熱力学定数を測定したところ^{6, 39)}, 高分子ではダイマーモデルと比較してエントロピー的に excimer 生成が有利であること, excimer 生成, 解離過程共に高分子系でエンタルピー的に不利であるが解離過程がより抑制される結果, 高分子系では全体として excimer 生成が促進されることなどが明らかとなった。Py 系についての例を図 4, 5, 6, 表 3 に示す。興味ある点は低分子と高分子の差は発色団が密に並んでいる場合に大きく, いわゆる高分子性が機能団の組み合わせと関係深いことが理解できる。それではなぜこのような高分子, 低分子の差が生ずるのであろうか, 定性的には図 7 に模式的に示したように高分子側鎖はダイマーに比して自由度が束縛されているためにエントロピー的に低い状態にあると考えられる。excimer 生成はエントロピー損失の過程であるため, 始原系が低エントロピー状態の高分子

Fig. 3 Primary photophysical processes.

Fig. 4 Emission spectra of 2 ($i=2$) (—) and its dimer model (·····).

[Py] = 2×10^{-5} M in toluene, 25 °C, excitation at 344 nm.

Fig. 6 Difference in the thermodynamic parameters between 2 and their dimer model compounds as a function of chromophore separation (i).

$\Delta\Delta H$ (Kcal/mol) = $\Delta H_{\text{polymer}} - \Delta H_{\text{dimer}}$ etc.

$\Delta H^{\ddagger} \equiv E_{\text{DM}}$; $\Delta H^{\ddagger}_1 \equiv E_{\text{MD}}$

$\Delta\Delta S$ (dimensionless): the sum of temperature-independent terms determined in the high temperature region (see the caption of Fig. 5).

Fig. 5 Temperature dependence of excimer formation by 2 ($i=10$) (○) and its dimer model (●) in toluene.

[Py] = 2×10^{-5} M

The Kinetic treatment is shown below.

Low Temperature Region: $k_{FD} \gg k_{MD} + k_{ID}$

$$\log(I_D/I_M) = -\frac{E_{DM}}{2.303R} \frac{1}{T} + \text{constant}$$

High Temperature Region: $k_{MD} \gg k_{FD} + k_{ID}$

$$\log(I_D/I_M) = -\frac{\Delta H}{2.303R} \frac{1}{T} + \left(-\frac{\Delta S}{2.303R} - \log \frac{k_{FM}}{k_{FD}[M]} \right)$$

$$-\Delta H = E_{DM} - E_{MD}$$

Table 3 Comparison between 2 the and the dimer model in excimer formation.

	Dimer	Polymer
	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2)_x\text{---} \\ \qquad \qquad \\ \text{Py} \qquad \qquad \text{Py} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2)_x\text{---} \\ \\ \text{Py} \end{array}$
Modes of interaction	intramolecular	intramolecular

	neighboring	neighboring and non-neighboring
Excimer formation	weak	strong
Effects of separation (x) between chromophores		
F_D/F_M at 20 °C	no simple relation with x	decrease with x
$-\Delta H$	increase with x	not much affected by x
$\Delta H^\ddagger_{Da}$	increase with x	almost unchanged
$\Delta S^\ddagger_{Da}$	increase with x	almost unchanged

Fig. 7 Schematic sketches showing the difference between polymer and dimer in excimer formation.

Polymers: Both rotation and translation of the fluorophores are restricted.

Dimer: Rotation of the fluorophores is free. The translational freedom of the fluorophores will also be more than than for polymers.

系の方が相対的に有利になる。また、高分子の立体効果の影響下で excimer 生成、解離の活性化エンタルピーが共に大きくなることも理解できる。excimer 発光強度をポリマーと対応するダイマーで比較するとポリマーではスペーサーの間隔が長くなると共に F_D/F_M 比は低下するが、ダイマーモデルでは必ずしもそうならない。ダイマーでは一對の Py 基間の会合故、鎖のコンホメーションの影響が強く現われることが、 α, ω -bis-pyrenyl

または bis-naphthyl 化合物について知られている⁴⁰⁻⁴²⁾。高分子の場合には相互作用する相手は定まらず、局所濃度が 2 で i の増加と共に低下すると考えれば説明される。高分子系 excimer 生成で議論のつきない問題として energy migration の寄与がある。芳香族系高分子において一重項 energy migration が多少とも存在し、excimer 生成部位にエネルギーが移動して excimer 発光となる考えである⁴³⁾。また一方では、energy migration を考えることなく excimer 生成が説明されると言う意見もある⁴⁴⁾。Förster の理論⁴⁵⁾に従えば一重項寿命の長い ($>10^2\text{ns}$) Py の energy migration 効率は低く、われわれの討論ではその寄与は考えていない。Excimer 測定と同じ条件下で energy migration を分離して測定することはむづかしいが、今後 excimer 生成速度 (ケイ光の立上り時間) と増感発光や偏光解消の時間分解測定より推定される energy migration の速度を比較検討する必要がある。さらに難問は高分子系ではケイ光は一般に単純な一成分の指数減衰とはならず、多成分のケイ光寿命に対応する状態が必ずしも明確でないことである^{45, 46)}。

