ジフルオロフェニルウレタン側鎖を有するポリジアセチレン主鎖構造の共鳴ラマン散乱による研究 福原雄揮、、前川祐樹、伊東千尋 和歌山大学システム工学研究科

Resonant Raman scattering study on the main-chain structure of the polydiacetylenes with difluorophenyl urethane side chains Yuki Fukuhara, Y.Maekawa and Chihiro Itoh Department of Materials Science and Chemistry, Wakayama University Sakaedani 930, Wakayama 640-8510, Japan

#### Abstract

We have measured the temperature dependence of the resonant Raman scattering spectra of poly-5,7-dodecadiyne-1,12-diol bis [difluoro-phenyl carbamate] (PDA-DFPC).PDA-3,4-DFPC has been reported to show chromatic phase transition by heat or visible-laser excitation. PDA-2,4-DFPC shows photochromatic phase transition exclusively, whereas the chromatic phase transition of PDA-3,4-DFPC is induced by both thermal stimulation and photo excitation.

By comparing the results obtained for these PDAs, we found that the C=C chain of the main chain is fractuated in PDA-2,4-DFPC.

1. 緒言

ポリジアセチレン(PDA)は共役系高分子の一種で あり、金色の反射光沢で特徴付けられるA相と、緑 色の反射光沢を持つB相の2つの相を持つ。これらの 状態間の色相転移は、熱や光により誘起される。こ の色相転移は、ポリマー主鎖に沿って広がる共役 π 電子系の共役長の変化に起源を持つため、相転移に 伴う主鎖構造の変化のみが重要であると考えられて きた。しかし、色相転移は主鎖のみではなく側鎖を 含めたポリマー鎖全体の構造の変化を伴う。そのた め、側鎖間の相互作用によって形成される側鎖ネッ トワークの特性が相転移特性に大きな影響を与える。 側鎖間相互作用は側鎖の分子構造によって変化する ので、側鎖構造を変えることにより、相転移特性が 変化すると考えられる。側鎖構造と相転移特性の関 係を明らかにすれば、PDAにおける相転移メカニズ ムの解明と、側鎖構造による相転移の制御につなげ ることができる。我々はこの様な観点から、相転移 を示さないPDAの側鎖構造を変化させ、その相転移 特性を研究してきた。[1]

サーモクロミズムもフォトクロミズムも示さない poly 5, 7- dodecadiyne-1, 12-diolbis[phenyl



Fig.1 本研究で取扱う PDA の構造

carbamate] (PDA-TCDU)(Fig.1(a))の側鎖末端にあるフェニル環が持つ水素原子の一部をフッ素に置換したpoly 5, 7-dodecadiyne-1, 12-diol bis

[3,4-difuluorophenyl carbamate] (PDA-3,4-DFPC) (Fig.1(b))ではFig.2に示すように、加熱冷却により色 相転移を示す。昇温過程では115℃でA相からB相に 相転移し、降温過程では55℃においてB相からA相に 相転移を示す。このようにPDA-3,4-DFPCは大きな ヒステリシスを持つ可逆的な相転移を起こす。さら に、Fig.3に示すようにヒステリシス内の70℃で 532nmCWレーザ励起すると、A相からB相への相転 移が起こる。一方、フッ素置換位置を変えた PDA-2,4-DFPC は、可視反射測定の結果から、温度 変化にかかわらず常にA 相であるが、532nmCWレ ーザ照射下でB 相様のスペクトルを示すことが示 された。(Fig.4)このような相転移特性の変化は、明 らかにフェニル環のフッ素置換によってもたらされ る側鎖間相互作用の変化によるものである。

以上の様に、側鎖末端の僅かな置換基の変化が相 転移特性を大きく変えることが明らかになった。こ の相転移特性の変化は側鎖間相互作用の変化に起因 すると考えられる。[2]しかしながら、PDA主鎖のミ クロスコピックな構造は明らかではない。

本研究は、特異な相転移特性を示す

PDA-2,4-DFPCについて、その主鎖構造を明らかに することを目的とする。そこで今回は共鳴ラマン分 光法を用いて、主鎖構造を司る炭素二重結合(C=C) と炭素三重結合(C=C)に着目し、温度によるこれら の振動状態の変化を調べ、PDA-3,4-DFPC と比較し た。

### 2. 研究手法

測定に用いる PDA-2,4-DFPC はモノマー単結晶を X線重合して得たポリマー結晶を用いた。試料は真 空中に置いたサンプルステージに設置し、温度は試 料のすぐそばに取り付けたK型熱電対によりモニタ ーした。この熱電対をセンサーとして、サンプルス テージに取り付けたヒーターの出力をPID 制御温調 器(AS ONE TC-2000)により制御することで温度調 節を行った。

ラマン散乱スペクトルは、顕微ラマンスペクトロメ ーター(日本分光株式会社 NRS-3100)を用いて測定 した。プローブ光には 532 nm のレーザ光を用い、 レーザ光の電場ベクトルをポリマー主鎖と平行にな るように配置し、測定は無偏光で行った。また、レ ーザの光の集光による試料の損傷を避けるため、レ ーザ強度は 0.1 mW 以下となるように減光フィル ターを入れて測定を行った。



