

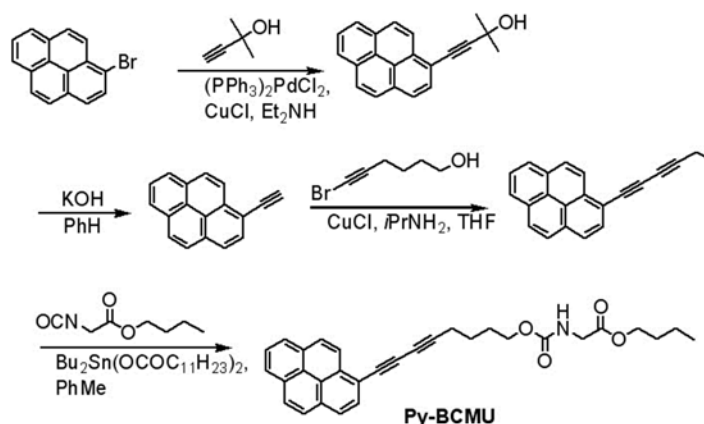
1-ピレニルブタジイン誘導体の固相重合と物性

(山形大院理工) ○帯刀陽子、伊藤尚矢、今井将人、菊地光平、岡田修司

【緒言】

ポリジアセチレンは非線形光学材料として注目されており、その特性向上には共役系の拡張が有効である。我々はこれまでに、主鎖と側鎖の間を共役させた π 共役拡張系ポリジアセチレン誘導体を分子設計し、そのモノマーの固相重合性やポリマーの光学・電気特性評価について検討を行ってきた。また、単結晶状共役高分子を与えるポリジアセチレンは、高いキャリア移動度を有することが知られており、この理由として高い結晶性が挙げられる。通常のポリジアセチレンはキャリア密度が小さく絶縁体である。このような場合は、キャリア密度を向上させる為に、電子供与体や電子受容体を共役高分子に作用させて化学ドーピングが行なわれるが、ポリジアセチレンは高い結晶性のため、ドーパントが結晶中に浸透してポリマーの共役主鎖に作用することが難しい。

そこで本研究では、単結晶状の高分子として得られるポリジアセチレンについて、規則的な構造を保ったままでの伝導性の付与について検討した。具体的には、強い蛍光を示し、電子受容体と電荷移動錯体を形成することが知られているピレンが直結したブタジイン誘導体の合成を試みた。モノマー合成と固相重合性及び電荷移動錯体形成について検討するとともに、その電荷移動錯体の電気物性評価を行った。



Scheme 1

【実験】

一方の末端置換基としてドナー分子であるピレンを、もう一方の末端置換基を固相重合を進行させるために分子間水素結合が可能なウレタン基を導入し、ブタジイン誘導体(Py-BCMU)を合成した(Scheme 1)。Py-BCMU モノマーの構造は、 ^1H -及び ^{13}C -NMR スペクトル、IR スペクトル、元素分析によって確認した。固相重合は紫外光照射により行ない、IR スペクトルにおけるアセチレンの $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸縮振動に由来する 2200 cm^{-1} 付近の吸収の減少により、重合を確認した。また、重合後の共役構造やアクセプター分子との電荷移動錯体の形成は、UV-vis-NIR 拡散反射スペクトルにより確認した。更に、XRD、ESR などの測定、各種顕微鏡観察、電気伝導度測定を行なった。構

造や物性の評価に必要な薄膜試料は、シリコン、ガラス、マイカ、石英基板上へのキャストにより作製した。また、電気伝導度の測定は2端子法を用いて行った。

[結果と考察]

Py-BCMU の固相重合は、254 nm、305 nm または 365 nm の UV 光照射により確認した(Figure 1)。それらの UV-vis スペクトルの経時変化から、可視から紫外域にかけての吸収が増加し、重合に伴い共役の広がりが確認できた。更に、628 nm に吸収極大を持つポリジアセチレン特有の励起子吸収が出現した。 γ 線照射後の Py-BCMU を用いて固体 NMR 測定を行い、重合の進行を確認した後、重合率を明らかにした。モノマー結晶状態では、モノマー発光に基づくピークが 414 nm と 427 nm に、エキシマー発光に基づくピークが 496 nm にそれぞれ観測された。固相重合の進行に伴い、モノマー発光の強度は少し弱くなる程度であったが、496nm のエキシマー発光のピークは完全に消光していた。これは、ピレンから直結しているポリジアセチレンへのエネルギーが移動している可能性、もしくは固相重合によって側鎖のピレン間でエキシマーが形成し難くなっている可能性などが考えられる。

ピレンはアクセプター分子と電荷移動錯体を形成することから、Py-BCMU についても F₄TCNQ との錯体化を試みた。その結果、クロロホルム中の Py-BCMU とアセトニトリル中の F₄TCNQ を混合させることで、暗緑色の電荷移動錯体を得ることができた。溶媒除去後の固体の UV-Vis-NIR 及び IR スペクトルより、F₄TCNQ のラジカルアニオンに帰属される吸収や、分子間電荷移動に伴う可視から赤外域にかけての幅広い電荷移動吸収が確認された

ことから、Py-BCMU は F₄TCNQ と電荷移動錯体を形成することが分かった。電荷移動錯体の重合については、固体 NMR により検討した。この錯体の電気物性評価は、ギャップ 50 μ m の金電極をガラス基板上に蒸着し、2端子法を用いて行った。電気伝導度、磁化率測定の詳細な結果については、当日報告する。

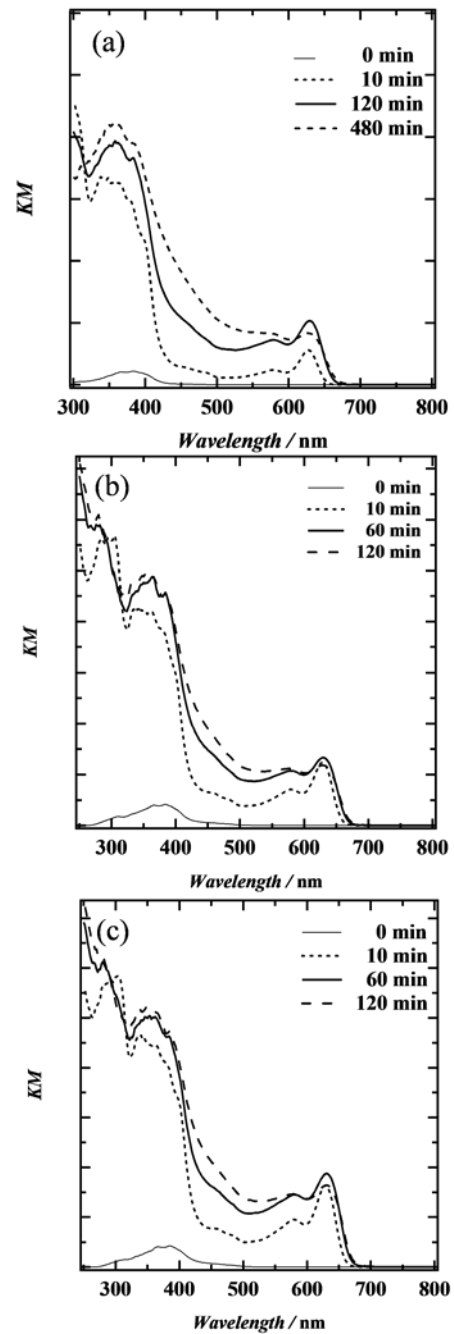


Figure 1 UV-visible diffuse reflectance spectra of Py-BCMU depending on irradiation time of UV at (a)254, (b)302 and (c)365 nm.