

ポリチオフェン系自己ドーブ型 導電性高分子の合成と機能材料への応用

平成 30 年度

三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻

高分子設計化学研究室

吉久 和子

目次

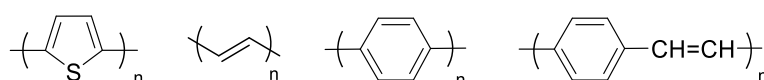
第1章 緒言	2
第2章 実験項	
合成スキーム	6
2-1 Poly [2-(4-methyl-3-thienyloxy)ethanesulfonic acid] / Fe ₃ O ₄ (5) の合成	
2-1-1 3-methoxy-4-methylthiophene (2) の合成	11
2-1-2 3-(2-bromo)ethoxy-4-methylthiophene (3) の合成	12
2-1-3 Sodium 2-(4-methyl-3-thienyloxy)ethanesulfonate (4) の合成	13
2-1-4 Poly[ammonium 2-(4-methyl-3-thienyloxy)ethanesulfonate]/Fe ₃ O ₄ : Poly(NH ₄ MTES)/ Fe ₃ O ₄ (5) の合成	14
2-2 Poly[2-(4-methyl-3-thienyloxy)ethanesulfonic acid] : Poly(MTES) (7)の合成	
2-2-1 Poly[sodium 2-(4-methyl-3-thienyloxy)ethanesulfonate] : Poly(NaMTES) (6) の合成	15
2-2-2 Poly(MTESA) (7) の合成	15
2-3 (3-thienyl)methoxybutanesulfonate (9) の合成	16
2-4 Poly[ammonium (3-thienyl)ethoxybutanesulfonate] /Fe ₃ O ₄ (13)の合成の合成	
2-4-1 (3-thienyl)ethoxybutanesulfonate (11) の合成	17
2-4-2 tetrabutylammonium (3-thienyl)ethoxybutanesulfonate (12)	18
2-4-3 Poly[ammonium (3-thienyl)ethoxybutanesulfonate] /Fe ₃ O ₄ (13) の合成	19
2-5 ゼル法によるハイブリッド薄膜の	19
2-6 使用装置	20
スペクトル集	22
第3章 考察	
3-1 ポリマーの合成	
3-1-1 Poly(NH ₄ MTES)/Fe ₃ O ₄ (5)の合成	45

3-1-2 Poly(NaMTES) (6)の合成	49
3-1-3 Poly(MTESA) (7)の合成	49
3-1-4 Poly[ammonium (3-thienyl)ethoxybutanesulfonate] /Fe ₃ O ₄ (13)の合成	50
3-2 酸化重合以外での Poly(NaMTES) (6)の合成検討	51
3-3 Poly[(3-thienyl)methoxybutanesulfonate]の合成検討	
3-3-1 モノマー(3-thienyl)methoxybutanesulfonate (9) の合成	52
3-3-2 Poly[(3-thienyl)methoxybutanesulfonate]の合成検討	53
3-4 酸化重合以外での(3-thienyl)ethoxybutanesulfonate (11)の重合検討	54
3-5 ハイブリッド薄膜の評価①	
3-5-1 Poly(NH ₄ MTES)/Fe ₃ O ₄ (5)を用いたゾルーゲル法による ハイブリッド薄膜の調製	56
3-5-2 クマリンを用いる・OH 検出実験	58
3-5-3 磁性ナノ粒子の影響調査	61
3-6 ハイブリッド薄膜の評価②	
3-6-1 Poly[ammonium (3-thienyl)ethoxybutanesulfonate] /Fe ₃ O ₄ (13) を 用いたゾルーゲル法によるハイブリッド薄膜の調製	63
3-6-2 ハイブリッド薄膜を用いた MB 分解実験	66
3-6-3 各種捕捉剤を用いた MB 分解実験	70
3-6-4 モノマーハイブリッドとの比較	79
3-6-5 サイクル特性の調査	81
3-7 磁性ゲルへの応用検討	
3-7-1 ヒドロゲルの調製	82
3-7-2 イオンゲルの調製	83
第4章 総括	86
参考文献	87
謝辞	88

第 1 章

緒言

導電性高分子は、通常は絶縁体である有機高分子と異なり、電気伝導性を示す。導電性高分子は一般に π 共役構造を有するのが特徴である。ただし、 π 共役構造を有していても、そのままでは電気を通さず、ドーパントを用いてドーピングすることで導電性が発現する。このように、 π 共役高分子がドーピングによって導電性を発現することは、1977年にポリアセチレンがヨウ素でドーピングすることにより、高い導電性を発現することが見出されたのが最初の例である¹⁾。それ以来、導電性高分子は「電気を通すプラスチック」として注目され、 π 共役高分子に関する研究が飛躍的に増加した。今日までに、ポリアセチレンに加え、ポリチオフェンなどのポリヘテロ環化合物、ポリパラフェニレン、ポリパラフェニレンビニレンなど、多くの π 共役系導電性高分子が開発されている²⁾。

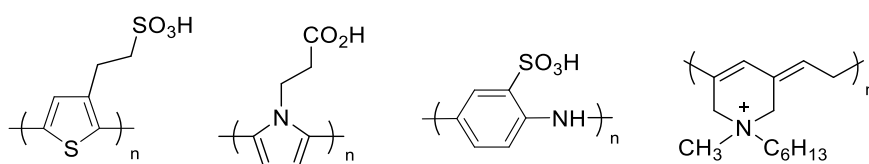


代表的な導電性高分子

前述したように、これらの高分子が導電性を発現するためには、ドーピングの操作が必要である。ドーピングによってポリマーの主鎖に生じたラジカルカチオン種がキャリアとして働くと考えられている。通常は、ドーパント分子として、強い酸化剤である五フッ化ヒ素やヨウ素と接触させることで、高分子の一部を酸化することが行われている。これらのドーパント分子は揮発性のガスである。したがって、時間の経過とともに、フィルム表面から外部へドーパント分子が拡散していくので、電気伝導率は徐々に低下していく。すなわち、長期にわたって安定な電気伝導性を示すことは難しい。

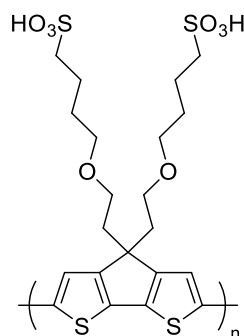
一方、最近になって、外部ドーパントによるドーピング操作をすることなく導電性が発現する自己ドーピング型導電性高分子が出現した³⁾。この場合は、高分子側鎖にドーパントとなる官能基が存在しているのが構造上の特徴である。ドーパントとなる官能基としては、カルボキシル基やスルホ基が報告されている。この場合は、ドーパント部位に存在する酸性のプロトンが、ポリマー主鎖へプロトン化を行い、その結果として、電気伝導性に関与するカチオン種が生成すると考えられている。

このような高分子の最初の例は、スルホ基を有するポリチオフェンである⁴⁾。現在はポリチオフェンの他に、ポリピロール系、ポリアニン系、ポリフェニレン系など、広範囲な骨格を有する自己ドーピング型導電性高分子が報告されている。自己ドーピング型導電性高分子は、帯電防止膜、タッチパネル、電磁シールド材、有機トランジスタなどへの応用が考えられ、今日、良好な溶解性、高い透明性、高い電気伝導性を兼ね備えた自己ドーピング型導電性高分子の開発が進められている。



代表的な自己ドーピング型導電性高分子

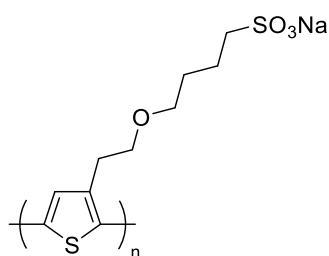
当研究室の熊澤らは、シクロペンタジチオフェン骨格に基づいた自己ドーピング型導電性高分子 PCPDT-SO₃H を新規に合成し、良好な溶解性と電気伝導度、さらに、近赤外領域における大きな吸収を明らかにした。したがって、このようなスルホ基含有π共役高分子をシリカや二酸化チタンなどの金属酸化物とハイブリッド化することができれば、興味深い特性が期待できると考えられる。しかし、PCPDT-SO₃H は合成に手間がかかる欠点を有している。



PCPDT-SO₃H

有機/無機ハイブリッドは、有機化合物の有する機能（光学的機能や電子的機能）と無機化合物の有する機能（耐熱性や堅牢性）を兼ね備えた新材料として注目されている。特に、アルコキシシランの縮合反応を利用するゾル-ゲル反応は、有機化合物の分解温度以下でガラスを生成することが可能なため、有機物との複合化によく用いられる。当研究室では、電気伝導性や非線形光学特性などの興味深い性質を有するπ共役高分子のシリカガラスとの複合化反応をこれまで検討してきた。その結果、高分子の鎖末端あるいは側鎖に極性官能基を導入することにより、種々のπ共役高分子とシリカとの複合化が可能になることを見出した。すなわち、ポリマー鎖中に導入された極性官能基とシラノール基との相互作用が、均一な複合体の形成に寄与していることがわかった。これまでに、Wittig法で調製したポリアリレンビニレンやアルキル側鎖に水酸基を有するポリフルオレン誘導体やポリチオフェン誘導体がシリカと均一なハイブリッドを形成することを見出してきた。

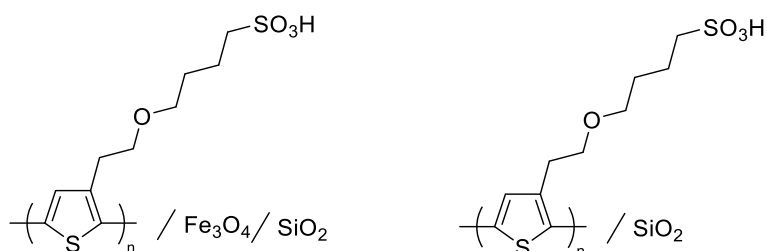
本研究では、合成段階の少ないポリチオフェンに着目した。ポリ(3-チエニル)ブタンスルホン酸ナトリウム (PTEBS) は、有機 EL 素子や有機薄膜太陽電池の電荷輸送層に用いられている市販の自己ドーピング型ポリチオフェンである。これは、3-チエニルエタノールと 1,4-ブタンスルトンと反応させた後、重合溶媒であるクロロホルムに可溶になるようにテトラブチルアンモニウム塩に変換させる 2 段階の反応でモノマーが得られるという点が最大の利点である。



PTEBS

最近、当研究室で PTEBS を合成する過程で磁性流体が得られることが偶然見出された。これは、チオフェンの塩化鉄 (III) を用いた酸化重合と引き続く脱ドーピング反応の過程において、磁性ナノ粒子のコロイド分散安定剤として働く自己ドーピング型導電性高分子と磁性ナノ粒子である四酸化三鉄 (Fe_3O_4) が前後して生成し、結果として磁性流体が得られたと考えられる。同様な反応は、ポリシクロペンタジチオフェンについても観測されたが、重合溶媒が磁性流体の生成に大きな影響を与えることがわかった。また、スルホン酸の対カチオンも磁性流体の生成に影響を与えている。

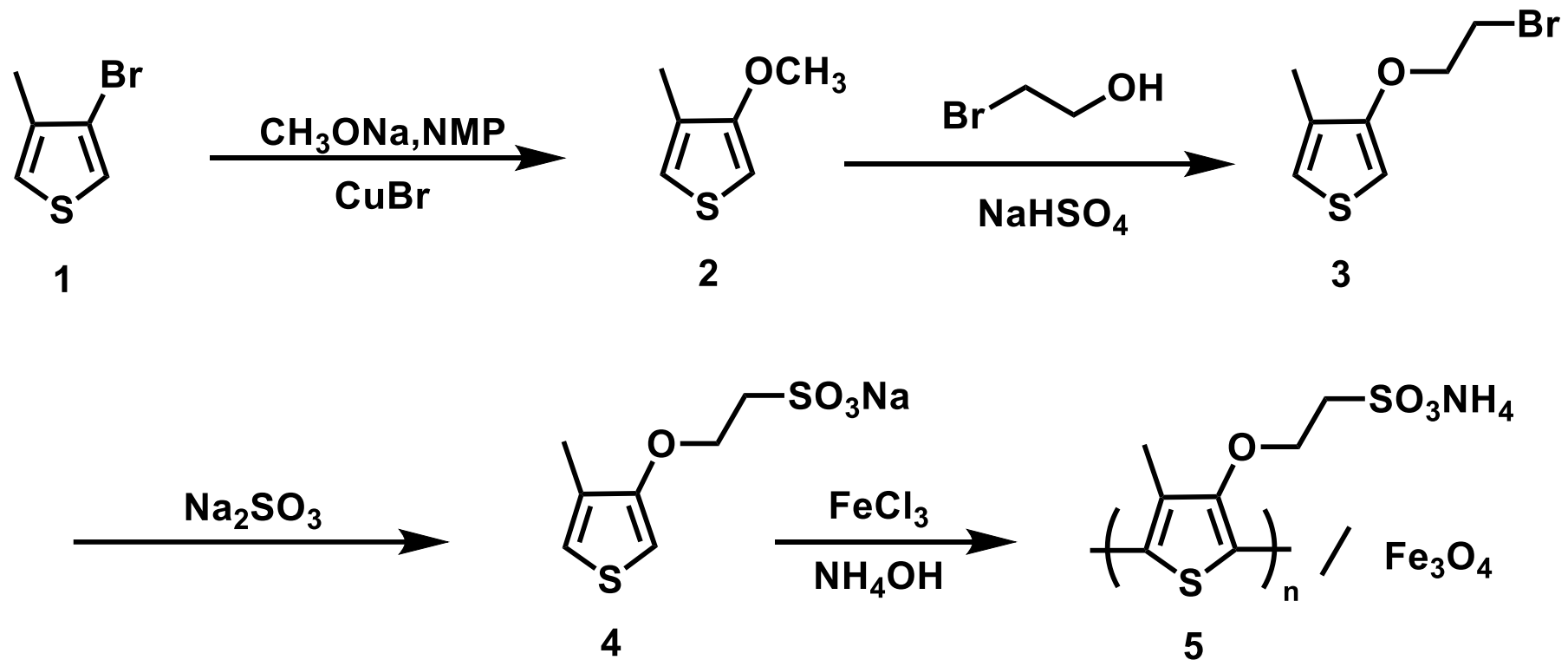
本修士論文においては、自己ドーピング型導電性ポリチオフェンを利用する磁性材料を新たに開拓することを目的とし、PTEBS を用いた磁性流体をゾルーゲル反応によりシリカと複合化させ、磁性ガラスを調製し、得られた複合体の機能発現を検証した。



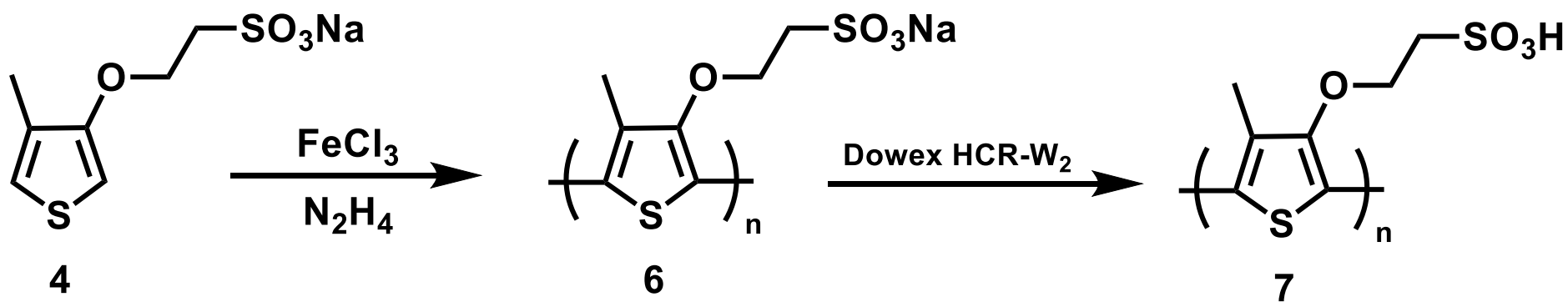
さらに、別の磁性材料への応用を検討するために、アクチュエーターとして応用が期待される磁性ゲルへの応用を考え、PTEBS を用いた磁性流体とアクリルアミド系モノマーを用いる化学架橋ヒドロゲルとイオンゲルの合成を検討した。

第 2 章

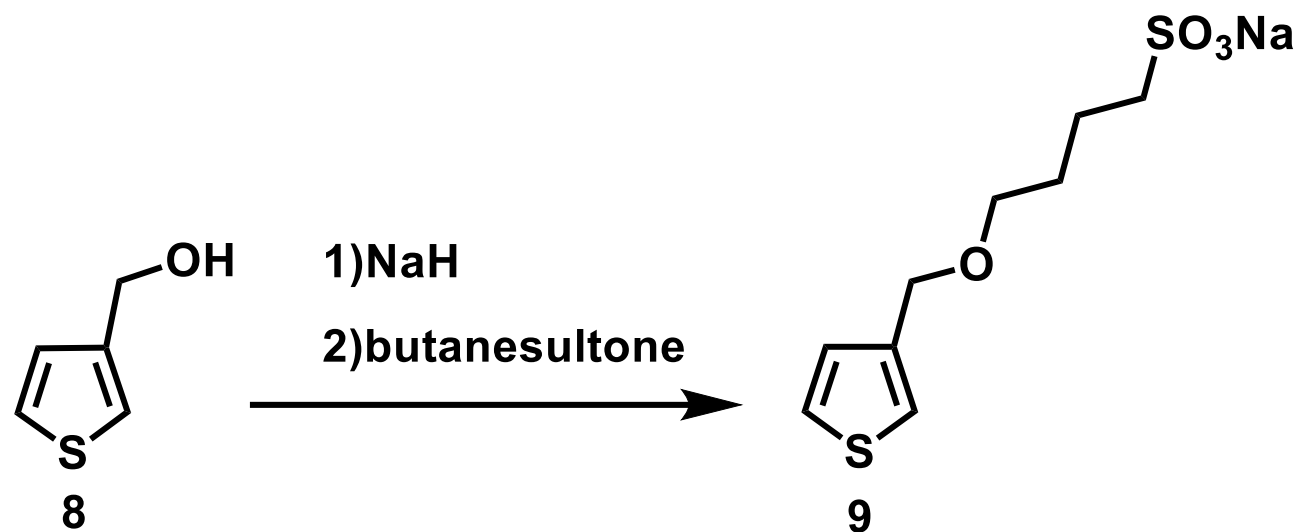
実験項



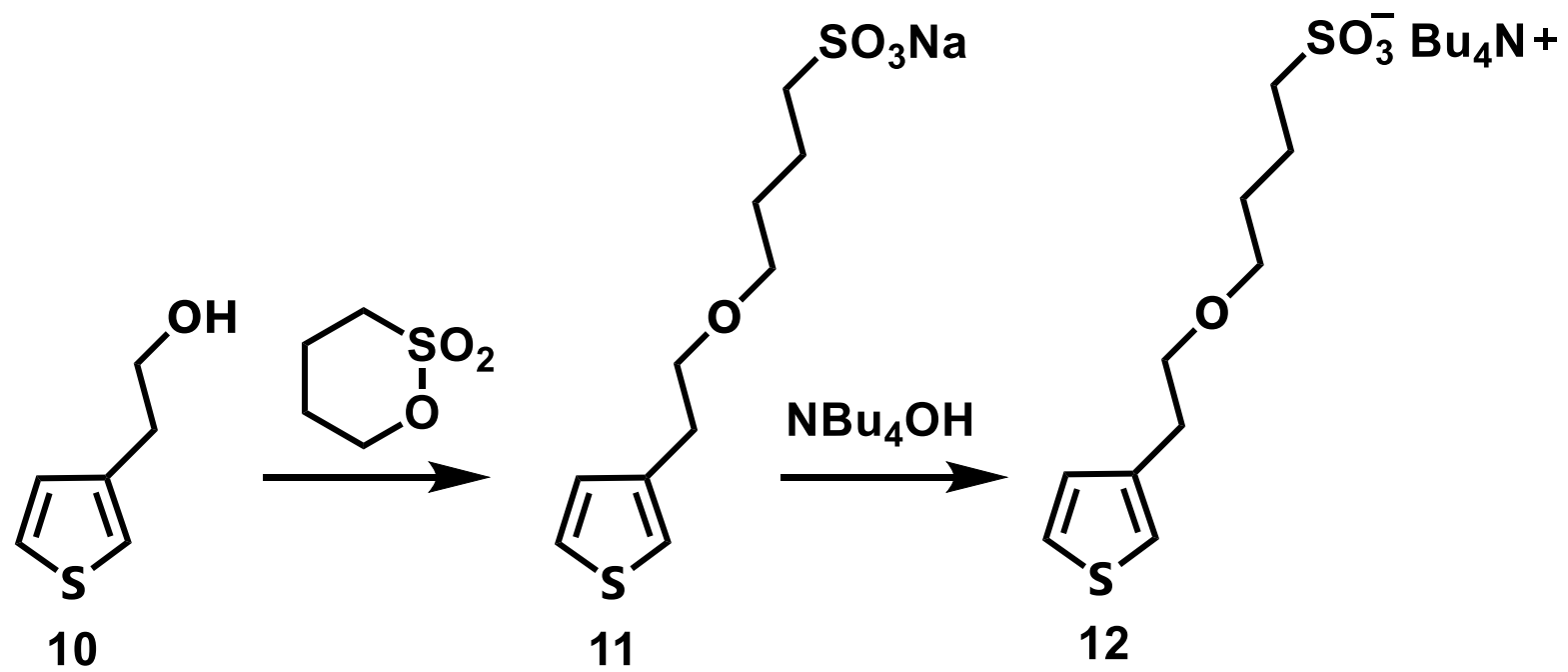
Scheme 1



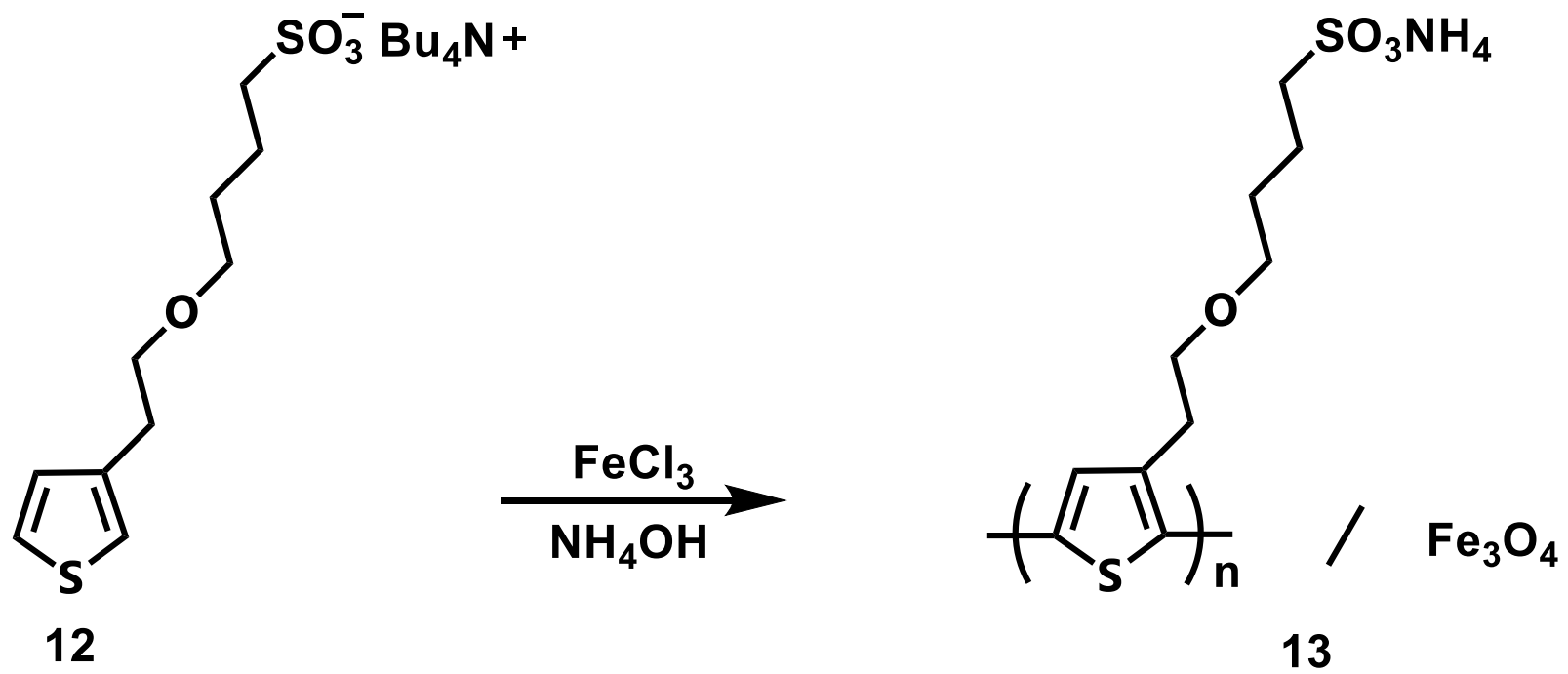
Scheme 2



Scheme 3



Scheme 4



Scheme 5

2-1 Poly [2-(4-methyl-3-thienyloxy)ethanesulfonic acid] / Fe₃O₄ (5) の合成

2-1-1 3-methoxy-4-methylthiophene (2) の合成⁵⁾ (Scheme 1)

