光機能性高分子

中 平 隆 幸*

Photofunctional Polymers.

Takayuki NAKAHIRA*

Among various photofunctions exhibited by polymeric systems, photocatalysis, photovoltaic effects, and photoresponsiveness have attracted much attention in recent years. The present article reviews the recent research efforts directed to the better understanding of the photophysical and photochemical processes which underlie these photofunctions. The photofunctions are most efficiently brought about when thermal deactivation of excitation energy is prevented during the photophysical and photochemical processes. The degree of success in achieving desired photofunctions depends on whether the intrinsic nature of polymeric systems, e.g. amorphousness, is advantageous or disadvantageous for particular photofunctions. It is nevertheless emphasized that the continuing efforts of designing polymeric systems with increased sophistication may eventually overcome some of the difficulties now confronting us in using polymeric systems for particular photofunctions.

1. はじめに

光吸収により電子的に励起された分子の化学的・物理的挙動は、周辺環境に大きく依存する¹⁾。その意味で、高分子系に導入されたクロモホアは、孤立低分子クロモホアとは異なる環境下にある。あとで見ると、ほとんどすべての光機能は、光エネルギーを、何らかのエネルギーへ変換することにある。光機能を効率よく発現させるためには、発現に至る諸過程、すなわち、光エネルギー捕集・伝達・反応の各段階において、熱的失活を極力抑制しなければならない。そのために、溶液系、固体系を問わず、高分子の分子集合体としての特性を生かすことに期待が寄せられているわけである。

本稿では、高分子の光機能の前駆過程である光物理過程をまず概観し、ついで、それに引き続く光反応に誘起される種々の光機能のうち、最近注目を浴びている光触媒、光電変換、光応答機能に焦点をあてて、最近の研究例を紹介したい。すでに実用段階にある感光性樹脂(ホトレジスト)²⁾、光電導性高分子³⁾については、それぞれ、くわしい総説、成書があるので、ここではとり扱わないこととする。

2. 光機能発現の前駆過程

光吸収・光反応基(クロモホア)を導入した高分子は、希薄溶液においても、そのドメインは濃厚溶液に近い状態となる。しかし、単にクロモホアの局所濃度が高いという単純な状況ではなく、クロモホアが高分子主鎖に共有結合しているため、クロモホア間の距離や相互配向、および、それらの動的变化が規制を受ける。特に、動的变化の規制は、クロモホア環境に不均一性を与えることになる。存在形態がほぼ固定された固体・フィルム状態では、この効果はいっそう顕著となる。

一般に、励起一重項(S_1)あるいは三重項(T_1)状態にあるクロモホアの近傍に、基底状態(S_0)のクロモホアが存在すると、励起エネルギーの移動(マイグレーション、トランスファ)や、濃度消光(自己消光)など、クロモホア間相互作用が生起される¹⁾。光合成にみられるアンテナ効果(いわゆる“アンテナ”クロロフィルによる光エネルギー捕集と“反応中心”クロロフィルへのエネルギー移動)から明らかなように、エネルギーマイグレーションとトランスファは、高分子の光機能を理解し、設計する上で重要な因子である。

一方、濃度消光は上記過程の障害となる。濃度消光の機構の一つに、励起クロモホア($^1M^*$)と基底クロモホア(1M)がサンドイッチ型に会合した励起二量体(エキシマー($^1D^*$))を経る機構がある¹⁾。エキシマーは、解

* 千葉大学工学部工業化学科 ()

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Chiba University ()

離することも知られているが、熱的あるいは発光をともなって失活する確率が高い。高分子では、クロモホアの局所濃度が高いため希薄溶液でもポリスチレンなどで古くから、エキシマーの生成が知られている⁴⁾。

一重項エネルギーマイグレーションは、消光剤添加時のケイ光消光速度から求めたみかけの拡散係数の増大として¹⁾、あるいは、励起光に偏光を用いた場合のケイ光の偏光解消度から評価することができる⁵⁾。また、最近では、パルス光照射で生成する種々励起種濃度の時間変化を解析して評価することも行われている⁶⁾。三重項エネルギーマイグレーションは、電子交換相互作用で進行するため、クロモホア間距離が短くなければ効率は低い。しかし、低温では三重項寿命が長いので、交互共重合体⁷⁾や、立体障害のある高分子⁸⁾でも進行し、いわゆる三重項-三重項消滅過程による遅延ケイ光が観測されるケースが多い。

高分子における隣接クロモホア間相互作用は、高分子の立体規則性^{9,10)}、立体障害^{11,12)}など主鎖・側鎖構造や、分子量¹³⁾、溶媒¹⁴⁾など高分子の存在形態を決定する諸因子に大きく依存する。たとえば、ポリスチレン系高分子では⁹⁾、アイソタクチックの方がアタクチックに比べてマイグレーション速度は速い。しかし、前者においては同時に、エキシマー形成による失活も速くなるため、マイグレーション距離は、アタクチックの方が大きいと評価される⁹⁾。また、ポリ(ビニルナフタレン)などに立体障害(ヒプチル基)を導入すると、エキシマー形成の抑制により寿命が増大するが、エネルギーマイグレーション速度も大きく抑制される^{11,12)}。エキシマー形成(濃度消光)を抑制して、選択的にエネルギーマイグレーションを促進するには、クロモホアの選択の他、より高度な構造規制を高分子主鎖および側鎖に導入する必要がある¹⁵⁻¹⁷⁾。

前に述べたように、高分子系ではクロモホア環境が不均一であるため、エネルギートラップ(エキシマー)も一種類とならない場合があることが当然予想される。事実、ポリ(*N*-ビニルカルバゾール)(PVCz)では、溶液系で、第二エキシマーと呼ばれる発光が観測されている¹⁸⁾。最近の二量体モデルの検討から、通常エキシマー、第二エキシマーは、それぞれアイソタクチック、シンジオタクチック連鎖で形成されることが明らかとなっている¹⁹⁾。同様な第二エネルギートラップの生成が、ポリビニルナフタレン系高分子でも議論されている²⁰⁻²²⁾。一方、固相系では、単独励起体($^1M^*$)からの発光はほとんど観測されない。すなわち、分子内(および分子間)でエネルギーがマイグレートし、いわゆる pre-formed された

Fig. 1 Energy migration and electron transfer.

