

Title	ポリピチアゾールの結晶構造解析
Author(s)	村瀬, 誠
Citation	
Issue Date	1999-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2595
Rights	
Description	佐々木伸太郎, 材料科学研究科, 修士

ポリビチアゾールの結晶構造解析

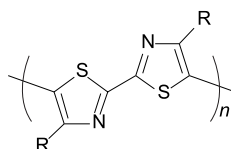
村瀬 誠 (佐々木研究室)

【はじめに】

複素環を持つ導電性高分子は安定性が高い。しかし、導電性を上げるための分子設計の結果、分子鎖は剛直になり、熔融も溶解しないような材料が増えてきた。一般には結晶性が低く試料が粉末であることなどのためX線構造解析は困難である。本研究では一連の head-to-head 型のポリビチアゾールの構造を調べた。

【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。標準的な結合距離および結合角の分子構造モデルに基づいて linked-atom Rietveld 法により解析を行なった。



R = H : PBTz
R = methyl : PMeBTz
R = butyl : PBuBTz
R = heptyl : PHepBTz

【結果】

X線回折曲線の特徴から PBuBTz と PHepBTz は層構造をとることが分かった。層のくり返し周期を側鎖アルキル基の炭素数に対してプロットしたところ (図1) 傾きは CH_2 単位あたり $2.0 \text{ \AA}$ であることが分かった。隣あった層の間で側鎖が入り込む構造では、この傾きは最大でも $1.25 \text{ \AA}/\text{CH}_2$ である。これより、PBuBTz および PHepBTz の層構造は、側鎖が入り込まない end-to-end 型であり、側鎖アルキル基の平均的な方向は層面に垂直な方向から $\cos^{-1}(2.0/2.5) \approx 35^\circ$ 傾いていることが分かった。結晶構造を図2に模式的に示す。チアゾール環 (図中の長方形) からなる主鎖は剛直であり face-to-face 型にスタックし、その間隔は $b/2 = 3.6 \text{ \AA}$ である。また、側鎖の合理的なパッキングのためには、分子鎖は $c/2$ ずつ高さがずれると考えられる。主鎖間のアルキル側鎖は乱れた層構造になっており、そのX線回折曲線を求めるために、アルキル側鎖の根元部分は固定し、側鎖の各 CH_2 基の回転によるX線回折のシュミレーションを行なった。PBTz は側鎖がないため、上記の2つの物質とは異なる構造をとる。これらの構造についてはlinked-atom Rietveld 法により、実測と計算のX線回折曲線間で良い一致が得られた。

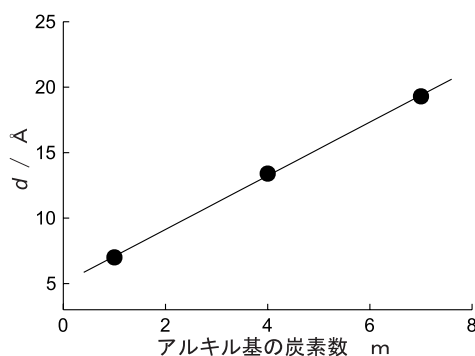


図1 層間隔の側鎖炭素数依存性

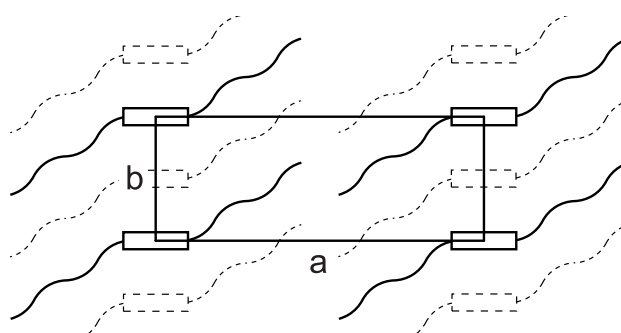


図2 PHepBTz の c 軸投影図

keywords

ポリビチアゾール, 結晶構造解析, linked-atom Rietveld 法