

ポリマーマトリックス中におけるカチオン性 π 電子系の集合挙動とイオン伝導評価

(九大院工¹・九大 WPI-I²CNER²・九大 CMS³) ○古賀 大地¹・本石 祐輝¹・田中 直樹^{1,2}・藤ヶ谷 剛彦^{1,2,3}

Self-assembly and ionic transport of positively-charged heterocyclic compounds in polymer matrix (¹ Graduate School of Engineering, Kyushu University, ²International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I²CNER), Kyushu University, ³Center for molecular systems (CMS), Kyushu University) ○Daichi Koga,¹ Yuki Motoishi,¹ Naoki Tanaka^{1,2}, Tsuyohiko Fujigaya^{1,2,3}

Fused heterocyclic compounds with delocalized positive charge are expected as the π -stacked building blocks for self-assembled anion transporter. Indeed, the expanded fused-pyridinium salts formed the self-assembled structure due to their strong π stacking.¹ However, the transport nature of the anion has not been investigated. In this research, we synthesized new pyridinium salts (DQPF₄, Fig. 1) and evaluated the assembling behavior as well as their ionic conductivity in polymer matrix (p(vdf-hfp), Fig. 1). From the X-ray diffraction analysis of DQPF₄ in polymer matrix, the peaks at $2\theta = 25^\circ$ due to π stacking were observed. Interestingly, the ionic conductivity of the film containing 25 wt% of DQPF₄ reached $(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ at 313 K under a 40% relative humidity.

Keywords : Heterocyclic compound, π -stacking, Self-assembly, Polymer matrix, Ionic transport properties

正電荷が非局在化した縮合環系複素環式化合物は、分子全体に広がった π 電子系に基づく π -スタッキングが期待でき、その結果弱まる対アニオンの束縛が高いアニオン伝導を生むと予想される。実際に、ピリジニウム塩の共役系が拡張した拡張ピリジニウム塩は、強い π -スタッキングに基づく自己集積化により、一次元構造を形成することが報告されている[1]。一方、その対アニオンの束縛の弱まりや伝導度に関しては報告されていない。本研究では、新規拡張ピリジニウム塩(DQPF₄, Fig. 1)を合成し、ポリマーマトリックス中における集積挙動およびイオン伝導度を評価した。

粉末 X 線回折測定の結果、ポリマーマトリックス (p(vdf-hfp), Fig. 1) 中において、DQPF₄ の π -スタッキングに由来するピークを $2\theta = 25^\circ$ に観測した。さらに、重量比 25 wt% の DQPF₄ を添加した p(vdf-hfp)膜では、相対湿度 40%、温度 313K でイオン電導度は $(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

[1] D. Q. Wu, et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, 50, 2791

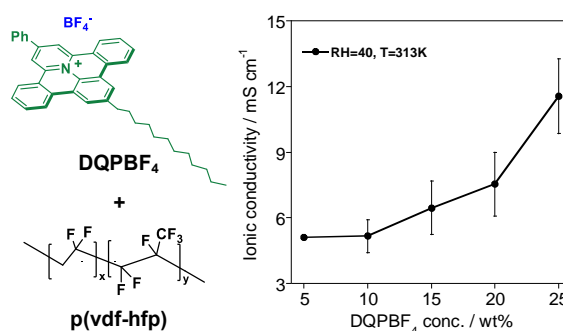


Fig. 1 (Left) Chemical structures of DQPF₄ and p(vdf-hfp). (Right) The conductivity of the DQPF₄/p(vdf-hfp) films at various DQPF₄ content. Points represent the mean \pm SD of three experiments.