

スピロピランを側鎖に導入したフォトクロミックポリグルタメートの紫外光照射に伴うフォトメカニカル効果

東工芸大工¹ ○比江島俊浩¹・赤井亮文¹・川畑州一¹

[要旨]

スピロピランを側鎖に導入したポリグルタメート (PSPLG) のコレステリック液晶溶液に応力を印加して製膜したところ、配向秩序度(S~0.9)の極めて高い配向膜を作成すること成功した。PSPLG 配向膜に紫外光を照射すると、側鎖の光異性化反応によって試料の表面層 (約 200nm) に PMCLG 層が形成されることが明らかとなった。PMCLG 層の屈折率は、時間の経過にとともに一度極大を迎えた後、徐々に減少する。それに対して膜厚は、屈折率とは逆に一度極小を迎えた後、時間とともに増加する。PMCLG の屈折率と膜厚の関係は、ローレンツ・ローレンスの式から側鎖の光異性化反応に伴う密度変化に起因しているものと考えられる。

1. 緒言

フォトクロミック材料の光異性化反応を利用して、光エネルギーを直接力学エネルギーに変換する、いわゆるフォトメカニカル(PM)効果の研究に注目が集まっている。これまでもアゾベンゼン液晶高分子やジアリールエテン誘導体を中心に PM 効果の研究が進められてきたが[1]、代表的なフォトクロミック分子の1つであるスピロピラン(SP)に関しては必ずしもその研究例は豊富ではない。近年、SP を側鎖に導入したポリグルタメート(PSPLG)が、側鎖末端 SP の光異性化反応に伴って主鎖の二次構造をヘリックスからランダムコイルへ相転移させることが報告された[2]。ポリグルタメートのヘリックス・コイル転移は1次相転移であり、体積変化を伴うことが知られている[3]。今回、我々は PSPLG コレステリック液晶に応力を印加して PSPLG 配向膜を作成し、紫外光照射に伴う屈折率と膜厚の変化をエリプソメトリー測定から検証した。

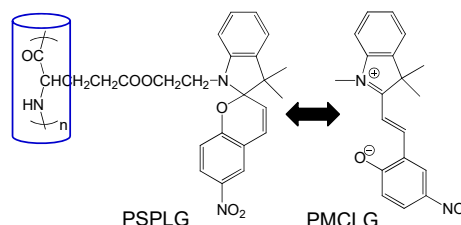


Fig.1 the molecular structures of photochromic polyglutamates

2. 実験

2.1 PSPLG の合成及び製膜方法

協和発酵(株)から提供された重合度約 700 のポリ(γ -メチル L-グルタメート)を出発原料にポリグルタミン酸を合成し、4-ヒドロキシエチルスピロピラン(SP)との DCC/HOBt 法による脱水エステル化反応から目的の PSPLG を合成した。NMR 測定から SP の導入率は、約 70~90%であった。PSPLG 配向膜の作成には、ジクロロエタン

に溶解した 25wt%PSPLG コレステリック液晶溶液に応力を印加して作成した。

2.2 PSPLG 薄膜のエリプソメトリー測定と分光測定

光源に He-Ne レーザー(633nm)を用いた回転検光子型エリプソメトリー分光装置 (Gartner L116B)を用いて、紫外光を照射しながら PSPLG 薄膜の偏光定数(ψ, Δ)の計測を行った。PMCLG 薄膜の屈折率と膜厚は、得られた(ψ, Δ)をインプットデータにガラス/PSPLG/PMCLG の三層構造を想定して見積もった。ここで偏光定数(ψ, Δ)は、膜厚(d)の周期で振動するため、一定周期以上の膜厚を直接算出することができない。本研究では PMCLG 溶液の紫外可視吸収スペクトルに観測された 560nm の MC π - π^* 遷移のモル吸光係数($[\epsilon_{560\text{nm}}] = 1.25 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)をもとに PSPLG の密度($\rho=1.287 \text{ g/ml}$)から PMCLG 薄膜の吸収係数(α)は $\alpha=3.467 \text{ }\mu\text{m}^{-1}$ を算出し、PMCLG 薄膜の紫外可視吸収スペクトルの $[\alpha_{560\text{nm}}]$ から膜厚の推定を行った。ここでは PSPLG と PMCLG の密度が等価であるものと仮定している。紫外・可視分光(UV)測定並びに円偏光二色性分光(CD)測定には日本分光 V-570 と J-6500 分光装置を用いた。偏光赤外分光(IR)測定には、赤外顕微鏡(Nicolet Continuum)を備えた赤外分光器(Nicolet 4700)を用いた。紫外光の照射には中心波長 365nm の 3W の LED ランプを用いて行った。