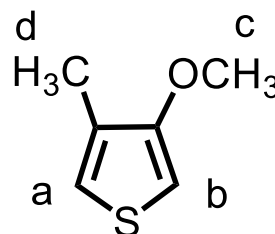
マグネティックスターラー、ジムロート冷却器、N₂ 玉を備え付けた 30 mL ナスフラスコに 28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 17.5g (87 mmol)、N-メチルピロリドン 7.2 mL、3-bromo-4-methylthiophene 5.3 g (30 mmol) (1) を加えて攪拌した。その後、臭化銅(I) 2.6 g (17 mmol) を加え、3 日間加熱還流を行った。放冷後、セライト濾過し、濾液をエーテルで抽出、蒸留水で洗浄した後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去することにより黄色油状液体 (2) を得た。純度が高いため、精製を行わずに次の反応に用いた。

収量 (収率) 3.5 g (91%)

• ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm),

- a) 6.82 (d, 1H)
- b) 6.16 (d 1H)
- c) 3.82 (s, 3H)
- d) 2.09 (s, 3H)

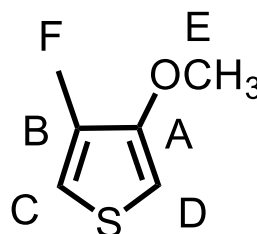
Figure 1



• ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm),

- A) 157.0
- B) 128.9
- C) 120.0
- D) 95.6
- E) 57.2
- F) 12.6

Figure 2



• IR (NaCl, cm⁻¹),

2951 (ν_{C-H}), 1210 (ν_{O-CH₃})

Figure 3

2-1-2 3-(2-bromo)ethoxy-4-methylthiophene (3) の合成⁵⁾ (Scheme 1)

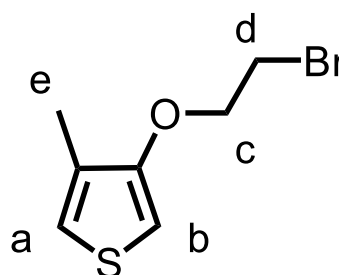
マグネティックスターラー、リービッヒ冷却器、水銀温度計を用いた蒸留装置を備え付けた 50 mL ナスフラスコにトルエン 30 mL を入れて、攪拌しながら 2-bromo-1-ethanol 6.8 g (54 mmol)、(2) 3.5 g (27 mmol)、硫酸水素ナトリウム 0.41 g (3.4 mmol) を入れた。そして、油浴の温度を 110°C 以上に上げ反応の進行によって生成するメタノールを留去した。放冷後、反応混合物をエーテルで抽出、蒸留水で洗浄した後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラム (hexane) で精製することにより淡黄色油状液体 (3) を得た。

収量 (収率) 3.4 g (57%)

• ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm),

- a) 6.84 (d, 1H)
- b) 6.18 (d 1H)
- c) 4.26 (t, *J* = 6.5 Hz, 3H)
- d) 3.65 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H)
- e) 2.11 (s, 3H)

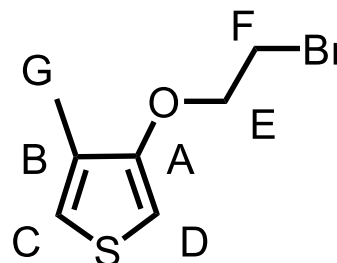
Figure 4



• ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm),

- A) 155.0
- B) 129.2
- C) 120.2
- D) 97.1
- E) 69.6
- F) 29.0
- G) 12.6

Figure 5



• IR (NaCl, cm⁻¹),

2922 (ν_{C-H}), 1203 (ν_O)

Figure 6

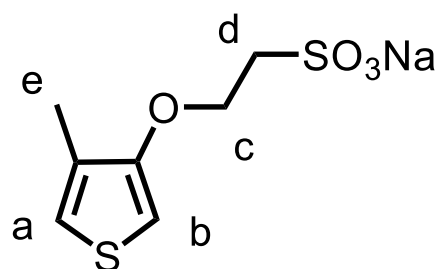
2-1-3 Sodium 2-(4-methyl-3-thienyloxy)ethanesulfonate (4) の合成⁵⁾ (Scheme 1)

マグネティックスターラー、ジムロート冷却器を備え付けた 50 mL ナスフラスコにアセトン 30 mL、(3) 3.4 g (16 mmol) を入れ、攪拌しながらさらにその中に蒸留水 30 mL に亜硫酸ナトリウム 2.1 g (16 mmol) を溶解させておいたものを入れ、3 日間加熱還流を行った。放冷後、反応混合物を蒸留水で抽出、エーテルで洗浄した後、水層を減圧留去し、析出したものをメタノール/蒸留水で再結晶することで白色結晶 (4) を得た。

収量 (収率) 1.9 g (50%)

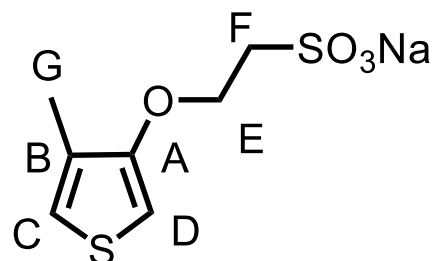
- ¹H NMR (D₂O, δ, ppm),
 - a) 7.00 (d, 1H)
 - b) 6.50 (d 1H)
 - c) 4.38 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H)
 - d) 3.38 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H)
 - e) 2.07 (s, 3H)

Figure 7



- ¹³C NMR (D₂O, δ, ppm),
 - A) 155.4
 - B) 130.0
 - C) 121.3
 - D) 99.2
 - E) 66.0
 - F) 50.8
 - G) 12.5

Figure 8



- IR (KBr, cm⁻¹),
1197 (v.o.), 627 (v.s.c)

Figure 9

- mp 233.5-234.0 °C

**2-1-4 Poly[ammonium 2-(4-methyl-3-thienyloxy)ethanesulfonate]/Fe₃O₄ :
Poly(NH₄MTES)/ Fe₃O₄ (5) の合成⁵⁾⁶⁾(Scheme 1)**

マグネティックスターラーを備え付けた 50 mL ナスフラスコに CHCl₃ 5 mL を入れて、攪拌しながら (4) 0.24 g (1.0 mmol) と塩化鉄(III) 0.65 g (4.0 mmol) を入れ室温 24 時間攪拌した。反応終了後、CHCl₃ を反応系に加え、遠心分離で単離した。CHCl₃ で洗浄を行い、減圧乾燥することで黒色固体を得た。得られた固体を 10% アンモニア水溶液 90 mL に溶解させ、窒素雰囲気下で 24 h 攪拌し、ろ過した。その後、溶解しているアンモニアを飛ばすためにバブリングを数時間行い、ろ液を濃縮した。濃縮液を透析後、溶媒を減圧留去することでフィルム状黒色固体 (5) を得た。

収量 0.20 g

・ UV-vis (H₂O)

Figure 10

2-2 Poly[2-(4-methyl-3-thienyloxy)ethanesulfonic acid] : Poly(MTESA) (7)の合成**2-2-1 Poly[sodium 2-(4-methyl-3-thienyloxy)ethanesulfonate] : Poly(NaMTES) (6) の合成⁵⁾
(Scheme 2)**

マグネティックスターラーを備え付けた 50 mL ナスフラスコに CHCl_3 5 mL を入れて、攪拌しながら (4) 0.48 g (1.0 mmol) と塩化鉄(III) 1.3 g (4.0 mmol) を入れ室温 24 時間攪拌した。反応終了後、MeOH 100 mL にヒドラジーン-水和物を数滴加えた溶液に反応化合物を入れた後、1M NaOH (in MeOH) 100 mL を加え、数時間攪拌し、遠視分離で単離することで黒色粉末(6)を得た。

収量 (収率) 0.41 g

・ UV-vis (H_2O)

Figure 11

2-2-2 Poly(MTESA) (7) の合成⁵⁾ (Scheme 2)

マグネティックスターラーを備え付けた 50mL ナスフラスコに (6) 0.10 g と蒸留水 40 mL を入れ、溶解させた後、その中にイオン交換樹脂 (Dowex HCR-W2) を適量入れ、数時間攪拌した。反応終了後、pH 試験紙で酸性を示すことによりイオン交換が行われたことを確認した。その後、吸引ろ過でイオン交換樹脂を取り除き、溶媒を減圧留去した後、黒色固体 (7) を得た。

収量 (収率) 0.06 g

・ UV-vis (H_2O)

Figure 12

2-3 (3-thienyl)methoxybutanesulfonate (9) の合成⁶⁾ (Scheme 3)

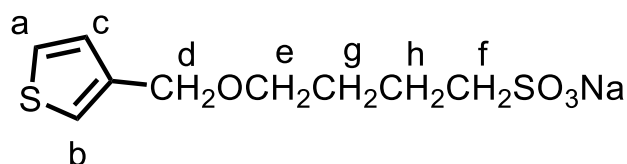
マグネティックスターラーを備え付けた 100 mL ナスフラスコに 3-thiophenemethanol (8) 1.0 g (8.8 mmol)、sodium hydride 60% in mineral oil 0.48 g (12 mmol)、toluene 40 mL を加え、窒素雰囲気下で 24 時間攪拌した。さらに混合溶液に 1,4-butanediol 1.2 g (8.8 mmol) を加え、24 h 加熱還流した。反応終了後、acetone を反応系に加え、遠心分離で単離した。acetone で洗浄を行い、減圧乾燥することでベージュ色粘性固体 (9) を得た。

収量 (収率) 2.2 g (92%)

• ¹H NMR (D₂O, δ, ppm),

- a) 7.44 (s, 1H)
- b) 7.37 (s, 1H)
- c) 7.14 (s, 1H)
- d) 4.52 (s, 2H)
- e) 3.53 (t, *J* = 5.8 Hz, 2H)
- f) 2.89 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H)
- g) 1.76 (d, 2H)
- g) 1.68 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H)

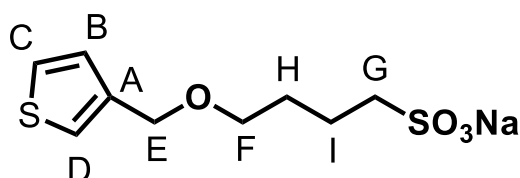
Figure 13



• ¹³C NMR (D₂O, δ, ppm),

- A) 139.1
- B) 128.5
- C) 127.4
- D) 125.1
- E) 70.0
- F) 69.8
- G) 51.3
- H) 28.2
- I) 21.6

Figure 14



• IR (KBr, cm⁻¹),

2864 (ν_{C-H}), 1428 (ν_{-SO₃}), 1191 (ν_{-O-})

Figure 15

2-4 PTEBS/Fe₃O₄ (13) の合成の合成⁶⁾

2-4-1 (3-thienyl)ethoxybutanesulfonate (11) の合成 (Scheme 4)

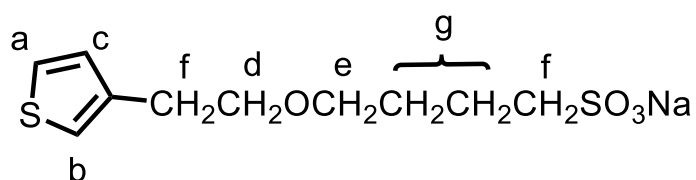
マグネティックスターラーを備え付けた 100 mL ナスフラスコに 3-thiopheneethanol (10) 1.0 g (7.8 mmol)、sodium hydride 60% in mineral oil 0.38 g (9.8 mmol)、toluene 50 mL を加え、窒素雰囲気下で 30 分攪拌した。さらに混合溶液に 1,4-butanediol 1.2 g (8.6 mmol) を加え、2 h 加熱還流した。反応終了後、acetone を反応系に加え、遠心分離で単離した。acetone で洗浄を行い、減圧乾燥することでベージュ色粘性固体(11) を得た。

収量 (収率) 1.97 g (88%)

• ¹H NMR (D₂O, δ, ppm),

- a) 7.33 (q, 1H)
- b) 7.11 (s, 1H)
- c) 7.01 (s, 1H)
- d) 3.68 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H)
- e) 3.47 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H)
- f) 2.95-2.78 (m, 4H)
- g) 1.69-1.56 (m, 4H)

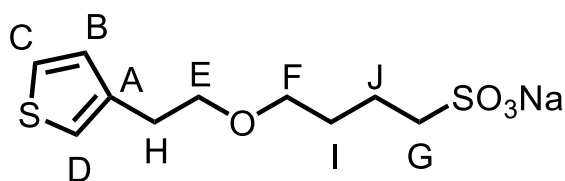
Figure 16



• ¹³C NMR (D₂O, δ, ppm),

- A) 140.0
- B) 129.1
- C) 126.7
- D) 122.3
- E) 71.0
- F) 70.5
- G) 51.3
- H) 30.2
- I) 27.9
- J) 21.5

Figure 17



• IR (KBr, cm⁻¹),

2861 (ν_{C-H}), 1451 (ν_{-SO₃}), 1197 (ν_{-O-})

Figure 18

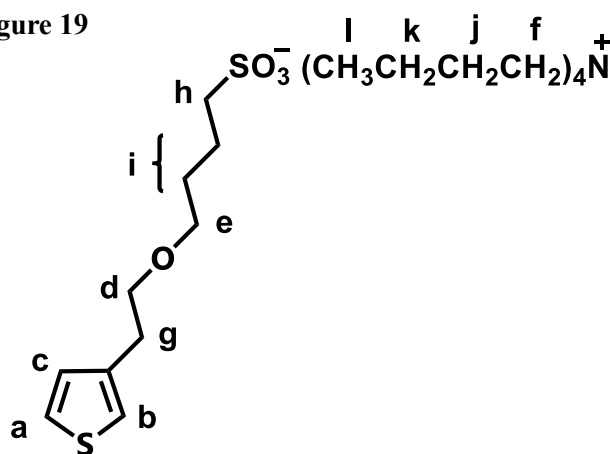
2-4-2 tetrabutylammonium (3-thienyl)ethoxybutanesulfonate (12) の合成⁶⁾ (Scheme 4)

マグネティックスターラーを備え付けた 50 mL ナスフラスコに (3-thienyl)ethoxybutanesulfonate (11) 0.57 g (2.0 mmol)、蒸留水 5 mL を加え、さらに混合溶液に tetrabutylammonium hydroxide (40% in water) 1.4 g (2.2 mmol) を加え、16.5 h 攪拌した。反応終了後、反応混合物を CH_2Cl_2 で抽出し、蒸留水で洗浄した。有機層を無水 MgSO_4 で乾燥後、溶媒を減圧留去し、淡黄色油状液体(12) を得た。

収量 (収率) 0.89 g (88%)

- ^1H NMR (D_2O , δ , ppm),
 - a) 7.39 (t, $J = 4.0$ Hz, 1H)
 - b) 7.16 (s, 1H)
 - c) 7.06 (d, 1H)
 - d) 3.72 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H)
 - e) 3.52 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H)
 - f) 3.15 (t, $J = 8.5$ Hz, 2H)
 - g) 2.90 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H)
 - h) 2.85 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H)
 - i) 1.86-1.71 (m, 2H)
 - j) 1.70-1.60 (m, 2H)
 - k) 1.36 (dt, $J = 9.3$ Hz, 2H)
 - l) 0.94 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H)

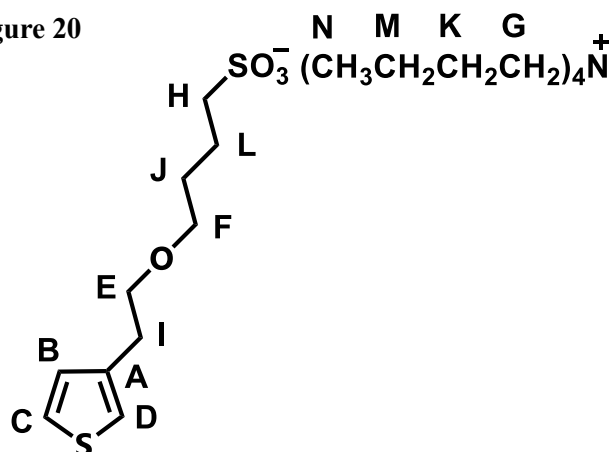
Figure 19



- ^{13}C NMR (D_2O , δ , ppm),

A) 139.9	B) 129.1
C) 126.6	D) 122.2
E) 71.0	F) 70.6
G) 58.7	H) 51.34
I) 30.3	J) 28.1
K) 23.7	L) 21.6
M) 19.8	N) 13.5

Figure 20



- IR (NaCl, cm^{-1}),

2960, 2873 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1466 (ν_{SO_3}), 1192 ($\nu_{\text{O-}}$)

Figure 21

2-4-3 Poly[ammonium (3-thienyl)ethoxybutanesulfonate] /Fe₃O₄ (13) の合成⁶⁾ (Scheme 5)

マグネティックスターラーを備え付けた 50 mL ナスフラスコに tetrabutylammonium (3-thienyl)ethoxybutanesulfonate (12) 0.40 g (1.0 mmol)を加え、さらに FeCl₃ 0.65 g (4.0 mol)、CHCl₃ 5 mL を加え、窒素雰囲気下で 24 h 攪拌した。反応終了後、CHCl₃ を反応系に加え、遠心分離で単離した。CHCl₃ で洗浄を行い、減圧乾燥することで黒色固体を得た。得られた固体を 10% アンモニア水溶液に溶解させ、窒素雰囲気下で 24 h 攪拌し、ろ過した。ろ液を透析後、溶媒を減圧留去することでフィルム状黒色固体として目的物 (13) を得た。

収量 0.25 g

・ UV-vis (H₂O),

Figure 22

2-5 ゼルーゲル法によるハイブリッド薄膜の調製

サンプル瓶にポリマー、蒸留水を入れて溶解させ、1N HCl と EtOH を加え、均一になるように溶解させた。その後、tetraethoxysilane (TEOS) を加え、均一になるまで攪拌した。出来たゾル液を室温で放置することによって加水分解縮合を行った。

2-6 使用装置

1)¹H NMR、¹³C NMR スペクトル測定

JEOL JNM-A500 型 高分解能核磁気共鳴装置

2)IR スペクトル測定

JASCO FT/IR-4100 フーリエ変換赤外分光光度計

NaCl 液膜法

KBr 錠剤法

3)TGA 装置

SII EXSTAR6000 熱分析装置 TG/DTA6200

4)X 線光電子分光法測定

SHIMADZU ESCA3400SE X 線光電子分光分析装置

5)粉末 X 線測定 XRD

Rigaku Ultima IV X-RAY DIFFRACTOMETER

6)元素分析装置

Yanaco CHN CORDER MT-5 型

7)UV-vis スペクトル測定

SHIMADZU UV-2550 型 紫外可視分光光度計

8)蛍光スペクトル測定

HAMAMATUS PMA-11 マルチチャンネル検出器

美館 MSPT-UV LED 集光照明装置

スペクトル集

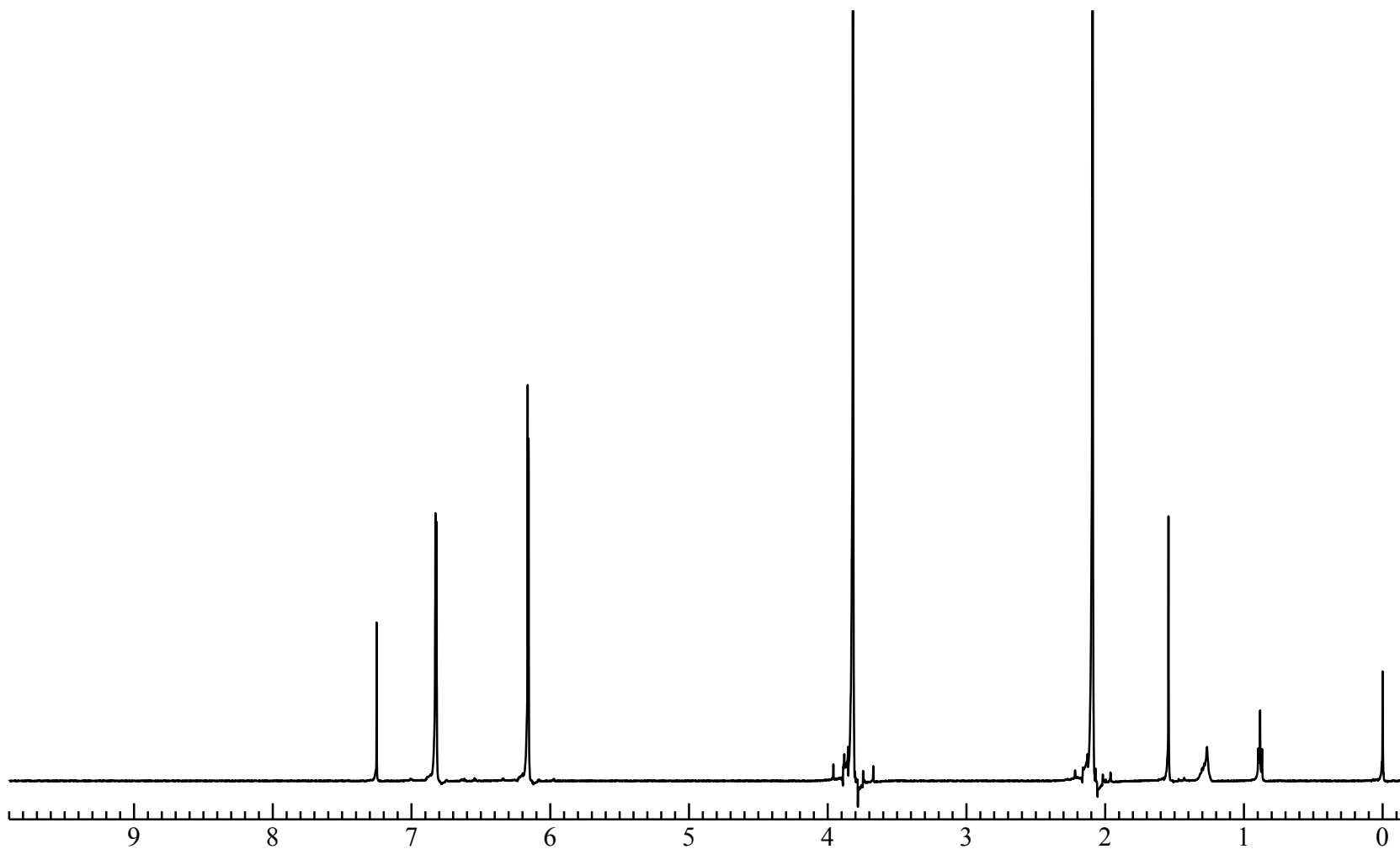


Fig.1 ^1H NMR spectrum of 3-methoxy-4-methylthiophene (**2**) (CDCl_3)