Fig.2 PDA-3,4-DFPC の温度変化による可視反射スペクト





ルの変化



Fig.4 PDA-2,4-DFPC の温度変化・CW レーザ励起による 可視反射スペクトルの変化

3. 結果と考察

3-1. 主鎖上C≡Cの変化

Fig.5 に PDA-3,4-DFPC と PDA-2,4-DFPC の 1900-2300 cm<sup>-1</sup> 付近におけるラマン散乱スペクト ルを示す。この領域に現れるピークは、PDA 主鎖中 の  $C \equiv C$  に帰属される。室温において、 PDA-3,4-DFPC は 2076 cm<sup>-1</sup>(A ピーク)と 2092 cm<sup>-1</sup>(Bピーク)の二つのピークを示す。このうち、A ピークは 120℃で消失する。120℃以上で、B ピー クは 2095 cm<sup>-1</sup>にシフトする。A ピークが消失する 温度は PAD-3,4-DFPC の色相転移の温度とほぼ一 致する。また、AピークはBピークよりも低波数側 にあることから、B ピークを与える C=C よりも電 子密度が低いと考えられる。以上より、Aピークは 共役により π 電子が広がったA 相中のC=C に起因 すると結論できる。一方 B ピークは、相転移点以上 でBピークのみ示すこと、Aピークよりも高波数に あり結合上の電子密度が高いと考えられることから、 π電子が比較的局在している B 相状態にある C≡C に起因すると考えられる。A 相状態である 120℃以 下の温度でもBピークが観測されるのは、ポリマー の乱れによるものと考えられる。

一方、PDA-2,4-DFPC は 2092 cm<sup>-1</sup>にのみピークを もち、温度によりその位置はほとんど変化しない。 この結果は、PDA-2,4-DFPC が熱的な相転移を示さ ないことと矛盾しない。興味深いことに、ピーク位 置は PDA-3,4-DFPC の B ピークとほぼ一致する。 このことから、PDA-2,4-DFPC はより B 相に近い 構造を取ると考えられる。

### 3-2. 主鎖上C=Cの変化

Fig.6にPDA-3,4-DFPCとPDA-2,4-DFPCの 1300-1700 cm<sup>-1</sup>付近のラマン散乱スペクトルを示す。 この領域に現れるピークは、PDA主鎖上のC=Cに帰 属される。PDA-3,4-DFPCは、1453 cm<sup>-1</sup>(Aピーク) と1480 cm<sup>-1</sup>(Bピーク)の二つのピークを示す。**3-1に** 



記述したC=Cの場合と同様低波数側のものはA相、 高波数側のものはB相に対応すると考えられる。 一方、PDA-2,4-DFPC では、C=Cに帰属されるピ ークは非常に広い幅を持っていることがわかる。 1466 cm<sup>-1</sup>(Cピーク)にピークを持つが、100℃以上で 少し高波数側の1480 cm<sup>-1</sup>シフトした。さらに常温時 のみ1503 cm<sup>-1</sup>(Dピーク)にもわずかにピークがある ように見える。ピーク幅が非常に広いことから、 PDA-2,4-DFPではC=Cは揺らいでいると考えられ る。

## 3-3. 側鎖構造との比較

Fig.7にPDA-3,4-DFPCとPDA-2,4-DFPCの側鎖上 CH2基の現れる領域の赤外吸収スペクトルを示す。P DA-3,4-DFPCに比べてPDA-2,4-DFPCではCH2基 があまり変化しないことが分かる。この結果からPD A-2,4-DFPCは比較的強固な側鎖構造を取っている と言える。これは側鎖末端のウレタン結合部位が側 鎖間で強い結合を形成するためであると考えられる。 赤外吸収スペクトルとラマン散乱測定の結果から、P DA-2.4-DFPCは比較的強固な側鎖構造を持つが、主 鎖上のC=Cは揺らいでいると考えられる。C=Cの揺 らぎの原因は、強固な側鎖構造にあると考えられる。 PDAは、主鎖上のC=Cに側鎖置換基が結合しており、 C=Cの結合状態は側鎖構造の変化により影響を受け る。PDA-2,4-DFPCでは、C≡Cに起因するピークが ほぼPDA-3,4-DFPCのB相に近いことから、主鎖構 造はB相構造を取った方が安定になると考えられる。 しかしながら、強い相互作用により形成される強固 な側鎖構造は、むしろC=CがA相様の平面構造にお くことにより弾性エネルギー的に安定になると考え られる。このような主鎖と側鎖の構造安定化におけ るインフレーションが、C=Cの揺らぎの原因として、 強固な側鎖構造により,C=Cに歪みがかかっている ことが考えられる。



Fig.7 PDA-3,4-DFPC と PDA-2,4-DFPC の側鎖上 CH2 基の FT-IR スペクトル

# 4. 結論

今回の実験により、PDA-2,4-DFPCの主鎖は、B相 に近い状態にあることが共鳴ラマン散乱測定の結果 明らかとなった。C=Cは常温時から常にB相様の状 態をとっていることが、側鎖置換基と結合している C=Cは揺らいでいる。この原因として、主鎖と側鎖 の構造安定化におけるインフレーションが考えられ る。PDA-2,4-DFPCがA相状態にありかつ熱相転移 を示さない理由は、側鎖が強い側鎖間相互作用によ り比較的強固な側鎖ネットワークを形成している為 と考えられる。

### 参考文献

[1] 梶本直史、伊東千尋、光物性研究会論文集 17(20 06),441.

[2] Y. Maekawa, N. Sakamoto, R. Kokadoh, N. Kajimoto,Y. Izumi, and C. Itoh, J. Lum. submitted.