PSPLG 及び PMCLG モノマーの構造最適化と分子体積の見積もりは、B3LYP/3-21G レベルによる密度汎関数理論(DFT)計算から行った。ここで分子体積は、構造最適化した各モノマーの電子密度が 0.001 electron / bohr³以内の体積として定義した。

3. 結果・考察

3.1 PSPLG 薄膜の分光学的特性

PSPLG に紫外光を 10 分以上照射すると、光異性化反応によって生成する PMCLG の分解反応が進行する。そこで本研究では試料の分解を防ぐため、紫外光の照射時間を 10 分に固定して実験を行った。図 2 に紫外光照射前後の PSPLG スピンコート膜の紫外可視吸収スペクトルと CD スペクトルを示す。紫外光を照射する前の PSPLG 薄膜は可視光に対して透明であり、その CD スペクトルには 210nm 近傍にポリペプチド α -ヘリックス構造に特有なダブルレットの負のコットン効果が観測された。PSPLG 薄膜に

紫外光を照射すると、膜の色は瞬時に透明から濃青色へと変化し、560nm にメロシアン(MC)由来の π - π^* 遷移に基づく吸収帯が強く観測された。一方、紫外光照射後の CD スペクトルには紫外光照射の前

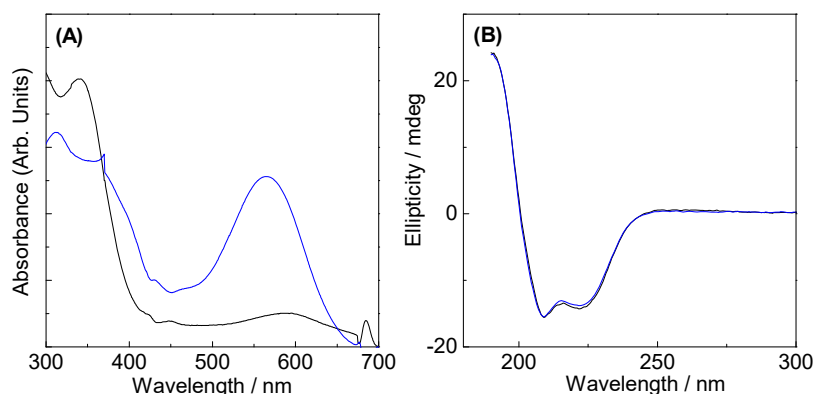


Fig.2 (A) absorption and (B) CD spectra of spin-coated PSPLG films before (black line) and after (blue line) UV light irradiation.

後で構造に変化しない。これら結果は、PSPLG 薄膜に紫外光を照射すると、主鎖のヘリックス構造を保持したまま側鎖の光異性化反応が進行することを示している。

暗所下における PMCLG 薄膜の紫外可視吸収スペクトルの経時変化を図 3 に示す。560nm の MC 由来のシグナル強度が時間の経過に伴って連続的な減少を示しており、側鎖 MC が熱緩和によって SP に変化していることを示している。側鎖 MC の熱緩和反応を一次反応と仮定すると、その反応速度定数は $2.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ であった。別途 NMR 測定から算出した PSPLG 溶液の光異性化反応に較べて約 4 倍小さい値であり、薄膜の熱緩和が溶液に比べてかなり遅いことを示している。一方、CD スペクトルは、時間の経過によらずほぼ同一の構造を示した。これらの結果は、PSPLG 薄膜の正負の光異性化反応がともに主鎖のコンホメーション保持したまま進行することを示している。

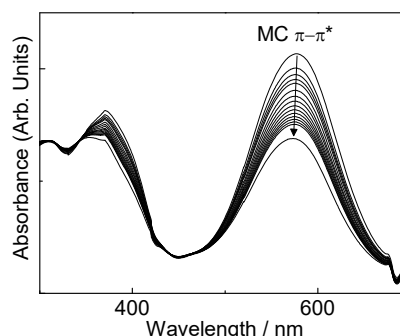


Fig.3 Variation of the absorption spectra as a function of dark adaptation time for PMCLG film.

3.2 エリプソメトリー測定による屈折率と膜厚の変化

マノメーター換算で $21 \mu\text{m}$ と $62 \mu\text{m}$ の PSPLG 配向膜の配向秩序度(S)を偏光赤外分光測定から見積もると、両者とも $S \sim 0.9$ と極めて高い値を示した。エリプソメトリー測定から求めた偏向定数(ψ, Δ)を元に PSPLG 配向膜の屈折率(n)を見積もると、 $n = 1.55$ であった。