3.2 高分子系のエネルギー移動と高分子増感剤

前述のように高分子系で分子集合効果を反映して一重項 energy migration があることは、ガラスマトリックス中で分子運動を抑えてケイ光の偏光解消度 (P) を測定

すれば高分子系ではいずれも $P \approx 0$ となることから明らかである。高分子側鎖発色団を増感剤として光反応を行うと高分子系では拡散定数が小さく、拡散律速の電子移動反応には不利なはずであるが、実際は低分子系より効率が良い場合がある。一例を図8に示す⁴⁷⁾。また、Pyのようにenergy migration効率が悪く、かつエネルギートラップとなるexcimerを作り易い場合には増感剤効率に対する高分子効果は負となる。しかし高分子特有ではなく分子集合体一般に見られる現象であり、Anを結合したミセル系でも同様の現象が認められる⁴⁸⁾。

3.3. 高分子系の exciplex 発色挙動 同種発色団間相互作用のexcimerに対して異種発色団間の励起錯体, exciplexは電荷移動現象を含む点で異なっている。この研究のためには二種の官能基を交互にまたは規則正しく組み込んだ高分子が必要であるため、合成的に手間がかかり研究例が少ない。われわれはdonor (D)-acceptor (A)の組合せとして, Cz*¹-terephthalate, DMA-An*¹, Py*¹の対について8, 6, 3, 9, 11, 28, 30, 31の高分子とそれぞれの低分子モデル化合物の発光挙動を比較した。その結果共通した結論は, i) 高分子系では分子内 exciplex と共に分子間 exciplex 生成が極めて稀薄溶液(光吸収種濃度 $< 10^{-4}$ M)でも認められる。低分子モデルでは分子内 exciplex のみであり高分子の重

合度に敏感な現象である。ii) 高分子 exciplex は低分子系と比して溶媒の極性の影響をうけにくい。これらの高分子の特異性を詳しく調べると図9, 図10のごとく高分子の主鎖構造にかかわらずPy-DMAの組合せで顕著な分子間 exciplex(すなわち, exciplex 発光強度(F_e)とPyのlocal excited state よりの発光強度(F_m)の

Fig. 8 Photooxidation of leuco crystal violet (LCV) in the presence of polymer bound sensitizers.

[LCV] = 1×10^{-3} M, [sensitizer] = 2×10^{-4} M in DMF, acceptor: O_2

a) 5 $\bullet$: i=2, $\circ$: i=4, $\bullet$: i=8, $\bullet$: monomer model
b) 2 $\bullet$: i=2, $\bullet$: i=4, $\circ$: i=8, $\bullet$: i=10, $\bullet$: monomer model

Fig. 9 Fluorescence spectra of excimer- and exciplex forming polymers in ethylene dichloride (EDC). Excitation at 346 nm.

a) —: 11 (k=6),: 12 (k=6) b) —: 9 (i=8),: 10 (i=8) c) —: 3,: 4

Fig. 10 Concentration dependence of exciplex or excimer emission in EDC. Excitation at 346 nm.

a) $\circ$: 11 (k=6), $\bullet$: 12 (k=6) b) $\circ$: 9 (i=8), $\bullet$: 10 (i=8) c) $\circ$: 3, $\bullet$: 4

比の濃度依存性)が認められるのに対して, DMA を Ph にかえて CT 性をなくした場合(すなわち, $\text{Py}^*1 \cdots \text{Ph}$ の相互作用はなく, Py の excimer 発光となる)には分子内 excimer のみとなる。Exciplex は D, A どちらかの成分が励起されている場合にのみ相互作用するとされているが, 弱いながらも基底状態相互作用も無視できない⁴⁹⁻⁵¹)。Py の吸収スペクトルをモノマー, excimer 型ポリマー, exciplex 型ポリマーで比較すると, いずれの高分子についても隣接した DMA 基のある exciplex 型高分子でスペクトルがブロードとなることも高分子系における Py-DMA 基底状態相互作用を示している。Fe/Fm を量子収率に換算して一例を示すと図 11 のごとく

Fig. 11 Concentration dependence of quantum efficiency of exciplex (●) and excimer (○) emission by 3 (mol. wt.: 4600) in EDC. Excitation at 346 nm.

く, 濃度と共に全発光量子収率は高くなり, その原因は ϕ_e の増加である⁵²)。つまり, 高分子間相互作用の結果, exciplex site の数が増したことになる。Py が励起されてから高分子間相互作用が起るならば拡散定数の小さな高分子が低分子より分子間 exciplex を作り易い事実を説明できない上, 後述の分子量効果とも矛盾する。Fe/

Fig. 12 Concentration dependence of exciplex emission by 3 in EDC (a) and mesitylene (b). Mol. wt.: 1200 (●), 2600 (○), 3400 (◐), 6200 (◑), 8500 (○).