Example²⁵⁾; M=phenanthrene; D=dimethylaniline;
A=benzonitrile, solvent=DMF

エキシマー形成サイトにトラップされることが知られている²³⁾(固相系の光物理過程はこの他、光活性のないポリマーマトリックスに低分子クロモホアをドーピングした系についても検討されている²⁴⁾)。固相系、溶液系を問わず、トラップされる以前に、いかに、機能発現につながる“反応中心”へエネルギーを効率よくマイグレートさせるかが問題である。

ポリマー系に、電子移動消光を行う消光剤(電子アクセプターあるいはドナー)を、外部添加するか、あるいは共重合することにより導入し、“反応中心”を形成することができる(図1)²⁵⁾。

図に示したように、中間的に生成する励起複合体、エキシプレックス($M^{\delta-} \cdots D^{\delta+}$)^{*}は電子移動せずに、熱的あるいは発光を伴って失活する場合も多い²⁶⁾。この場合、たとえば、新たに、電子アクセプター(A)を介在させ、エキシプレックスから電子移動させることが可能である²⁷⁾。フェロセン系ポリマー²⁸⁾、ポルフィリン系ポリマー²⁹⁾、およびアントラセンあるいはピレン系ポリマー¹⁶⁾についても、色素の還元あるいは色素ロイコ体の酸化に対する増感効果が検討され、濃度消光やエネルギーマイグレーションなどから議論されている。

電子移動反応の効率を向上させるには、図1でのD(あるいはA)のポリマードメインへの濃縮がある。この点を、より实际的な系について次節以降でみることにする。

3. 高分子光触媒

3.1. 高分子溶液系光触媒 よく知られているよう

Fig. 2 Proposed mechanism for water splitting³¹⁾.

に、ルテニウム(II)の2,2'-ビピリジンあるいは類似構造リガンドとの錯体は、可視波長領域に吸収を有し、かつ励起、基底状態での酸化還元電位から見て、水の光分解触媒となりうる³⁰⁾。ルテニウム錯体は励起寿命(〜600 ns)も比較的長く、化学的にも極めて安定であり、“人工クロフィル”として注目を浴びている。しかし、水の酸化、還元とも、かなりの過電圧を要するため、反応促進に適当な触媒(RuO₂, Pt など)を必要とする^{31,32)}。また、励起寿命が比較的長いとは言え、実際には、図2に示したように、メチルビオローゲンなどの電子リレーを介在させた方が有利であることも知られている³¹⁾。

高分子の介在によるリレーへの電子移動の促進は、ポリ(ビニルスルホン酸ナトリウム)(PVS)存在下におけるRu(bpy)₃²⁺とCu²⁺(またはFe³⁺)間³³⁾、あるいは、Ru(phen)₃²⁺(phen: フェナントロリン)とベンジルビオローゲン間³⁴⁾でみられる静電的な濃縮効果のほか、疎水的とりこみ効果などについても多くの報告がある³⁵⁻³⁸⁾。(ポリマーへ濃縮、会合したクロフィルなど色素間のエネルギー移動、増感反応について検討例も多い³⁹⁻⁴¹⁾。)

同様な検討が、Ru(bpy)₃²⁺を側鎖に化学結合したポリマー系でも行われている⁴²⁻⁴⁵⁾。たとえば、図3でC≡0.9の場合、pH>5でポリアニオンとなり、MV²⁺をとりこむことで⁴⁵⁾、また、C=Oの場合はポリカチオンとなり、9,10-アントラキノン-2-スルホン酸塩をとりこむことで⁴³⁾、ともに、*Ru(bpy)₃²⁺の電子移動消光が促進される。前者でのpH効果は興味深い。(最近、カルバゾール基を有する高分子ラテックス表面(負に荷電)へのMV²⁺吸着と界面電子移動の検討もある⁴⁶⁾。)

以上の系では、電子移動とともに、逆電子移動(たとえば、Ru(bpy)₃³⁺ + MV^{•-} → Ru(bpy)₃²⁺ + MV²⁺)も残念ながら促進されてしまう(逆電子移動の抑制、すなわち電荷分離の問題は重要であり、次にみる高分子系

Fig. 3 Ru(bpy)₃²⁺ polymers⁴⁵⁾.

Fig. 4 Zwitterionic viologens.

での試みのほか、ミセル⁴⁷⁾や、無機コロイド⁴⁸⁾との静電的あるいは疎水的相互作用を用いたり、二分子膜(ベシクル)の内外液への分離⁴⁹⁾などにより解決ははかられている。ポリマー系では、たとえば、PVS上に濃縮されたRu(bpy)₃²⁺から、双性イオン型電子受容体(図4)に電子移動させ、生成するビオローゲン還元体(アニオン)をPVS場から排除することで、電荷分離を達成できる⁵⁰⁾。類似な効果は、フェナントレン、フラビン色素を導入したポリアニオン系でも観測されている⁵¹⁾。

一方、松尾らは、疎水基置換Ru錯体とビオローゲン置換ポリスチレンを疎水相互作用させたり、両基を同時に有するポリスチレン誘導体を用いることで、電子をビオローゲン基間でマイグレーションさせ、電荷分離効率を上げ得ることを示した⁵²⁾。また、同著者らは、双性イオン型ビオローゲン、Ru(bpy)₃²⁺(あるいはRu(phen)₃²⁺)間での電子移動後、前者をシャトルとして、ポリカチオンであるビオローゲンポリマー中に電子をプールさせる系も検討している⁵³⁾。(ただし、一般にビオローゲンポリマーを用いた場合の問題点は、ビオローゲン還元体(V^{•-})の二量化((V^{•-})₂)により⁵⁴⁾、その水素生成能力の低下(酸化還元電位のアノディックシフト)であろう⁵⁵⁾。ビオローゲン基を6-ナイロン側鎖に導入した例もみられるが、この事情は同様である⁵⁶⁾。二量化を避けるために、架橋ポリマー表面にビオローゲン基を導入した試みもある⁵⁵⁾。)

次に、現在注目されている水の光還元(水素生成)の検討例をみてみよう。ここで重要となるのは、電荷分離後、いかにして白金コロイドなど水素生成触媒へ効率よく電子を注入できるかである。よく知られているように、ポリビニルアルコールなど水溶性ポリマーは、白金コロ

イドなどが凝集して不活性化するのを抑制する作用（保護コロイド効果）があり、最近も水素生成系に関連して詳細な検討が行われている^{57,58)}。前出の松尾らの報告⁵³⁾にも、ビオローゲンポリマーと白金コロイドの相互作用による、EDTA（犠牲電子供与体）存在下での水素生成の検討がある。遠藤らも類似系で同様な検討を行っているが⁵⁹⁾、ともに水素生成効率は低分子ビオローゲンを用いた場合より低い。前述の $(V^+)_2$ の生成のため、EDTAが電子供与体として働くのに必要なpH条件（ $pH > 5$ ）では、水素生成効率が低いと結論されよう。

一方、光触媒として注目を浴びている半導体 TiO_2 コロイド⁶⁰⁾の安定化と界面電子移動の促進が、図5に示したポリソープ型ポリマーを用いて検討されている⁶¹⁾。 $a=0$ のビオローゲンのみを有するポリマーの場合、 TiO_2 の band-gap 励起（ $< 350\text{ nm}$ ）により、伝導帯電子（ e_{CB} ）によるビオローゲンの段階的二電子還元（ $V^{2+} \xrightarrow{e_{CB}} V^+ \xrightarrow{e_{CB}} V^0$ ）が速かに進行し、ポリマー中に電子がプールされることが示された。 $a=0.07$ のポリマーでは、可視光励起により、 $Ru(bpy)_3^{3+}$ 基から TiO_2 伝導帯への電子注入が可能であるが効率は低い（これは、 TiO_2 コロイドとポリマーの吸着相互作用がまだ充分でないからと言えよう。）。一方、同ポリマーを、白金担持 TiO_2 粉末（アナターゼ）⁶²⁾に吸着させ、EDTA 存在下、

Fig. 5 $Ru(bpy)_3^{3+}$ /viologen polymers⁶¹⁾.

