

## 固体高分解能 $^1\text{H}$ MAS NMR を用いたポリアニリンの研究

横浜市大院国際総合 ○川原 晃 ・ 本多尚

### [序論]

導電性高分子は、ここ40年間で発見、研究され始めた物質である。使用用途として、現段階では、電解コンデンサーやリチウムイオン電池電極に使用され、将来的には有機ELや有機トランジスタへの応用と幅広い可能性を持つ物質である。本研究で用いるポリアニリンは多くの導電性高分子と同様に共役 $\pi$ 電子系が分子鎖構造に沿った一次元構造を有する。また、異なる点として、ポリアニリンは重合に用いるドーパ物質や溶媒条件によりプロトンの付加・脱離が容易に制御できる点である。ドーパ・脱ドーパにより図1に示すアミン窒素とイミン窒素が混在する構造を作成することができる。導電性高分子の場合、電子状態が導電性に深く関係しているため、電子状態を感度良く検出できる核磁気共鳴法が適している。これまで、 $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR による報告は多くなされているが、 $^1\text{H}$  MAS NMR による報告は少ない。加えて、 $^{13}\text{C}$  核に比べ  $^1\text{H}$  核は遮蔽テンソルの常磁性項がないため、電子物性を扱うときに有利である。そこで、本研究では、固体高分解能  $^1\text{H}$  MAS NMR を用いてドーパ・脱ドーパ状態のポリアニリンの電子状態を調べた。

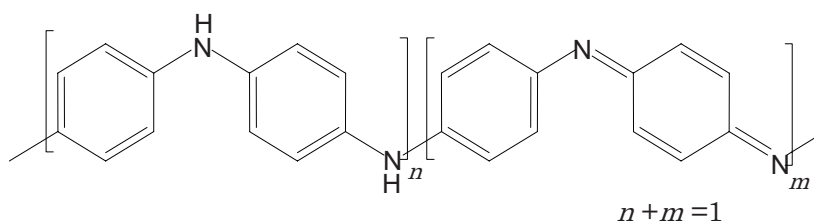


図1 ポリアニリンの構造式

不純物添加により電気的特性が大きく変化する特徴があり、十分還元されたポリアニリン ( $n=1, m=0$ ) は絶縁体であるが、ドーパントを添加し、酸化することで導電性を示す。

### [実験]

ポリアニリンの合成は、白金電極板をもちいて過塩素酸濃度 13wt% の条件下で電気重合を行った。その水溶液にアニリンを加え、1.0V の電圧を4時間、白金電極に印加し、ポリアニリンを合成した。また、スペクトルの帰属を行うためにアニリンの2,3,4,5,6位を重水素置換したアニリン- $d_5$  から電気重合したポリアニリンも合成した。これらの試料の  $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトルとスピン—格子緩和時間 ( $T_1$ ) 測定を行った。 $T_1$  測定には、反転回復法を用いた。スペクトルの広がり観測される原因を調べるために MAS の回転数を変化させた NMR 測定も共に行った。NMR 測定には、Bruker 社製 Avance600 スペクトロメーターを用い、磁場強度 14.02 T、測定周波数 600.13 MHz、MAS の回転速度 30 kHz で測定を行った。ケミカルシフト値は、内部標準にシリコンゴムを入れ、そのケミカルシフト値が 0.12 ppm になるように補正した。

### [結果・考察]

図2に得られたドーパ・脱ドーパ状態のポリアニリン及び2,3,4,5,6位を重水素置換したドーパ状態のポリアニリンの  $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトル(黒)と線形解析(各成分：赤、オレンジ、青、紫

合成：緑)を行った結果を示す。以降、ドーブ物を H - dope、脱ドーブ物を H - dedope と表し、アニリン-d5 から合成したドーブ物を D - dope と略す。図 2 に示すように H - dope と H - dedope でスペクトルが大きく異なった。この線形の違いを調べるために、線形解析を行った。図 2 に示すように、得られたスペクトルは、H-dope と H-dedope とともに 4 成分のガウス関数で再現できることが分かった。H-dope と H-dedope 間で、各成分のケミカルシフト値や面積が変化したが、特に青で示した成分の面積が大きく異なった。そこで、H-dope と D-dope の比較をしたところ、この青の成分が窒素に結合している H に帰属することができた。

