

分子内および分子間水素結合を有するポリジアセチレンの色調変化と熱安定性

中村純也*・畑 敏達**・鈴木祥仁***・松本章一***,†

*大阪市立大学大学院工学研究科化学系専攻 大阪市住吉区杉本3-3-138 (〒558-8585)

**大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻応用化学分野 大阪府堺市中央区学園町1-1 (〒559-8531)

***大阪公立大学大学院工学研究科物質化学系専攻応用化学分野 大阪府堺市中央区学園町1-1 (〒559-8531)

† Corresponding Author, E-mail: akimatsumoto@omu.ac.jp

(2023年2月3日受付, 2023年2月20日受理)

要 旨

ポリジアセチレン (PDA) の加熱による色調変化挙動を明らかにするため、アルキル鎖長やメチレンスパーサー長が異なり、かつ分子間あるいは分子内で水素結合を形成可能なカルボン酸やアミド結合を含むPDAの紫外可視ならびに赤外吸収スペクトルの温度依存性を検討した。PDA分子間でカルボン酸2量体を介して形成される分子間水素結合はPDAを安定化する効果を示し、メチレンスパーサーの炭素数に応じて異なる熱応答性を示した。一方、共役主鎖方向に沿った一次元水素結合が形成するアミド結合を側鎖に含むPDAは、熱安定性に乏しいことがわかった。カルボン酸およびアミド結合の両方を含むPDAは、分子内ならびに分子間水素結合による熱安定化の作用を最も顕著に発現し、130℃以下の温度域で青相から赤相への可逆的な色調変化が可能であることを見いだした。

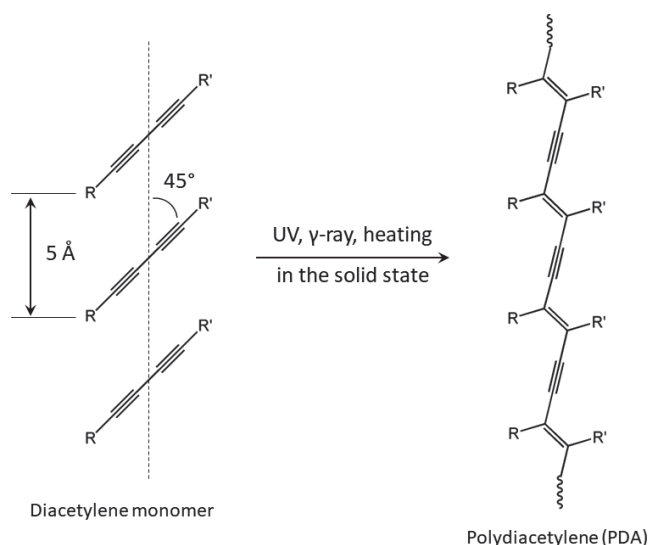
キーワード：可逆の色調変化、共役ポリマー、固相重合、水素結合、ポリジアセチレン

1. 緒 言

ポリジアセチレン (PDA) は、主鎖骨格に沿って伸びた共役構造をもち、可視光領域で強い電子遷移を示す¹⁾。ジアセチレンモノマーが5 Åのスタッキング距離でカラム状に配列し、スタッキング軸と直線状分子の成す角度が45°であるとき、固相重合 (トポケミカル重合) が進行する²⁻⁵⁾ (Scheme 1)。重合反応性がモノマー分子の配列によって支配されるという固相重合の特徴を活かして、バルク結晶だけでなく、ナノ結晶⁶⁾、液晶⁷⁾、有機ゲル⁸⁾、ベシクル⁹⁾、層状ソフトマテリアル¹⁰⁾ などさまざまな形態でPDAが合成されている。また、PDAの特異な共役構造を活かして、導電性材料^{1,11)}、発光材料¹²⁾、非線形光学材料¹³⁾、化学・バイオセンサ^{14,15)} への応用が詳しく検討されている。PDAに外部刺激を加えると、色調が可逆的あるいは不可逆的に青色から赤色へと変化し、刺激応答性の機能材料設計を進めるうえでPDAの色調制御は重要な要素の一つである。

固相重合によって生成するPDAは、通常青相と呼ばれる640 nm付近に強い吸収を示す色調をもち、外部刺激によって短波長側に最大吸収をもつ赤相へと変化する¹⁶⁻¹⁹⁾。外部刺激として、熱^{18,19)}、溶媒^{20,21)}、pH^{22,23)}、イオン^{24,25)}、ガス・VOC^{26,27)}、分子認識²⁸⁻³²⁾ などのさまざまな因子が利用される。たとえばCharychらは、ウイルスの受容体として機能する置換基を含むジアセチレンが長鎖アルキル基と極性基のみをもつ一般的なジアセチレンと混合してベシクルを形成し、固相重合後

に得られる高分子ベシクルがインフルエンザウイルスの吸着によって明確な色調変化を発現することを初めて示した⁹⁾。この色調変化は、多くの外部刺激による相互作用と同様、不可逆的な過程である。一方で、利用目的や応用の種類に応じて、可逆的な色調変化が求められる場合や、外部環境に依存しない色調安定性が優先される場合もあり、これら色調変化を制御するためのPDAの分子設計が試みられている。たとえば、芳香環を含む剛直構造の導入³³⁻³⁵⁾ や、無機化合物とのハイブリッド化³⁶⁾ などが安定な集合体構造を形成してPDA主鎖骨格の構造



Scheme 1 Monomer stacking structure and the repeating structure of the PDA chain produced by topochemical polymerization of diacetylene monomers in the solid state.

【図表について】電子ジャーナルサイト「J-STAGE」ではカラーでご覧いただけます。 <https://www.jstage.jst.go.jp/browse/shikizai/-char/ja/>