可視光照射すると、表1に示したように、低分子 $Ru(bpy)_3^{3+}$ に比べて高い効率で水素生成が観測される⁶³⁾。吸着ポリマー中の $*Ru(bpy)_3^{3+}$ 基から電子が、直接あるいは、分子内ビオローゲンを介して間接に、 TiO_2 粉末に注入されることが示されたわけである。水の光分解の観点からは、水の酸化側の設計がこれからの課題である。

3.2. 高分子固相系光触媒 高分子の分子集合体としての特色は、溶液系にくらべさらに高次の分子集合系である固相状態で、いっそう顕著となることが予想できる。すなわち、機械的強度、反応系からの分離の容易さに加えて、discreteな固/液界面を提供することから、実用的光触媒として注目されるわけである。

高分子固相（マトリックス）に色素を分散した系における色素/ポリマー相互作用（励起寿命の増大、酸素による消光の抑制）、分散性（自己消光の抑制）などは以前から報告され⁶⁴⁾、最近も光触媒との関連で議論されている⁶⁵⁾。

色素の吸着担体としても、高分子、とくにイオン交換樹脂が使われている^{66,67)}。たとえば、カチオン交換樹脂に $Ru(bpy)_3^{3+}$ を吸着固定し、メタノール中、酸素存在下の可視光照射で、有機合成上重要な一重項酸素を高量子収率で得たという報告がある⁶⁸⁾（市販の架橋ポリマー担持ローズベンガル⁶⁸⁾などに比べかなり効率がよく、また、フィルム中に分散した場合⁶⁹⁾にくらべても、溶媒や酸素の拡散を要しなだけで有利なようである。）。一方、セルロースフィルムにドーブした MV^{2+} を紫外光照射すると、セルロース分子を電子供与体として MV^+ が生成・蓄積されること、さらに、 $Ru(bpy)_3^{3+}$ 、EDTA をドーブすると可視光で同様に MV^+ が蓄積され、酸素による退色も抑制されるというマトリックス効果が報告されている⁷⁰⁾。最近、セロファン膜中にドーブした $Ru(bpy)_3^{3+}$ を高出力レーザーで励起すると、励起三重項消滅過程による電子移動が進行することが示され

Table 1 H_2 Generation by $Ru(bpy)_3^{3+}$ polymer/platinized TiO_2 powder⁶³⁾.

external relay \ sensitizer	rate of H_2 generation ($\mu\text{l/hr}$)			
	PVPy-7.0 ¹⁾	PVPy-7.7 ²⁾	$Ru(bpy)_2(2\text{ C}_{14}\text{bpy})^{2+}$	$Ru(bpy)_3^{3+}$
none	195	300	135	5
MV^{2+} , 10^{-3} M	320	240	190	65

1) cf. Fig. 5: $a=0.07$; $b=0$; $c=0.10(\text{C}_{16}\text{H}_{33})$, $0.83(\text{CH}_3)$

2) $a=0.07$; $b=0.07(\text{C}_{16}\text{H}_{33})$; $c=0.86(\text{CH}_3)$

Conditions: 5 mg 0.5 wt% Pt/ TiO_2 (anatase)/5 ml solution ($pH\ 4.5$) containing $2 \times 10^{-5}\text{ M}$ $Ru(bpy)_3^{3+}$ and $1 \times 10^{-2}\text{ M}$ EDTA, irradiated with $> 435\text{ nm}$ at room temp after deaeration with nitrogen bubbling.

た⁷¹⁾。

この他、架橋ポリマー中に、テトラフェニルポルフィリン (TPP)⁷²⁾, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ ⁷³⁾ をトラップした光触媒系の検討もある。高分子側鎖に共有結合によりクロモホアを導入した高分子固相系光触媒の検討も多い。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ を側鎖に有するポリスチレン/EDTA 固相と MV^{2+} のメタノール溶液間の固/液界面電子移動や⁷⁴⁾, ピレン基を表面層に化学結合したポリ (スチレン-グラフト-アクリル酸) フィルムあるいはイオン性モノマーとの共重合により得たピレンポリマーフィルムとロイコクリスタルバイオレット間の界面電子移動と電荷分離⁷⁵⁾ に関して報告がある。架橋ポリスチレン表面にオリゴオキシエチレン鎖を経て化学結合させた $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ による MV^{2+} 光還元についても検討されている⁷⁶⁾。

最近、Nafion 膜 (ポリパーフロロエチレンスルホン酸塩) に、可視光励起の可能な CdS 半導体微細結晶を分散し、電子供与体 Na_2S 存在下の可視光照射による水素生成が報告されている⁷⁷⁾。白金触媒, CdS 結晶の導入方法などが検討され、膜担持率が、CdS コロイドや粉末系に比べて効率の-highいことが示された。また、CdS 導入後、Nafion のカチオン交換能を利用し、 MV^{2+} の吸着・光還元・ $\text{MV}^{\dot{+}}$ 蓄積も試みられている^{78,79)}。

4. 高分子光電変換系

4.1. 光ガルバニ電池 溶液内での光レドックス反応により可逆的に生成する物質の電子エネルギーを電極反応で電気エネルギーとしてとり出す、いわゆる光ガルバニ効果は古くから知られている⁸⁰⁾。レドックス系としてはチオニン/ $\text{Fe}(\text{II})$ (またはヒドロキノン) 系が最もよく調べられている。高分子系でも、チオニン導入ポリマーが検討されており⁸¹⁾、たとえば、図6に示したポリカチオンでは、水溶液中で高分子鎖がのびることから、チオニン色素の会合による濃度消光や、チオニン還元体の不均化 ($2\text{Th}^{\cdot-} \longrightarrow \text{Th}^+ + \text{Th}^-$) による不活性化が抑制できるとともに、 Fe^{3+} のポリマードメインからの排除による逆電子反応の抑制 (電荷分離) が可能となる。実際、高分子化による拡散係数の減少や電極反応におけ

る立体障害にもかかわらず、低分子系にくらべて良好な光電流・光電圧が得られている⁸¹⁾ (カチオンミセル可溶化チオニンでも同様な効果がある⁸²⁾)。

また、電子供与体側をポリマー化したポリエチレンジイミン/低分子チオニン系や、同一ポリマー中にチオニン、アミンを導入することで、低分子系より大きな光起電力を得たという報告もある^{83,84)} (レドックス活性ポリマー溶液系の暗電極反応については種々検討があるので参照願いたい⁸⁵⁻⁸⁷⁾)。