Fm の濃度依存性を詳細に検討すると図 12 のごとく自己加速的な挙動があり, しかも良溶媒(二塩化エチレン EDC)中で著しい¹³)。Py-DMA 間の相互作用が高分子系で協同的に作用する結果と考えられ, 抗原-抗体相互作用の prototype と言えよう。良溶媒中で高分子鎖が伸びていることが当然有利である。

図 13 に示す分子量依存性には最適重合度が認められ,

Fig. 13 DP dependence of interpolymer interaction of 3 in mesitylene (●), *p*-dioxane (◐), and EDC (○). The vertical axis is the initial slope of the Fe/Fm vs. concentration plots.

良溶媒中ほどその値は高重合度領域にある¹⁴)。低重合度領域では高分子側鎖の協同効果が十分に働かず, また, 重合度が高くなりすぎると高分子鎖のまるまりのため分子間会合に不利となると解釈している。分子の表面積/体積比が大きいほど分子間会合が有利になると言える。

分子間会合に対して構造規則性の効果も極めて大きい⁵³)。図 14, 図 15 に一例を示すようにランダム共重

Fig. 14 Effect of structure regularity on interpolymer association in EDC.

○: 3 (mol. wt.: 6200), ●: 4 (mol. wt.: 5600), ◐: copolymer of 3 and 4 (3/4 = 1/1, mol. wt.: 6000)

Fig. 15 Structure matching in polymer association.

縮合により D, A 配列を乱すと分子間会合は起りがたくなる。D型, A型高分子間の電荷移動錯体形成においても同様の構造適合効果が認められている²⁰⁾。28と対照的に³¹⁾ビニル系共重合物での exciplex に分子間会合効果が現れないのはランダム構造の故であろう⁵⁴⁾。

ii) の高分子鎖保護効果については 8 で初めて認められた¹⁾。高分子鎖のため溶媒和が妨害され、溶媒分子が最適配置をとれないため見掛け上溶媒の極性が低下したごとくみえる。別の見方をすれば高分子鎖が溶媒の位置

Fig. 16 Exciplex emission in aqueous solution.

[Py] = 2×10^{-5} M

31 ($n/m = 6.9/93.5$): —: in H_2O , ---: in 1 M KCl,

-----: in 1 M urea

31 ($n/m = 0.96/79.04$):: in H_2O ,

30 ($n/m = 6.5/93.5$): ----: in H_2O

をしめているということもできる。Exciplex は高極性媒体中では溶媒和によるイオン解離や無輻射失活過程の増大により発光確率は低下し、発光波長は赤色シフトするが、その程度は高分子では小さい。一般に Py, DMA の exciplex は DMF や DMSO のような高極性溶媒中で発光しないが 3, 6, 9, 11, 28 などの高分子では強い発光を示す^{13, 14, 24, 31)}。また, 31 の水溶性高分子では水溶液中でさえ図 16 のごとく発光し高分子鎖の疎水場で保護されていることになる³²⁾。疎水性相互作用を塩添加で強くすると Fe/Fm は上昇し、尿素添加により減少する。モノマーモデルを低分子ミセル中に可溶化しても exciplex は発光せず高分子系の疎水場の強さを物語っている。

以上のごとく励起状態相互作用の諸問題は光機能の源泉としてだけでなく、高分子鎖の環境をみるプローブとしても有用である。

4. 高分子系光二分子反応性を定める因子⁵⁵⁾

感光性樹脂のなかで光硬化型のは光架橋や光重合の過程を含み、これらは高分子マトリックス中の二分子反応である。もちろん、化学反応性と実用感度その他の実用性能を短絡することはできないが、これらの材料設計の基礎として高分子マトリックス中の二分子反応がいかなる条件で定まるかを検討せねばならない。以下に An 基の光二量化を指標として主鎖末端、側鎖の反応を調べた。

4.1. 高分子側鎖の反応性

An 基を側鎖に有する 5, 14, 15 の光二量化反応は主鎖構造の影響を強く受ける^{8, 16)}。An 基が混み合っている場合には局所濃度が高いため溶液中では初期反応速度は大きい、生成する

Fig. 17 Sketch of polymer structure-photoreactivity correlation.

A) Flexible main chain with thinly populated anthryl groups (5 ($i=8$), 14, 15). Photodimerization proceeds up to high conversion at moderate temperature.

B) Fairly rigid main chain with congested side groups (5 ($i=2$) etc.).

network が密で未反応の An 基の運動が著しく制限されるために反応の進行と共に反応性の低下が著しい。An 基の間隔が広い場合は自由度が大きく二量化の進行によっても反応性の低下をもたらさない。局所濃度の観点よりは An 基の混み合った高分子鎖の方が有利なはずであるが head-to-tail 型の出会いでないと光二量化反応が起り難いためである。これに対して excimer は局所濃度の高い場合に大きくなる^{17,38)}。無置換 anthracene において excimer が認められないのはこれが光二量化の前駆体である故とされている⁵⁶⁾。従って高分子系で認められる excimer は光二量化に不利な head-to-head 型と解釈される。これは当然 5 のシリーズで *i* が小さい方が生成し易い(図 17)。

