

### 3P129 ポリジアセチレン膜の色相転移とラマン分光法による青緑膜の構造解析

(埼玉大理) ○森 和彦・中原弘雄・坂本 章

**【序】**長鎖ジアセチレンカルボン酸  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-(CH}_2)_n\text{COOH}$  のカドミウム塩は LB 膜中で秩序だった凝集状態をとり、紫外光照射により光重合反応を起こして、ポリジアセチレン骨格を有する高分子膜を形成する。この膜に紫外光を照射し続けると、青色の膜から赤色の膜へと色相転移が起こる[1]。この青色から赤色に非可逆的に起こる色相転移は、紫外光照射により共役骨格の電子状態に歪みが生じ、有効共役鎖長が減少するとともに側鎖が乱雑になると考えられている[2]。

最近、10,12-ペンタコサジイン酸  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-(CH}_2)_8\text{COOH}$  カドミウム塩の LB 膜(以下、CdPDA LB 膜と省略)にアニーリング処理(50 °C, 72 時間)を行うと、膜内の分子が重合に有利な配列をとるようになり、青膜よりも共役系の進展した青緑色高分子膜が形成されると報告された[3]。

本研究では、アニーリング処理を行わなかった CdPDA LB 膜と処理を行った CdPDA LB 膜の色相転移に伴うポリジアセチレン骨格における構造変化をラマン分光法により調べた。さらに、実測と対応した構造変化を予測するため、ポリジアセチレン骨格を有するモデルオリゴマーについて、密度汎関数法を用いた振動数計算、及び電子吸収計算を行った。

**【実験】**水面上単分子膜はクロロホルム溶液( $\sim 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ )を、 $\text{CdCl}_2$ を含む緩衝液(pH 6.8)上へ展開することで作成した。CdPDA LB 膜は LB 膜製膜装置(日本レーザ電子, NL-LB400-MWS)を用いて、LB 法(表面圧  $25 \text{ mN m}^{-1}$ , 温度  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ )によって  $\text{CaF}_2$  基板上に 50 層累積することで作成した。アニーリング処理は  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  に保たれた恒温槽に 72 時間浸すことで行い、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を測定(Jasco, V-570)することにより確認し、ポリジアセチレン骨格における構造の変化はラマンスペクトルの測定(Perkin-Elmer, System 2000R FT-Raman)と解析により行った。

**【計算】**ポリジアセチレン骨格を有する高分子膜のモデルとして 2,3-Dimethyl-2-hexene-4-yne の単量体とこれをつなげたオリゴマーを対象として、構造最適化、振動数計算、及び電子吸収計算を Gaussian03 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 1)により検討した。アニーリング処理無しの LB 膜(図 1a)では、累積直後の単量体膜(図 1a-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高分子膜(図 1a-ii)になり、さらに照射を続けると約 30 分程度で 500 nm と 542 nm 付近に吸収を示す赤色高分子膜(図 1a-vi)に色相転移した。この青色から赤色への色相転移は、吸収帯が短波長側にシフトしていることから、有効共役鎖長の減少が原因と考えられる。

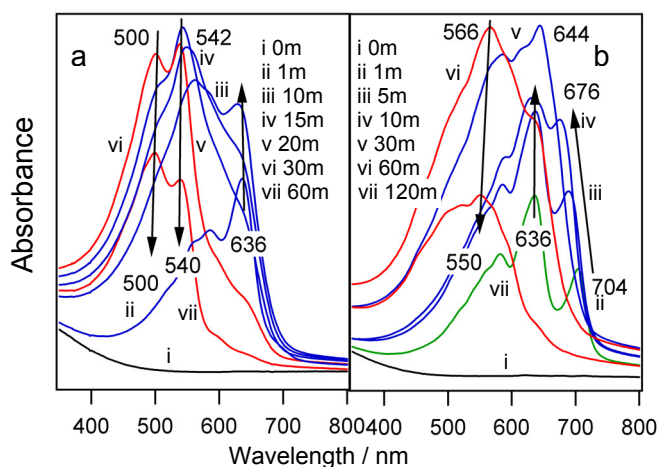


図 1 CdPDA LB 膜の光重合に伴う吸収スペクトル変化  
a: アニーリング処理無し, b: アニーリング処理有り

アニーリング処理有りの LB 膜(図 1b)では、単量体膜(図 1b-i)に紫外光を照射すると、青膜よりも 60 nm 以上長波長側にシフトした成分(704 nm)が現れている(図 1b-ii)。この青緑色高分子膜は、部分的に青色膜よりも有効共役鎖長の長い高分子を形成しているものと考えられる。これは、アニーリング処理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ためと推定される[3]。

