

## 2P006 長鎖ジアセチレン誘導体の光重合に伴う色相転移と赤外・ラマン分光法による構造解析

(埼玉大理) ○森和彦・藤森一希・中原弘雄・坂本章

【序】長鎖ジアセチレン誘導体  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$  のカドミウム塩は LB 膜中で紫外光照射によりトポケミカルな光重合反応を起こし、共役した  $\pi$  電子系を持つポリジアセチレン骨格を形成する (図 1). 累積直後の無色のモノマーに対して紫外光を照射すると青色のポリマーを経て赤色のポリマーへと色相転移が起こる [1]. 現在、このポリジアセチレンの色の変化は共役骨格の電子状態の歪みにより引き起こされていると考えられており、測鎖の乱れにより共役骨格に歪みが生じ、青色から赤色に非可逆的に色相転移すると考えられている.

最近、 $50^\circ\text{C}$  で 72 時間という特定のアニーリング処理を行った 10,12-Pentacosadiynoic acid ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ , 以下 PDA と略記する) のカドミウム塩 LB (以下, CdPDALB) 膜に限り、700 nm 付近に吸収帯をもつ、より共役系の進展した青緑色ポリマー膜を形成することが報告された [2].

本研究では、アニーリング処理を行わなかった CdPDALB 膜と処理を行った CdPDALB 膜に紫外光を照射することによって生じるポリジアセチレン膜の色相転移を赤外・ラマン分光法により解析した. また、シミュレーションとしてモデル化合物 2,3-Dimethyl-2-hexene-4-yne の単量体とこれをつなげたオリゴマーについて、密度汎関数法 (DFT) による振動数計算、時間依存の DFT による電子吸収計算を行った. これらの解析から色相転移のメカニズムを構造化学の観点から明らかにし、共役  $\pi$  電子系ポリマー膜の分子構造、電子状態に関する知見を得ることを目的とする.

【実験】CdPDALB 膜は LB 膜製膜装置 (日本レーザ電子, NL-LB400-MWS) を用いて作成した. PDA の単分子膜はクロロホルム溶液 ( $\sim 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) から、 $\text{CdCl}_2$  を含む緩衝液 (pH 6.8) 上へ展開することで作成し、LB 法 (表面圧  $25 \text{ mN m}^{-1}$ , 温度  $15^\circ\text{C}$ ) によって  $\text{CaF}_2$  基板上に 50 層累積した. アニーリング処理は  $50^\circ\text{C}$  に保たれた恒温槽に浸すことで行い、光重合は Xe ランプ (USHIO 製) からの紫外光を照射することで行った. ポリジアセチレン膜の色相転移の挙動は紫外可視吸収スペクトル (Jasco, V-570) により確認し、分子構造の変化は赤外吸収スペクトル (Jasco, FT/IR-660) とラマンスペクトル (Perkin-Elmer, System 2000R FT-Raman) の測定と解析によって行った.

【計算】ポリジアセチレンのモデル化合物として 2,3-Dimethyl-2-hexene-4-yne の単量体とこれをつなげたオリゴマーについて、 $C_s$  対称を仮定して構造最適化および振動数計算を Gaussian98 プログラムを用いて B3LYP/6-31G\* レベルで行った.

【結果と考察】紫外光照射に伴う色相転移の挙動を紫外・可視吸収スペクトル (図 2) により検討した. アニーリング処理無しの LB 膜 (図 2a) では、累積直後のモノマー膜 (図 2a-i) に紫外光を照射するとすばやく重合して 636 nm 付近に吸収極大を示す青色ポリマー膜 (図 2a-ii) になり、更に照射を続けると約 30 min 程度で 500 nm と 542 nm 付近に吸収を示す赤色ポリマー膜 (図 2a-vi) に色相転移した. この青から赤色への色相転移は吸収帯が短波長にシフトしていることから、赤膜は青膜よりも有効共役長が短いと考えられる.

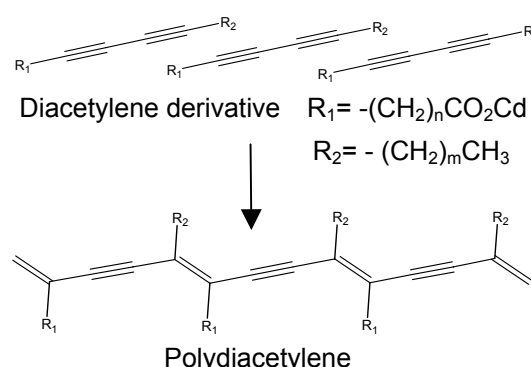


図 1 長鎖ジアセチレン誘導体 Cd 塩 LB 膜の光重合反応の模式図

アニーリング処理有りの LB 膜(図 2b)では, モノマー膜(図 2b-i)に紫外光を照射すると, 青膜よりも 60 nm 以上長波長にシフトした成分 (704 nm) が現れている (図 2b-ii). この青緑色ポリマー膜は, 部分的に青色膜よりも有効共役長の長いポリマーを形成しているものと考えられる. これは, アニーリングによって膜内分子の配列が高度に秩序化され, ジアセチレンの光重合に有利な分子配向が実現されたからと推定される. これは Out-of plane X 線回折[2], In-plane X 線回折の結果からも支持される.