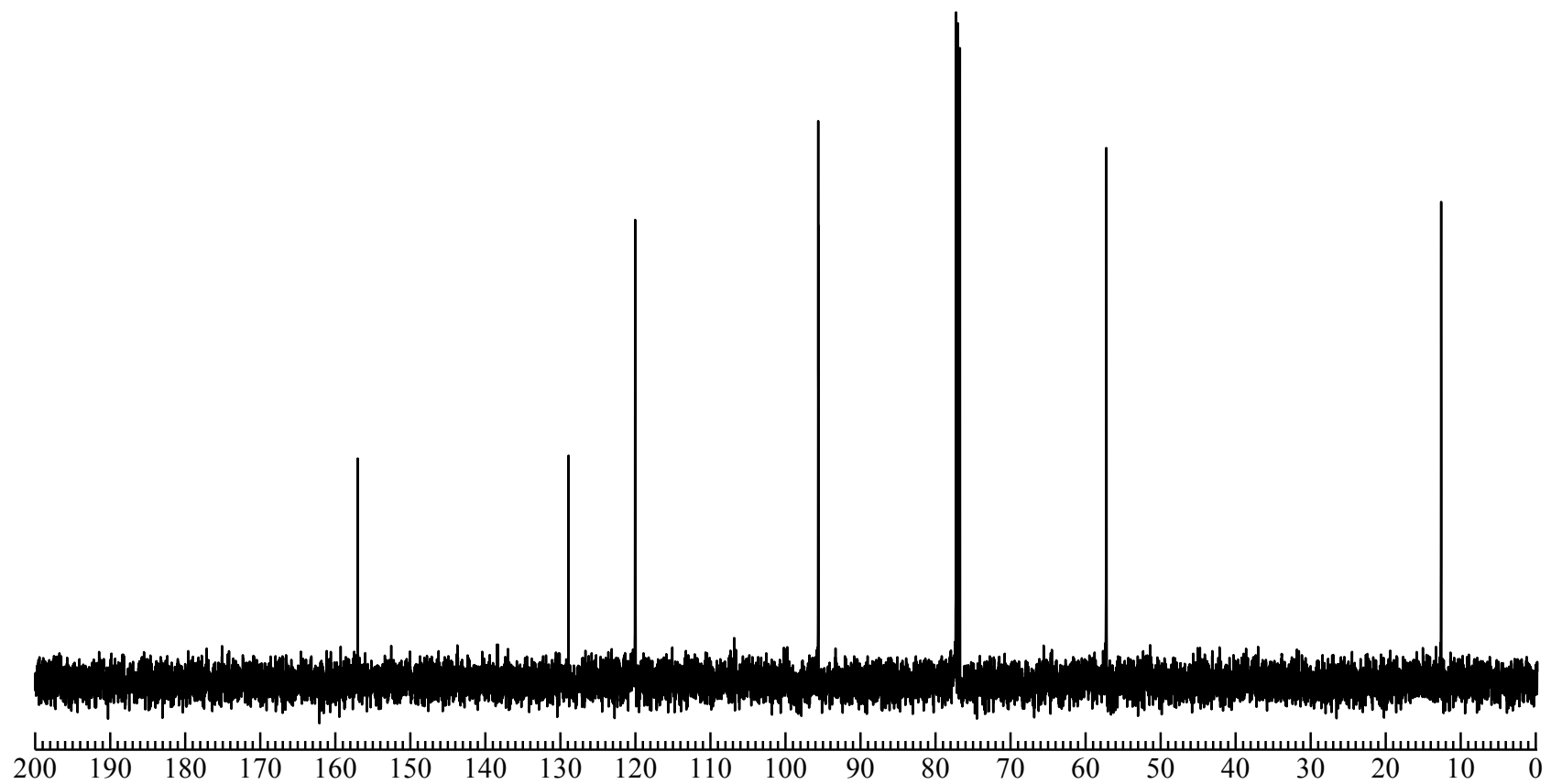


Fig.2 ^{13}C NMR spectrum of 3-methoxy-4-methylthiophene (**2**) (CDCl_3)

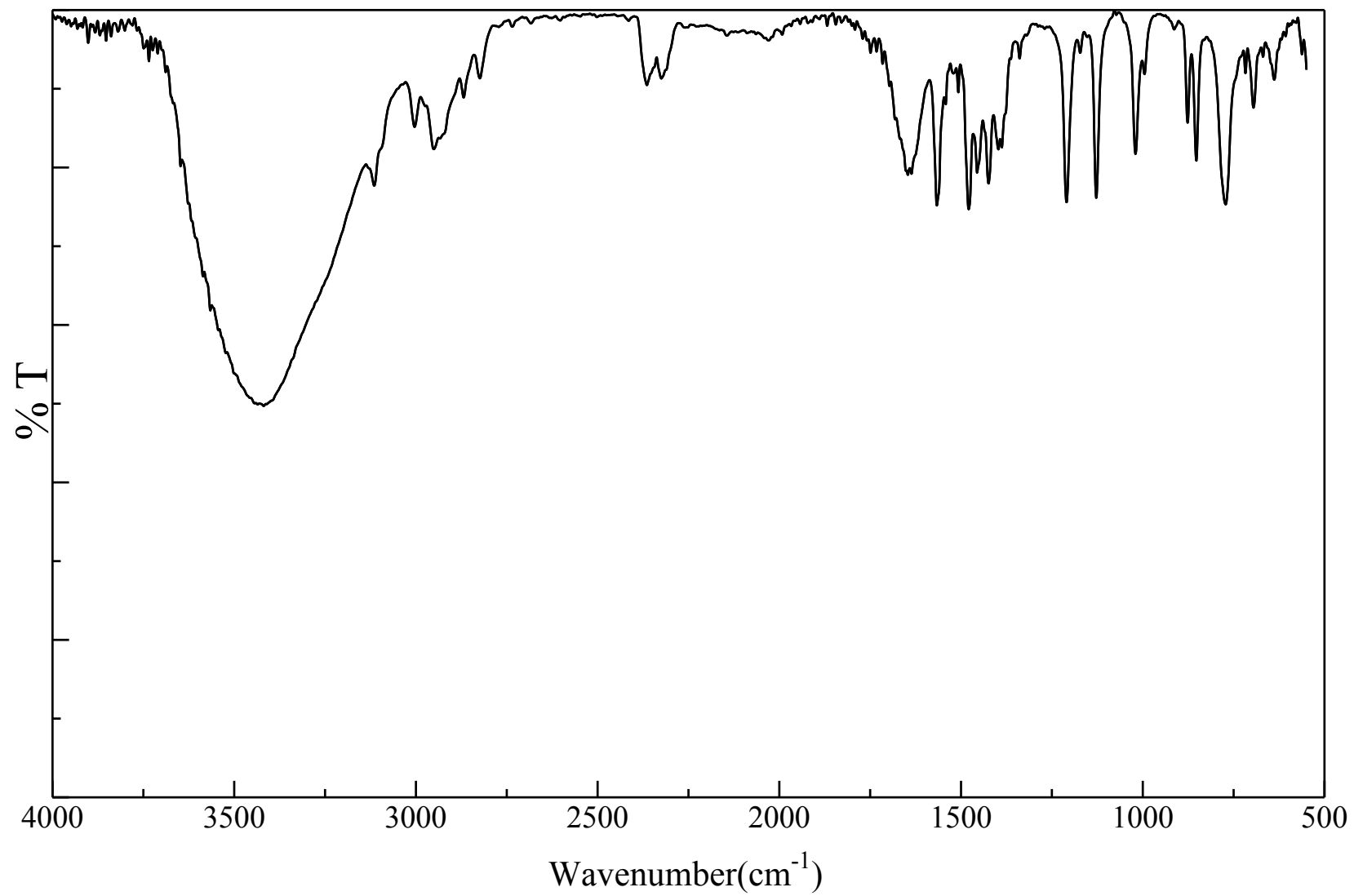


Fig.3 IR spectrum of 3-methoxy-4-methylthiophene (**2**) (KBr)

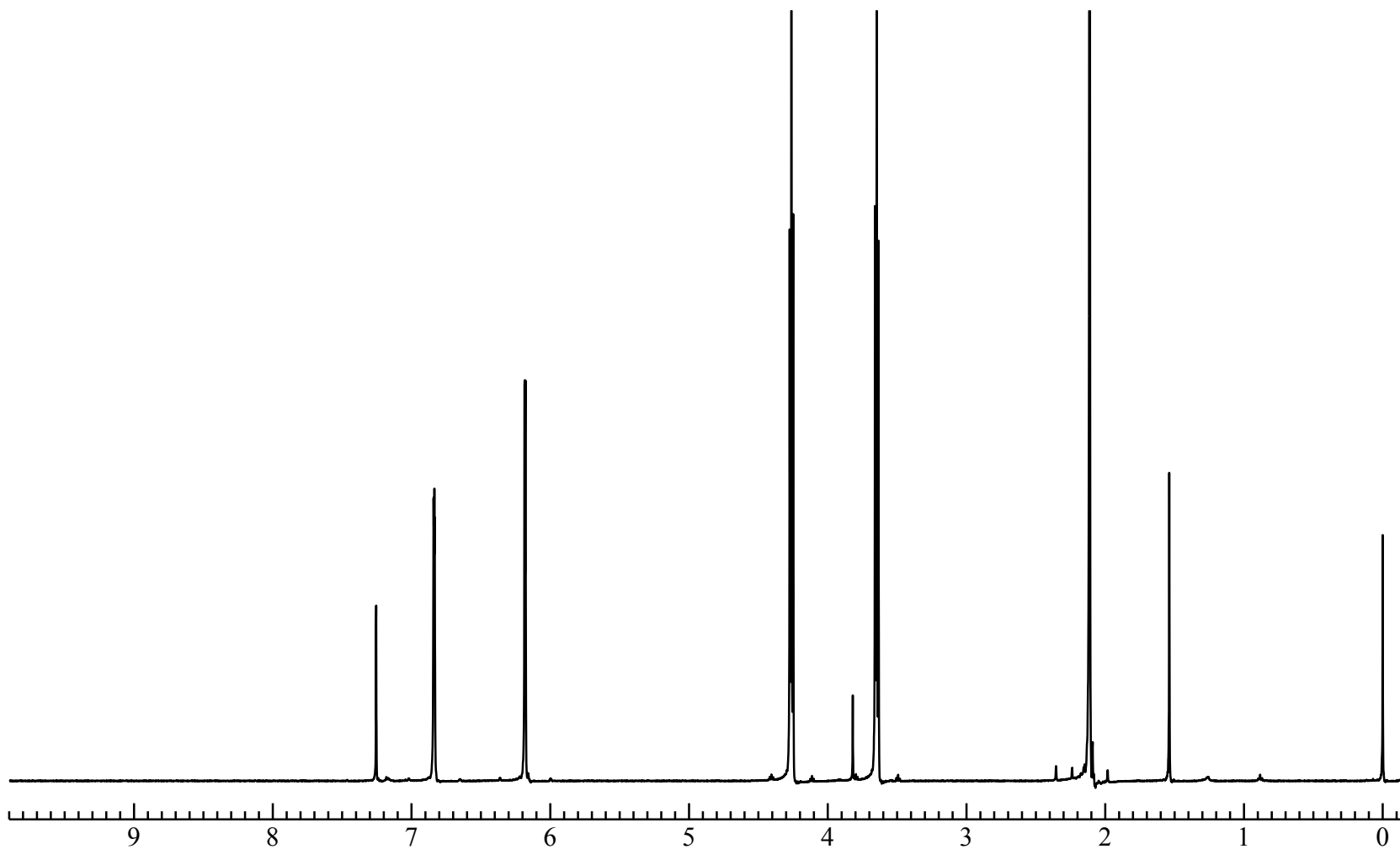


Fig.4 ¹H NMR spectrum of 3-(2-bromo)ethoxy-4-methylthiophene (**3**) (CDCl₃)

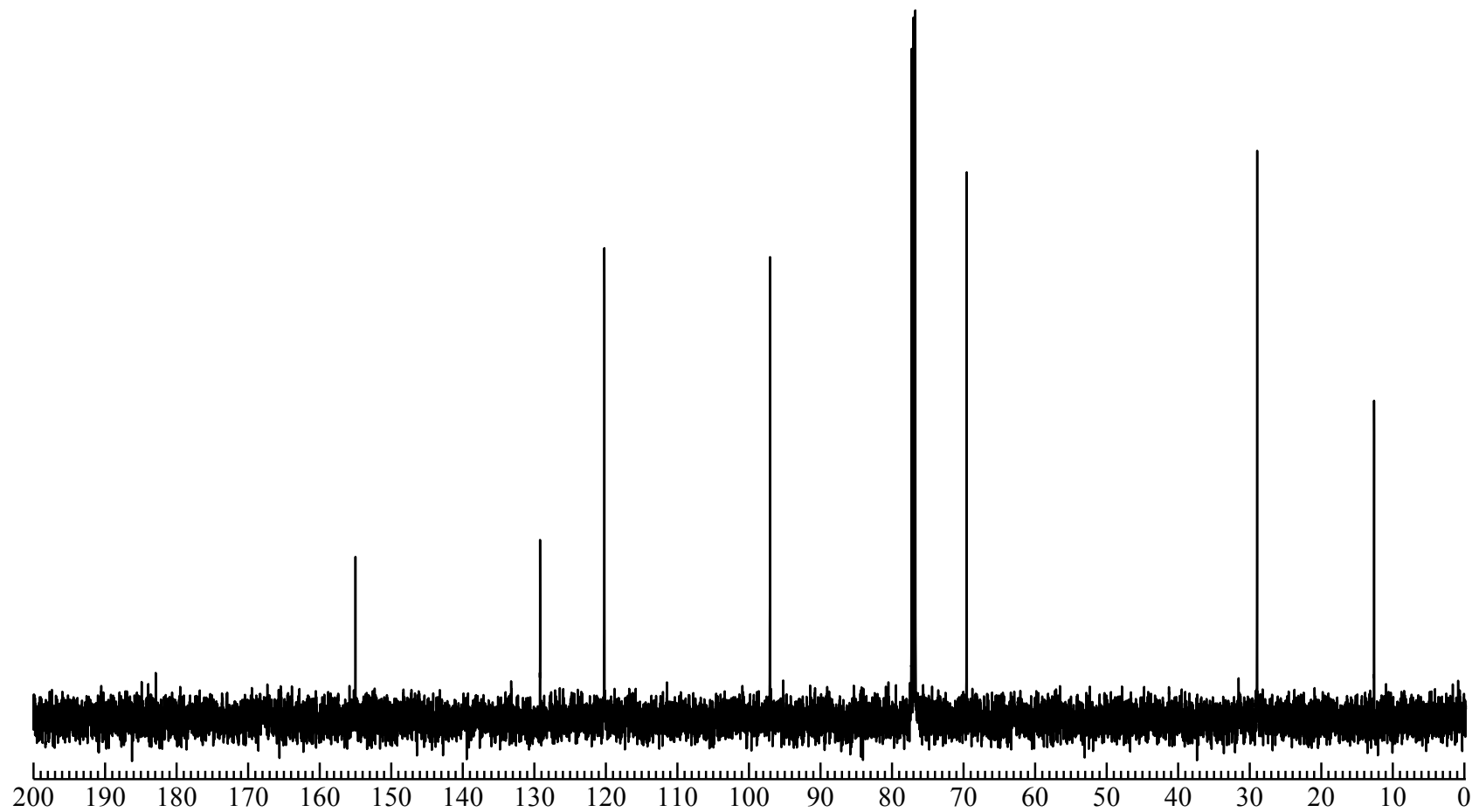


Fig.5 ^1H NMR spectrum of 3-(2-bromo)ethoxy-4-methylthiophene (**3**) (CDCl_3)

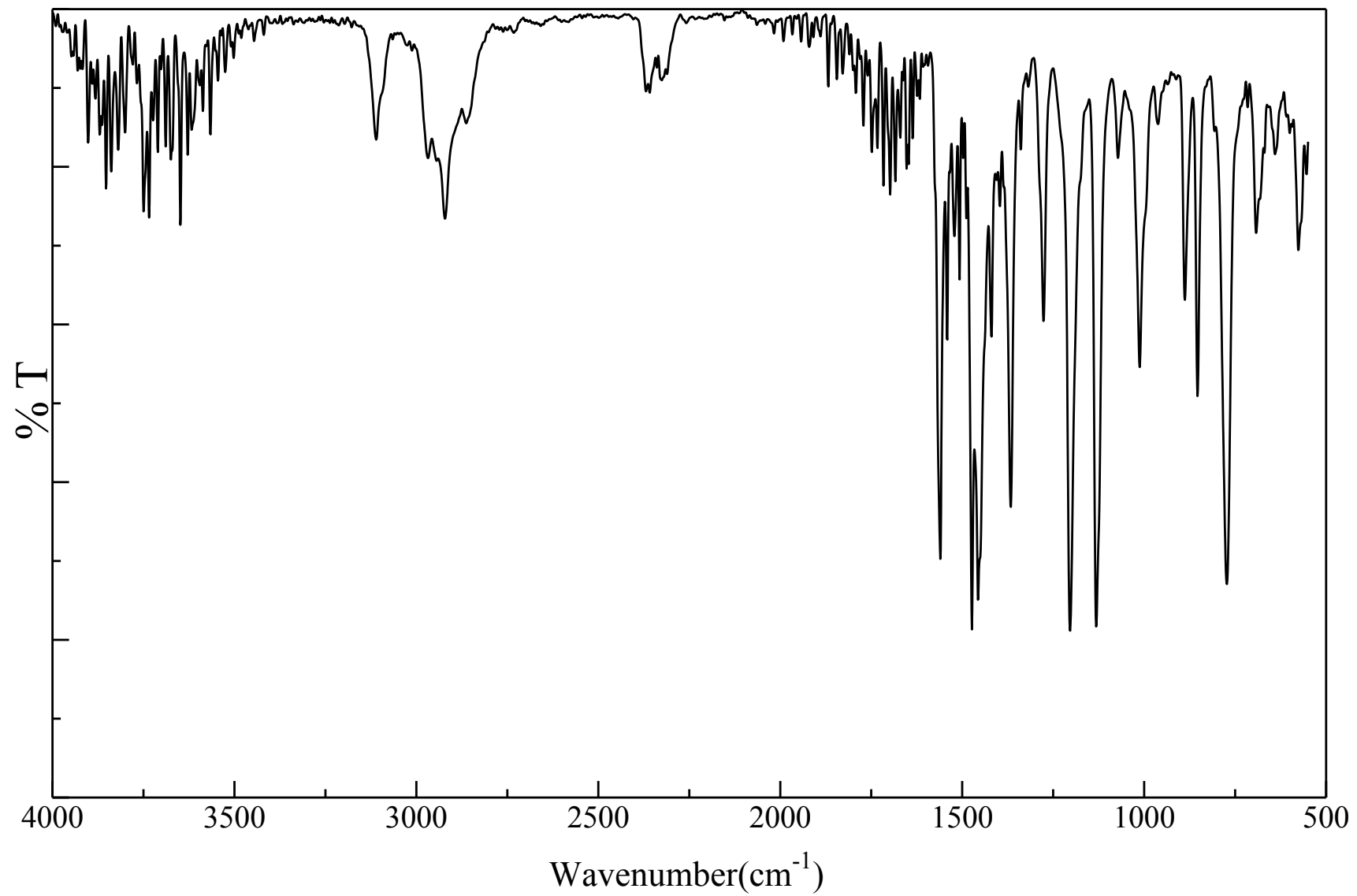


Fig.6 IR spectrum of 3-(2-bromo)ethoxy-4-methylthiophene (**3**) (KBr)

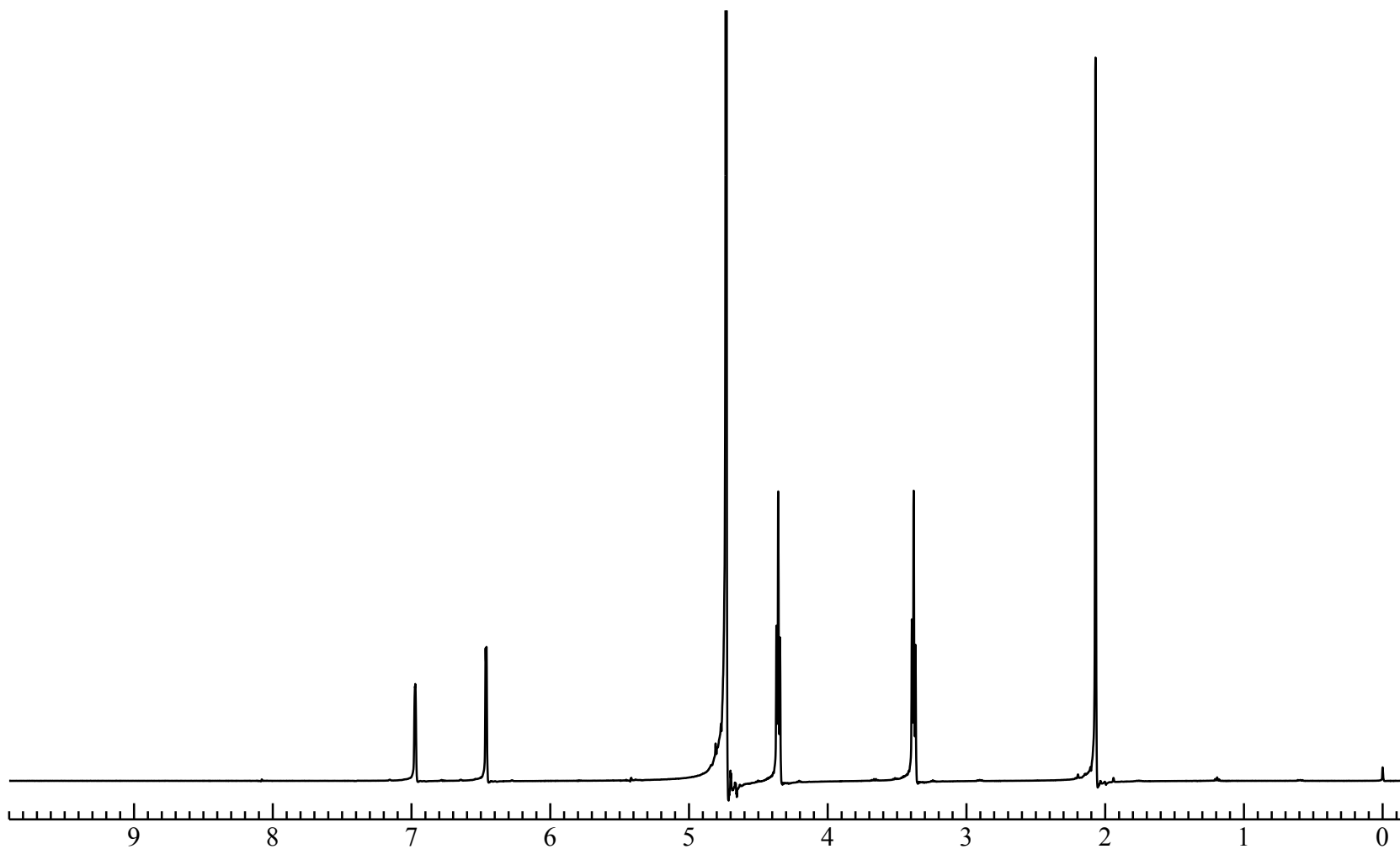


Fig.7 ¹H NMR spectrum of Sodium 2-(4-methyl-3-thienyloxy)ethanesulfonate (4) (D₂O)

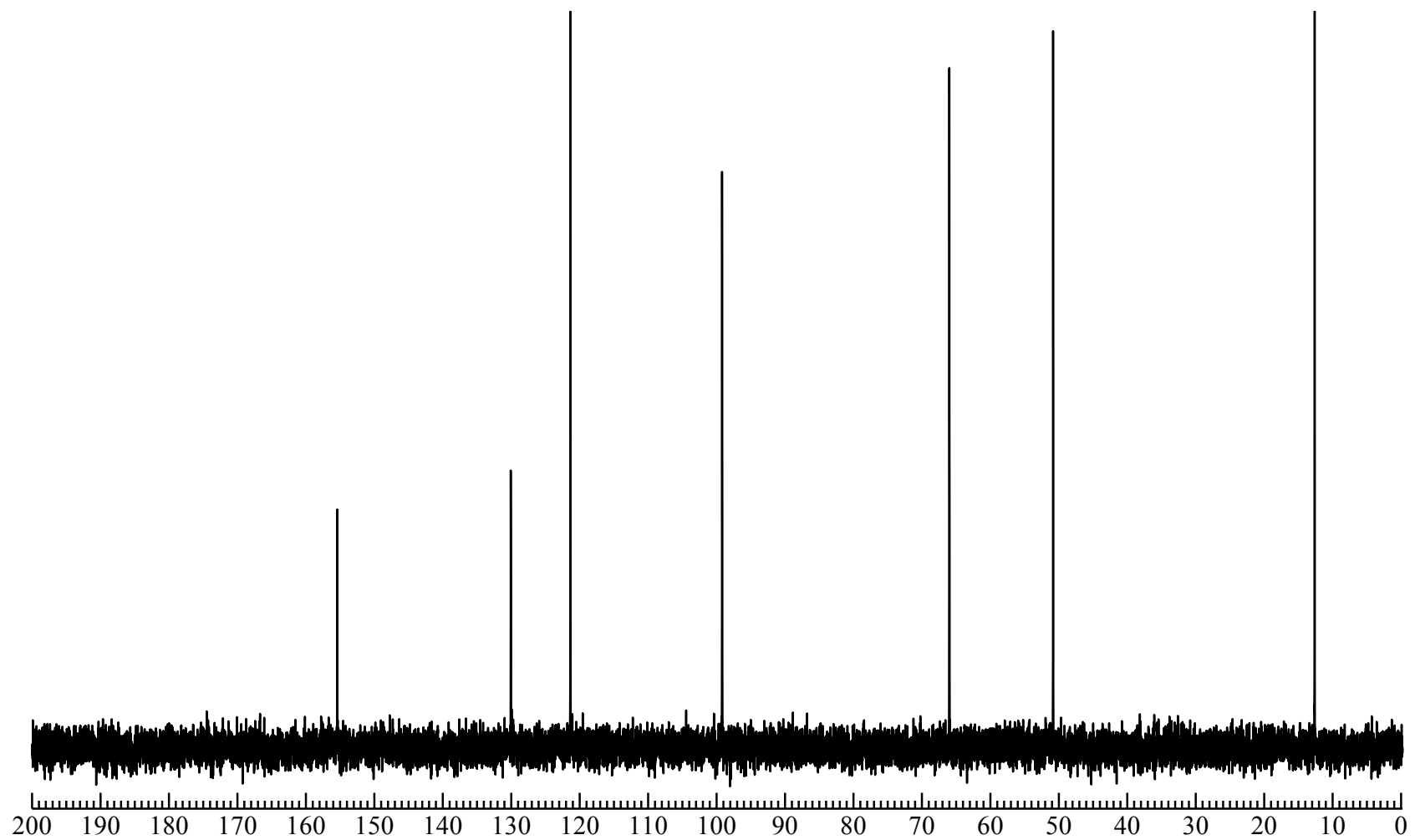


Fig.8 ^{13}C NMR spectrum of Sodium 2-(4-methyl-3-thienyloxy)ethanesulfonate (**4**) (D_2O)