図6に示したポリマーをチオニン基によって一部架橋し、 FeSO_4 溶液で膨潤した膜や、ポリエチレンジイミン、ポリビニルアルコールにチオニン、 FeSO_4 溶液を添加したゲルを SnO_2 透明電極と Pt 電極間にそう入した、いわゆる薄層光電池の検討も行われている^{81,88)}。

4.2. 高分子修飾光電極 近年、湿式半導体光電池、化学センサーなどへの関心から、修飾電極、とくに高分子修飾電極が注目されている。高分子修飾電極の特色は、低分子修飾にくらべ、レドックス活性種を高濃度に電極表面に固定でき、その機械的安定性、作製の容易さとあいまって、溶液相にあるレドックス基質に対する効率よいメディエーターとして活用できる点であろう。高分子膜中の電荷輸送は、レドックス活性種の物理的拡散とレドックス活性種間の電子交換の両方から理解することができる⁸⁹⁾。Nafion 膜⁹⁰⁻⁹³⁾、プロトン化ポリ (ビニルピリジン) 膜^{94,95)}、プロトン化ポリリシン膜⁹⁶⁾ などにドーブした $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 、テトラチアフルバレン、 $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ などについて電荷輸送機構が活発に研究されている。

半導体光電極の高分子修飾の目的は、低分子のそれと同様に、紫外光励起のみ可能な TiO_2 、 ZnO などの可視光増感と、可視光励起が可能な CdS、GaAs などの酸化的劣化の防止である。

電極上のポリマー膜に色素をドーブし、可視光増感を試みた例としては、コロネットバイオレットをドーブしたプロトン化ポリ (4-ビニルピリジン) (PVPy) 被覆膜 (SnO_2 電極上) が、溶液中のベンゾキノン/ヒドロキノン系に対して良いメディエーターとなり、可視光照射でカソード電流を⁹⁷⁾、また、同様にローズベンガルは、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 系に対して光アノード電流を与えると報告されている⁹⁸⁾。また、 $\text{Zn}(\text{II})$ TPP をドーブと同時にピリジン基に配位させた PVPy 膜で SnO_2 電極を被覆すると、 SO_2 を電子供与体とした場合、吸収光に対し 2% の効率で光アノード電流が得られている⁹⁹⁾。また、ケイ皮酸系架橋ポリマー中にトラップした $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ による同様の可視光増感の検討例もある¹⁰⁰⁾。ともに、低分子色素を電極に吸着させた場合より効率の-highい理由として、

Fig. 6 Thionin-containing polycation⁸¹⁾.

Fig. 7 Photoprocess of p-Si electrode coated with viologen polymer^{105,106}.

Fig. 8 Polypyrrole (doped form).

色素会合の抑制、励起寿命の増大に加えて、色素間の電子あるいはエネルギーマイグレーションが挙げられている。(これらとは対照的な系として、光半導性が知られているフタロシアニン粒子を光電導性ポリ(N-ビニルカルバゾール)膜中に分散させ、電極にはさんだ、いわゆるサンドイッチ型光電池の検討もある¹⁰¹。)

主鎖あるいは側鎖にレッドックス活性基を導入した高分子については、白金電極上のビニルフェロセン¹⁰²、ポリ(p-ニトロスチレン)¹⁰³などによるO₂還元など、メディエーターとしての有用性(燃料電池への応用)が明らかとなっている。光電極に対しても、たとえばP型Si電極上に塗布あるいは直接重合したポリベンジルピオローゲン¹⁰⁴、ポリシロキサン系ピオローゲン^{105,106}はよいメディエーターとなる(図7)。

一方、n型Si電極などの酸化的劣化を防止するには、ビニルフェロセン、テトラチアフルバレン系ポリマー^{107,108}による被覆が有効と考えられるが、この方面で現在注目を浴びているのが、ポリピロールに代表される一連の芳香族重合体である(ピロール¹⁰⁹)のほか、チオフェン^{110,111}、アニリン¹¹²、N-ビニルカルバゾール^{113,114}などは電極上での電解重合と同時にアニオンがドーブされ、電導性膜が得られる。これらポリマーはn-SiやGaAs電極の光照射で劣化の原因となる正孔(h⁺)をscavengeし、溶液中のレッドックス基質へ輸送し、安定な光アノード電流を与えることが報告されている¹¹⁵⁻¹¹⁸。また、CdS電極上のポリピロール膜にRuO₂を塗布し

たり¹¹⁹、RuO₄²⁻をドーブ後にRuO₂に還元して¹²⁰、可視光照射による水の酸化(O₂生成)と対極(白金電極)での水素生成も報告されているが、O₂生成にともなう膜の剝離など検討の余地は多い。(π共役系ポリマーでは、他に、P型ポリアセチレンを湿式光電極に用いた例や¹²¹、ポリ(p-フェニレンスルフィド)¹²²、ポリアセチレン¹²³を用いたサンドイッチ型光電池が報告されている。サンドイッチ型光電池としては、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリ(ビニルピリジン)にそれぞれ、ニトロフルオレン、I₂をドーブした膜なども検討されている^{124,125}。)

またRu(bpy)₃²⁺系モノマー(Ru(vinylbpy)₃²⁺、Ru(bpy)₂(vinylbpy)²⁺など)や、ピオローゲンモノマーを、Pt、SnO₂、TiO₂電極上に電解重合し被覆した、架橋構造のレッドックスサイト固定化膜の電気化学的検討が詳細に行われている¹²⁶⁻¹²⁸。酸化還元電位の異なるモノマーを逐次重合した“bilayer”電極の整流作用、さらに、サンドイッチ型電極への応用も検討されている¹²⁹。これらポリマーの可視光増感能についても検討され¹³⁰、また、類似系として、ポリ(ビニルピリジン)(PVPy)に配位させたRu錯体(Ru(bpy)₂(PVPy)₂²⁺)を塗布したTiO₂電極の可視光増感の検討もあるが、後者では励起寿命が短く、光アコ化もしやすいなど問題が多いようではある¹³¹。

一方、スチレン/4-メチル-4'-ビニル-2,2'-ビピリジン共重合体を用いて高分子化したRu(bpy)₃²⁺錯体を、炭素電極へ塗布し、可視光照射下、溶液中のMV²⁺還元を伴うカソード電流の増大を観測した例もある¹³²。さらに、ピオローゲン置換ポリスチレンとのbilayer被覆電極では、塗布する順序によりアノード、カソード光電流がそれぞれ得られると報告されている¹³³。

同様に、メロシアン、ローダミンBをポリエチレンイミン、ポリビニルアルコール側鎖に導入したポリマーをSnO₂電極に塗布し、ヒドロキノン存在下での光アノード電流の検討¹³⁴、ならびに、アントラキノン導入ポリマーとのbilayer電極の検討例もある¹³⁵。

5. 光応答機能高分子

ここでは、自然界のもう一つの重要な光応答系、すなわち、視覚系に代表される光情報応答系のシミュレーション、いわゆる光センサーへの応用をみることにする。前節の高分子被覆電極では、光信号を電気的信号に変換する光センサーとしての応用は明らかであろう。以下、その他の高分子光応答系をみてみよう。

5.1. コンフォメーションの光制御 スピロピラン、

Fig. 9 Photoresponsive polymer¹⁴³⁾.