図 3 に紫外光照射に伴うラマンスペクトルの変化を  $C\equiv C$  伸縮振動  $\nu(C\equiv C)$  領域と  $C=C$  伸縮振動  $\nu(C=C)$  領域に分けて示した. まず, アニーリング処理無しの場合の  $\nu(C\equiv C)$  と  $\nu(C=C)$  (図 3a,b) は, 青から赤色に色相転移すると  $2075\text{ cm}^{-1}$  から  $2122\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450\text{ cm}^{-1}$  から  $1513\text{ cm}^{-1}$  といずれも, 高波数シフトしており, ポリジアセチレン膜における  $C\equiv C$  と  $C=C$  の両方の有効共役長が短くなっていることを示唆している. これは, DFT 計算によるシミュレーションの傾向と一致する. 一方, アニーリング処理有りの紫外光照射により形成される青緑膜の  $\nu(C=C)$  (図 3d) は, アニーリング処理無しの青膜や赤膜よりも低波数の  $1441\text{ cm}^{-1}$  に観測され, 共役系の進展と共に低波数シフトをするという一般的な挙動に一致した. しかし,  $\nu(C\equiv C)$  (図 3c) は青膜と赤膜の間での波数  $2097\text{ cm}^{-1}$  に観測されており, 共役系の進展から予想される一般的な挙動と一致しない. アニーリング処理無しの場合,  $C=C$  と  $C\equiv C$  の両方の共役長が変化していると考えられるが, アニーリング処理有りの場合は, そのような解釈では実験結果をうまく説明できない. そのため, アニーリング処理を行った際のモノマー配置の変化に伴う共役骨格コンフォメーション変化などを検討し, 実験結果を説明するモデルを作るとともに, それを裏付ける計算と実験を行う予定である.

[1] A. Sato, Y. Urai, and K. Itoh, *Langmuir*, **12**, 3938 (1996).

[2] M. Ishitsuka, A. Fujimori, H. Nakahara et al., *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **28**(1), 15-18 (2003).

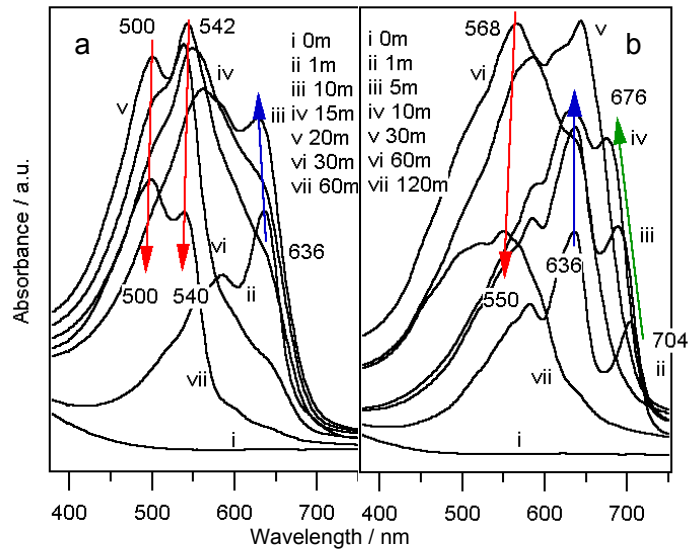


図 2 CdPDALB 膜の光重合に伴う吸収スペクトル変化  
a; アニーリング処理無し, b; アニーリング処理有り

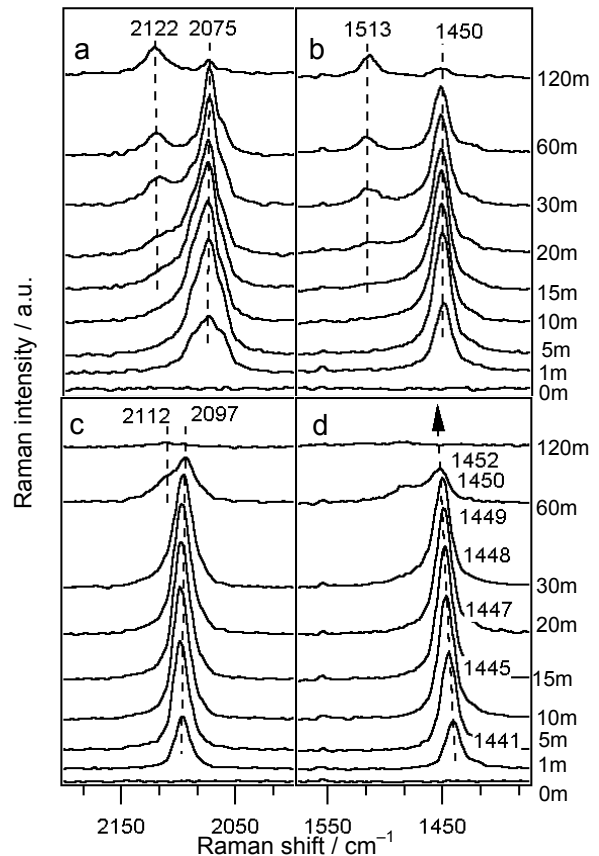


図 3 CdPDALB 膜の光重合に伴うラマンスペクトル変化

a; 処理無しの  $\nu(C\equiv C)$ , b; 処理無しの  $\nu(C=C)$

c; 処理有りの  $\nu(C\equiv C)$ , d; 処理有りの  $\nu(C=C)$