

ポリアセン類を前駆体とした高圧処理による新規炭素固体の合成

Synthesis of Carbon Materials from Polyacenes by high pressure treatments

北大院総化¹, 北大院工² ○(M1)山根 伊知郎¹, 柳瀬隆², 長浜太郎², 島田敏宏²

Hokkaido Univ., Graduate School of Chemical Science and Engineering¹, Hokkaido Univ., Faculty of Engineering², Ichiro Yamane¹, Takashi Yanase², Taro Nagahama², Toshihiro Shimada²

E-mail: ymn_.16@cse.hokudai.ac.jp

【緒言】 芳香族化合物は高圧下において Diels-Alder 反応やカップリング反応といった種々の反応を起こし重合することが知られている^{[1],[2]}。しかし、生成物の詳細な構造や反応メカニズムの解析がなされている報告はベンゼンやその誘導体等の単純な分子についてのものが大半である。そこで本研究では多数の環やヘテロ元素を有する複雑な構造のアセン類分子について高圧処理を施し炭素固体の合成等を試みた。

【実験】 まず、窒素含有アセン系化合物である TQPP および DDQP (Fig.1) を前駆体として常温下で 5 GPa の高圧処理を 24 時間施した。また、9,10-ジブロモアントラセンを前駆体として 200 °C、5 GPa の高温高圧処理を 1 時間施した。なお、圧力発生にはキュービックアンビル型装置を用いた。高圧処理後は圧力を大気圧まで減圧して装置から試料を回収した後、それらについて XRD, IR, MALDI-TOF-MS 等による分析を行った。なお、TQPP と DDQP については密度汎関数法を用いた高圧下での電子状態計算も実施した。

【結果】 TQPP と DDQP は常温下での高圧処理により炭素原子の sp^3 混成への転換を伴って重合度 2-3 のオリゴマーとなることが判明した。また、密度汎関数法を用いた構造最適化計算により高圧下では TQPP と DDQP はそれぞれカラム構造および 3 次元ネットワーク構造のポリマーとなっている可能性が示唆された。このポリマーのバンド構造は前駆体のそれと比べてバンドギャップの著しく減少していた (Fig.1)。9,10-ジブロモアントラセンでは、高温高圧処理を施した結果導電性を有する黒色の固体を得た。この固体のラマンスペクトルは G バンドと D バンドを有しているが、波形分離により 1198 cm^{-1} にもピークが存在することが示された (Fig.2)。XRD においては $2\theta = 26^\circ$ および 44° にブロードなピークを示した一方、 22° に鋭いピークが確認された。これらの結果より、この炭素固体が何らかの局所的秩序を有することが示唆される。

参考文献

[1] S. Yamanaka et al., J.Am.Chem.Soc. **130** (2008) 4303. [2] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54** (1996) 11169.

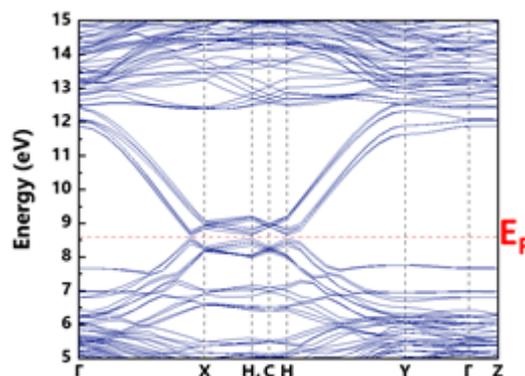


Fig. 1 the band structure of the TQPP polymer

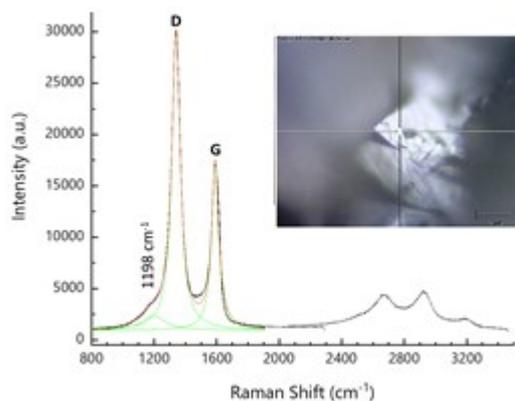


Fig. 2 Raman spectrum of the product after high pressure and high temperature treatment.