

## 206 主鎖・側鎖・溶媒が織りなす微妙なポリシランらせん構造の規制

○寺本明夫 (立命館大)・寺尾憲 (群馬大)・佐藤尚弘(大阪大)・藤木道也 (NTT 物性科学基礎研)

ポリシランは溶液中ではらせん高分子で、らせん構造は主として主鎖の平面性と主鎖・側鎖間の相互作用で安定化されている。らせん構造は温度や溶媒により右らせん $\leftrightarrow$ 左らせんの転移を示す。我々はこの転移が著しく分子量に依存し、ポリシランは典型的な一次元協同系であることを見出した。しかし安定化の定量的な目安・構造との関係はさだかでない。そこで本研究では CD・UV 測定から求めた転移曲線を一次元協同系の統計力学理論で解析し、転移の分子機構を明らかにするとともに、らせん構造の安定性の因子を求め、主鎖・側鎖・溶媒の構造との関係を明らかにする。実験には次のキラルポリシランを用いた(図 1)。PRS1・PH2MBS は剛直なほぼ棒状の高分子であるのに対して、PH3MPS はローカルには棒状であるが、分子全体としては屈曲性である<sup>1)</sup>。また PRS1 と PH3MPS は温度転移を示すが、PH2MBS はそうではない。転移は Kuhn's dissymmetry ratio  $g_{abs} (= \Delta \epsilon / \epsilon)$  で測定される。PH3MPS の場合  $g_{abs}$  は正で温度上昇につれ単調に減少するが<sup>2)</sup>、PRS1 では 3℃付近(転移点)で急激に減少し符号が逆転する(図 2)<sup>3)</sup>。またいずれの場合も転移曲線は著しく分子量に依存する。これらのデータはポリシラン分子が右らせんと左らせんが交互にらせん反転部を介して連なるというらせん反転モデルで理論的に説明される。らせんの安定性は主鎖の Si-Si 結合の内部回転が二重の井戸型ポテンシャルで決まると結論され、転移温度の溶媒依存性も溶媒分子と主鎖のらせん溝との化学構造に由来する相互作用で説明される。らせん反転自由エネルギーは左右らせんの自由エネルギー差よりはるかに大きくらせん反転も転移に重要な役割を占めている。これらの理論解析はポリシランのみならず、他のらせん高分子にも適用出来よう。また実験のみでなく理論を援用することで、分子論的な理解とともにらせん性の予測、分子設計にも新しい道が開けると思われる。

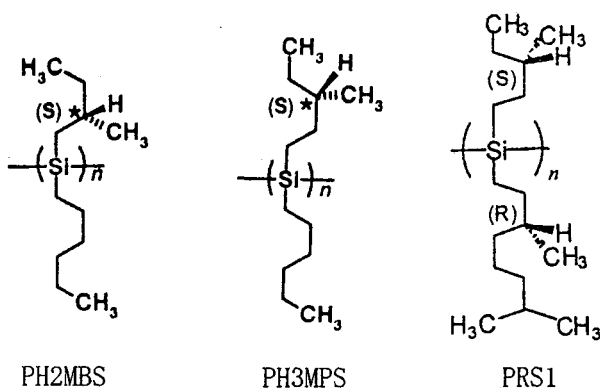


図 1. ポリシランの化学構造

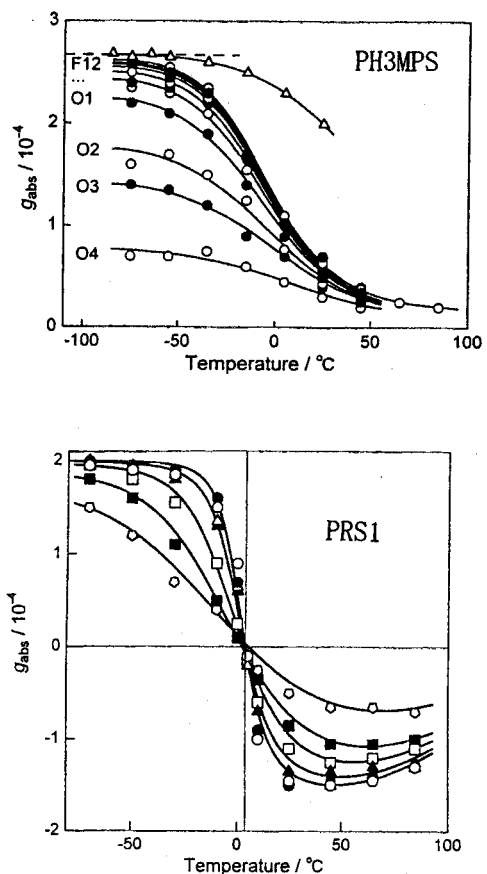


図 2. PH3MPS・PRS1 の温度転移 (異なる重合度試料)

(1) Terao, K.; Terao, Y.; Teramoto, A.; Nakamura, N.; Terakawa, I.; Sato, T.; Fujiki, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2682-2685. (2) Terao, K.; Terao, Y.; Teramoto, A.; Nakamura, N.; Fujiki, M.; Sato, T. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6519-6525. (3) Teramoto, A.; Terao, K.; Terao, Y.; Nakamura, N.; Sato, T.; Fujiki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, in press.