Anthracene の光二量化のように立体規制の厳しい反応は高分子マトリックス内では特に制限が大きい。ガラス転移温度 (T_g) は主鎖の運動が自由になる温度であるがこれを一つの目安として反応性を図 18 に示す。 T_g 上下での反応性の差は著しい。しかし良くみるとポリエステルとポリウレタンでは挙動はかなり異なる。前者では T_g 以下ですでに光二量化が徐々に進行するがポリウレタンでは T_g での反応性は ~ 0 である。水素結合効果を推測させる結果である。元来、1 ステップの光反応は活性化エネルギーを要しないのが通常であるが、マトリックス内反応では運動性に対する温度効果が反応性の温度依存性となって現れる。

水溶性ホトレジストを目指した polyionene 21, 22^{25, 26)} では感光基が疎水性のため疎水性相互作用による集合体形成効果も考慮せねばならない。比粘度よりみた高分子鎖の広がりにはメタノール中、水中でそれほど変らないが、メタノール中では An 基は excimer を作らず図 19 のように外向きに並んでいるが水中では疎水性相互作用、および 4 級アンモニウム塩の水和の結果、anthryl 基は内部に寄り集まっていると思われる。Excimer 発光強度、光二量化反応性と環境の関係を表 4 に示す。なお、高分子の水溶性のためには側鎖より主鎖自体を水溶性にすると効果が大きく完全水溶性ホトレジストとして新技術開発事業

Fig. 18 Temperature dependence of photodimerization of anthryl groups in polymer film. Irradiation at 366 nm in nitrogen.

a) ○: 5 ($i=8$, $T_g=28^\circ\text{C}$), ●: 5 ($i=2$, $T_g=80^\circ\text{C}$),
●: 5 ($R=-\text{Ph}-$, $T_g=98^\circ\text{C}$)
b) ○: 14 ($T_g=20^\circ\text{C}$), ●: 14 ($T_g=1^\circ\text{C}$)

Fig. 19 Sketches of polyionene conformation in different environments.

Table 4 Excimer formation and photoreaction of anthracene containing polyionene.

	Fe/Fm	Photoreactivity	Dimer model Photoreactivity	Monomer model Photoreactivity
Increase in ionic strength in H_2O	+	—	+	+
Increase in concentration in H_2O	+	±	±	+
Decrease in solvent polarity ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{methanol}$)	—	—	—	—

団に採択されている。

以上のことから分子設計の指針として高反応性のためには官能基濃度が大きいことは好ましいが、そのためセグメントの運動性を犠牲にすることは避けねばならない。ただし、反応速度とたとえば溶媒の抽出によるゲル分率や実用感度とは必ずしも平行しない点には留意せねばならない。

4.2 高分子主鎖末端の反応性 Anthracene 光二量体を主鎖とする高分子 16, 17, 18 を固体状態で光分解し、それを長波長光で光修復する方法により図 20 のよう

- 1: photolysis of dianthracene main chain
- 2: remaking of dianthracene units
- 3: thermal destruction of sandwich dimer structure

Fig. 20 Photo- and thermal dissociation and remaking of dianthracene in polymer main chain.

に光切断された末端の運動性と反応性を検討した²³⁾。光開裂した末端 An 基はまず sandwich dimer として生じ吸収スペクトルより検出される。末端の運動が許容されている場合には末端はランダム配置になる。この過程は主鎖構造のわずかの差によって大きく影響され、主鎖繰返し単位中に 2ヶ所水素結合を導入した 18 では図 21

Fig. 21 Disappearance of the sandwich dimer structure in polymer at 20 °C. The sample was photolysed at 20 °C for 15 min and the fraction of sandwich dimer structure (X) was followed spectroscopically at the temperature.

○: 18 (j=6), ●: 16 (i=12)

のごとく sandwich dimer 保持力は大きくなる。この

ことは逆に主鎖を光修復するに際して昇温して sandwich dimer 構造を破壊すれば光二量化が起り難くなることに通じている (図 22)。16, 17 では一度末端配列が乱れた

Fig. 22 Temperature effects on remaking of dianthracene units.

1: 20 °C, 2: 40 °C, 3: 60 °C.

後、励起寿命中の末端の運動と再会合によって photo-dimer を再生する。このため高温ほど末端セグメント拡散は有利となり光二量化は速くなる。両種の高分子で Tg には大差なく、繰返し単位の大きさも等しい。IR スペクトルによるとポリウレタンの水素結合は光反応の温度領域でも充分残っている。光二量化の起る部位より遠く離れた水素結合が末端の運動を支配するのは奇異に感じられるが、ケイ光スペクトルよりも anthracene-9-carboxylate 末端の分子内回転が 16, 17 では許容されて分子内 exciplex 型, 18 では回転が制限されて monomer 型発光となることが示された (図 23)。これらの様子を

Fig. 23 Freedom of end group rotation and fluorescence spectra.

Emission I: Emission from the locally excited state of anthroate. Structured and higher energy emission.

Emission II: Structureless and red-shifted excimeric emission.

図 24 に模式的に示した。固相マトリックス内の反応性はマトリックスの物性により大幅に制御することが可能で、単に Tg ではなく末端のわずかな動きを支配する微環境にかかわる因子が重要である。

Fig. 24 Schematic depiction of structure effects on the terminal segment mobility. A : anthroate group, HB : hydrogen bonding.

a: Isolated terminal group in 18. Rotation at -196°C is restricted.

b: Isolated terminal group in 16 or 17. Rotation at -196°C is allowed.

c: Photolytically formed paired terminal groups in 18.

d: Photolytically formed paired terminal groups in 16 or 17.