エリプソメトリー解析から見積もった紫外光照射に伴う PSPLG 薄膜の屈折率と膜厚の時間変化を図 4 に示す。今回の偏光解析では、 633 nm の消光係数は無視している。PSPLG 薄膜に紫外光を照射すると、側鎖の光異性化反応に伴って試料の最表面から約 150 nm の厚さの PMCLG 膜を形成することが明らかとなった。この値は UV スペクトルから見積もった膜厚 ($d \sim 250 \text{ nm}$) とよい一致を示している。さらに紫外光を照射し続けると、PMCLG の膜厚は一度減少し始め、約 2 分後に極小を迎えた後、増加に転じる。その後、遮光条件においても PMCLG 薄膜の膜厚は連続的な増加を示した。40 分間経過した後の PMCLG の膜厚は、極小値(155 nm)に比べて約 16%の膜厚の上昇したことになる。DFT 計算か

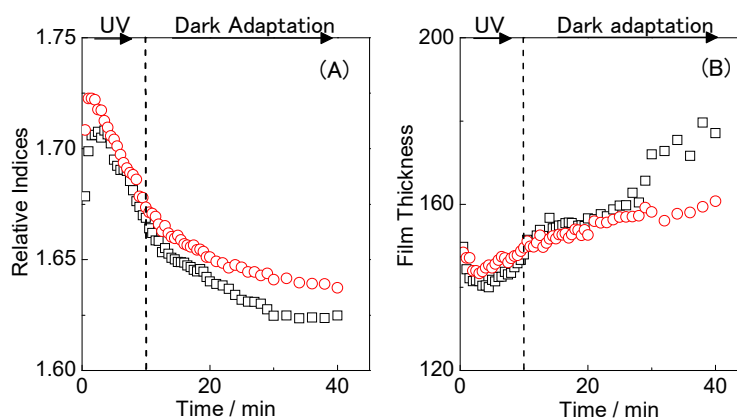


Fig.4 Variation of (A) refractive indices and (B) film thickness as a function of UV irradiation and dark adaptation times for PSPLG films, \square : 21mm , \circ : 60 mm .

ら算出した PSPLG と PMCLG モノマーの分子体積は、それぞれ 209.8 と 238.5 cm³ mol⁻¹である。PSPLG の光異性化反応がモノマー単位で進行すると、DFT 計算から求めた体積増加率は 14 %になり、エリプソメトリー測定から得られた膜厚増加率と非常によい相関関係にあることを示している。

一方、PMCLG の屈折率(n)は、膜厚の経時変化と逆の経過を示した。すなわち紫外光照射直後に PMCLG の n は急激な増加し、約 2 分後に極大に達した後、時間の経過とともに大きく減少した。PMCLG の屈折率と膜厚には非常に良い相関があり、以下の Lorentz-Lorenz の式で表される。

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha$$

ここで左辺の n と V はそれぞれ光の屈折率とモル体積を表している。また右辺の N_A と ϵ_0 、 α はそれぞれアボガドロ定数と真空の誘電率、分極率を表している。温度一定のもとで分極率(α)は一定であることから、左辺の分子屈折は薄膜の屈折率と体積に依存することになる。PMCLG 薄膜の分子屈折の時間変化を図 4 に示す。なお PMCLG の体積は、面積一定のもと膜厚変化に比例すると仮定した。図 4 を見ると、PMCLG の分子屈折は紫外光の照射時間や暗所下に置かれた時間によらずほぼ一定である。これらの結果は、PMCLG の屈折率が側鎖 SP から MC へ光異性化反応に伴う密度変化に起因していることを示唆している。すなわち、本来ならば体積変化を伴う側鎖の光異性化反応が、ポリマー鎖の分子運動性が低いために体積一定の元で進行せざる得なくなり、PMCLG 薄膜の密度 (屈折率) は急激に上昇することになる。側鎖の光異性化反応が完了した後も、増加した密度が緩和されるまで PMCLG の体積は膨張し、屈折率が減少するものと考えられる。

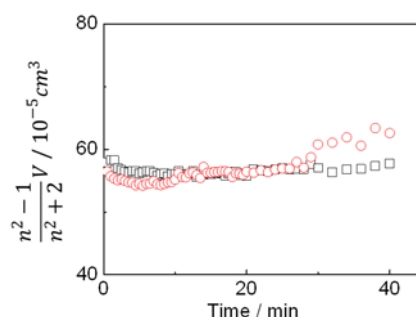


Fig. 5 Variation of the molar refraction as a function of UV light irradiation and dark adaptation times for PSPLG films, □: 21 μm, ○: 60 μm.

参考文献

- [1] Yu, Y.; Nakano, M.; Ikeda, T. *Nature*, **2003**, 425, 145
- [2] Fissi, A.; Pieroni, O.; Ciardelli, F.; Fabbri, D.; Ruggeri, G.; and Umezawa, K. *Biopolymer* **1993**, 33, 1505-1517.
- [3] Bradbury, J. H.; Fenn, M. D.; Gosney, I. *J. Mol. Biol.* **1965**, 11, 137-140.