

ジフルオロフェニルウレタン鎖を有するポリジアセチレン薄膜の  
ラマン散乱

岡本紗知、伊東千尋  
和歌山大学システム工学研究科

Raman scattering spectroscopic study on thin films of polydiacetylene  
with difluorophenylurethane chain

Sachi Okamoto and Chihiro Itoh

Department of Material Science and Chemistry, Wakayama University  
Sakaedani 930, Wakayama, 640-8510, Japan

**Abstract** We have studied thermochromatic phase transition of thin films of poly 5,7-dodecadiyne-1,12-diol bis[difluorophenyl carbamate] by Raman scattering spectroscopy. We found that the change in C=C bond takes place prior to the change in C≡C bond. This result indicates that the structural change of the C=C bond gives rise to phase transition. Moreover, we found the stretching vibration of the methylene chain is fluctuated thermally. The thermal fluctuation of methylene chain conceivably induced transformation of C=C structure.

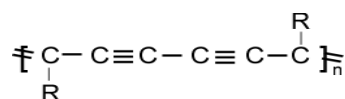
1. Introduction

ポリジアセチレン(PDA)は、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つの構造相を持つ。温度変化、圧力印加あるいは光照射によりこれら相間の相転移(色相転移)が生じる。PDAの相転移は、主鎖の「電子状態の変化」と側鎖が形成する「秩序状態の変化」が共に生じる現象であり、その挙動は電子系だけでなく側鎖の運動自由度と密接に関係している。[1] したがって、側鎖置換基の変更により相転移特性を変えることができ、その配列や分極構造を利用して、主鎖の電子状態を制御できると考えられる。

我々は、色相転移を示さないPDAである poly 5,7-dodecadiyne-1,12-diol bis[phenyl carbamate](PDA-TCDU)の側鎖末端にあるフェニル環の水素をハロゲンに置換することにより、相転移特性を発現させることに成功した(Fig.1)。[2] PDA-TCDUの末端フェニル環の3位と4位をフッ素化したもの(PDA-3,4-DFPC)は、熱と光照射によって相転移を起こす。[3] 我々は以前から、PDA-3,4-DFPC結晶においてフッ素化置換により相転移特性の変化が生じる原因を探求するため、ラマン散乱測定により主鎖構造の温度変化を研究していた。結晶では、Fig.2に示すように、C=C結合、C≡C結合共に常温で2つの状態が存在し、高温相で一つの状態となる。[4] 室温における2つの相の共存は、

ポリマー結晶由来の乱れだと考えられる。この、低温相における2つの状態が共存することから、PDA-3,4-DFPCの相転移による構造の変化を明らかにすることはできていない。

今回我々は、乱れの効果が小さいPDA-3,4-DFPC 薄膜を作製し、ラマン散乱スペクトルの温度変化を測定することにより主鎖と側鎖の構造変化を詳細に調べた。



	R(Side chains)
PDA-TCDU	
PDA-3,4-DFPC	
PDA-2,4-DFPC	

Fig.1 Side-chain structures of PDA-TCDU and PDA-DFPC.

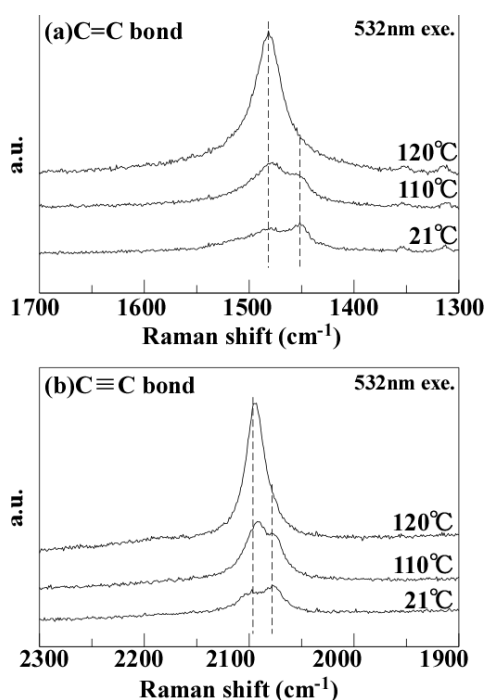


Fig.2 Temperature dependence of the resonant Raman spectrum of PDA-3,4-DFPC crystal: the spectra in the range from 1300 to 1700  $\text{cm}^{-1}$  (a) and in the range from 1900 to 2300  $\text{cm}^{-1}$  (b).