4.3. 可逆的光情報記録素材への展開 4.1, 4.2で述べた光二量化, 光(または熱)開裂反応は架橋硬化のみならず大きな吸収変化, 屈折率変化を伴うので可逆の情報記録材料の可能性がある¹⁶⁾。そのため必要条件は, i) 高感度の記録, ii) 安定な画像, iii) 書き込み, 消去の繰返し, iv) 空気中での操作である。5, 14, 15 のポリマーは N_2 気流中では繰返し使用可能であり, かつ, 図 18 のように T_g を室温以上適当に設定すれば昇温記録, 冷却定着の方式が応用できて室温で安定画像が得られる(図 25)。しかしながら空気の影響は避け難く, 劣化を

Fig. 25 A principle of reversible photomemory by dry process.

伴う。Dianthracene の光分解と長波長 ($\sim 400\text{ nm}$) 照射による再生では back ground の吸収のないところに anthracene の強い吸収が現れるため感度が高いが, 高分子マトリックスでは sandwich dimer を完全には保持できず, 図 22 に示したごとく dianthracene を 100% 再生することはむづかしい。結局高分子マトリックスより強力な発色団固定法として下記のシクロファンが適

している⁵⁷⁾。予想通り空気の影響もうけず可逆性も良好である(表 5)。また, 高分子マトリックス中に埋め込

Table 5 Photoisomerization and thermal reversion of I and II in anisole.

	ϕ in N_2	ϕ in air	k_{-1} at 130°C (s^{-1})	E_{-1} (kJ/mol)
I	0.31	0.32	1.13×10^{-5}	147
II	0.28	0.26	4.88×10^{-4}	111

Irradiation wavelength: 426.5 nm for I, 430 nm for II

んだ場合も反応性は変化せず, 屈折率変化より高感度読み出し ($\sim 10^4\text{ mJ/cm}^2$) が可能である。

これは機能性高分子に端を発し, 低分子+高分子マトリックスに回帰した例である。機能性高分子は機能材料として意味があるので低分子+高分子マトリックス系との冷静な比較が必要となる。

5. 高分子光電導材料設計合成の試論^{30, 58)}

5.1. 光電導材料の性能を定める因子解析 光電導性組成物には大別してキャリア発生層 (CGL) とキャリア輸送層 (CTL) が分離されているタイプと, CGL, CTL が単層になっているタイプがある。前者が最近盛んになってきているが CGL より CTL にキャリア注入の過程が経験的で CGL, CTL のいわゆる相性の問題が残る。ここでは単層型に限り, 最も良く研究されている 23 を基準にして考える。光電導のために, i) 光吸収, ii) キャリア発生部位へのエネルギー移動, iii) 電子移動による電子と正孔の生成, iv) 電荷分離とキャリアの移動, が必要である。この諸機能を与える素過程と分子集合体としての要求をまとめると図 26 となる。光吸収過程は集合系においても孤立系と大差ないがエネルギー移動は分子集合系で顕著であり, 発色団濃度が高い方が有利である。Förster 機構の適用される場合, 分子配向効果は excimer 生成の場合ほど厳しくない。Excimer はエネルギートラップとなるためこの生成は避けねばならない。1, 2 について述べたように高分子系で発色団間隔が短いほど excimer 強度は大となる。キャリア移動に関しても発色団の密な集合は有利であ

Fig. 26 Photoconductivity- polymer structure relation.

る。この点で高分子に直結した発色団は有利である。Cz系高分子についてみると高密度の Cz の stacking を作り得る場合に表 6 のように光電導性は良好である。キャリ

のと同様である。23 が 2, 4, 7-trinitrofluorenone(TNF) で増感されるのは有名であるが、図 27 のように 13 ($k=$

Table 6 Structure and photoconductivity of carbazole polymers.

Structure	Example	Photoconductivity
	23	good
	$\{CH_2CH\}_n$ OC_2H_4Cz	poor
	7 ($j=0$)	poor
	7 ($j=4$)	poor
	$\{CH_2CH-CH-CH\}_n$ Cz CN CN	~ 0
		~ 0
	$\{CH_2CH\}_n$ 	good

ヤー発生にかかわる電荷移動相互作用の結果、D、A の個別的な stacking が乱される場合は光電導性が低下する。これは TTF-TCNQ やポリアセチレンに代表される合成金属において⁵⁹⁾、D、A の独立 stacking が必要な

Fig. 27 Photoelectric current vs. wavelength of irradiation. Steady state current at 30 °C with an applied field of 20 KV/cm. 1 : 23, 2 : 13($k=6$), 3 : 23/TNF (1/1), 4 : 13 ($k=6$)/23 (1/1)

positive electrode illuminated:○.....
negative electrode illuminated: —●—

6)–23 の組み合わせでは 13 単独での良好な光電導性は失われ減感効果となる。高分子間の DA 相互作用で D または A の stacking が乱されることは 13–7 の CT 錯体の検討からも推測される²⁰⁾。高分子 exciplex の例に見られるごとく高分子間相互作用は極めて強く構造を乱す効果が大きいため、高分子-低分子の組合せの方が好ま