図 2 に紫外光照射に伴うラマンスペクトルの変化を  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  領域と  $\nu(\text{C}=\text{C})$  領域に分けて示した。まず、アニーリング処理無しの  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  と  $\nu(\text{C}=\text{C})$  (図 2a,b) は、青色から赤色に色相転移すると、それぞれ  $2075\text{ cm}^{-1}$  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、ポリジアセチレン骨格の有効共役鎖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  $\nu(\text{C}=\text{C})$  (図 2d) 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、共役系の進展に伴い低波数シフトするという一般的な挙動に一致した。しかし、 $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  (図 2c) は青膜と赤膜の中間の  $2097\text{ cm}^{-1}$  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。

In-plane X 線解析より CdPDA LB 膜の単量体膜に対してアニーリング処理を行うと、六方晶系から三斜晶系に変化すると報告されている[3]。これは、アニーリング処理を行うことでアルキル長鎖の充填状態に変化が起ることを示している。我々は、このアルキル長鎖の充填状態の変化がポリジアセチレン骨格の立体構造と振動数に影響を及ぼすと考え、青緑膜において実測された不自然な  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  伸縮振動数やアルキル長鎖の充填状態を説明できるモデルとして、オリゴマーの共役骨格の片側全てのメチル基を面外にねじった立体異性体(図 3a)と全てのメチル基を面内で矢印の方向へ曲げた立体異性体(図 3b)を考えた。それぞれの立体異性体について、変化させた二面角や結合角を固定して、構造最適化を行った結果、二面角や結合角を変化させる前と比較して、それぞれの  $\text{C}\equiv\text{C}$  結合長の変化と  $\text{C}=\text{C}$  結合長の変化に違いが見られた。今後は、これらのモデルの振動数計算や電子吸収計算を行うことで、実測スペクトルとの比較・検討を行う予定である。

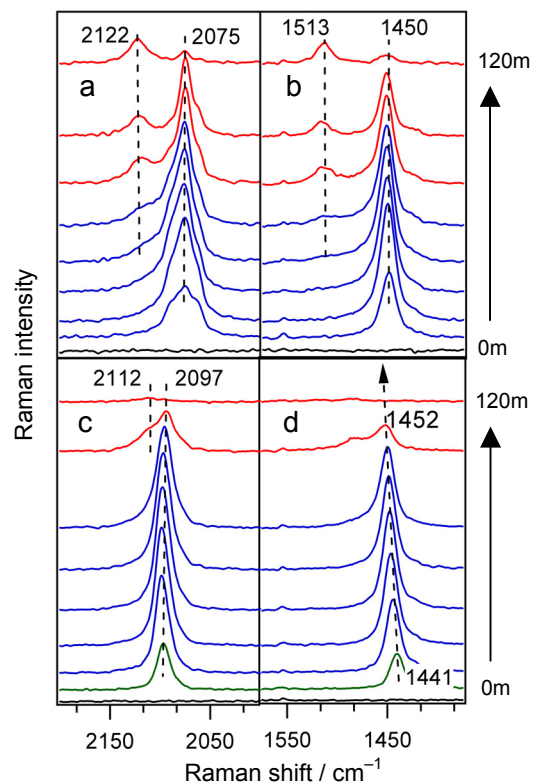


図 2 CdPDA LB 膜の光重合に伴うラマンスペクトル変化

a : 処理無しの  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ , b : 処理無しの  $\nu(\text{C}=\text{C})$   
c : 処理有りの  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ , d : 処理有りの  $\nu(\text{C}=\text{C})$

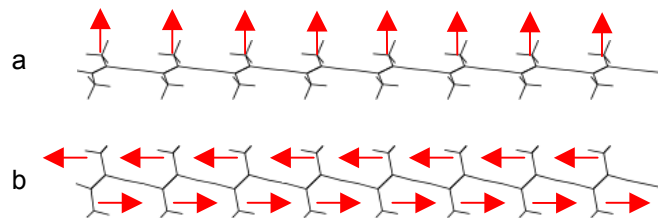


図 3 青緑膜のモデルとして考えた立体異性体

- [1] B. Tieke, G. Lieser, and G. Wegner, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 1631 (1979).  
[2] A. Saito, Y. Urai, and K. Itoh, *Langmuir*, **12**, 3938 (1996).  
[3] A. Fujimori, M. Ishitsuka, and H. Nakahara, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 13153 (2004).