アゾベンゼンの光異性化に基づく可逆的な発色・消色（ホトクロミズム）は、低分子同様、高分子系でも詳細に検討されている¹³⁶⁻¹³⁸⁾。当然のことながら、発色、消色をひきおこすクロモホアの構造変化は、高分子のコンフォメーションに影響を与える¹³⁹⁻¹⁴²⁾。最近、主鎖にアゾベンゼンを有するポリアミド（図9）のジメチルアセトアミド溶液で、紫外光照射によるトランス→シス異性化による大きな粘度低下（最大60%）が報告されている¹⁴³⁾。可視光照射によるシス→トランス化により、粘度は回復する。また、主鎖中のテレフタル酸の解離度も影響を受け、pH、電導度の可逆的光制御が可能なが示された。

側鎖にアゾ基を導入した場合は^{144,145)}、上記の場合のような顕著な効果が期待できないと予想されるが、たとえば、スチレン/無水マレイン酸交互共重合体のマレイン酸残基に4-アミノアゾベンゼンを反応させたポリマー（アゾベンゼン含量78%）は、ジオキサン中で最大30%の粘度減少が観測されている¹⁴⁶⁾。

また、アゾベンゼン基をポリペプチド側鎖に導入し、そのトランス⇌シス光異性化によるコンフォメーション変化（左巻ヘリックス⇌右巻ヘリックス、ランダムコイル）が詳細に検討されている^{146,147)}。側鎖構造、溶媒、アゾベンゼン含有量などにより、特徴あるコンフォメーション変化が観測され、興味深い。

同様にホトクロミズムを示すスピロピランをポリメタクリル酸側鎖に約9モル%導入した系でもメタノール中で紫外光、可視光のくり返し照射により、スピロピラン⇌メロシアニンの光異性化をひきおこし、最大50%の粘度変化が観測されている¹⁴⁸⁾。アゾベンゼン系にくらべ比較的少ないクロモホア含量で大きな効果がみられるのは、光異性化により極性が著しく変化するためと理解される。

コンフォメーション、あるいは存在形態の変化の極端な例として、アゾベンゼンを導入したポリスチレンのシクロヘキサン溶液中での光異性化がある¹⁴⁹⁾。紫外光照射（トランス→シス）で不溶化・白濁し、ついで、可視照射（シス→トランス）で再び可溶化する。最近、ビオローゲン系ポリマーでも、還元による会合・沈殿が報告されている¹⁵⁰⁾。その他、光照射によりイオン解離するこ

とが知られているトリフェニルメタンロイコヒドロキシドを側鎖に導入したポリマーにおいて、光照射によりポリカチオンが生成し、粘度が大きく上昇するという報告もある¹⁵¹⁾。

5.2. 光応答機能の応用 前節で概観した存在形態の変化の大きな要因の一つは、極性変化による溶媒和の変化である。たとえば、アゾベンゼン（2.4モル%）を側鎖に導入したポリ（2-ヒドロキシエチルメタクリレート）膜の水による膨潤度は、トランス⇌シス光異性化により14%⇌7%と繰り返し変化させることができる¹⁵²⁾。水溶性ドラッグの放出制御に応用できよう¹⁵³⁾。このような親水性、疎水性の光制御は、固体ポリマー表面の濡れ¹⁵⁴⁾や、基質の吸脱着¹⁵⁵⁾の制御にも応用でき、ビーズ状にして、カラム化し単一溶媒（水）で蛋白質の分離溶出が可能なが示された¹⁵⁶⁾。スピロピランを側鎖に導入したポリマーでも、同様な検討がなされている¹⁵⁷⁻¹⁵⁹⁾。

クラウンエーテルをアゾベンゼンで修飾することでアルカリ金属イオンの取り込み能を光制御できることが知られているが¹⁶⁰⁾、同様な検討が、図10aに示した高分子で試みられている¹⁶¹⁾。水溶媒中のメチルオレンジを、ポリマー溶液（*o*-ジクロロベンゼン）へ抽出する際、暗状態で対アルカリイオン依存性は、 $\text{Na}^+ > \text{K}^+$ であるが、光照射による25%シス化によって、 $\text{K}^+ > \text{Na}^+$ と逆転する。

アゾ基の光異性化を、クラウンエーテルのコンフォメーション変化に、より直接的に反映させる試みが、架橋ポリスチレン表面に固定化したアゾベンゼン-クラウンエーテル系（図10b）で試みられ、光照射によるアゾ基のシス化により、 Cs^+ の取り込み量の減少が観測されている¹⁶²⁾。

一方、軟化剤（ジブチルフタレート）を混入したポリ

a

b

Fig. 10 Polymers for photocontrolling metal ion binding^{161,162)}.

塩化ビニル膜に、アゾベンゼンビスクラウンエーテルをドープした場合、光シス化によって、 K^+ の透過性が向上するという報告がある¹⁶³⁾。また、多孔性ナイロンカプセルを、アゾ基を含む二分子膜でコートし、光シス化により、内部液中のNaCl膜透過能が増大するという報告もある¹⁶⁴⁾。

この他、スピロピランあるいはレチナールを、セロファン膜や^{165,166)}塩化ビニル膜¹⁶⁷⁾にドープし、光異性化による膜電位変化を測定した例もある。

固体状態での光異性化がもたらす体積変化（いわゆるホトメカニカル効果）についての報告も数多くあり、最近の総説で詳しく論じられている¹⁶⁸⁾。

6. おわりに

以上、かなり広範囲に、高分子の光機能をみてきた。ここでとりあげた分野は、研究対象となつてまだ日が浅く、現在、基礎的検討と機能面での応用が同時に進行中である。

よく指摘されるように、高分子の持つ機械的強度や成型性と、低分子結晶や自然界にみられるspecificなクロモア配列とは、相入れない関係とも言えよう。しかしながら、単結晶シリコンとアモルファスシリコンの関係にもみられるように、光機能の発現効率と材料合成・調製の容易さとのかね合いをにらみながら、今後とも高分子光機能の分子設計は活発に行われていくものと考えらる。

(昭和59年7月31日受理)