しいと思われる。

以上の光物理よりの考察に加えて、v) 暗電流が小さいこと、vi) フィルム形成能、vii) 機械的強度などの実用性能よりの要求も無視できない。Excimer 生成に立体障害の効果が大きいことに着目して *trans*-1,2-bis(9-carbazolyl) cyclobutane (DCzB) を機能団として 19, 20, 25, 27, 29 などの高分子を 23, 24 の既知高分子と比較検討した。

5.2 DCzB 系高分子の光物性^{30,60)} トランス位に結合した Cz 基は互に excimer を生成し得ない。また、分子間の excimer 生成に際しても互に立体障害をおよぼすであろう。図 28 のように 23, 24 とは異なり DCzB

Fig. 28 Fluorescence spectra of carbazole polymers in DMF.

—: ECz, ---: DCzB,: 23, — · —: 24, — — —: 25.

系には excimer が認められない。この傾向は稀薄溶液のみならず固体フィルムのケイ光測定でも認められる。また、77 K 凍結マトリックス中のケイ光の偏光解消測定よりエネルギー移動が高効率で起っていることが確められた。これは初期の予想通り trap site が少ないこと

Table 7 Fluorescence quantum yields (q_f) and lifetimes (τ_f).

	DP ¹⁾	q_f	τ_f in ns (f) ²⁾
ECz	—	0.48 (1.00)	13.5±0.03
DCzB	—	0.45 (0.93)	14.5±0.04
27 (Y=H)	36	0.31 (0.65)	3.2±0.54 (4.8) 12.4±0.06 (95.2)
20	25	0.32 (0.67)	1.8±0.87 (2.1) 12.3±0.04 (97.9)
24	8.8×10 ³	0.18 (0.38)	~3, ~19, ~37
23	2.4×10 ³	0.17 (0.34)	~3, ~13, ~36

1) from GPC. 2) % fraction of the component

を示している。光子計測法によるケイ光寿命測定の結果⁴⁶⁾も 23, 24 が多成分の複雑な減衰曲線を示すのに対して DCzB 系高分子はほぼ一成分の減衰曲線を与える。さらにケイ光量子収率は高分子系では一般にモノマーモデルより低下するが、DCzB 系高分子では 23, 24 と比して表 7 のごとくかなり大きい。すなわち、DCzB 系高分子の励起状態は光電導に好ましい状態と言えよう。実際、TNF を増感剤として光電流測定を行った結果を表 8 に示す。23 に比して 19, 20 は優れた性能を示したが、ウレタン結合のためか暗電流が大きい欠点があった。そこで 25, 27, 29 等のビニル系高分子のゼログラフィー特性を検討した。図 29, 表 9 に示すように暗減衰の遅さ、初期帯電電圧、半減光量、残存電位のいずれの観点よりも 25, 29 は優れており、ケイ光挙動からの推論に良く整合している。DCzB 基のレーザー光分解法による光イオン化実験の結果も⁶¹⁾ ECz に比して DCzB はイオン収量が若干高いことが示されている。これも DCzB 系の優れた光電導性と少なくとも矛盾しない事実である。しかしながら上記の DCzB 系高分子で最良の結果を与えたものは、excimer を生じない程度に共重合した 29 であり、25 より優れている。これは光物理過程の測定結果のみからは理解できない。実際のゼログラフィー特性を

Table 8 Photoconductivity of the DCzB polymers.

	i_p^+/i_d	i_p^-/i_d	$\bar{i}_p^+, \bar{i}_p^-$ (X 10 ⁻⁸ A/mW)	peaking wavelength of photoconductivity (nm)
19/TNF	8~ 10	10~ 20	2 4	450~600
20/TNF	30~ 50	40~ 80	5~8 7~10	400~500
27 (Y=H)/TNF	290~ 710	500~1000	2 3	450~600
23/TNF	370~1200	600~1600	1~2 1~3	400~650

a) i_p^+ , i_p^- are the currents observed upon irradiation of positively and negatively charged electrodes, respectively, i_d being the dark current.

b) $\bar{i}_p^+$, $\bar{i}_p^-$ are the photocurrent per unit irradiation energy (A/mW) upon irradiation of positively and negatively charged electrodes, respectively.

Table 9 Electrophotographic properties of carbazole polymers (positive charging).

Sample	ITO base			
	V_{so} (V)	Dark decay (sec)	$t_{1/2}$ (sec)	$E_{1/2}$ (erg/cm ²)
23	670	4.0	9.2	1.1×10^3
24	730	28.0	10.0	1.2×10^3
25	705	36.0	7.2	8.6×10^2
29 (n/m=91.0/9.0)	545	21.0	12.0	1.4×10^3
29 (n/m=34.3/65.7)	690	25.0	6.0	7.2×10^2
27 (Y=H)	480	27.0	8.0	9.6×10^2

 V_{so} : Initial surface potential (V).Dark decay: Time needed for 10% decrease from V_{so} in dark. $t_{1/2}$: Time needed for half-decay under illumination. $E_{1/2}$: Photoenergy needed for half-decay. Fig. 29 Decay curve of surface charge measured by xerographic method. Light intensity: 2×10^{-3} mW/cm².

