

Title	主鎖型縮合多環式ポリマーの結晶構造解析
Author(s)	榎本, 浩二
Citation	
Issue Date	1998-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/2440">http://hdl.handle.net/10119/2440</a>
Rights	
Description	Supervisor:佐々木 伸太郎 教授, 材料科学研究科, 修士

# 主鎖型縮合多環式ポリマーの結晶構造解析

榎本 浩二 (佐々木研究室)

【はじめに】芳香族環を持つ高分子は一般に耐熱性、高機械特性を有する。さらに、導電性高分子として注目を集めているものも少なくない。しかし、その多くは低結晶性の粉末として得られ、溶媒もほとんど無く、加工上の問題がある。主鎖型 poly(anthraquinone)s にはドーピングなしでも多少の導電性を示すものがあり、近年、様々な化学修飾が試みられている。本研究では poly(anthraquinone-1,5-diyl) (PAQ) 及び poly(4,8-dinitroanthraquinone-1,5-diyl) (PNAQ) について結晶構造を明らかにした。低結晶性で配向試料が出来ない物質に対して構造解析技術を確立するという観点からも興味深い。

【実験】試料は山本隆一氏(東工大)より提供された。X線測定には対称反射法を用いた。試料が少量なので、S/N比の良い回折データを得るために散乱曲線を積算した。X線データからではよく分からない情報を得るために半経験的なポテンシャルエネルギーの計算を行った。予想モデルの回折曲線はlinked-atom Rietveld法により計算した。これと実測の回折曲線とを比較検討することによりモデルの真偽の決定と精密化を行った。

【解析結果】分子モデルは標準的な結合長・結合角を用いて構築し、原子間の立体障害を考慮して単結合回りの内部回転角を完全平面から $30^\circ$ ずれていると仮定した。まず、このモデルを用いて分子軸方向から見たパッキング(投影構造)を推定した。これとX線測定結果から、2次元単位格子定数として、PAQでは $a_p=6.81$  ,  $b_p=5.44$  ,  $\gamma_p=108.0^\circ$ 、PNAQでは $a_p=7.26$  ,  $b_p=6.24$  ,  $\gamma_p=102.4^\circ$ と決定した。この構造に対し、赤道線反射のみを用いて計算された回折曲線と実測曲線との間には大まかな一致が見られた。次に、分子軸方向の位置関係を明らかにするためにエネルギー計算を行ない、その極小に対応する結晶構造について回折曲線を計算した。実測曲線との比較検討からPAQでは一致の程度について改善が見られなかった。これは分子軸方向の位置関係について構造が乱れているためと思われる。PNAQでは広角側について一致の改善が認められたことから、理想的には $a=8.69$  ,  $b=10.07$  ,  $c=12.70$  ,  $\alpha=141.7^\circ$  ,  $\beta=123.3^\circ$  ,  $\gamma=71.3^\circ$ の三斜晶系単位格子であることが分かった。このように、ほぼ平面状の分子鎖が密に積層しており、このことが分子鎖間の電子移動に寄与していると考えられる。

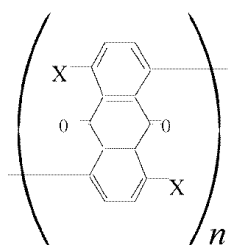


図1 化学構造  
PAQ (X=H)  
PNAQ (X=NO<sub>2</sub>)

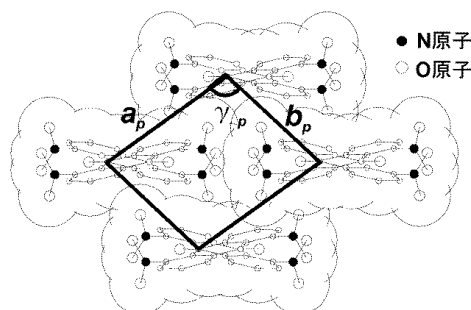


図2 PNAQのC軸投影構造の模式図

keywords

主鎖型縮合多環式ポリマー, X線回折, エネルギー計算, Rietveld法