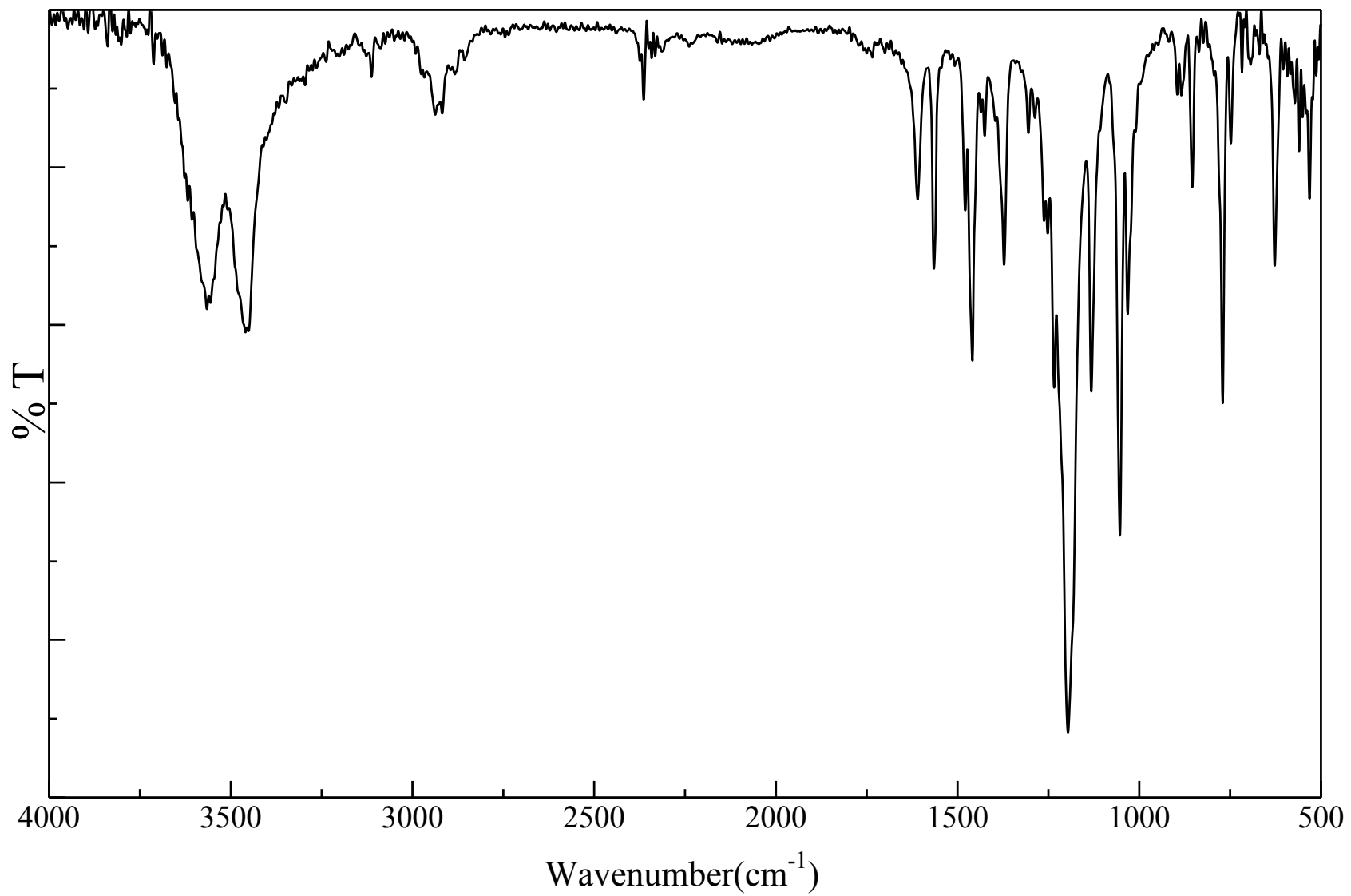


Fig.9 IR spectrum of Sodium 2-(4-methyl-3-thienyloxy)ethanesulfonate (**4**) (KBr)

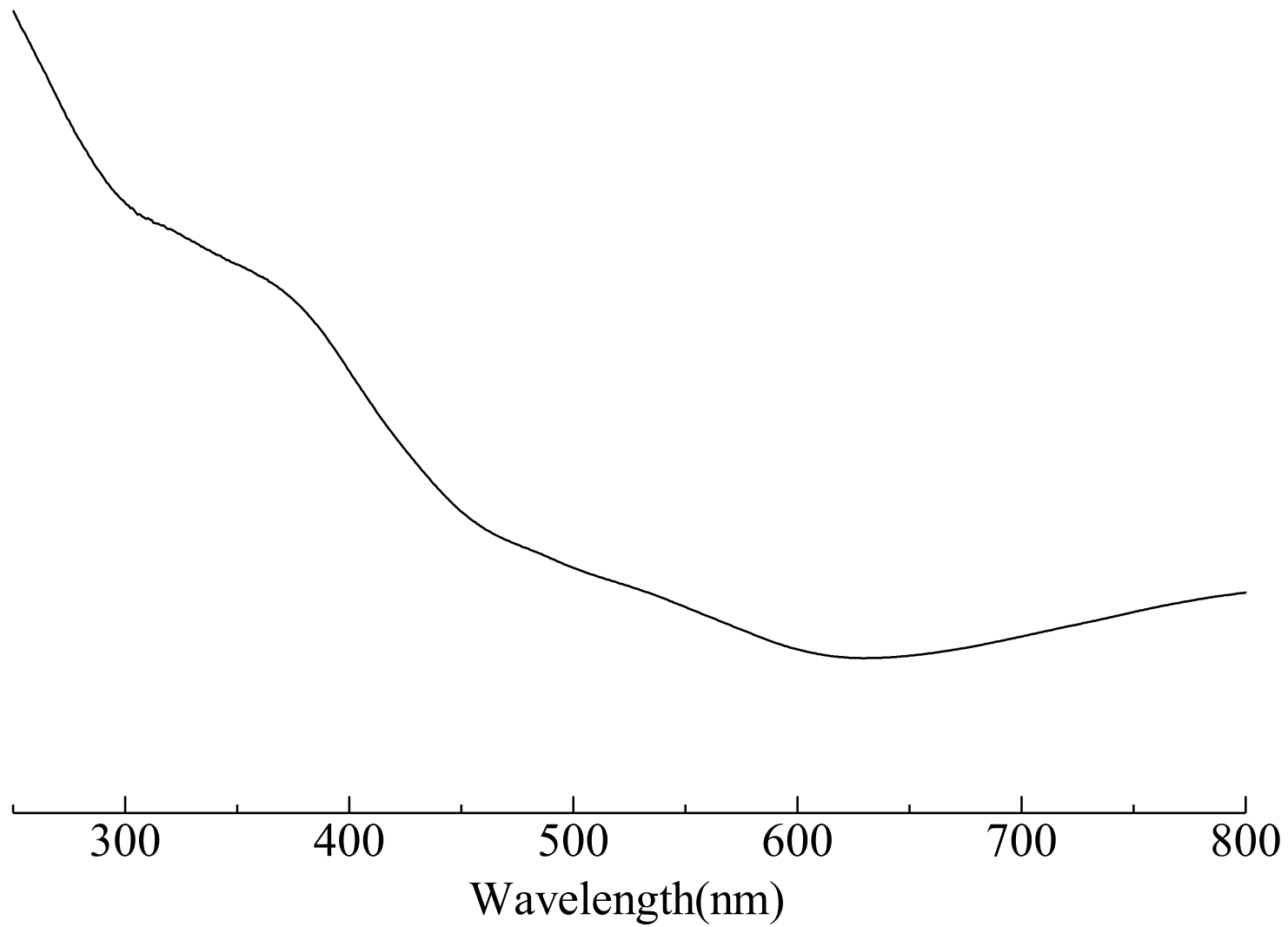


Fig.10 UV-vis spectrum of Poly(NH₄MTES)/ Fe₃O₄ (5) (H₂O)

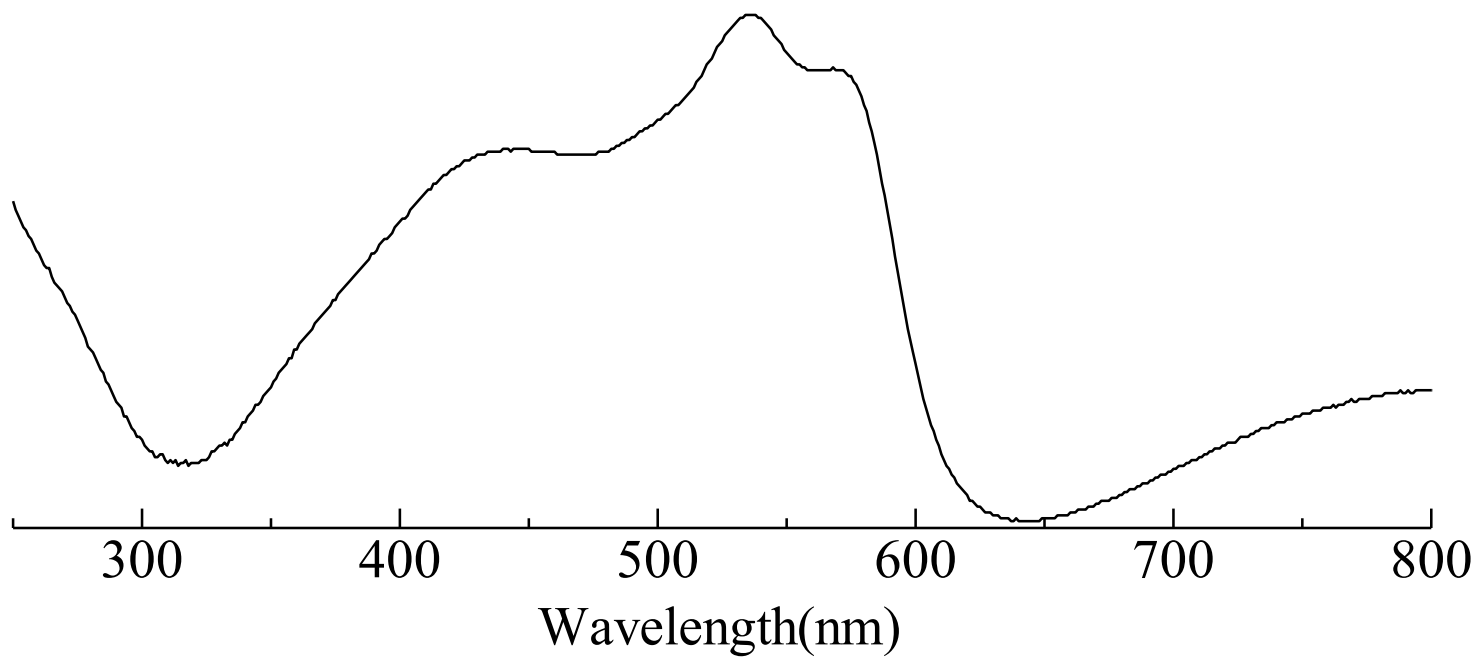


Fig.11 UV-vis spectrum of Poly(NaMTES)(6) (H₂O)

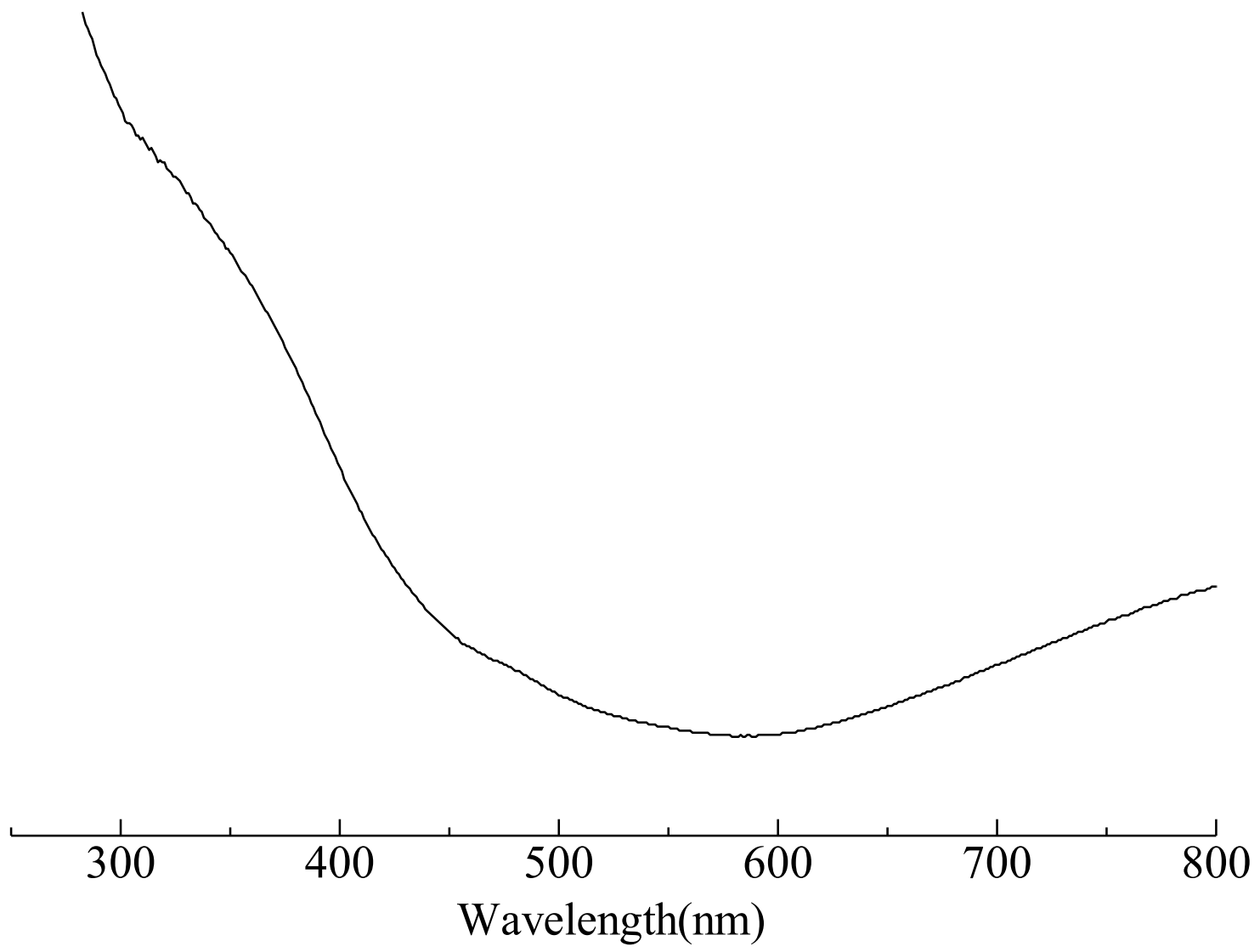


Fig.12 UV-vis spectrum of Poly(MTES)(7) (H₂O)

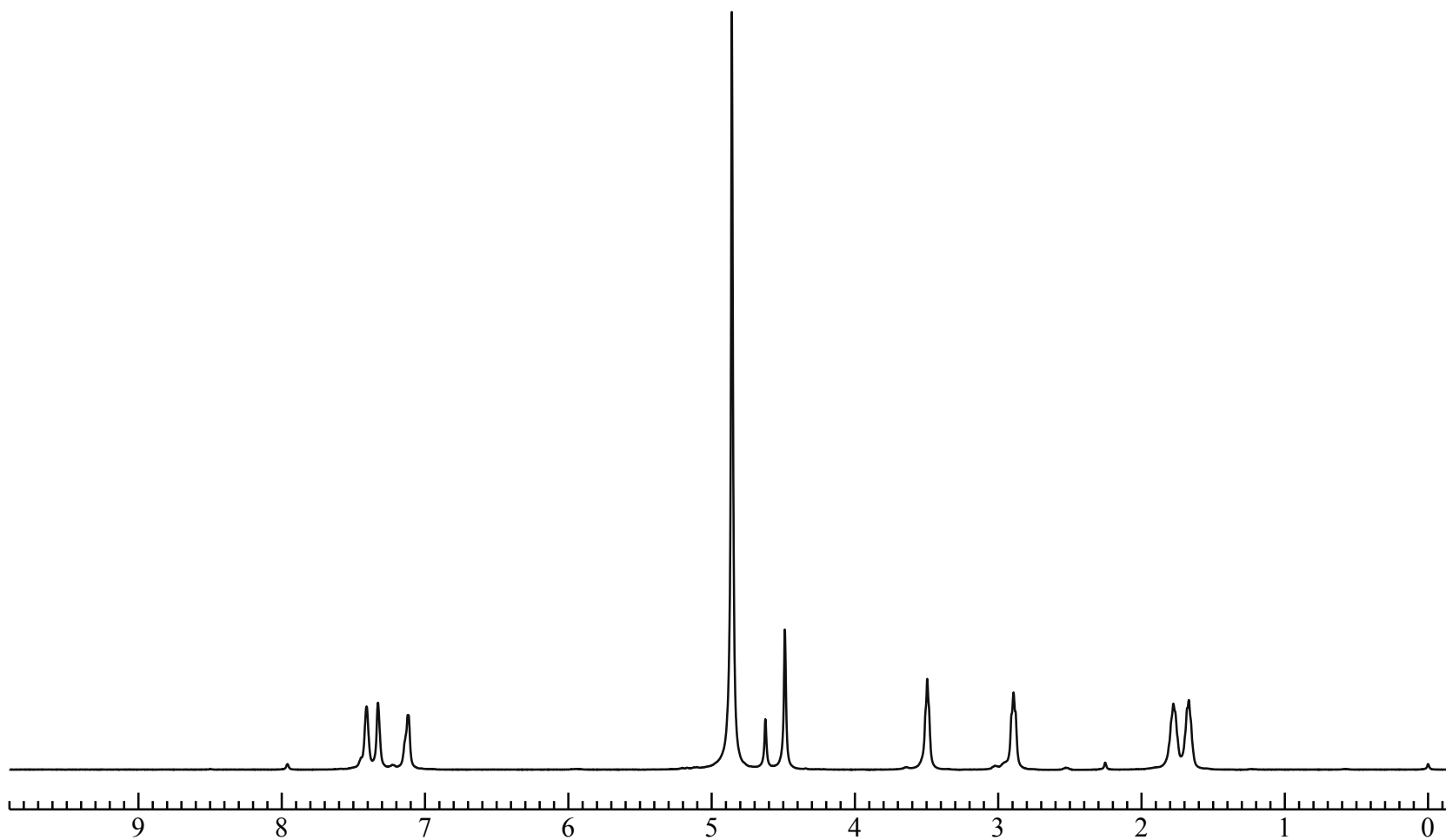


Fig.13 ^1H NMR spectrum of (3-thienyl)methoxybutanesulfonate (**9**) (D_2O)

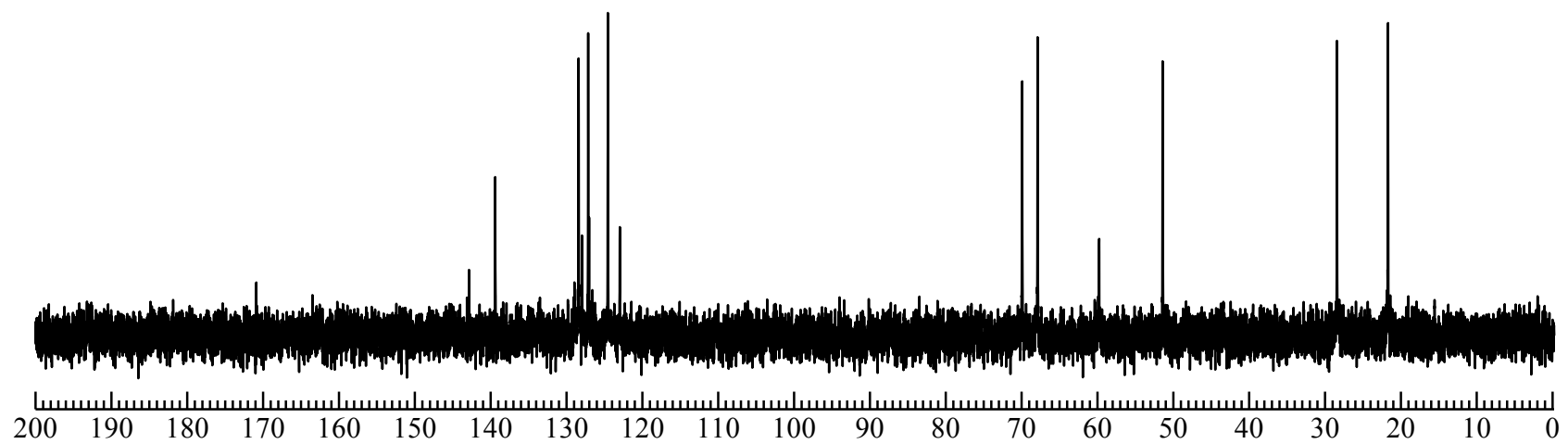


Fig.14 ^{13}C NMR spectrum of (3-thienyl)methoxybutanesulfonate (**9**) (D_2O)

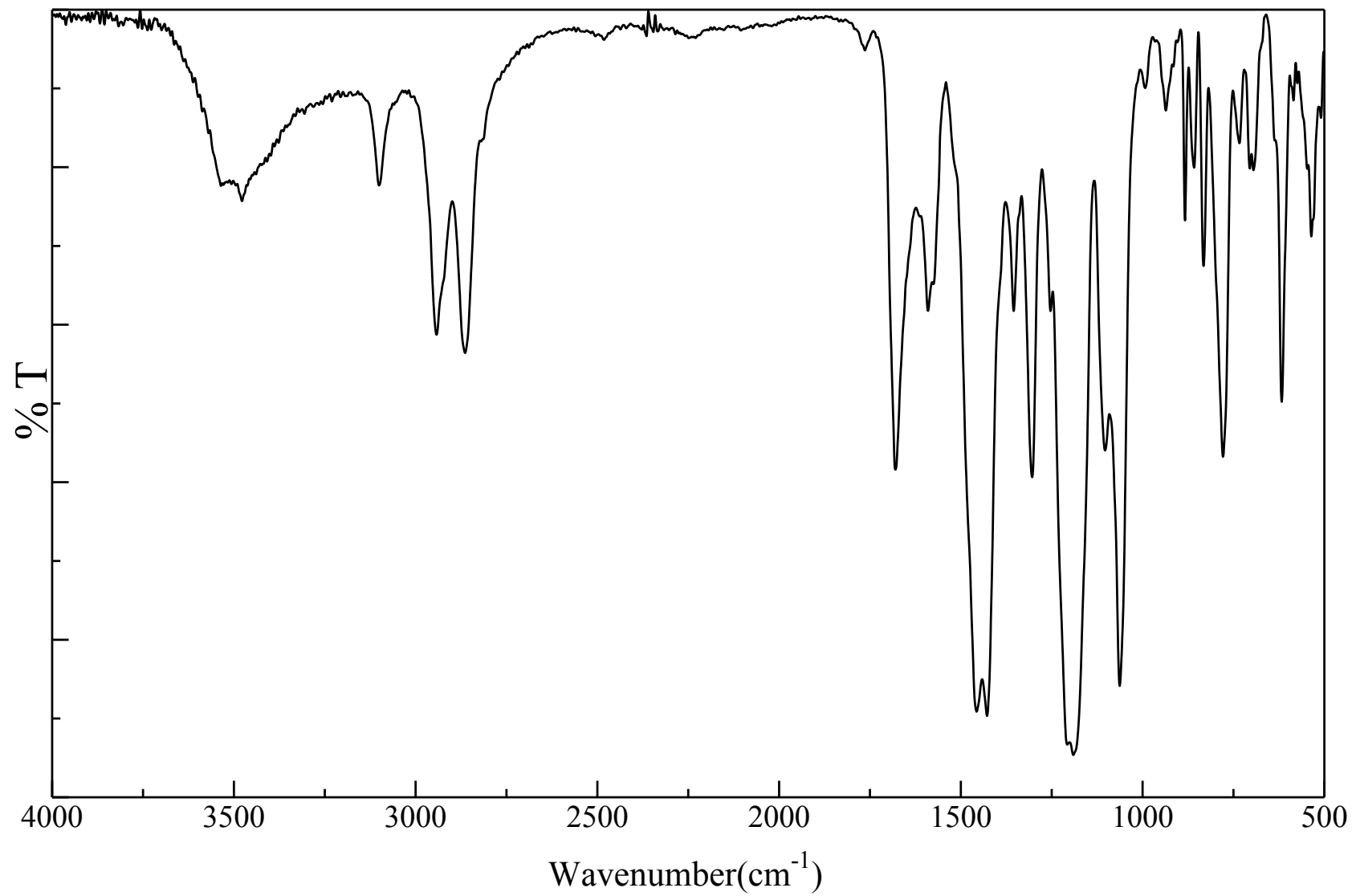


Fig.15 IR spectrum of (3-thienyl)methoxybutanesulfonate (**9**) (KBr)