定める因子は上記以外に電極との密着性、電極への、または電極からの電荷注入の効率など未知のものが多い。共重合物の性能が良いのは主鎖構造が乱されて柔らかくなり電極との密着性が向上した結果とも考えられる。このように励起状態相互作用の考察のみで実用性能が理解できるものではないが、光電導性の必要条件として光物理

の測定を重視して分子設計を行う方法論は妥当であると言える。

6. 結 論

光感応性と言う単能高機能材料の設計には光物理過程の理解が役立つことは間違いない。現段階では3の結果

が設計合成に充分活用されているとは残念ながら言い難い。その理由は、i) 材料が固体であるのに対して分光測定は主に稀薄溶液中で行われている。ii) 一次(化学)構造と機能を直接関係づけようとして、二次、高次構造(特に固体中)に対する配慮が充分でない。iii) 機能を与える素過程の解析が不充分である、等々である。しかし、性能測定の結果と基礎測定からの予測はよく一致しており、この設計合成の方法論は1.に述べた理由により今後ますます重要になるであろう。一見、迂遠なようであるが高次構造まで含めた設計合成の方法論の確立が研究開発の投資効率を高めることになる。

(昭和57年5月4日受理)

文 献

- 1) S. Tazuke, Y. Matsuyama, *Macromolecules*, **8**, 280 (1975)
- 2) S. Tazuke, Y. Matsuyama, *Makromol. Chem.*, **176**, 1657 (1975)
- 3) S. Tazuke, Y. Matsuyama, *ibid.*, **176**, 3167 (1975)
- 4) S. Tazuke, K. Sato, F. Banba, *Chem. Lett.*, **1975**, 1321
- 5) S. Tazuke, K. Sato, F. Banba, Y. Matsuyama, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **14**, 653 (1976)
- 6) S. Tazuke, F. Banba, *Macromolecules*, **9**, 451 (1976)
- 7) S. Tazuke, Y. Matsuyama, *Polymer J.*, **8**, 481 (1976)
- 8) S. Tazuke, F. Banba, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2463 (1976)
- 9) S. Tazuke, Y. Matsuyama, *Macromolecules*, **10**, 215 (1977)
- 10) たとえば, 今井淑夫, 上田 充, 有合化, **39**, 312 (1981)
- 11) S. Tazuke, K. Sato, N. Hayashi, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **15**, 671 (1977)
- 12) S. Tazuke, H. L. Yuan, *ibid.*, **20**, 81 (1982)
- 13) S. Tazuke, H. L. Yuan, Y. Iwaya, K. Sato, *Macromolecules*, **14**, 267 (1981)
- 14) S. Tazuke, H. L. Yuan, *Polymer J.*, **14**, 215 (1982)
- 15) S. Tazuke, H. L. Yuan, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1250 (1982)
- 16) S. Tazuke, N. Hayashi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2729 (1978)
- 17) S. Tazuke, N. Hayashi, *Polymer J.*, **10**, 443 (1978)
- 18) S. Tazuke, K. Sato, F. Banba, *Macromolecules*, **10**, 1224 (1977)
- 19) S. Tazuke, H. Nagahara, *Makromol. Chem.*, **181**, 2207 (1980)
- 20) S. Tazuke, H. Nagahara, *ibid.*, **181**, 2217 (1980)
- 21) S. Tazuke, H. Nagahara, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **16**, 525 (1978)
- 22) S. Tazuke, T. Tanabe, *Macromolecules*, **12**, 848 (1979)
- 23) S. Tazuke, T. Tanabe, *ibid.*, **12**, 853 (1979)
- 24) S. Tazuke, T. Inoue, T. Tanabe, S. Hirota, S. Saito, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **19**, 11 (1981)
- 25) S. Suzuki, S. Tazuke, *Macromolecules*, **13**, 25 (1980)
- 26) S. Tazuke, Y. Suzuki, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **16**, 223 (1978)
- 27) Y. Suzuki, S. Tazuke, *Macromolecules*, **14**, 1742 (1981)
- 28) T. Inoue, S. Tazuke, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 2861 (1981)
- 29) H. Ito, S. Tazuke, M. Okawara, *Makromol. Chem.*, **177**, 621 (1976)
- 30) S. Tazuke, T. Inoue, Japan-China Bilateral Symp. Polym. Sci. Tech., Tokyo-Kyoto (1981) preprints pp 283
- 31) Y. Iwaya, S. Tazuke, *Macromolecules*, **15**, 400 (1982)
- 32) S. Tazuke, Y. Iwaya, *Photochem. Photobiol.*, **35**, 621 (1982)
- 33) 袁惠 良, 田附重夫, 第30回高分子討論会予稿集 (1981)
- 34) S. Tazuke, H. Nagahara, S. Matsuyama, *Makromol. Chem.*, **181**, 1299 (1980)
- 35) 田附重夫, 化学総説, **17**, 91 (1977)
- 36) 田附重夫, 高分子錯体シリーズ vol.6 学会出版センター (1982) 印刷中
- 37) 山本雅英, 西島安則, 化学総説, **33**, 159 (1982)
- 38) 田附重夫, 石油学会誌, **20**, 199 (1977)
- 39) S. Tazuke, H. Ooki, K. Sato, *Macromolecules*, **15**, 396 (1982)
- 40) K. Zachariasse, W. Kühnle, *Z. Phys. Chem. N. F.*, **101**, 267 (1976)
- 41) R. Todesco, J. Gelan, H. Martens, J. Put, F. C. DeSchryver, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7304 (1981)
- 42) H. Morawetz, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 277 (1980)
- 43) 例えば R. A. Anderson, R. F. Reid, I. Soutar, *Eur. Polym. J.*, **15**, 925 (1979)
- 44) 例えば J. R. MacCallum, *ibid.*, **17**, 209, 797 (1981)
- 45) D. Phillips, A. J. Roberts, I. Soutar, *Polymer*, **22**, 427 (1981) およびその一連の前報
- 46) N. Kitamura, T. Inoue, S. Tazuke, *Chem. Phys. Lett.*, in press
- 47) S. Tazuke, H. Tomono, N. Kitamura, K. Sato, N. Hayashi, *Chem. Lett.*, **1979**, 85