文 献

- 1) J.B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules" Wiley-Interscience, New York, 1970
- 2) たとえば、永松元太郎、乾 英雄編、"感光性高分子"、講談社 (1977)
- 3) たとえば、三川 礼、舩林成和編、"高分子半導体"、講談社 (1977)
- 4) M. T. Vala, Jr., J. Haebig, S. A. Price, *J. Chem. Phys.*, **43**, 886 (1965)
- 5) R. E. Dale, *Acta Phy. Pol.*, **A54**, 743 (1978)
- 6) D. Phillips, A. J. Roberts, I. Soutar, *Polymer*, **22**, 427 (1981)
- 7) R. B. Fox, T. R. Price, R. F. Cozzens, W. H. Echols, *Macromolecules*, **6**, 937 (1974)
- 8) T. Nakahira, S. Ishizuka, S. Iwabuchi, K. Kojima, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1**, 759 (1980)
- 9) T. Ishii, T. Handa, S. Matsunaga, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 811 (1979)
- 10) A. Itaya, K. Okamoto, S. Kusabayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 811 (1976)
- 11) T. Nakahira, S. Sasaoka, S. Iwabuchi, K. Kojima, *Makromol. Chem.*, **183**, 1239 (1982)
- 12) T. Nakahira, S. Ishizuka, S. Iwabuchi, K. Kojima, *Macromolecules*, **16**, 297 (1983)
- 13) T. Ishii, T. Handa, S. Matsunaga, *ibid.*, **11**, 40 (1978)
- 14) J. S. Aspler, J. E. Guillet, *ibid.*, **12**, 1082 (1979)
- 15) 中平隆幸, 小嶋邦晴, 機能材料, **4**, No. 7, 40 (1984)
- 16) S. Tazuke, H. Tomono, N. Kitamura, K. Sato, N. Hayashi, *Chem. Lett.*, **1979**, 85
- 17) 田附重夫, "光エネルギー変換", 高分子錯体研究会編, 学会出版センター, p. 43 (1983)
- 18) G. E. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **62**, 4697 (1975)
- 19) F. C. De Schryver, J. Vandendriesshe, S. Toppet, K. Demeyer, N. Boens, *Macromolecules*, **15**, 406 (1982)
- 20) H. Itagaki, A. Okamoto, K. Horie, I. Mita, *Eur. Polym. J.*, **18**, 885 (1982)
- 21) T. Nakahira, S. Ishizuka, S. Iwabuchi, K. Kojima, *Macromolecules*, **15**, 1218 (1982)
- 22) M. Irie, T. Kamijo, M. Aikawa, T. Takemura, K. Hayashi, H. Baba, *J. Phys. Chem.*, **81**, 157 (1977)
- 23) C. W. Frank, L. A. Harrah, *J. Chem. Phys.*, **61**, 1526 (1974)
- 24) G. E. Johnson, *Macromolecules*, **13**, 839 (1980)
- 25) K. Imai, Y. Itoh, M. Furue, S. Nozakura, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2439 (1983)
- 26) Y. Itaya, S. Tazuke, *Macromolecules*, **15**, 396 (1982)
- 27) K. Imai, F. Takemura, M. Furue, S. Nozakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 763 (1984)
- 28) T. Nakahira, C. Minami, S. Iwabuchi, K. Kojima, *Macromol. Chem.*, **180**, 2245 (1979)
- 29) K. Kamogawa, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2317 (1974)
- 30) K. Kalyanasundaram, *Coordination Chem. Reviews*, **46**, 159 (1982)
- 31) K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 70 (1979)
- 32) J. Kiwi, M. Grätzel, *Nature*, **281**, 657 (1979)
- 33) C. D. Jonah, M. S. Matheson, D. Miesel, *J. Phys. Chem.*, **83**, 257 (1979)
- 34) T. Miyashita, M. Matsuda, *Polymer Communication*, **25**, 138 (1984)
- 35) P. V. Kamat, M. A. Fox, *Chem. Phys. Lett.*, **92**, 595 (1982)
- 36) H. W. Gibson, F. C. Bailey, *Macromolecules*, **13**, 34 (1980)
- 37) T. S. Chen, J. K. Thomas, *J. Polym. Sci.*