また、各成分のうち H - dope の青とオレンジ、及び、H - dedope の青の成分に対して緩和時間を求めた。その結果、緩和時間に数ミリ秒から数秒単位の差があるという結果が得られた。 $T_1$  の大きさが異なる原因として格子の運動性の差が挙げられる。この結果から  $^1\text{H}$  MAS NMR を用いて高分子中の結晶・非晶領域の比を求められることが分かった。

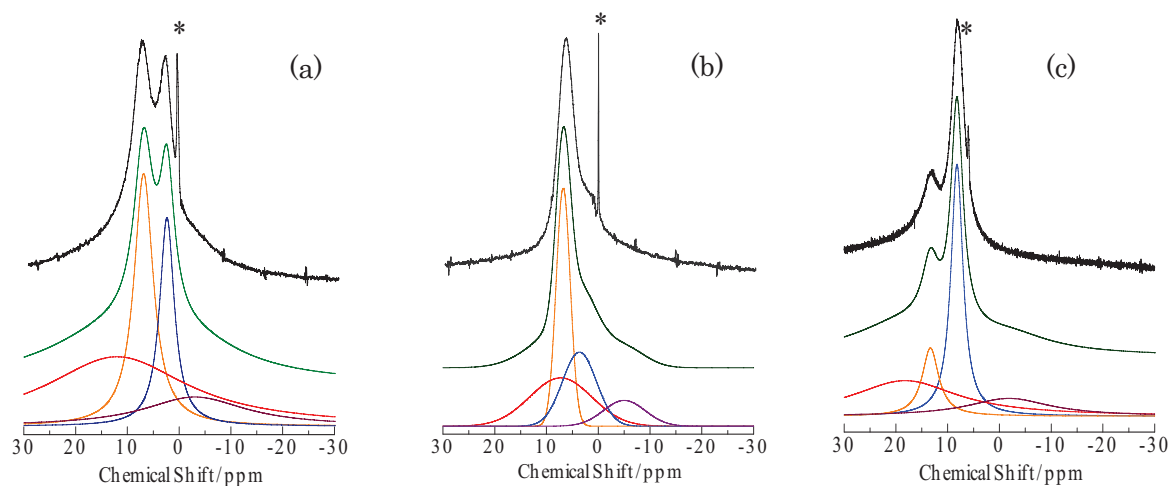


図 2 得られたポリアニリンの  $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトルと線形解析の結果

(a) ドーブ物、(b) 脱ドーブ物、(c) アニリン-d5 から合成したドーブ物

なお、図中の黒が測定で得られたスペクトル、赤・橙・青・紫線は線形解析から得られた成分、緑線がこれらを合成した線形。

図 3 に MAS 速度依存性の結果を示す。H - dope と H - dedope のスペクトルを比較すると、大きな差が見られないことから、線幅に対する常磁性の寄与は小さいと考えられる。また、線幅の回転数依存性が小さいことから双極子 - 双極子相互作用も小さいと考えられる。以上より線幅の原因は分子配向の分布が起因していると考えられる。

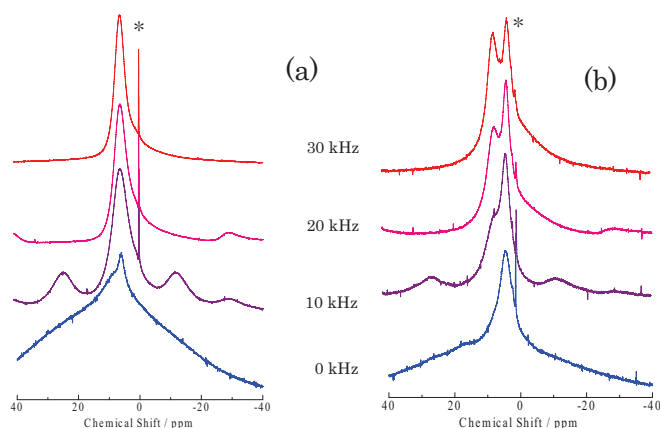


図 3 MAS の回転数を変更して得た  $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトル

(a) ドーブ物、(b) 脱ドーブ物

MAS を赤 30 kHz、ピンク 20 kHz、紫 10 kHz、青 0 kHz で回転させて得たスペクトル。\*は内部標準のシリコンゴム(0.12ppm)のピーク。