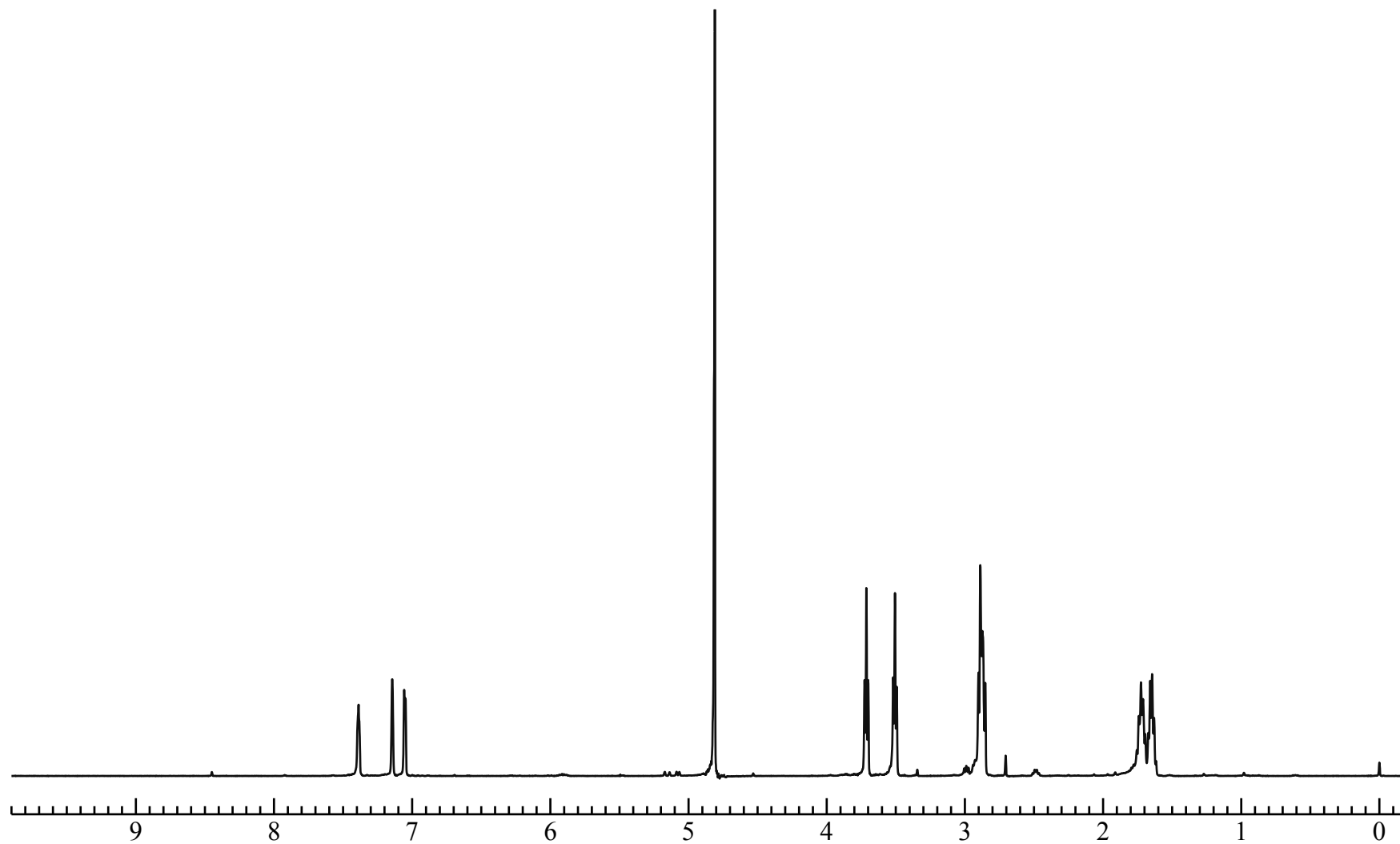


Fig.16 ^1H NMR spectrum of (3-thienyl)ethoxybutanesulfonate (**11**) (D_2O)

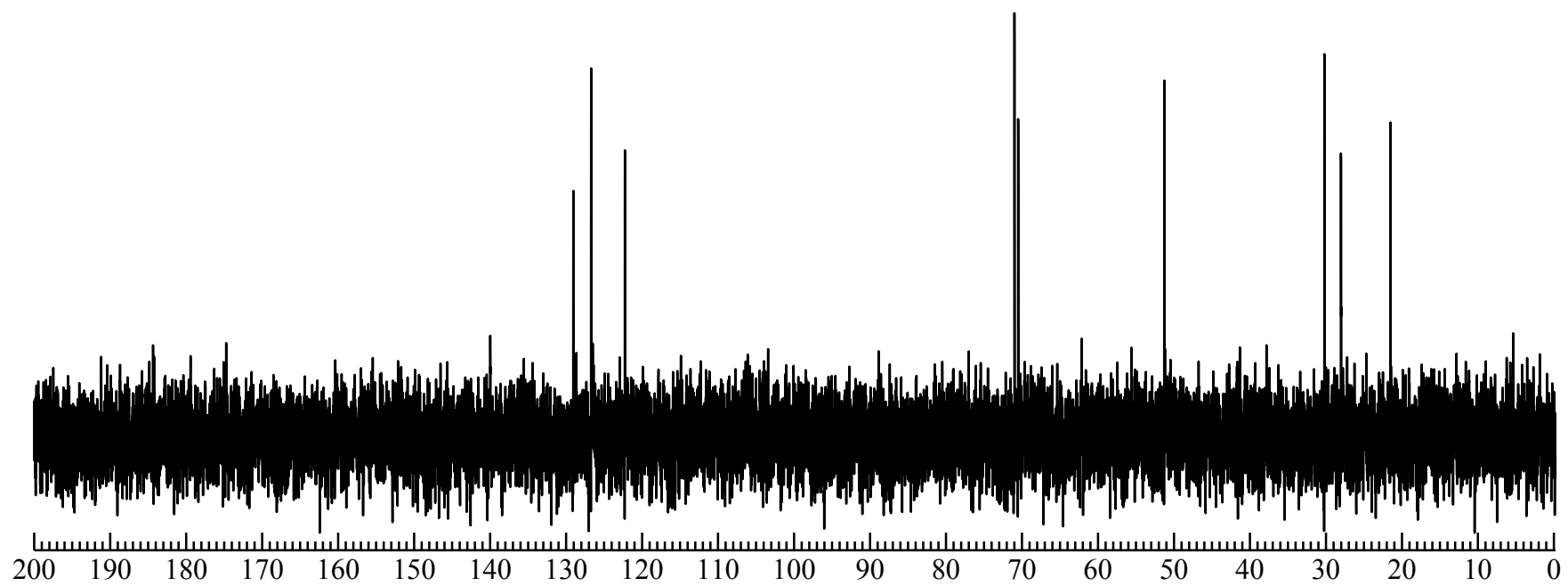


Fig.17 ^{13}C NMR spectrum of (3-thienyl)ethoxybutanesulfonate (**11**) (D_2O)

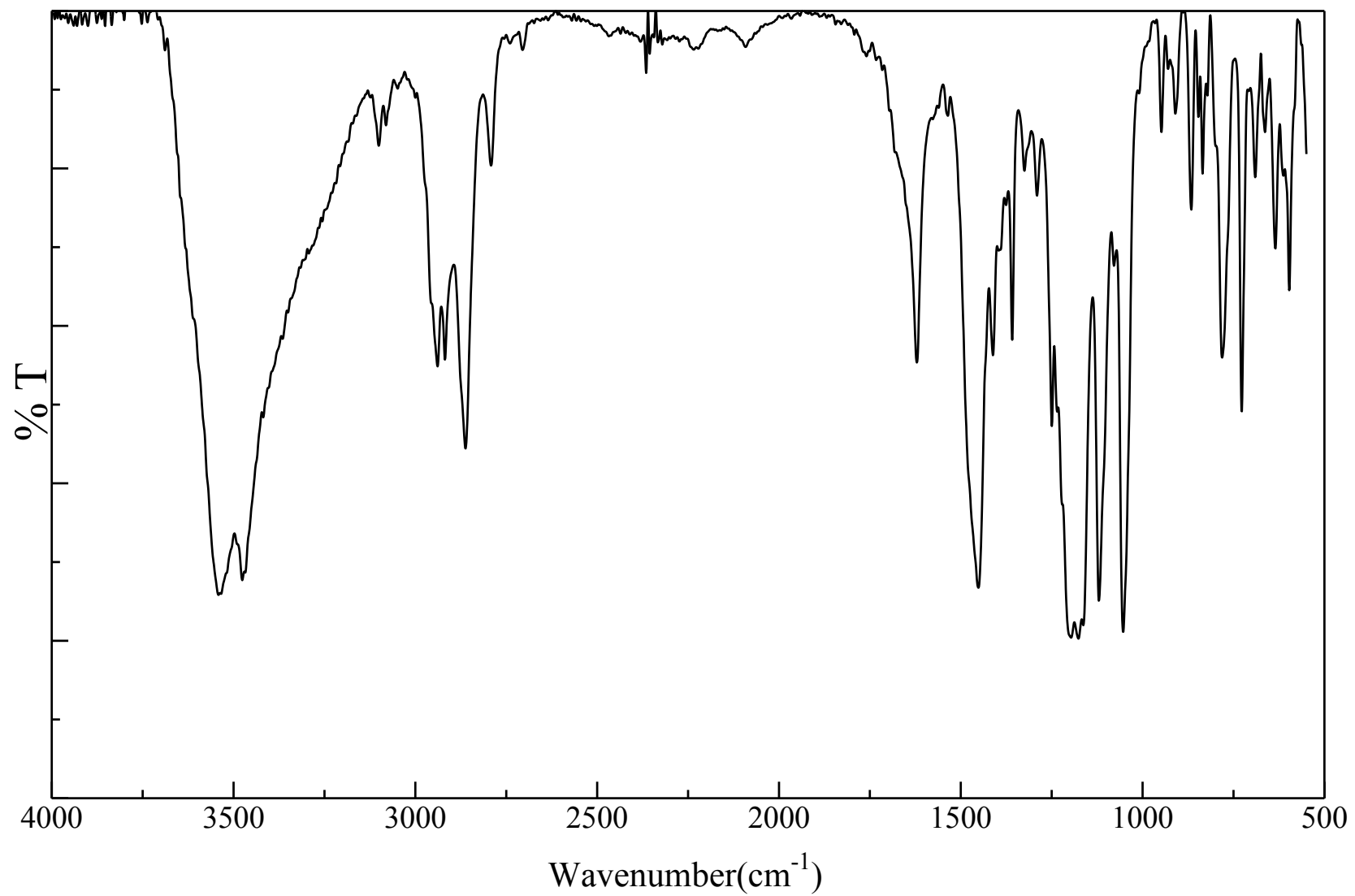


Fig.18 IR spectrum of (3-thienyl)ethoxybutanesulfonate (11) (KBr)

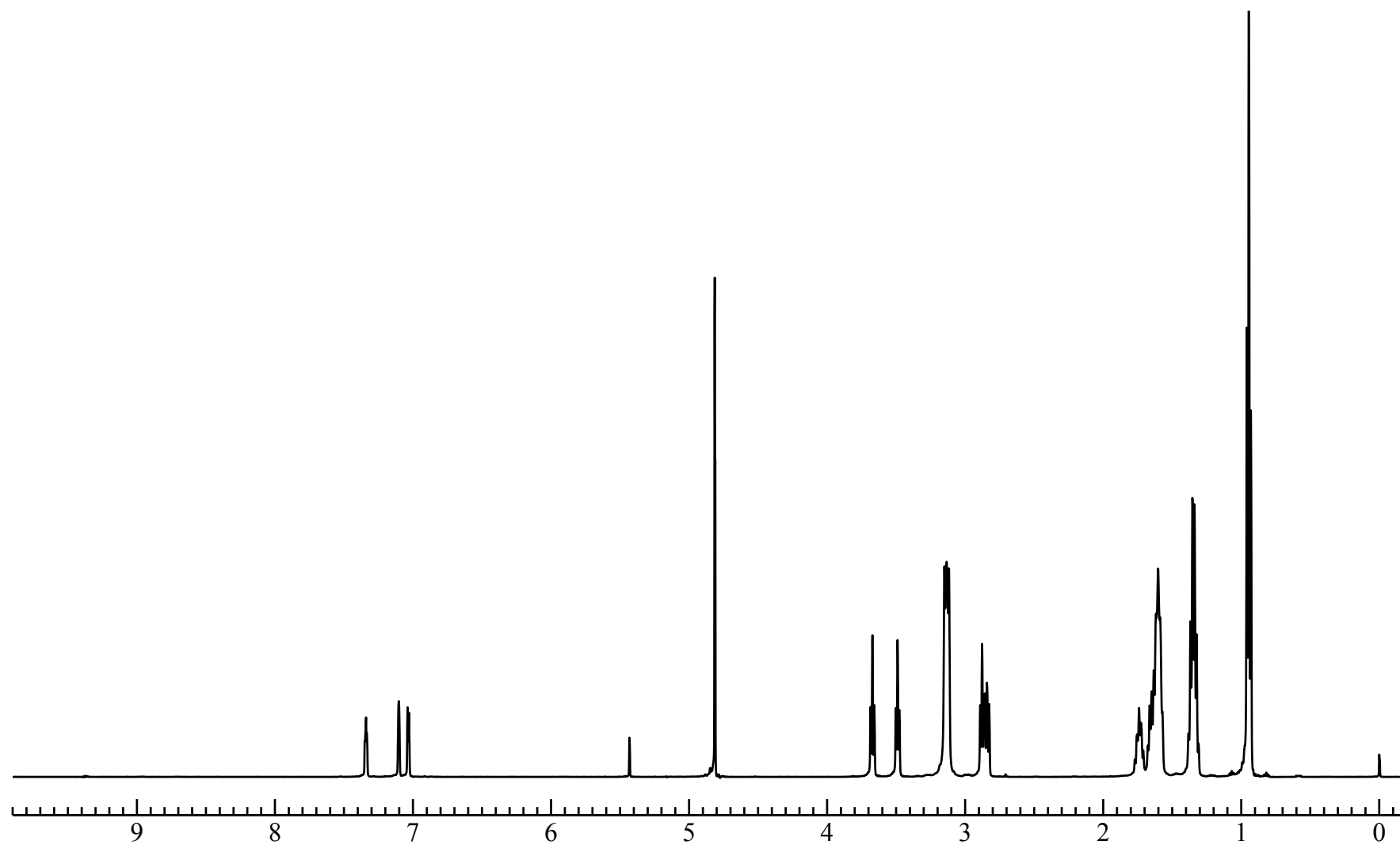


Fig.19 ^1H NMR spectrum of tetrabutylammonium (3-thienyl)ethoxybutanesulfonate (**12**) (D_2O)

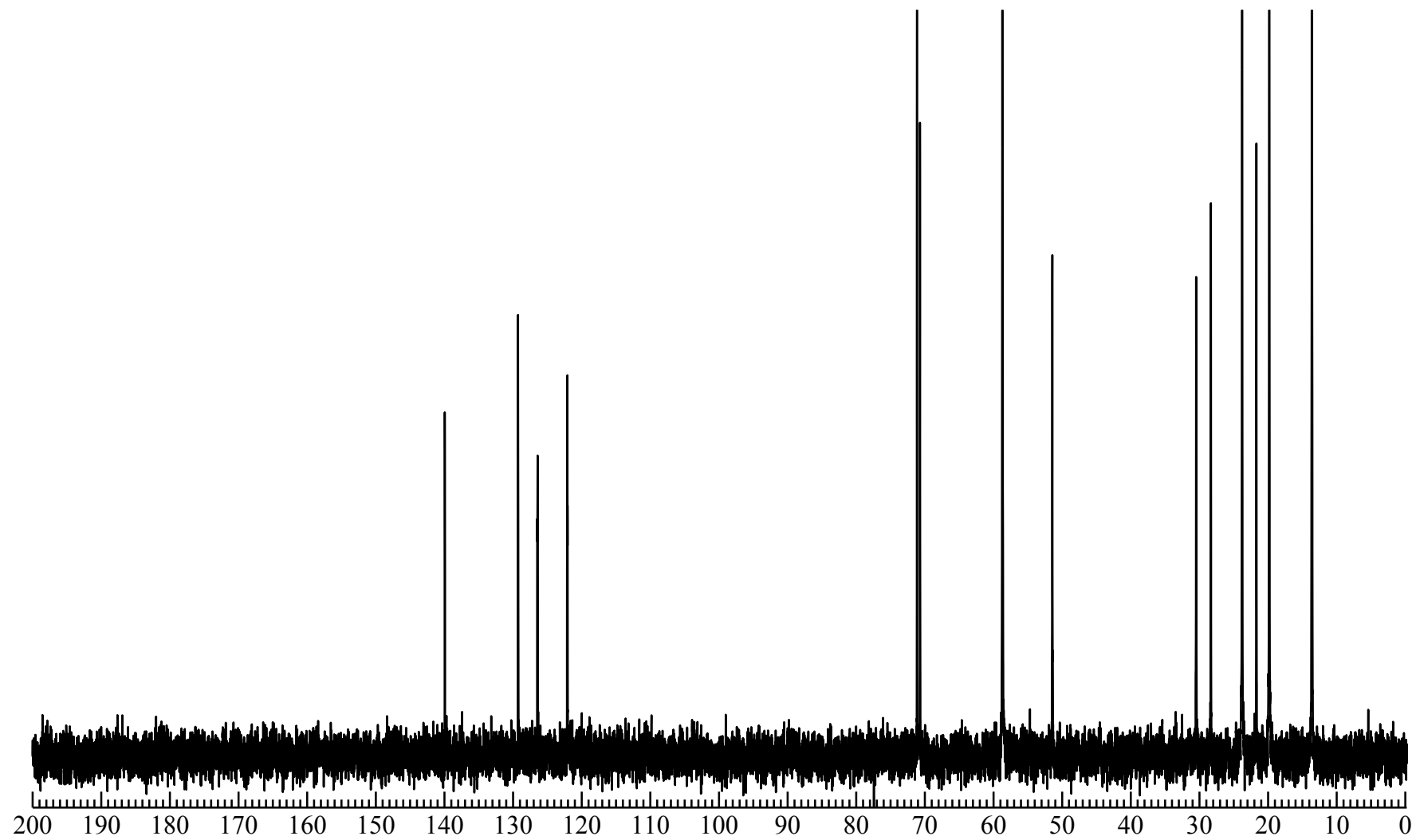


Fig.20 ^{13}C NMR spectrum of tetrabutylammonium (3-thienyl)ethoxybutanesulfonate (**12**) (D_2O)

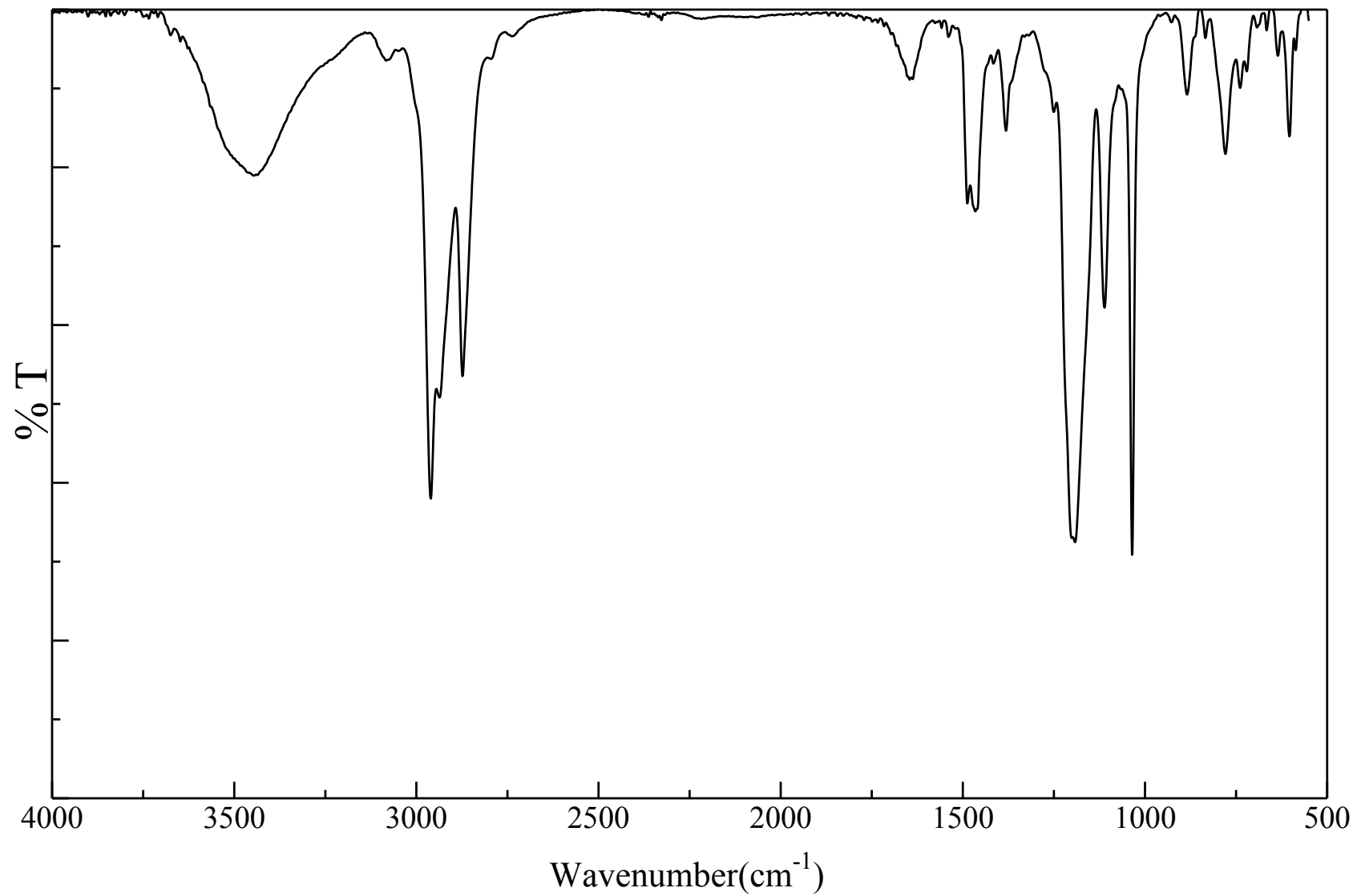


Fig.21 IR spectrum of tetrabutylammonium (3-thienyl)ethoxybutanesulfonate (**12**) (KBr)