- Polym. Chem. Ed.*, **17**, 1103 (1979)
- 38) N. E. Prieto, C. R. Martin, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 751 (1984)
- 39) G. R. Seely, *J. Phys. Chem.*, **80**, 441 (1976)
- 40) M. Shirai, M. Ohyabu, M. Tanaka, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1847 (1981)
- 41) M. Shirai, M. Ohyabu, Y. Ono, M. Tanaka, *ibid.*, **20**, 555 (1982)
- 42) M. Kaneko, S. Nemoto, A. Yamada, *Inorg. Chim. Acta*, **44**, L 289 (1980)
- 43) K. Sumi, M. Furue, S. Nozakura, *Polym. Prepr. Jpn.*, **31**, 2033 (1982)
- 44) M. Kaneko, A. Yamada, E. Tsuchida, Y. Kurimura, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **20**, 593 (1982)
- 45) M. Kaneko, A. Yamada, E. Tsuchida, Y. Kurimura, *J. Phys. Chem.*, **88**, 1061 (1984)
- 46) 宮下徳治, 大沢正之, 松田 実, *Polym. Prepr. Jpn.*, **33**, 323 (1984)
- 47) N. J. Turro, M. Grätzel, A. M. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 675 (1980)
- 48) I. Willner, J. W. Otvos, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3203 (1981)
- 49) Y. Sudo, F. Toda, *Nature*, **279**, 807 (1979); W. E. Ford, J. W. Otvos, M. Calvin, *ibid.*, **274**, 507 (1978)
- 50) R. E. Season, J. Rabani, *Israel J. Chem.*, **22**, 138 (1982)
- 51) Y. Itoh, Y. Morishima, S. Nozakura, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **21**, 167 (1983); 森島洋太郎, 木谷 徹, 野桜俊一, *Polym. Prepr. Jpn.*, **33**, 316 (1984)
- 52) T. Matsuo, T. Sakamoto, K. Takuma, K. Sakura, T. Ohsako, *J. Phys. Chem.*, **85**, 1277 (1981); *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **19**, 65 (1981)
- 53) T. Ohsako, T. Sakamoto, T. Matsuo, *Chem. Lett.*, **1983**, 1675; 松尾 拓, 坂本哲雄, 大迫達也, 日化第49春季年会予稿集, 1L 46 (1984)
- 54) M. Furue, S. Yamanaka, Ly Phat, S. Nozakura, *Polym. Prepr. Jpn.*, **28**, 1062 (1979); M. Furue, S. Nozakura, *Chem. Lett.*, **1980**, 821
- 55) A. Harriman, G. Porter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **78**, 1937 (1982)
- 56) H. Miyama, Y. Nozaka, T. Kobayashi, A. Kuwabara, *J. Polym. Chem. Polym. Lett. Ed.*, **21**, 945 (1983)
- 57) N. Toshima, Y. Yamada, H. Hirai, *Abstracts, 4th Intn. Conf. Photochem. Conv. and Storage of Solar Energy*, **1982**, 273
- 58) M. S. Matheson, P. C. Lee, D. Meisel, E. Pellizetti, *J. Phys. Chem.*, **87**, 394 (1981)
- 59) K. Ageishi, T. Endo, M. Okawara, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1085 (1981)
- 60) D. Duonghong, J. Ramsden, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2977 (1982); D. Bahnemann, A. Henglein, J. Lilie, L. Spanhel, *J. Phys. Chem.*, **88**, 709 (1984)
- 61) T. Nakahira, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4006 (1984)
- 62) M. D. Ward, J. R. White, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 27 (1983); D. E. Aspnes, A. Heller, *J. Phys. Chem.*, **87**, 4919 (1983); T. Sakata, T. Kawai, K. Hashimoto, *ibid.*, **88**, 2344 (1984)
- 63) T. Nakahira, Y. Inoue, S. Iwabuchi, K. Kojima, M. Grätzel, submitted for publication
- 64) A. V. Buettner, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3253 (1964)
- 65) P. V. Kamat, M. A. Fox, *ibid.*, **88**, 2297 (1984)
- 66) S. L. Buell, J. N. Demas, *ibid.*, **87**, 4675 (1983)
- 67) Y. Kurimura, M. Nagashima, K. Takato, E. Tsuchida, M. Kaneko, A. Yamada, *ibid.*, **86**, 2423 (1982)
- 68) A. P. Schaap, A. L. Thayer, E. C. Blossey, C. Nechers, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3741 (1975)
- 69) R. A. Kenley, N. A. Kirshen, T. Mill, *Macromolecules*, **13**, 808 (1980)
- 70) M. Kaneko, J. Motoyoshi, A. Yamada, *Nature*, **285**, 468 (1980)
- 71) B. H. Milosavljevic, J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **87**, 616 (1983)
- 72) K. Kojima, T. Nakahira, Y. Kosuge, M. Saito, S. Iwabuchi, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **19**, 193 (1981)
- 73) 河合和三郎, 高分子論文集, **38**, 451 (1981)
- 74) M. Kaneko, M. Ochiai, K. Kinoshita, A. Yamada, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1011 (1982)
- 75) S. Tazuke, R. Takasaki, *ibid.*, **21**, 1517, 1529 (1983)
- 76) E. Tsuchida, H. Nishiide, N. Shimidzu, A. Yamada, M. Kaneko, Y. Kurimura, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **2**, 621 (1981)
- 77) A. W. -H. Mau, C. -B. Huang, N. Kakuta, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, J. M. White, S. E. Webber, submitted for publication in *J. Am. Chem. Soc.*
- 78) M. Krishnan, J. R. White, M. A. Fox, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7002 (1983)
- 79) J. P. Kuczynski, B. H. Milosavljevic, J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **88**, 980 (1984)
- 80) E. Rabinovitch, *J. Chem. Phys.*, **8**, 551 (1940)
- 81) 重原淳孝, 土田英俊, “光エネルギー変換”, 高分子錯体研究会編, 学会出版センター, p. 193 (1983)
- 82) E. J. Groenen, M. S. de Groot, R. de Ruiter, N.

- de Wit, *J. Phys. Chem.*, **88**, 1449 (1984)
- 83) M. Kaneko, S. Sato, A. Yamada, *Makromol. Chem.*, **179**, 1277 (1978)
- 84) M. Kaneko, M. Sugai, A. Yamada, *ibid.*, **179**, 2431 (1978)
- 85) J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4248 (1978)
- 86) T. Saji, N. F. Pasch, S. E. Webber, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1101 (1978)
- 87) Y. Morishima, Y. Itoh, A. Koyagi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 953 (1983)
- 88) K. Shigehara, H. Sato, E. Tsuchida, *Makromol. Chem.*, **179**, 1531 (1978)
- 89) H. Dahms, *J. Phys. Chem.*, **72**, 362 (1968); I. Ruff, J. Friedrich, *ibid.*, **75**, 3297 (1971)
- 90) H. S. White, J. Leddy, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4811 (1982)
- 91) C. R. Martin, I. Rubinstein, A. J. Bard, *ibid.*, **104**, 4817 (1982)
- 92) D. A. Buttry, F. C. Anson, *ibid.*, **105**, 686 (1983)
- 93) T. P. Henning, H. S. White, A. J. Bard, *ibid.*, **104**, 5862 (1981)
- 94) K. Shigehara, N. Oyama, F. C. Anson, *ibid.*, **103**, 2552 (1981)
- 95) N. Oyama, S. Yamaguchi, Y. Nishii, K. Tokuda, H. Matsuda, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, **139**, 377 (1982)
- 96) F. C. Anson, T. Ohsaka, J. M. Saveant, *J. Phys. Chem.*, **87**, 640 (1983)
- 97) P. V. Kamat, M. A. Fox, A. J. Fatiadi, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1191 (1984)
- 98) P. V. Kamat, M. A. Fox, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 1032 (1984)
- 99) H. Kido, C. H. Langford, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 350
- 100) 河合和三郎, 山村総一郎, 日化誌, **1981**, 1217
- 101) R. O. Ruff, J. H. Sharp, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1211 (1979)
- 102) A. Merz, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3222 (1978)
- 103) M. R. Van De Mark, L. L. Miller, *ibid.*, **100**, 3223 (1978)
- 104) H. D. Abruña, A. J. Bard, *ibid.*, **103**, 6898 (1981)
- 105) D. C. Bookbinder, M. S. Wrighton, *ibid.*, **102**, 5123 (1980)
- 106) R. N. Dominey, N. S. Lewis, J. A. Bruce, D. C. Bookbinder, M. S. Wrighton, *ibid.*, **104**, 467 (1982)
- 107) C. U. Pittman, M. Narita, Y. F. Liang, *Macromolecules*, **9**, 360 (1976)
- 108) F. B. Kaufman, A. H. Schroeder, E. M. Engler, S. R. Kramer, J. Q. Chambers, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 483 (1982)
- 109) A. F. Diaz, K. Kanasawa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1979**, 635
- 110) T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **18**, 9 (1980)
- 111) R. J. Waltman, J. Bargon, A. F. Diaz, *J. Phys. Chem.*, **37**, 1459 (1983)
- 112) T. Skotheim, I. Lundstrom, J. Prajza, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1625 (1981)
- 113) P. C. Lacaze, J. E. Dubois, A. Desbene-Monvernay, P. L. Desbene, J. J. Basselier, D. Richard, *J. Electroanal. Chem.*, **147**, 107 (1983)
- 114) Y. Shiota, N. Noma, H. Kanega, H. Mikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 470
- 115) R. Noufi, D. Tench, L. W. Warren, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2310 (1980)
- 116) R. Noufi, A. J. Frank, A. J. Nozik, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1849 (1981)
- 117) T. Skotheim, I. Lundstrom, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 894 (1982)
- 118) R. A. Simon, A. J. Ricco, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2031 (1982)
- 119) A. J. Frank, K. Honda, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1933 (1982)
- 120) R. Noufi, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2126 (1983)
- 121) T. Yamase, H. Harada, T. Ikawa, S. Ikeda, H. Shirakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2817 (1981)
- 122) 三十尾久仁夫, 田坂 茂, 宮田清蔵, 雀部博之, 日化誌, **1983**, 763
- 123) 白川英樹, 池田朔次, 高分子, **28**, 569 (1979)
- 124) K. Yamashita, T. Suzuki, T. Hino, *J. Appl. Phys.*, **21**, 1506 (1982)
- 125) E. Van der Donckt, B. Noirhomme, J. Kanicki, R. Deltour, G. Gusman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1 (1982)
- 126) T. Ikeda, R. Schmehl, P. Denisevich, K. Willman, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1504 (1982)
- 127) P. Denisevich, H. D. Abruña, C. R. Leider, T. J. Meyer, R. W. Murray, *Inorg. Chem.*, **21**, 2153 (1982)
- 128) K. W. Willman, R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, **133**, 211 (1982)
- 129) P. G. Pickup, W. Kutner, C. R. Leider, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1991 (1984)
- 130) P. K. Ghosh, T. G. Spiro, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1281 (1981)
- 131) J. M. Calvert, J. V. Caspar, R. A. Binstead, T. J. Westmoreland, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6620 (1982)
- 132) M. Kaneko, A. Yamada, N. Oyama, S. Yamaguchi, *Makromol. Chem. Rapid*