## 2. Experimental

PDA-3,4-DFPCのモノマーは5,7-dodecadiyne-1,12-diolと3,4-difluorophenyl isocyanateとを反応させることにより合成した。PDA-3,4-DFPC薄膜は、モノマーのクロロホルム溶液を水面上に展開したモノマー薄膜を、UV光照射により重合させて得た。この薄膜をホール1.2 mmの銅フレームに掬い取りデシケーターで乾燥させた。試料は真空中においたサンプルステージに設置した。温度はすぐそばに取り付けたK型熱電対によりモニターし、サンプルステージに取り付けたヒーターの出力をPID制御温度調節器(AS ONE TC-2000)により温度調節を行った。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 NRD-3100)を用いて測定した。プローブ光には532 nmのレーザー光を用い、レーザー光の電場ベクトルをポリマー主鎖と平行になるように試料を配置した。測定は無偏向で行った。

## 1. Result & Discussion

### 3.1 主鎖の変化

Fig. 3にPDA-3,4-DFPC薄膜の主鎖を成す

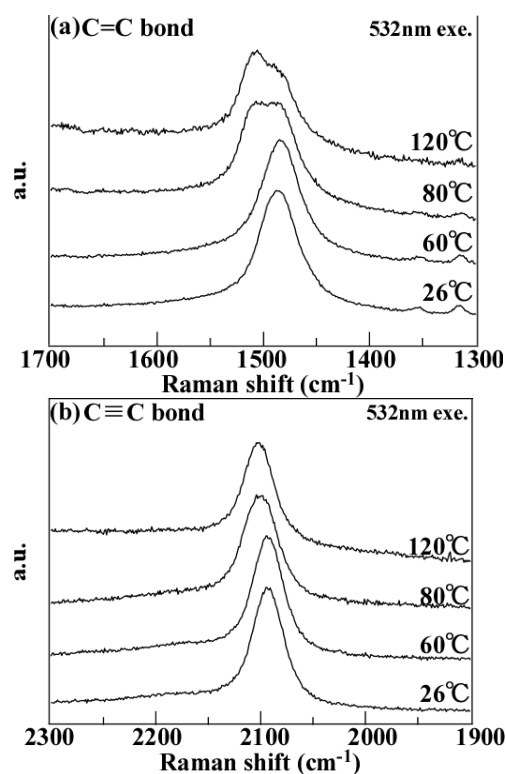


Fig.3 Temperature dependence of the resonant Raman spectrum of PDA-3,4-DFPC thin film: the spectra in the range from 1300 to 1700  $\text{cm}^{-1}$  (a) and in the range from 1900 to 2300  $\text{cm}^{-1}$  (b).

C=C結合(1300~1700  $\text{cm}^{-1}$ )とC≡C結合(1900~2300 $\text{cm}^{-1}$ )のラマン散乱スペクトルの温度変化を示す。C=C結合のスペクトルは室温で一つのピークを示すが、80°C以上でピークが二つに分裂することがわかる。一方、C≡C結合のスペクトルは、温度によらず一本のピークのみを示すが、80°C以上で高波数シフト(約20 $\text{cm}^{-1}$ )した。C=C結合、C≡C結合共に低温相で一つの状態が観測されたことから、室温でA相B相が共存していない(乱れの効果が小さい)PDA薄膜を作製できたと考えられる。

高温でC=C結合ピークの低波数側に現れるピークの面積強度について、Fig.4(a)に温度変化を示す。60°Cから70°Cで面積強度が約20%減少していることがわかる。Fig.4(b)にC≡C結合のピーク位置の温度変化を示す。C=C結合の低波数側ピーク的面積強度変化とは違い、70°Cから80°Cで約10  $\text{cm}^{-1}$ シフトしていることが分かる。この二つの結果から、ポリマーの主鎖構造は、80°C以上で異なる構造に変化すると結論できる。本研究

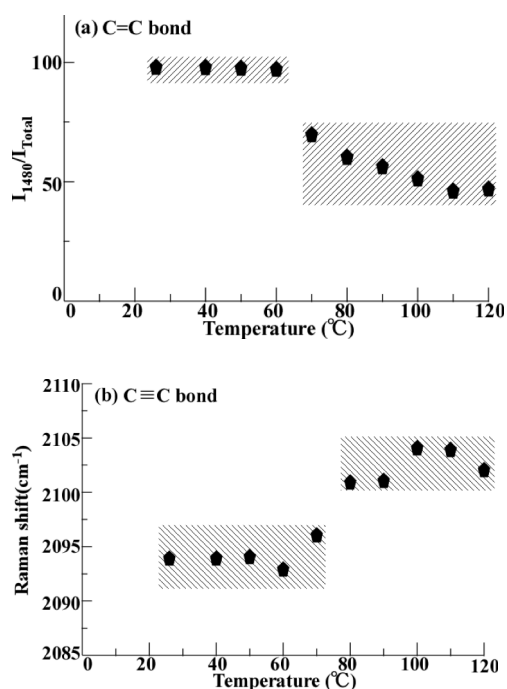


Fig.4 Temperature dependence of the fraction of the 1485-cm<sup>-1</sup> peak to the integrated intensity of the whole C=C band (a) and the peak position of the C≡C band (b).