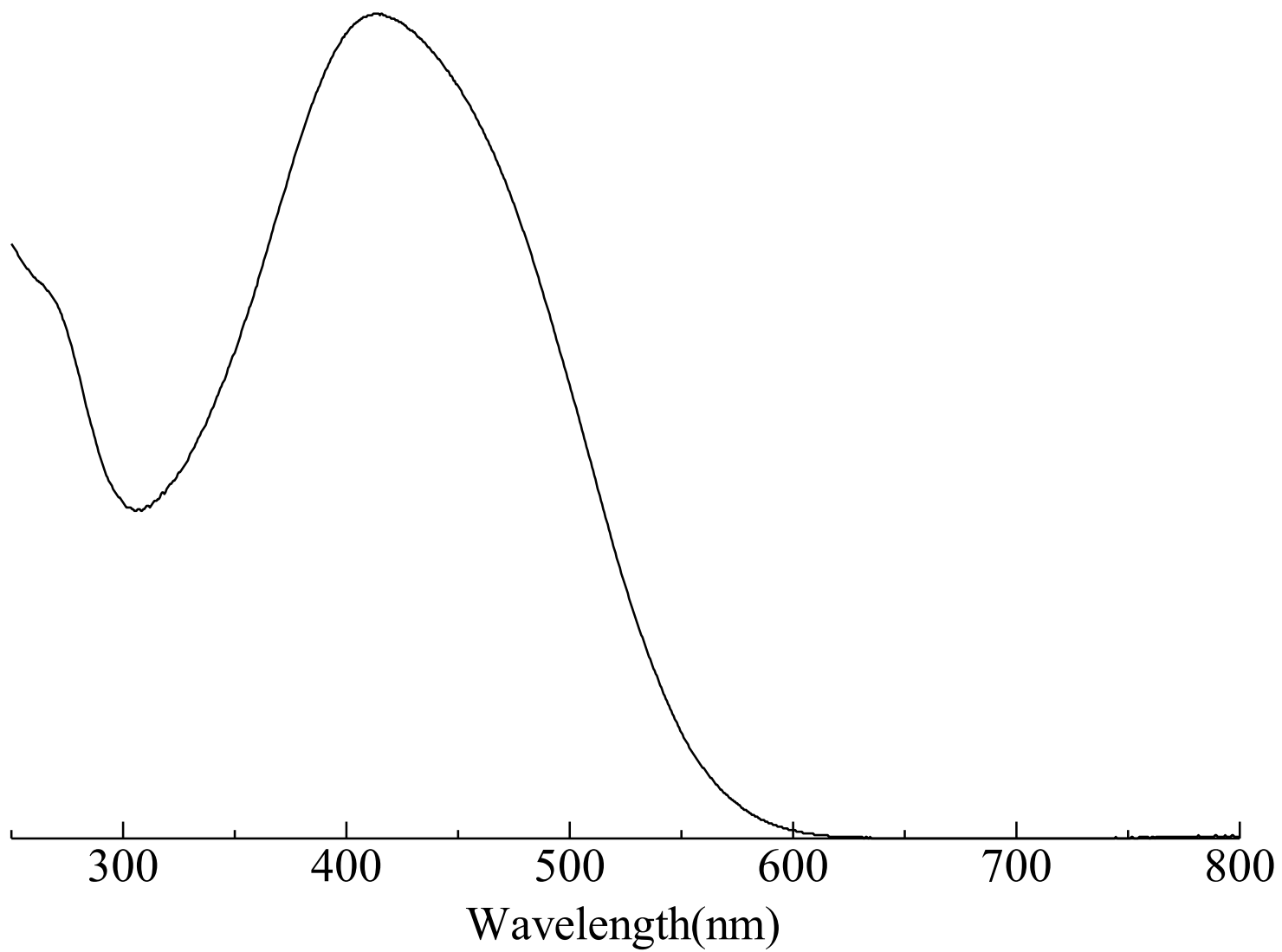


Fig.22 UV-vis spectrum of PTEBSA/Fe₃O₄ (**13**) (H₂O)

第3章

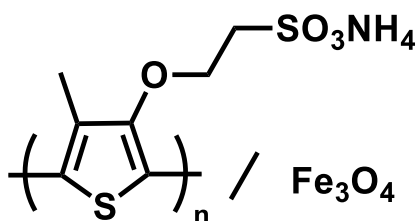
結果と考察

3-1 ポリマー合成

3-1-1 Poly(NH₄MTES)/Fe₃O₄ (5)の合成

チオフェン系モノマーの重合によく用いられる塩化鉄(III)を用いた酸化重合により合成した。CHCl₃を溶媒として行った。ポリマーが水溶性であるため、有機溶媒であるCHCl₃中の反応は不均一系で進行した。その後、文献通りの方法で脱ドーブを行うために10wt%アンモニア水溶液を加え、24h攪拌した。反応終了後、セライト濾過でろ過を行い、ろ液を濃縮液し、透析することで磁性流体を得た。これは脱ドーブ過程で磁性ナノ粒子である四酸化三鉄(Fe₃O₄)が生成したと考えられる。さらに、溶媒であるH₂Oを減圧留去することで金属光沢を有する黒色フィルム状固体(5)を得た。

ポリマー(5)は水溶性であったため、GPC測定に用いられるTHFに不溶であり、分子量の測定ができなかった。また、四酸化三鉄を含むため、¹H NMRによる構造解析が不可能である。このため、重合の進行はUV-vis測定により確認した。



得られた磁性流体

◆反応溶媒の影響

塩化鉄(III)を用いた酸化重合に用いられる反応溶媒(CHCl₃、CH₃CN、CH₃NO₂)を変えて、磁性粒子が生成するかどうかの検討を行い、その結果を以下の表にまとめた。溶媒量は全て5mlで行った。

solvent	Magnetism	Yield (g)
CHCl ₃	磁性あり	0.42
CH ₃ CN	磁性なし	0.09
CH ₃ NO ₂	磁性あり	0.30

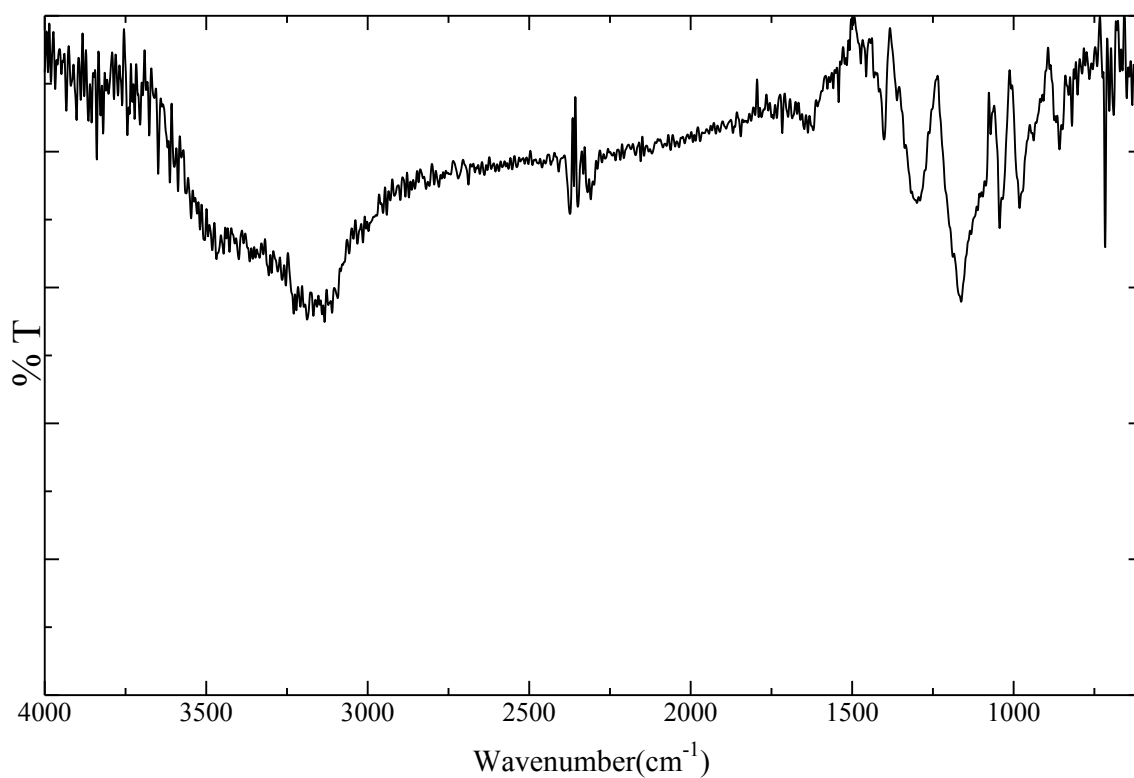
PTEBS/Fe₃O₄ (13)でも同様の実験を行ったが、同様の結果を得た。

塩化鉄(III)を用いるチオフェンの酸化重合は、現在のところ、明確な重合機構はわかっていない。最近になって、CHCl₃を溶媒とした酸化重合の場合、塩化第二鉄から塩化第一鉄への還元反応に加えて、塩化第一鉄から塩化第二鉄へ戻る反応が存在することが報告されている。今回は、CHCl₃とCH₃NO₂中での重合過程で生成した三価の鉄と二価の鉄の割合が磁性ナノ粒子の生成に適していたと考えられる。

◆キャラクターゼーション

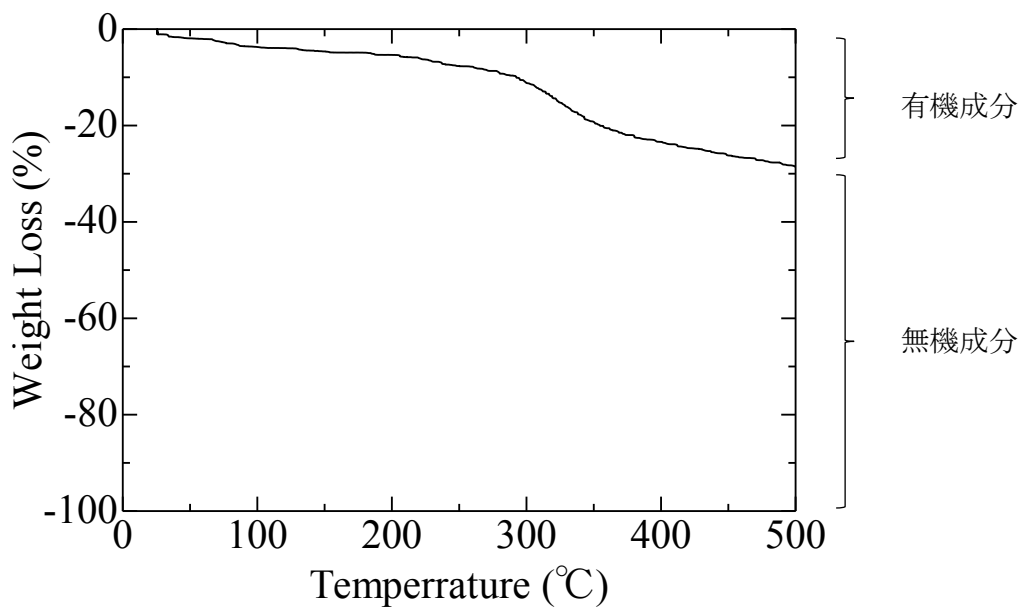
○赤外吸収スペクトル

Scheme 1 で合成したポリマーの重合が進行しているかどうかを確認するために赤外吸収スペクトルを測定した。700 cm^{-1} 付近にチオフェン環に由来する吸収、また、ポリチオフェン側鎖に帰属可能な 3150 cm^{-1} 付近に N^+ 、1160 cm^{-1} 付近に SO_2 結合、1040 cm^{-1} 付近に C-O-C 結合に由来する吸収ピークが観測された。このことより、チオフェンモノマーの酸化重合が進行したことが示唆された



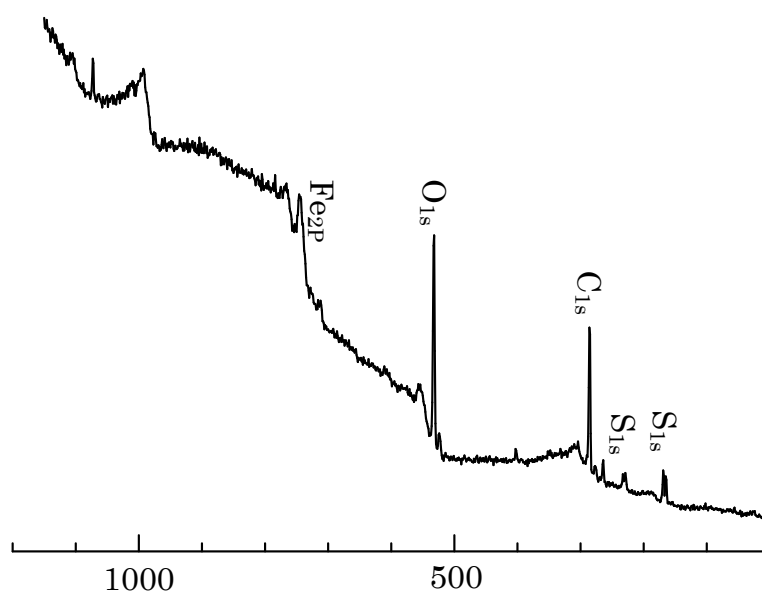
○熱分析

Al パンを使用して試料を窒素下 10 K/min で 600 °Cまで加熱し、測定を行った。100 °Cを過ぎてから徐々にポリチオフェン側鎖の分解に起因した重量減少が始まった。500 °Cまで加熱しても約 70%の重量が残っていることから、有機成分であるポリチオフェンに加えて、無機成分が含まれていることが示唆された。



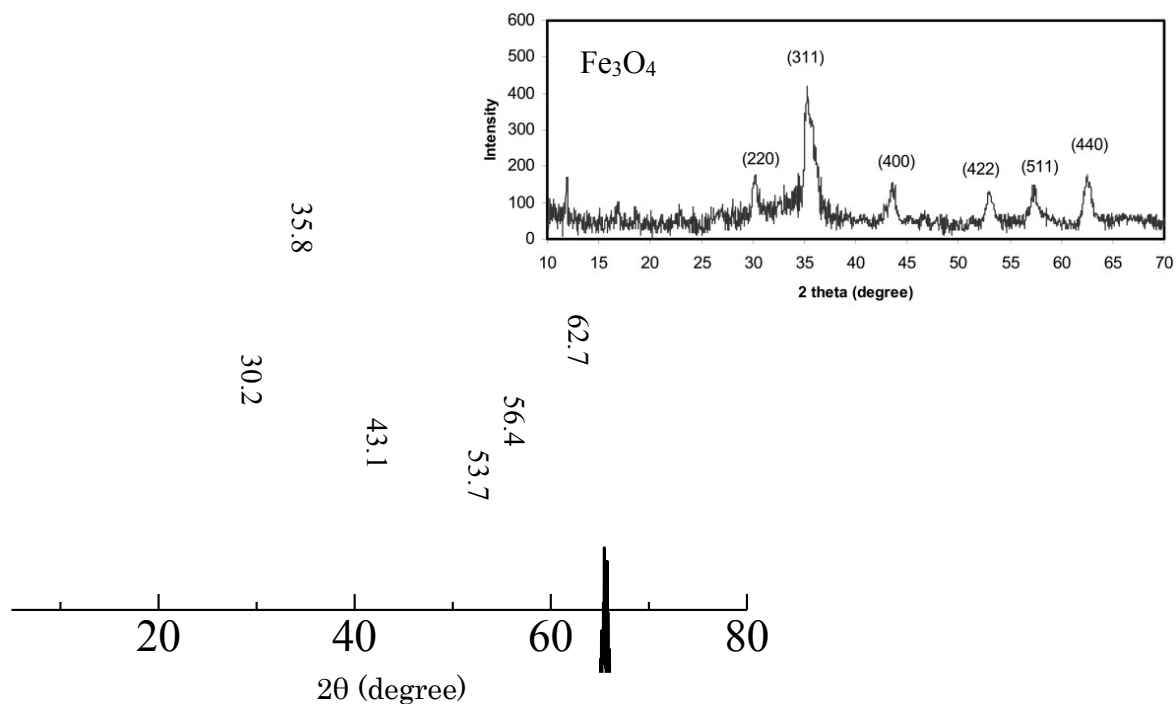
○X 線光電子分光 (ESCA)

下図にエッチング後の測定結果を示す。炭素と酸素に由来するピークを観測した他に、硫黄及び鉄に帰属可能なピークを観測した。このことより、鉄原子含有の無機成分が含まれていることが示唆された。



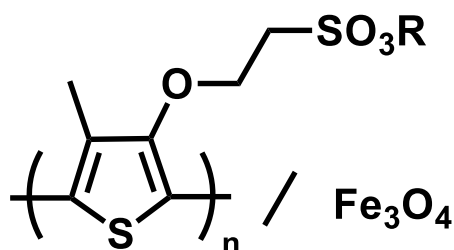
○X線回折法(XRD)

鉄の状態を明らかにするために XRD 測定を行った。2θ が 30°から 70°にかけて 6 本の回折ピークが観測された。これは四酸化三鉄の XRD パターンと完全に一致した。このことより、無機成分の構造としては四酸化三鉄であることが示唆された。



○元素分析

有機成分の構造を明確にするために、元素分析を行った。その結果、H : 2.87 wt%、C : 18.79 wt%、N : 1.59 wt%、X : 76.8wt%であった。XにはO原子、磁性ナノ粒子のFe原子が含まれるため、C/N, N/H, C/H を算出し、その結果を以下の表にまとめた。近い数字のものがないため断定はできないが、N原子を含むことより、アンモニウム塩である可能性が高く、これは10%アンモニア水溶液で脱ドーブを行った際にアンモニウム塩に変換されたものだと考える。



	C/N	N/H	C/H
Found	11.8	0.55	6.5
Calcd for R = H	-	-	8.4
Calcd for R = Na			9.3
Calcd for R = NH ₄	6.01	1.07	6.4

3-1-2 Poly(NaMTES) (6)の合成

チオフェン系モノマーの重合によく用いられる塩化鉄(III)を用いた酸化重合により合成した。CH₃Cl を溶媒として行った。ポリマーが水溶性であるため、有機溶媒である CH₃Cl 中の反応は不均一系で進行し、ヒドラジーン-水和物、1M NaOH メタノール溶液で処理することにより黒色粉末 (6) を得た。

ポリマー (6) は水溶性であったため、GPC 測定に用いられる THF に不溶であり、分子量の測定ができなかった。

また、¹H NMR による構造解析を試みたが、測定できなかった。これは酸化重合に用いた塩化鉄(III)の派生物がポリマー内に磁性物質として残存していたためであると考えられる。このため、重合の進行は UV-vis 測定により確認した。

3-1-3 Poly(MTESA) (7)の合成

イオン交換樹脂 (Dowex HCR-W2)を用いて酸化重合によって合成した Poly(NaMTES) (6)のイオン交換を行った。pH 試験紙によって反応の経過を確認し、構造の確認は UV-vis スペクトルの吸収波長の変化($\lambda=800\text{nm}$ 以上)により確認した。Poly(MTESA) (7)は Poly(NaMTES) (6)同様に水溶性であり、GPC による分子量の特定はできなかった。

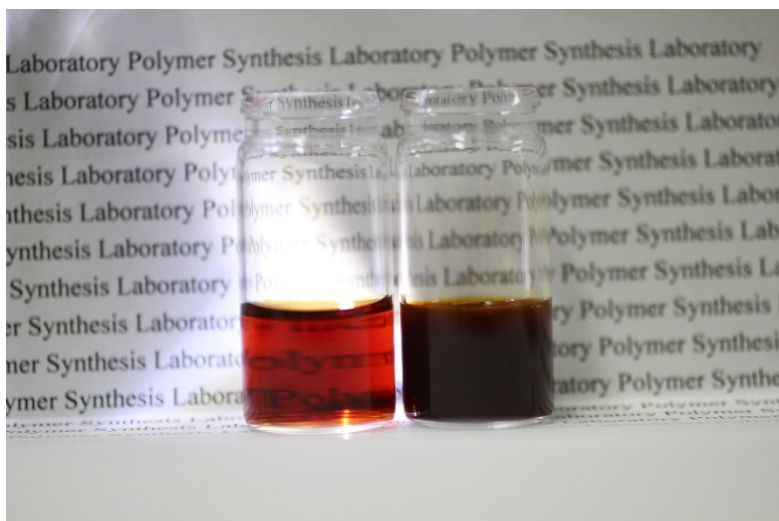
3-1-4 Poly[ammonium (3-thienyl)ethoxybutanesulfonate]/Fe₃O₄ (13)の合成

チオフェン系モノマーの重合によく用いられる塩化鉄(III)を用いた酸化重合により合成した。CH₃Clを溶媒として行った。ポリマーが水溶性であるため、有機溶媒であるCH₃Cl中の反応は不均一系で進行した。その後、文献通りの方法で脱ドープを行うために10wt%アンモニア水溶液を加え、24h攪拌した。反応終了後、セライト濾過でろ過を行い、ろ液を濃縮液し、透析することで磁性流体と得た。これは脱ドープ過程で磁性ナノ粒子である四酸化鉄(Fe₃O₄)が生成したと考えられる。さらに、溶媒であるH₂Oを減圧留去することで金属光沢を有する黒色フィルム状固体(13)を得た。

ポリマー(13)は水溶性であったため、GPC測定に用いられるTHFに不溶であり、分子量の測定ができなかった。また、四酸化三鉄を含むため、¹H NMRによる構造解析が不可能である。このため、重合の進行はUV-vis測定により確認した。

◆磁性の制御

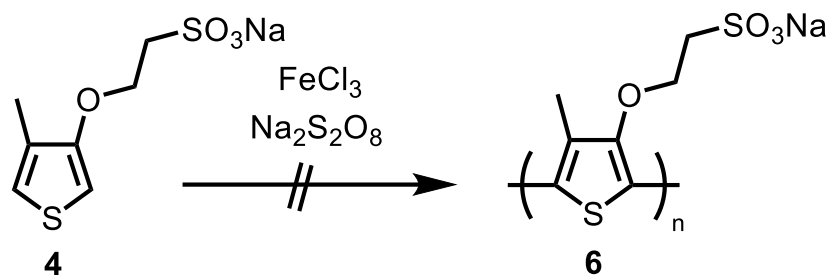
後処理のバブリング時間を調節することでポリマーの磁性を制御することが可能であった。バブリング時間を数時間にした場合、ろ液は濁っており、磁性ナノ粒子が分散したコロイド溶液となる。さらにバブリングを行った場合、生成した磁性ナノ粒子が凝集し、ろ過で磁性ナノ粒子を除去することが可能となり、透明なろ液を得ることができる。



(左)磁性なし (右) 磁性あり

3-2 酸化重合以外での Poly(NaMTES) (6)の合成検討⁷⁾

塩化鉄を触媒とする酸化重合では、ポリマー中に極微量の常磁性物質の鉄が残留し、生成ポリマーの NMR 測定が困難という欠点を有する。そこで下記に示すスキームにしたがって、酸化重合以外での方法で **6** の重合を検討した。



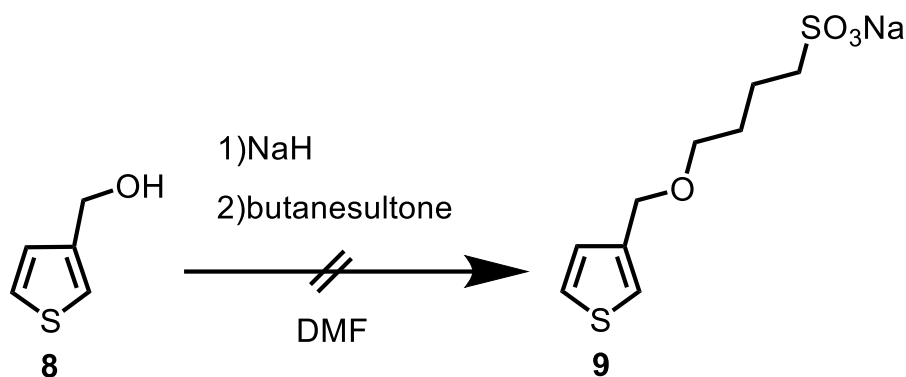
Run	4, g (mmol)	FeCl ₃ , g (mmol)	Na ₂ S ₂ O ₈ , g (mmol)	H ₂ O, mL	Temp., °C	Time, h	Yield, g
1	0.24 (1.0)	0.10 (0.60)	0.48 (2.0)	8	rt	3	-

マグネティックスターラーを備え付けた 30 ml ナスフラスコに **4**、蒸留水を加え攪拌した。溶解後、蒸留水に溶解させた Sodium peroxodisulfate、塩化鉄 (III) を加え、3h 攪拌した。反応終了後、アセトンを反応系に加え、反応を停止させた。その後、遠心分離によりポリマーを単離しようと試みたが、得られたのは水溶性の淡黄色油状液体であり、重合の進行が確認できなかった。

3-3 Poly[(3-thienyl)methoxybutanesulfonate]の合成検討

3-3-1 モノマー(3-thienyl)methoxybutanesulfonate (9) の合成⁶⁸⁾

Poly[(3-thienyl)methoxybutanesulfonate]の合成検討を行うため、まず下記に示す文献記載の方法で9の合成を試みた。



Run	8, g (mmol)	NaH, g (mmol)	Butanesultone, g (mmol)	DMF, mL	Temp, °C	Time, h	Yield, g (%)
1	1.0 (8.8)	0.48 (12)	1.2 (8.8)	40	rt	48	—

Run 1: マグネティックスターラーを備え付け、氷浴で冷却した 50mL ナスフラスコに **8**、sodium hydride 60% in mineral oil、DMF を加えた。その後、室温で 24h 攪拌し、1,4-butanesultone を加えてさらに 24h 反応させた。反応終了後、ガラスフィルターでろ過することで黄土色粉末を得た。しかし、構造を ¹H NMR で確認したが、目的物に帰属可能なピークは観測できなかった。