- Commun.*, **3**, 769 (1982)
- 133) N. Oyama, S. Yamaguchi, M. Kaneko, A. Yamada, *J. Electroanal. Chem.*, **139**, 215 (1982)
- 134) Y. Morishima, M. Isono, Y. Itoh, S. Nozakura, *Chem. Lett.*, **1981**, 1149; *ibid.*, **1982**, 1427
- 135) 森島洋一郎, 福島康正, 野桜俊一, *Polym. Prepr. Jpn.*, **33**, 479 (1984)
- 136) G. Smets, *Pure Appl. Chem.*, **30**, 1 (1972)
- 137) J. Verborcht, G. Smets, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2511 (1974)
- 138) M. Miura, T. Hayashi, F. Akutsu, K. Nagakubo, *Polymer*, **19**, 348 (1978)
- 139) D. Tabak, H. Morawetz, *Macromolecules*, **3**, 403 (1970)
- 140) C. S. Paik, H. Morawetz, *ibid.*, **5**, 171 (1972)
- 141) D. T.-L. Chen, H. Morawetz, *ibid.*, **9**, 463 (1976)
- 142) C. D. Eisenbach, *Makromol. Chem.*, **179**, 2489 (1978)
- 143) M. Irie, Y. Hirano, S. Hashimoto, K. Hayashi, *Macromolecules*, **14**, 262 (1981)
- 144) R. Lovrien, *Procc. Nat. Acad. Sci. USA*, **57**, 237 (1967)
- 145) L. Matějka, K. Dušek, *Makromol. Chem.*, **182**, 3223 (1981)
- 146) 上野昭彦, 長 哲郎, 有合化, **38**, 267 (1980)
- 147) O. Pieroni, J. L. Houben, A. Fissi, P. Constantino, F. Ciardelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5913 (1980)
- 148) A. Menju, K. Hayashi, M. Irie, *Macromolecules*, **14**, 755 (1981)
- 149) M. Irie, H. Tanaka, *ibid.*, **16**, 210 (1983)
- 150) 入江正浩, 星野隆昌, 林 晃一郎, *Polym. Prepr. Jpn.*, **33**, 321 (1984)
- 151) 入江正浩, 林 晃一郎, *ibid.*, **32**, 1531 (1983)
- 152) K. Ishihara, N. Hamada, S. Kato, I. Shinohara, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 121 (1984)
- 153) K. Ishihara, N. Hamada, S. Sato, I. Shinohara, *ibid.*, **22**, 881 (1984)
- 154) K. Ishihara, A. Okazaki, N. Negishi, I. Shinohara, T. Okano, K. Kataoka, Y. Sakurai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 239 (1982)
- 155) K. Ishihara, S. Sato, I. Shinohara, *ibid.*, **27**, 4273 (1982)
- 156) 石原一彦, 篠原 功, 岡野光夫, 化学の領域, **37**, 873 (1983)
- 157) 根岸直樹, 常光克明, 石原一彦, 篠原 功, 岡野光夫, 片岡一則, 赤池敏宏, 桜井靖久, 高分子論文集, **37**, 287 (1980)
- 158) N. Negishi, T. Iida, K. Ishihara, I. Shinohara, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **2**, 617 (1981)
- 159) I. Kraube, *Anal. Biochem.*, **86**, 100 (1978)
- 160) 新海征治, 真鍋 修, 有合化, **40**, 92 (1982)
- 161) S. Shinkai, T. Nakaji, Y. Nishida, T. Ogawa, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5860 (1980)
- 162) S. Shinkai, H. Kinda, O. Manabe, *ibid.*, **104**, 2933 (1982)
- 163) J. Anzai, A. Ueno, H. Sasaki, K. Shimokawa, T. Osa, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **4**, 731 (1983)
- 164) Y. Okahata, H.-J. Lim, S. Hachiya, *ibid.*, **4**, 303 (1983)
- 165) S. Kato, M. Aizawa, S. Suzuki, *J. Membr. Sci.*, **1**, 289 (1976)
- 166) 加藤誠志, 相沢益男, 鈴木周一, 高分子論文集, **34**, 793 (1977)
- 167) J. Anzai, A. Ueno, T. Osa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1984**, 688
- 168) 入江正浩, 高分子, **33**, 566 (1984)

◎本会では会員のための欄が設けられておりますのでご利用下さい。//

会員の声

“こだま”欄について

会員から開設の要望がありました会員の声欄を「こだま」という愛称名で第34巻から開設しています。

有機合成化学工業および技術に関連した興味ある話題, 有機合成に関した海外事情の紹介, 本会に対する建設的なご意見, ご提案等を歓迎します。

また会員相互の情報交換にもご利用下さい。

1. 原稿は1編2枚(本会規定の原稿用紙)以内を

原則とします。

2. 原稿には必ず氏名, 勤務先(または学校名), 連絡先を明記して下さい。
(匿名希望の場合はその旨をお書き下さい。)
3. 原稿の採否決定は編集委員会にご一任願います。
4. 採用の原稿に対しましては規定の原稿料をお支払いします。
5. 採否にかかわらず原稿は一切返却致しません。会員諸氏は以上の要項に従って気軽にご利用下さい。