の結果、C=C結合、C≡C結合それぞれが大きく変化する温度に違いがあることが初めて明らかとなった。この結果から、最初にC=C結合の構造が変化し、次にC≡C結合が変化することによって相転移が完了と考えられる。

### 3.2 側鎖の変化

Fig. 5にPDA-3,4-DFPCの1120~1300 cm<sup>-1</sup>付近のラマン散乱スペクトルを示す。1180,1212,1243cm<sup>-1</sup>の3つのピークはCH<sub>2</sub>鎖のねじれ振動を現す。[6] 常温では3つのピークであるが、温度を上昇していくと4つのピークとなった。この1179cm<sup>-1</sup>と1165cm<sup>-1</sup>の2つのピークについて面積強度変化をプロットした結果をFig.6に示す。1179cm<sup>-1</sup>のピークは、70°Cから80°Cで面積強度が約20%減少していることが分かる。1165cm<sup>-1</sup>のピークも同様に70°Cから80°Cで面積強度が約10%増加していることが分かる。この変化を与える温度はC≡C結合の温度変化と同じであることから、相転移による側鎖構造の変化を反映すると考えられる。

Fig. 7にPDA-3,4-DFPCの1000~1120 cm<sup>-1</sup>付近におけるラマン散乱スペクトルを示す。

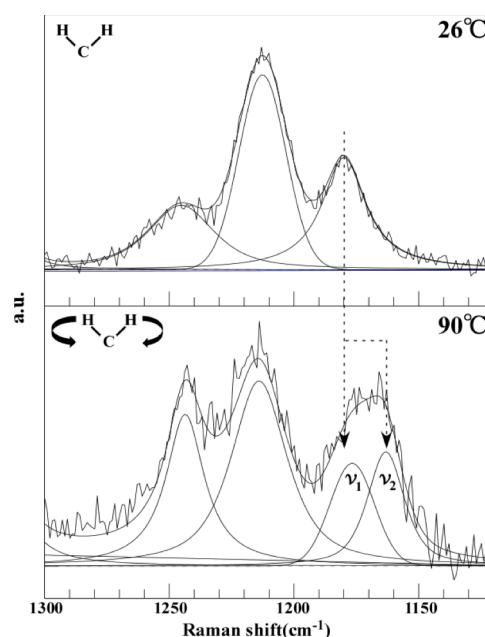


Fig.5 Temperature dependence of the resonant Raman spectrum of the CH<sub>2</sub> twisting vibration in PDA-3,4-DFPC thin film.

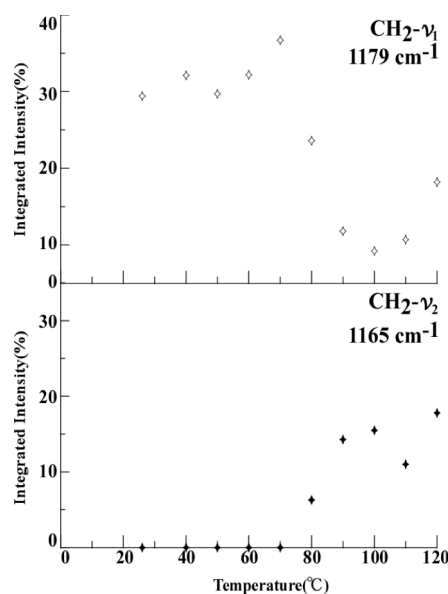


Fig.6 Temperature dependence of the integrated intensity of the 1179-cm<sup>-1</sup> and 1165-cm<sup>-1</sup> peaks.