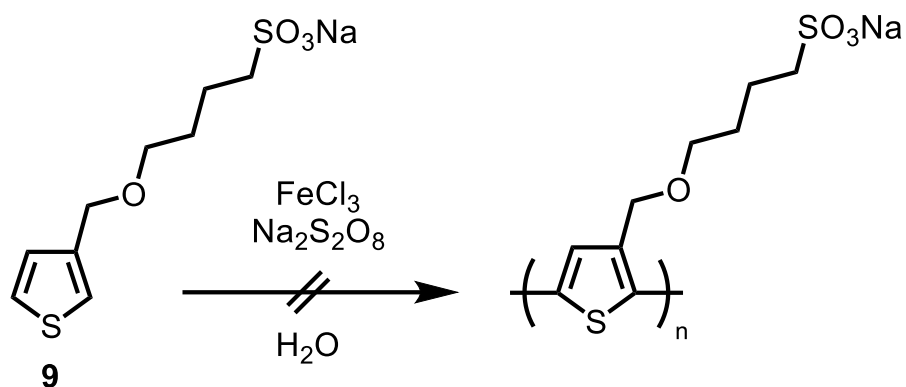
そこで次に、炭素数がひとつ多い **11** と同様の反応条件で **9** の合成と検討した。(Run 2)

Run	8, g (mmol)	NaH, g (mmol)	Butanesultone, g (mmol)	toluene, mL	Temp, °C	Time, h	Yield, g (%)
2	0.5 (4.4)	0.21 (8.9)	0.66 (4.8)	28	reflux	2.5	—
3	0.5 (4.4)	0.24 (6.0)	0.60 (4.4)	20	rt	48	1.1 (91)

Run 2: マグネティックスターラーを備え付けた 50 ml ナスフラスコに **8**、sodium hydride 60% in mineral oil、toluene を加え、窒素雰囲気下で 30 分攪拌した。さらに混合溶液に 1,4-butanesultone を加え、2 h 加熱還流した。反応終了後、acetone を反応系に加え、遠心分離で単離した。acetone で洗浄を行い、減圧乾燥した。¹H NMR で構造を確認したところ、目的物のピークを確認したが、ほとんど反応が進行していないことがわかった。

Run 3: Run 1 の反応条件で溶媒を toluene に変更して、同様の条件で反応を行ったところ、淡黄色粘性固体として、**9** を得た。

3-3-2 Poly[(3-thienyl)methoxybutanesulfonate]の合成検討⁷⁾



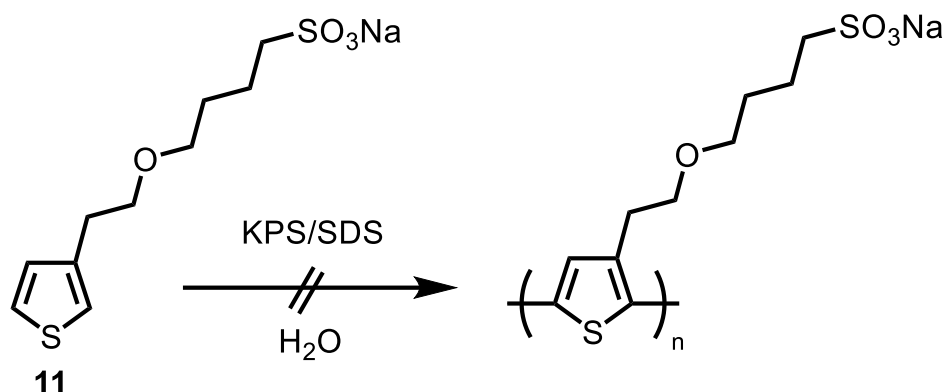
Run	9, g (mmol)	FeCl ₃ , g (mmol)	Na ₂ S ₂ O ₈ , g (mmol)	H ₂ O, mL	Temp., °C	Time, h	Yield, g
1	0.54 (2.0)	0.19 (1.2)	0.95 (4.0)	16	rt	3	-

マグネティックスターラーを備え付けた 30 ml ナスフラスコに **9**、蒸留水を加え攪拌した。溶解後、蒸留水に溶解させた Sodium peroxodisulfate、塩化鉄 (III) を加え、3h 攪拌した。反応終了後、アセトン反応系に加え、反応を停止させた。その後、遠心分離により褐色固体を得た。得た固体の水溶液はポリチオフェン特有の蛍光を示さなかったため、反応は進行したもののオリゴマー程度であることが考えられる。

3-4 酸化重合以外での(3-thienyl)ethoxybutanesulfonate (**11**)の重合検討⁷⁾⁸⁾

塩化鉄を触媒とする酸化重合では、ポリマー中に極微量の常磁性物質の鉄が残留し、生成ポリマーの NMR 測定が困難という欠点を有する。そこで、酸化重合以外での方法で **11** の重合を検討した。

(1) 乳化条件下での重合



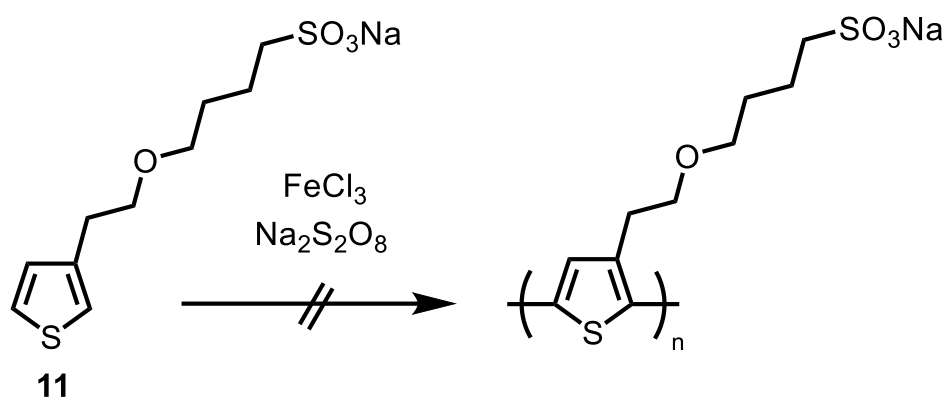
Run	11 , g (mmol)	KPS, g (mmol)	SDS, g (mmol)	H ₂ O, mL	Temp, °C	Time, h	Yield, g (%)
1	0.29 (1.0)	0.27 (1.0)	0.15 (0.50)	10	70	20	—
2	1.5 (5.4)	1.5 (5.4)	0.78 (2.7)	7.5	70	67	—

KPS : Potassium persulfate

SDS : sodium dodecyl sulfate

Run1 : マグネティックスターラーを備え付けた 30 ml ナスフラスコに **9**、SDS、蒸留水を加え、10 分間超音波にかけて溶解させた。その後、反応系を 70°C にして、蒸留水に溶解させた KPS を加え、5 時間攪拌した。反応終了後、MeOH を反応系に加え、反応を停止させた。その後、遠心分離で沈殿物を単離し、ベージュ色粉末を得た。しかし、ポリチオフェン特有の光沢フィルムではため、重合が進行していないと考えられる。

Run2 : **Run 1** では文献通りの溶媒量ではなかったため、**9** の仕込み量を多くすることで文献通りの溶媒量で再度同様の実験を行った。得られた沈殿物は固体状態でポリチオフェン特有の橙色の蛍光を示したが、形状が光沢フィルムではないため、ほとんど重合が進行していないと考えられる。

(2) H₂O 中で少量の塩化鉄 (III) を用いる重合方法

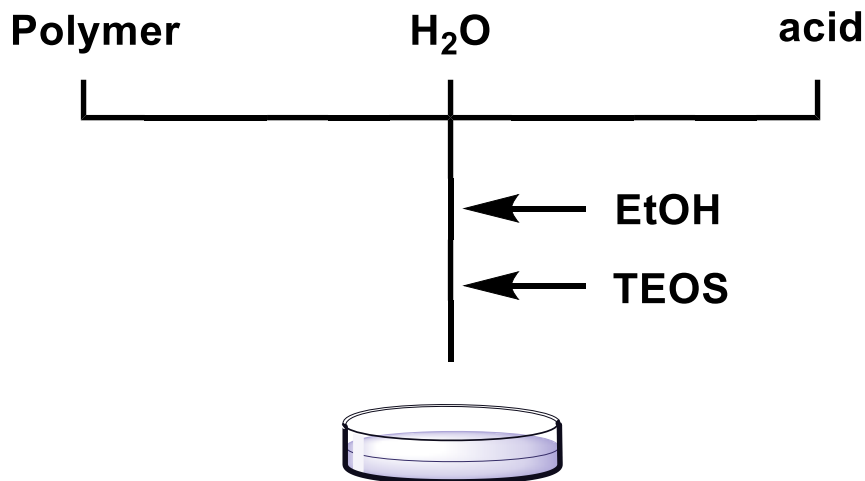
Run	11 , g (mmol)	FeCl ₃ , g (mmol)	Na ₂ S ₂ O ₈ , g (mmol)	H ₂ O, mL	Temp., °C	Time, h	Yield, g
1	0.29 (1.0)	0.10 (0.60)	0.48 (2.0)	8	rt	3	-

マグネティックスターラーを備え付けた 30 ml ナスフラスコに **11**、蒸留水を加え攪拌した。溶解後、蒸留水に溶解させた Sodium peroxodisulfate、塩化鉄 (III) を加え、3h 攪拌した。反応終了後、アセトン反応系に加え、反応を停止させた。その後、遠心分離により沈殿物を単離し、褐色固体を得た。しかし、再沈殿で精製を行う際、水に不溶であったことから目的物である水溶性ポリマーは得られなかったと考える。また、得られた沈殿物はアセトン、CHCl₃、CH₂Cl₂、MeOH にも不溶であった。

3-5 ハイブリッド薄膜の評価①

3-5-1 Poly(NH₄MTES)/Fe₃O₄ (5)を用いたゾル-ゲル法によるハイブリッド薄膜の調製

以下の手順でハイブリッドを作製した。



Run	Polymer, mg	TEOS, g (mmol)	1N HCl	1N HNO ₃	CH ₃ CH ₂ COOH	EtOH	H ₂ O
1	—	0.20 (1.0)	4 滴	—	—	8 滴	※
2	10	0.20 (1.0)	4 滴	—	—	8 滴	※
3	10	0.20 (1.0)	—	4 滴	—	16 滴	※
4	10	0.20 (1.0)	—	—	4 滴	22 滴	※

※ポリマーが蒸留水に溶解しにくかったため、大量の蒸留水に溶解させ、その後濃縮した。

Run2-4 で得られたハイブリッドは導電性を示した。さらにハイブリッド薄膜を 120°Cで加熱した。Run2 は加熱後も導電性を保ったままであったが、Run3,4 は導電性を示さなかった。これよりポリマーによる導電性ではなく、導電性はゾル-ゲル法で用いる酸の H⁺が残存していたであることが考えられる。

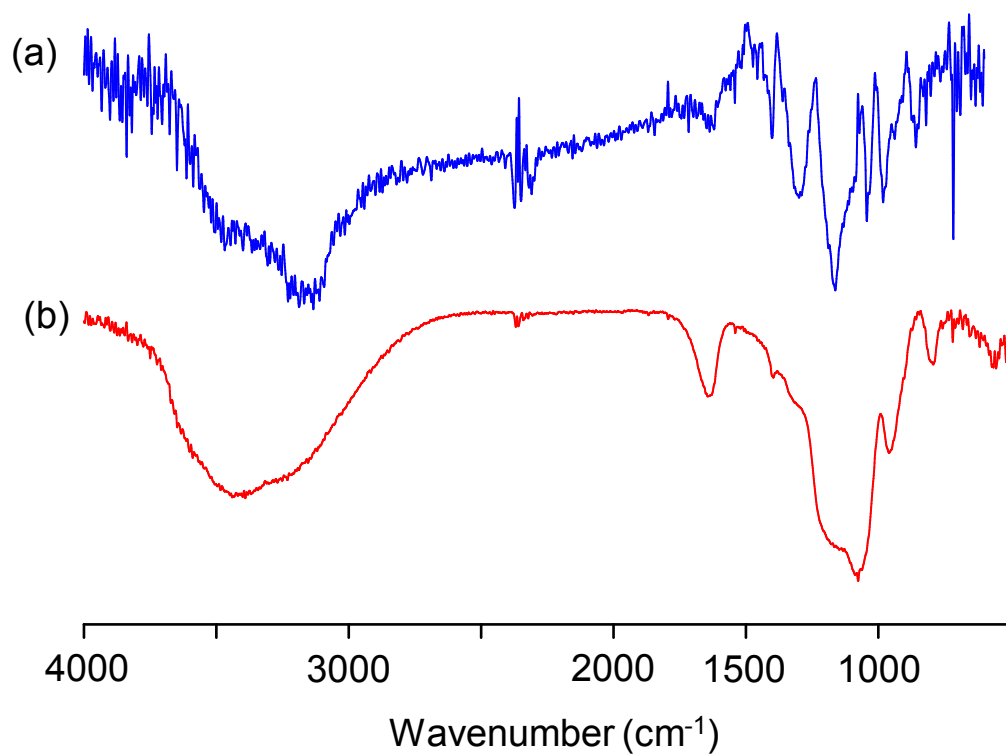
また、磁性流体を用いて得られたハイブリッドはハイブリッド後も磁性を保っていた。(写真は Run 2)



(左) ハイブリッド前の磁性流体

(右) ハイブリッド後の様子

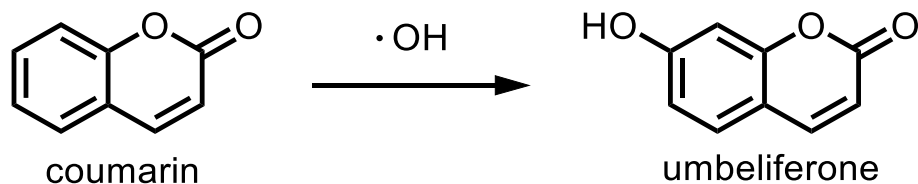
ハイブリッド前後の IR スペクトルを以下に示す。



(a) ハイブリッド前 (b) ハイブリッド後

ハイブリッド後の IR スペクトルより、ポリマーのピーク以外にシリカ (3400 cm^{-1} 、 1100 cm^{-1} 、 800 cm^{-1}) に帰属可能なピークが観測され、シリカとのハイブリッドが得られたことが示唆された。

3-5-2 クマリンを用いる・OH 検出実験



非蛍光性クマリンは、ヒドロキシラジカルによって7位に水酸基が導入され、ウンベリフェロンを与えることが知られている。ウンベリフェロンは青い蛍光を発し、その蛍光はPLスペクトルで確認できる。

・OH 検出実験のために、新たに以下のハイブリッドを調製した。

Run	Polymer,	TEOS,	1N HCl	EtOH	H ₂ O
		g (mmol)			
1	Poly(NH ₄ MTES)/Fe ₃ O ₄ 25mg	0.21 (1.0)	4 滴	8 滴	※
2	Poly(NaMTES) 10mg	0.21 (1.0)	4 滴	8 滴	※

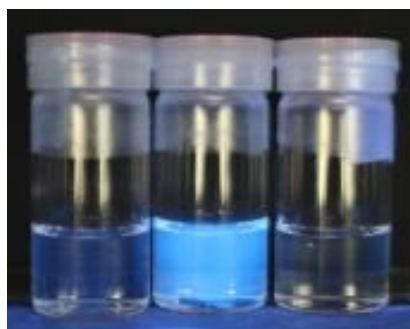
※ポリマーが蒸留水に溶解しにくかったため、大量の蒸留水に溶解させ、その後濃縮した。

◆Poly(MTES)/Fe₃O₄/SiO₂ (Run1)の光触媒評価

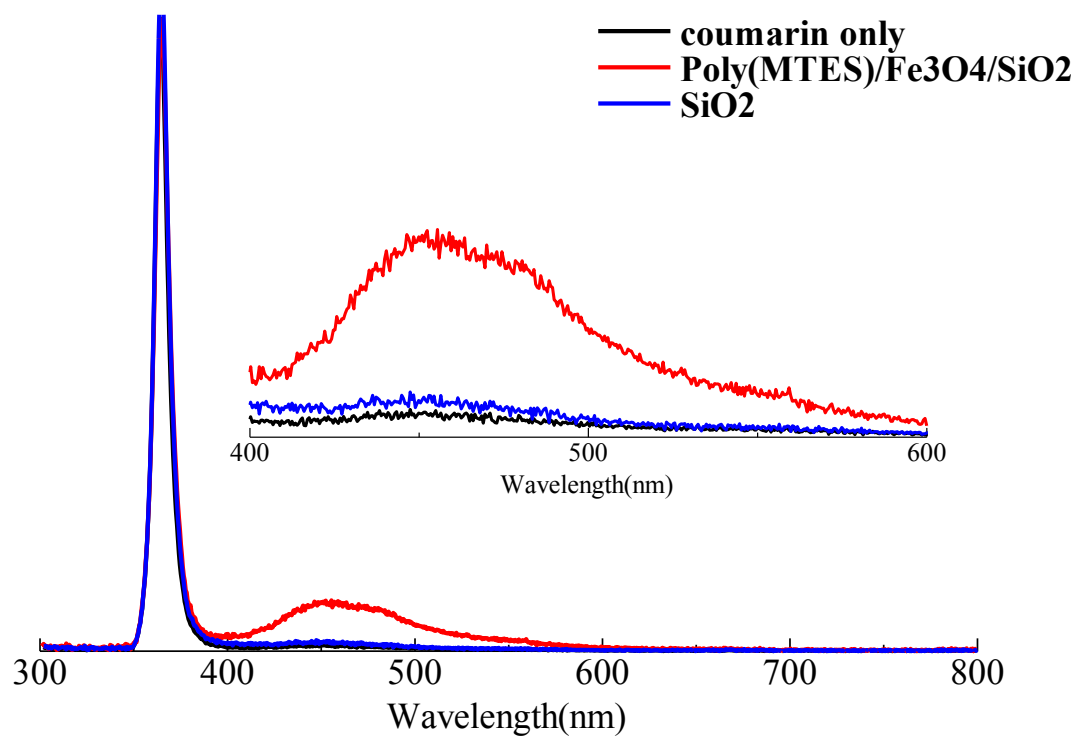
(1) 400W 水銀ランプ

今回は 0.4 mM クマリン水溶液 3 mL に上記で作成した Run 1 のハイブリッドと SiO₂ 粒子 20 mg を懸濁させ、水銀ランプ 400 W を 1 日照射後、蛍光スペクトルを測定した。以下にその結果を示す。

	0.4mM クマリン水溶 液 mL	mg	Time, day	条件
Poly(MTES)/Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	3	20	1	水銀ランプ
SiO ₂	3	20	1	水銀ランプ
クマリン水溶液	3	—	1	水銀ランプ



左から SiO₂、Poly(MTES)/Fe₃O₄/SiO₂、クマリン水溶液

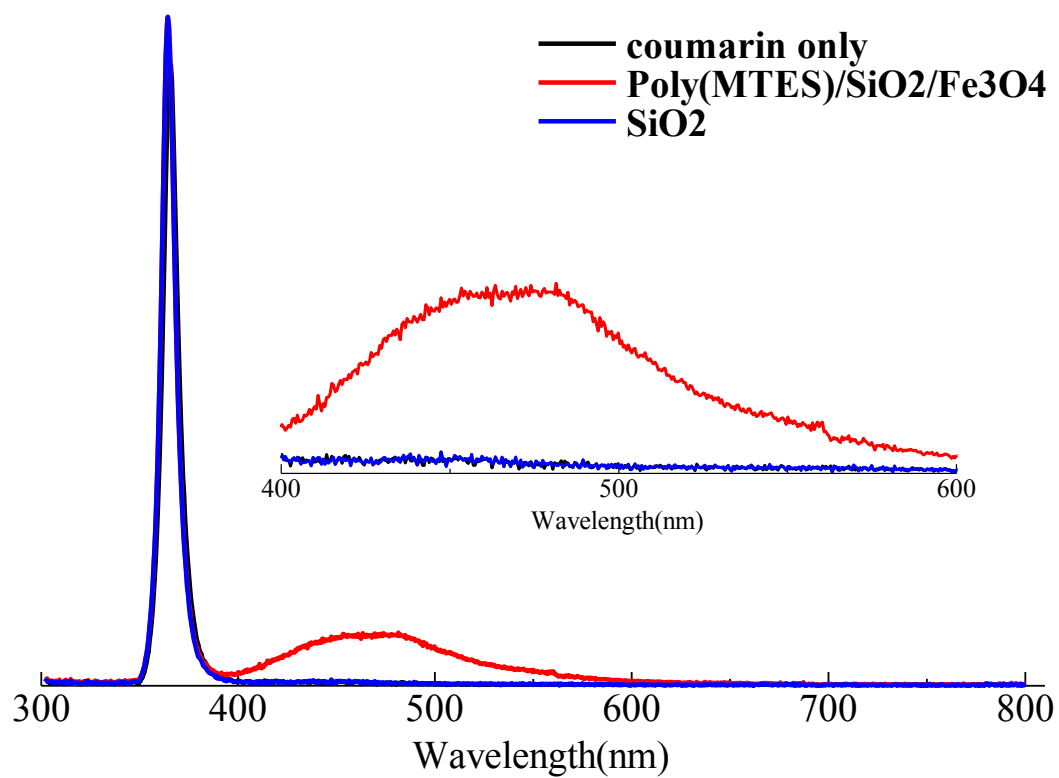


ポリマー含有のハイブリッドのみウンベリフェロン由来のピークが観測され、目視でも青色の蛍光が確認できた。

(2) 暗所

0.4 mM クマリン水溶液 3 mL に上記で作成した Run 1 のハイブリッドと SiO₂ 粒子 20 mg を懸濁させ、サンプル瓶にアルミホイルを巻き、5 日間静置し、蛍光スペクトルを測定した。以下にその結果を示す。

	mg	0.4mM クマリン水溶液 液 mL	Time, day	条件
Poly(MTES)/Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	20	3	5	暗所
SiO ₂	20	3	5	暗所
クマリン水溶液	—	3	5	暗所



暗所下でも、ポリマー含有のハイブリッドのみウンベリフェロン由来のピークが観測された。これらの実験により、ポリマーまたは磁性ナノ粒子が $\cdot\text{OH}$ の生成に関与していることが示唆された。

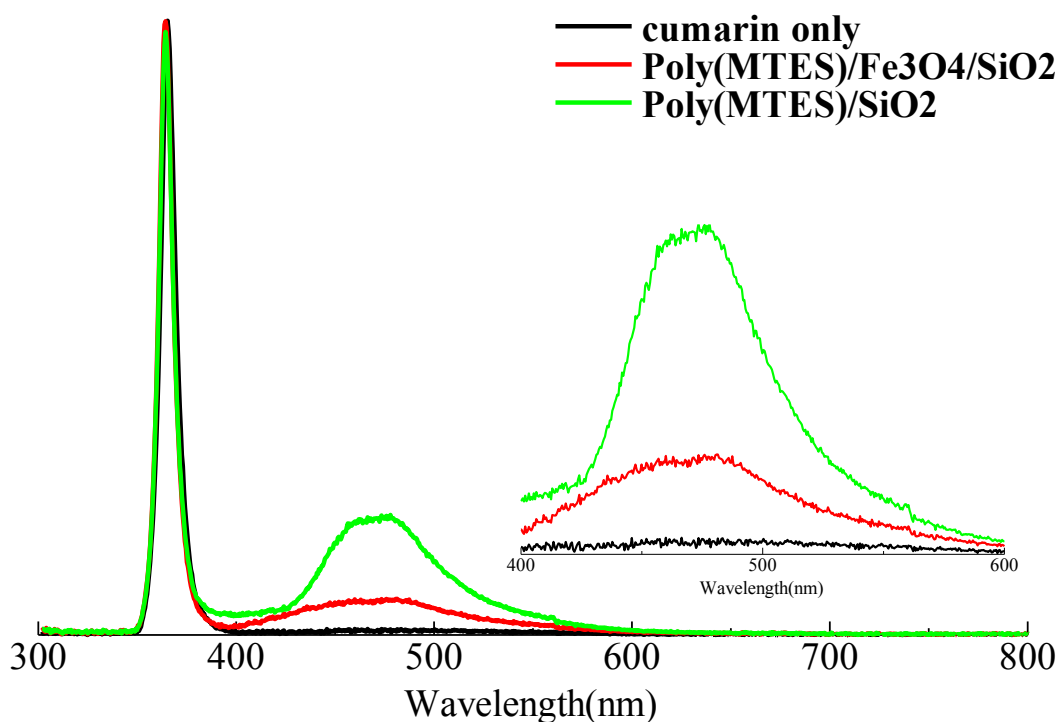
3-5-3 磁性ナノ粒子の影響調査

・OH 生成のメカニズムを明確にするために、磁性ナノ粒子の影響を調査した。Run 1、Run 2 のハイブリッドを用いて、クマリンを用いた・OH 検出実験を行った。

(1) 暗所

0.4 mM クマリン水溶液 3 mL にポリマー含有量が等量になるようにそれぞれハイブリッドを懸濁させ、暗所下で 3 日間静置後、蛍光スペクトルを測定した。以下にその結果を示す。

	0.4mM クマリン水溶 液 mL	Time, day	条件
Poly(MTES)/Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	50 mg	3	暗所
Poly(MTES)/SiO ₂	32 mg	3	暗所
クマリン水溶液	—	3	暗所

