

TTF を置換したブタジイン誘導体ナノ結晶の固相重合と構造評価

Solid-state Polymerization and Structural Evaluation of Nanocrystals of Butadiyne Derivatives Having TTF

山形大院理工 ○今井将人, 帯刀陽子, 岡田修司

Yamagata Univ., ○Masato Imai, Yoko Tatewaki, Shuji Okada

E-mail: tkk24593@st.yamagata-u.ac.jp

[緒言] テトラチアフルバレン (TTF) などの電子供与性分子 (ドナー) は、テトラシアノキノジメタン (TCNQ) などの電子受容性分子 (アクセプター) と電荷移動 (CT) 錯体を形成する。これらのドナーとアクセプターが分離積層型カラム構造をとり、かつ部分電荷移動状態となった場合には、導電性を示すことが知られている。一方ブタジイン誘導体は、結晶中で適切な一次元配列をとった場合に、紫外線や熱などによる励起によって固相で重合が進行し、単結晶状の共役高分子であるポリジアセチレン (PDA) を与える。我々は、これら 2 つの系を融合させた化合物の検討を行なっている。本研究では、TTF 誘導体が置換したブタジイン誘導体 (Fig. 1) をとりあげ、そのナノ結晶化と構造評価を行った。また、紫外線またはラジカル開始剤による固相重合についての検討も行った。

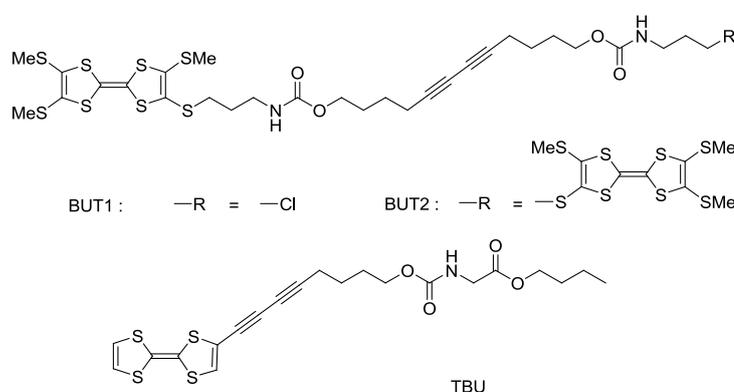


Fig. 1 Chemical structures of TTF-substituted butadiyne derivatives

[実験] TTF 置換ブタジインモノマーを水溶性有機溶媒に溶解させ、超純水を非溶媒として、再沈法によりナノ結晶分散液を作製した。得られたナノ結晶については、紫外線照射による光固相重合、および各種水溶性ラジカル開始剤による固相重合の検討を行った。また、モノマーナノ結晶については、IR および XRD による構造評価を行い、バルク結晶状態と比較検討した。

[結果・考察] 用いた全てのモノマーについて、100 から 200 nm 前後のナノ結晶を作製することができた。得られたナノ結晶の XRD を測定し、バルク結晶状態と比較したが、全ての化合物において大きな違いは確認されなかった。IR スペクトルでは、BUT1 の $>N-H$ 伸縮振動のピークが低波数側にシフトしていたものの、他の部位については大きな変化は見られなかった。ナノ結晶への紫外線照射及びラジカル開始剤による固相重合において、PDA 特有の励起子吸収が確認されたのは BUT1 のみであった。バルク結晶状態では、BUT1 と TBU が紫外線照射により重合性を示す。したがって、TBU はバルク結晶とナノ結晶で結晶状態には大きな違いが見られないにもかかわらず、固相重合性に違いがでており興味深い。これらの詳細について報告する。