1043,1075 cm<sup>-1</sup>の2つのピークはメチレン鎖の骨格振動に起因する。[6]この2つのピークのうち、1043 cm<sup>-1</sup> (S- $\nu_1$ )のピークは、温度を上昇していくと半値幅が増大した。この2つのピークにおいて、半値幅の温度変化を

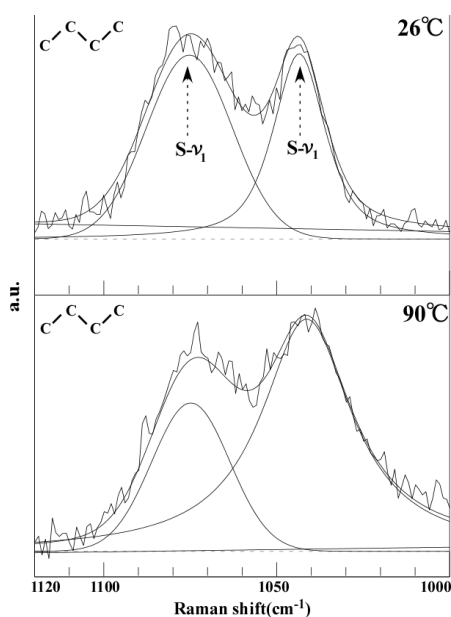


Fig.7 Temperature dependence of the resonant Raman spectrum of the C-C skeleton vibration in PDA-3,4-DFPC thin film.

アレニウスプロットした結果をFig. 8に示す。1043  $\text{cm}^{-1}$  のピークの半値幅はアレニウス型の温度変化を示す。この結果は、C-C骨格振動  $S-\nu_1$  が熱揺らぎの影響をうけることを示唆する。温度変化の傾きから評価される熱活性化エネルギーは25.9 meVであった。この活性化エネルギーは側鎖の置かれた環境を特徴付けると考えられる。

本研究で得られた主鎖構造の温度変化と側鎖構造の温度変化を比較すると、PDA-3,4-DFPC 薄膜の相転移が以下のように起こると考えられる。熱揺らぎにより側鎖のC-C骨格振動  $S-\nu_1$  が揺動する。この揺動が大きくなるとC=C結合が形態変化を起こす。形態変化したC=C結合の数が増えると、C≡C結合を含めたポリマー全体が相転移する。

#### 4. Summary

本研究では、PDA-3,4-DFPC薄膜の主鎖と側鎖構造をラマン散乱測定により研究した。C=C結合とC≡C結合の両方において、常温で1つのピークが観測された。この結果は、結晶で問題となったポリマー結晶由来の乱れを排除できたと考えられる。また、C=C結合とC≡C結合が変化する温度に違いがあることを明らかにした。この結果から、温度変化によりC=C結合が先に変化し、その後C≡C結合に影響を与えPDAの構造相転移

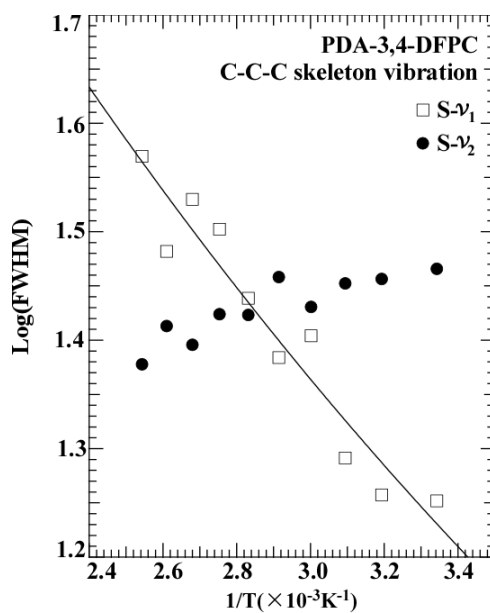


Fig.8 Arrhenius plot of the C-C skeleton vibration in PDA-3,4-DFPC thin film.

が誘起されると考えられる。

側鎖に起因するラマンスペクトルを詳細に調べた結果、メチレン鎖の骨格振動が熱揺らぎの影響を強く受けることを明らかにした。この熱揺らぎが、C=C構造の形態変化を引き起こし、最終的にC≡C結合およびCH<sub>2</sub>のねじれ振動の変化を含むポリマー全体の構造変化が生じ、相転移が完了すると考えられる。

#### References

- [1] A. Saito, Y. Urai, and K. Itoh, *Langmuir* **12**, 3938 (1966).
- [2] 梶本直史、伊東千尋、光物性研究会論文集 **17**(2006),441
- [3] S. Okamoto and C. Itoh to be published.
- [4] S. Okamoto, Y. Hukuhara, and C. Itoh to be published.
- [5] T.M. Ivanova, L.A. Yanovskaya, and P.P. Shorygin, *Opt. Spectrosc. (USSR)*, **18**, 206 (1965).
- [6] *Chemical Physics Letter* **444** (2007) 328-332