- 48) S. Tazuke, US-Japan Bilateral Polym. Symp., (1980), Contemporary Topics in Polymer Science, Plenum Press, in press
- 49) T. Okada, N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2190 (1976)
- 50) N. A. Sadvovskii, S. N. Rabaev, M. G. Kuzmin, *Chem. Phys. Lett.*, **80**, 427 (1981)
- 51) S. Tazuke, H. L. Yuan, *Polym. J.*, **14**, (1982), in press.
- 52) S. Tazuke, H. L. Yuan, T. Matsumaru, Y. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, (1982) in press.
- 53) 袁惠 良, 田附重夫, 日化第 45 春季年会 (1982), 予稿集 p.1156
- 54) K. Iwai, M. Furue, S. Nozakura, Y. Shiota, H. Mikawa, *Polym. J.*, **12**, 97 (1980)
- 55) S. Tazuke, "Developments in Polymer Photochemistry" vol. 3, ed. N. S. Allen, Appl. Sci., Publ., London (1982) Ch. 2
- 56) J. B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley-Interscience, N. Y. (1970), Ch. 7
- 57) S. Tazuke, H. Watanabe, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 197 (1982)
- 58) 田附重夫, 化学, **33**, 696 (1978)
- 59) 白川英樹, 山辺時雄, "合成金属" 化学増刊, 87 (1980)
- 60) 井上隆史, 博士論文 (1982), 東京工大
- 61) H. Masuhara, H. Shioyama, N. Mataga, T. Inoue, N. Kitamura, T. Tanabe, S. Tazuke, *Macromolecules*, **14**, 1738 (1981)

書 評

「薬 学 大 事 典」

赤木満州男, 野上 寿, 高木敬次郎, 堀井 善一,
久保輝一郎 監修

日本工業技術連盟; 1325 ページ; 15,000 円

現代の薬学は、基礎的な有機化学、生物化学、物理化学を対象とする研究領域から、安全性が高く優れた作用を有する新薬の創製を具体的に指向した研究領域、さらには、薬学と社会との接点である病院あるいは薬局までその領域を拡大しており、まさに医薬品総合科学となっている。

従来、医学、生化学、化学などでは、それぞれの分野で優れた辞典や便覧などが出版されていたが、急速に多様化と研究領域の拡大が進行している薬学の研究分野を対象とした事典は大変数少なかった。本事典は、薬学の広い分野を包括した形で編纂された本格的な事典としては初めてのものであり、その内容は、薬学の多岐にわたる分野の重要用語を解説した用語編と、それぞれの分野で利用頻度の多いと思われる一覧表・図表を収載した便覧編とを合体させた形となっている。

用語は、無機・有機化学・物理化学・天然物化学・生化学、生理、解剖学などの基礎薬学の領域から、薬理学、生薬学、薬剤・製剤学、薬局方に及ぶ薬学固有の

分野にわたって選定されており、大学の薬学課程で充分理解できる程度の説明が加えられている。一覧表・図表には、薬効別医薬品一覧表をはじめとして、オータコイド一覧表、毒物・劇物一覧表、蛋白質の代謝、農薬一覧表、公害関係法令、有機化合物骨格表、放射能関係単位一覧表などの 80 近いものが豊富に収載されている。さらに、巻末には和訳を付した英文の索引と薬効別医薬品の索引がある。用語の説明は、いくつかの項目について読んでみた限りでは、長さも適当であり、また、平易で読みやすいものとなっており、一覧表・図表は、よく整理され、しかも、構造式を数多く取り入れた大変解りやすいものとなっている。

本事典は、薬学の研究・教育者、院生・学生、病院・開局の薬剤師のみならず、薬学の周辺領域である理学、農学、工学の分野で有機合成化学の研究に携っている研究者、あるいは、医薬品の製造や販売の実務に従事している人々が、薬学領域の用語などについて一般的知識を得るのに好適なものと思われる。(寺島孜郎)