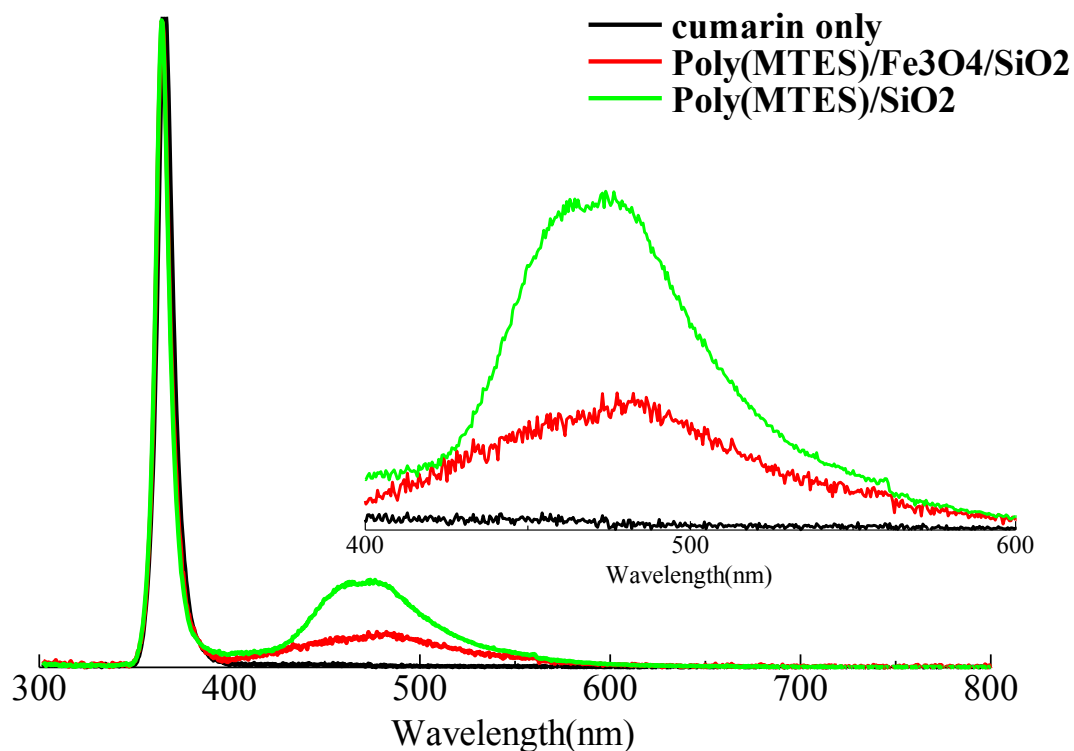


ポリマー含有のハイブリッドでウンベリフェロン由来のピークを観測した。また、磁性ナノ粒子を含む Poly(MTES)/Fe₃O₄/SiO₂ よりも含まない Poly(MTES)/SiO₂ の方が強い蛍光を観測した。

(2) 暗所×磁場

0.4 mM クマリン水溶液 3 mL にポリマー含有量が等量になるようにそれぞれハイブリッドを懸濁させ、サンプル瓶にアルミホイルを巻き、マグネティックスターラー上で 2 日間静置させた。その後、蛍光スペクトルを測定した。以下にその結果を示す。

	0.4mM クマリン水溶液		Time, day	条件
	mg	mL		
Poly(MTES)/Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	50	3	2	暗所×磁場
Poly(MTES)/SiO ₂	32	3	2	暗所×磁場
クマリン水溶液	—	3	2	暗所×磁場



ポリマー含有のハイブリッドでウンベリフェロン由来のピークを観測した。また、磁性ナノ粒子を含む Poly(MTES)/Fe₃O₄/SiO₂ よりも含まない Poly(MTES)/SiO₂ の方が強い蛍光を観測した。

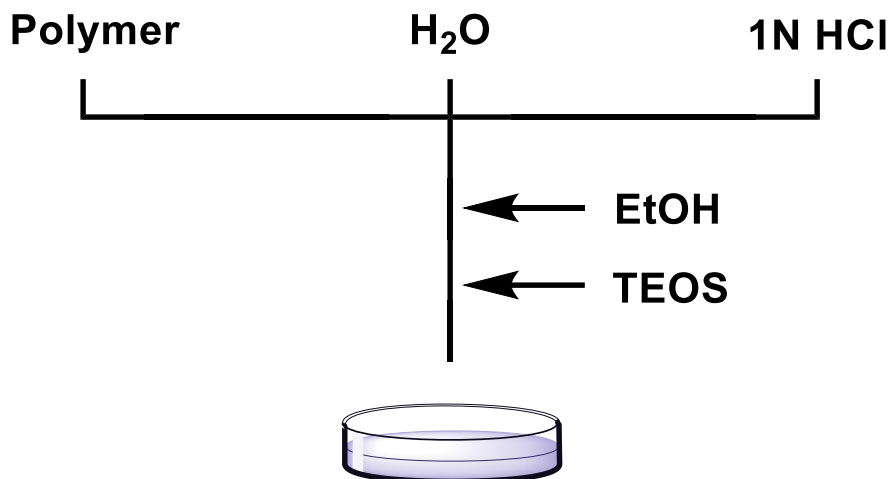
以上の結果より、 $\cdot\text{OH}$ 生成に関与しているのは磁性ナノ粒子ではなく、ポリマーであることがわかった。さらに、磁性ナノ粒子が $\cdot\text{OH}$ の阻害していることが示唆された。しかし、ポリマーが水に溶解すると青色の蛍光を発するため、溶出している可能性もあるため、クマリンを用いた $\cdot\text{OH}$ 検出実験の信憑性は低いと考えられる。

3-6 ハイブリッド薄膜の評価②

3-6-1 Poly[ammonium (3-thienyl)ethoxybutanesulfonate]を用いた

ゾルゲル法によるハイブリッド薄膜の調製

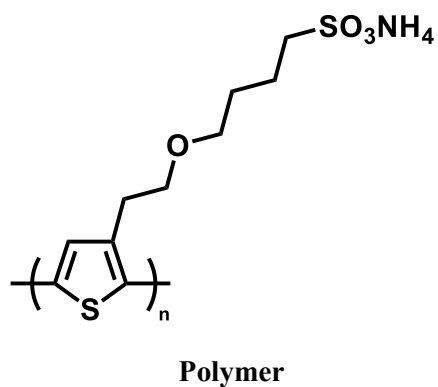
以下の手順でハイブリッドを作製した。



Run	Polymer,	Polymer,	TEOS,	H ₂ O	Polymer content,
		mg	g (mmol)	mL	wt%
1	—	—	0.21 (1.0)	0.10	—
2	Polymer	3.5	0.21 (1.0)	0.10	5.5
3	Polymer	15	0.21 (1.0)	0.10	20
4	Polymer	26	0.21 (1.0)	0.10	30
5	Polymer	40	0.21 (1.0)	0.10	40
6	Polymer /Fe ₃ O ₄	3.5	0.20 (1.0)	0.10	5.5
7	Polymer /Fe ₃ O ₄	15	0.20 (1.0)	0.10	20

Conditions : 1N HCl=0.10g, EtOH=0.50mL

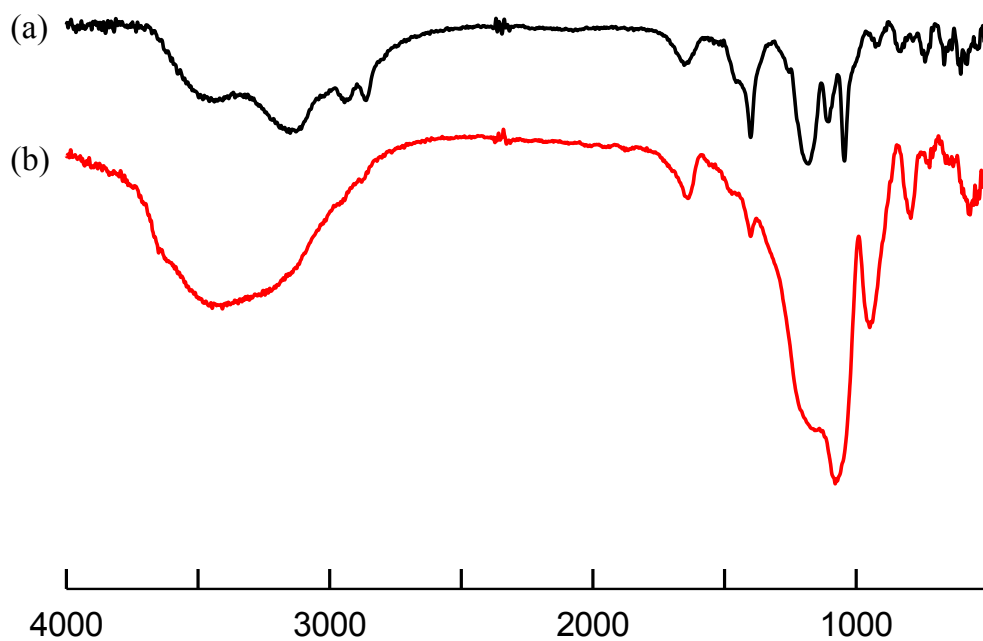
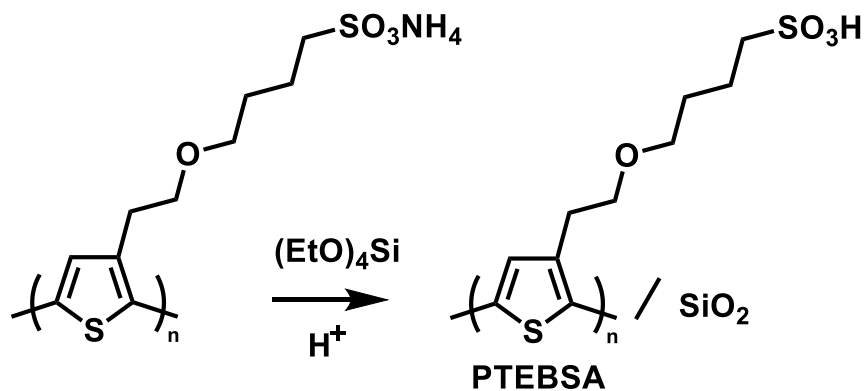
Run1-6 では均一なハイブリッド薄膜が得られたが、Run7 は磁性ナノ粒子が分散せずに沈殿してしまい、不均一なハイブリッド薄膜が得られた。よって、Run1-6 を用いて光触媒活性の評価を検討する。



◆IR スペクトル

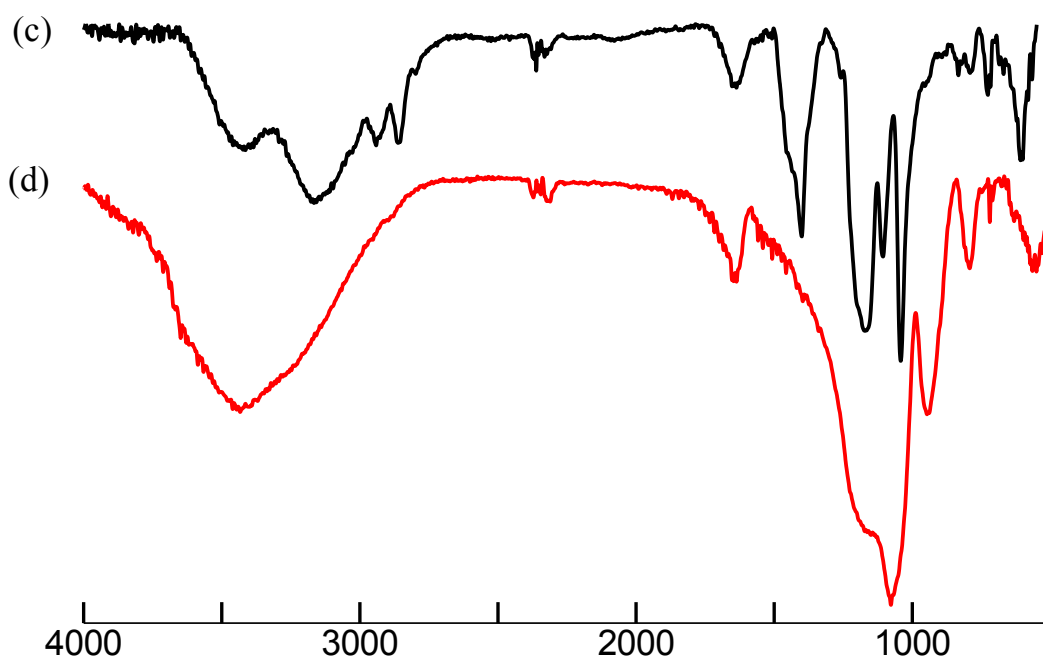
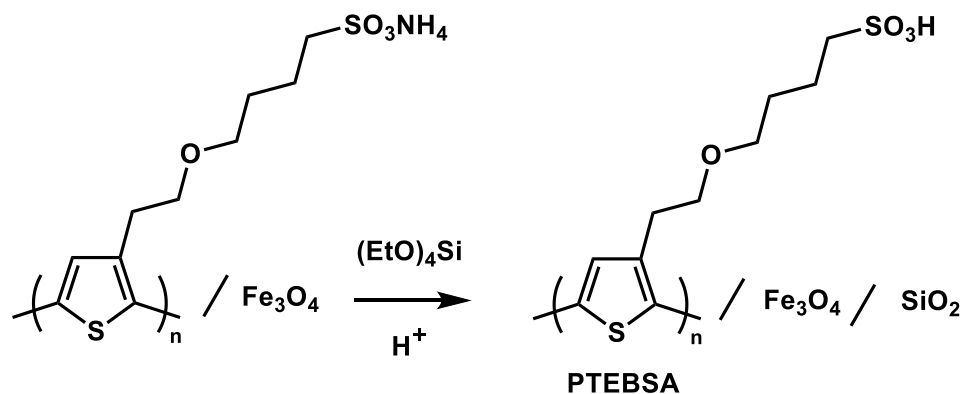
ハイブリッド前後の IR スペクトルを以下に示す。

(1) 磁性ナノ粒子を含まないポリマー



(a) ハイブリッド前 (b) ハイブリッド後

(2) 磁性ナノ粒子を含むポリマー



(c) ハイブリッド前 (d) ハイブリッド後

磁性を有無関わらず、ハイブリッド前後の IR スペクトルより、ポリマーのピーク以外にシリカ (3400cm^{-1} 付近、 1100cm^{-1} 付近、 800cm^{-1} 付近) に帰属可能なピークが観測され、シリカとのハイブリッドが得られたことが示唆された。

3-6-2 ハイブリッド薄膜を用いた MB 分解実験

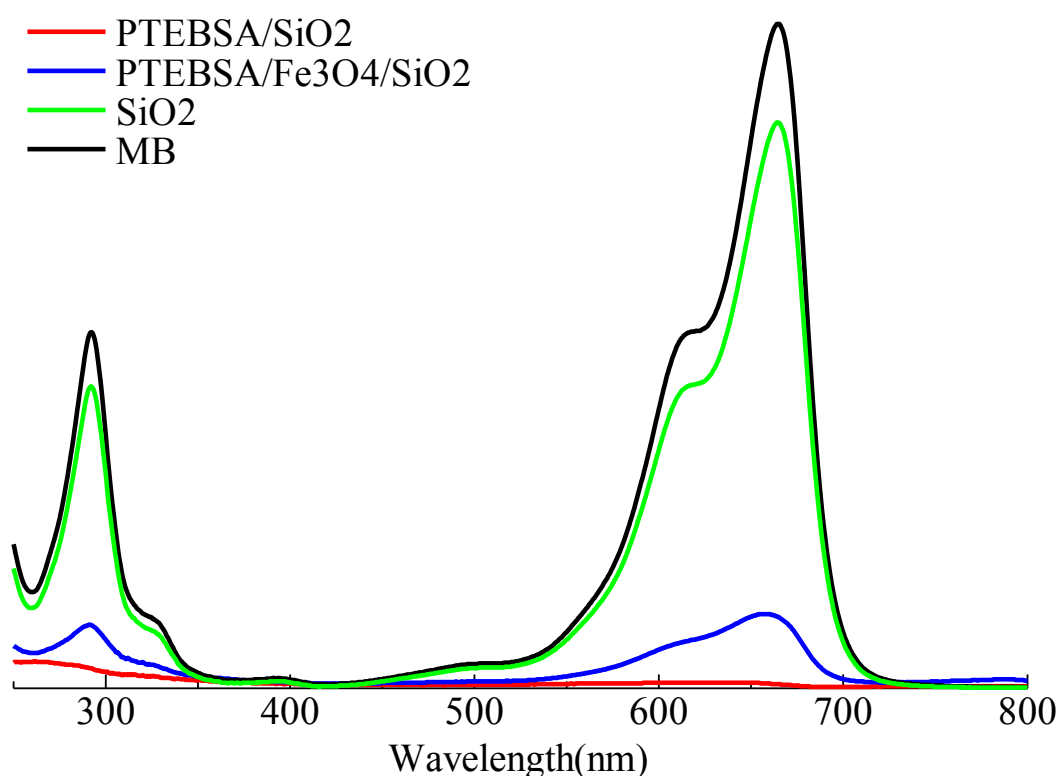
光触媒活性の評価を有機染料であるメチレンブルー（MB）水溶液の分解実験で行った。

(1) 5.5wt% PTEBSA ハイブリッド：暗所

まず、メチレンブルーの光分解や SiO₂ への吸着量を確認するため、暗所での MB 分解実験についての検討を行った。

25 mg/L メチレンブルー水溶液（MB）5 mL に SiO₂ 含有量が等量になるようにそれぞれハイブリッド（3-6-1 の Run 1、2、6）を懸濁させ、暗所下で 24 時間攪拌を行った後、触媒を濾別してから、5 倍希釈して UV-vis スペクトルを測定した。以下にその結果を示す。

	mg	MB aq mL	Time, h	条件
PTEBSA/Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	50	5	24	暗所
PTEBSA/SiO ₂	50	5	24	暗所
SiO ₂	47	5	24	暗所
MB	-	5	24	暗所

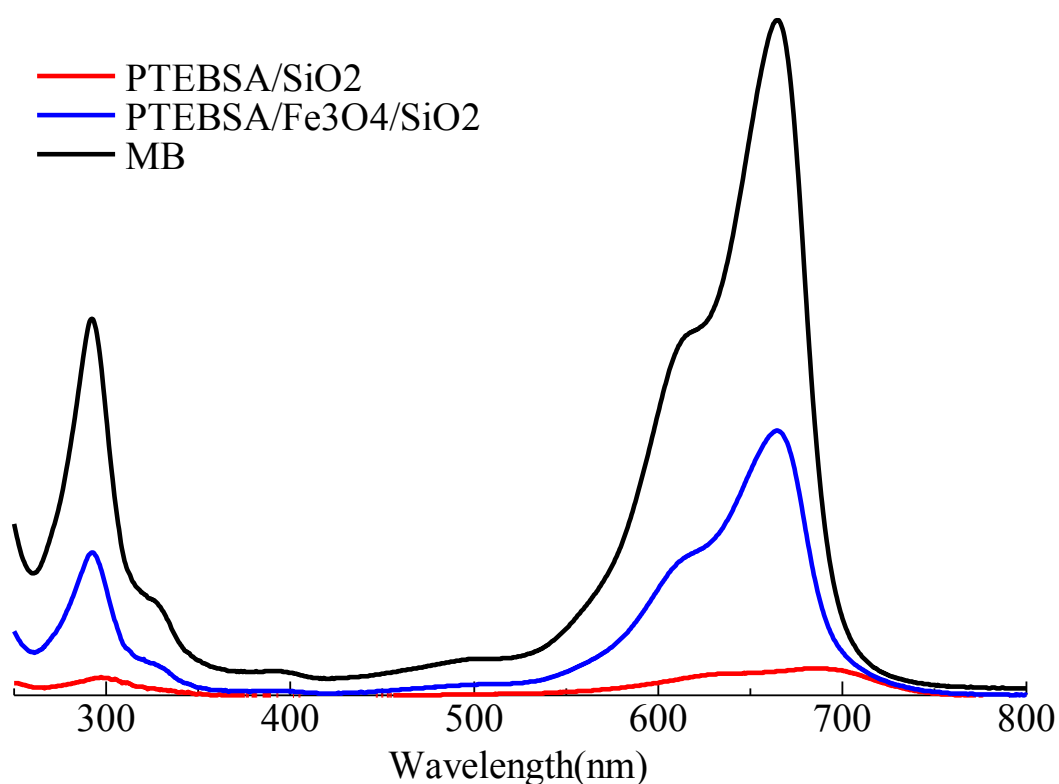


磁性ナノ粒子の有無に関わらず、ポリマー含有のハイブリッド薄膜で MB の分解が確認された。また、磁性ナノ粒子を含まないハイブリッドでより多くの MB の分解が観測された。

(2) 5.5wt% PTEBSA ハイブリッド：蛍光灯

25 mg/L メチレンブルー水溶液 (MB) 5 mL に SiO₂ 含有量が等量になるようにそれぞれハイブリッド (3-6-1 の Run 2、6) を懸濁させ、蛍光灯で光照射下 24 時間攪拌を行った後、触媒を濾別してから、5 倍希釈して UV-vis スペクトルを測定した。以下にその結果を示す。

	mg	MB aq mL	Time, h	条件
PTEBSA/Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	50	5	24	蛍光灯
PTEBSA/SiO ₂	50	5	24	蛍光灯
MB	-	5	24	蛍光灯



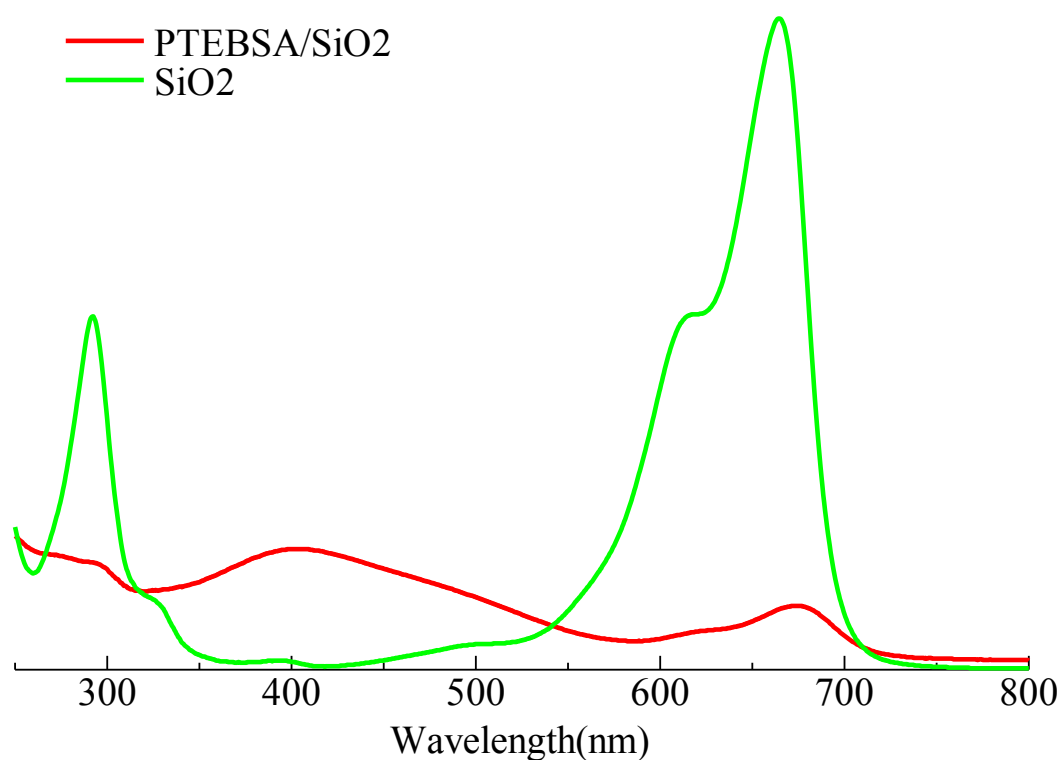
磁性ナノ粒子の有無に関わらず、MB の分解が確認された。また、磁性ナノ粒子を含まないハイブリッドの方がより多くの MB を分解したため、磁性ナノ粒子が活性種の阻害剤として働いていることが示唆された。

5.5wt%PTEBSA ハイブリッドでは SiO₂ 含有量が多いため、MB の分解に時間が長く、さらに SiO₂ への吸着の影響が大きくなるため、ポリマー含有量が多い 40wt%PTEBSA ハイブリッド (Run 5) を用いて検討を行った。

(3) 40wt% PTEBSA ハイブリッド：蛍光灯

25 mg/L メチレンブルー水溶液 (MB) 5 mL に SiO_2 含有量が等量になるようにハイブリッド (3-6-1 の Run1、5) を懸濁させ、蛍光灯で光照射 3 時間攪拌を行った後、触媒を濾別してから、5 倍希釈して UV-vis スペクトルを測定した。以下にその結果を示す。

	mg	MB aq mL	Time, h	条件
PTEBSA/ SiO_2	50	5	3	蛍光灯
SiO_2	30	5	3	蛍光灯

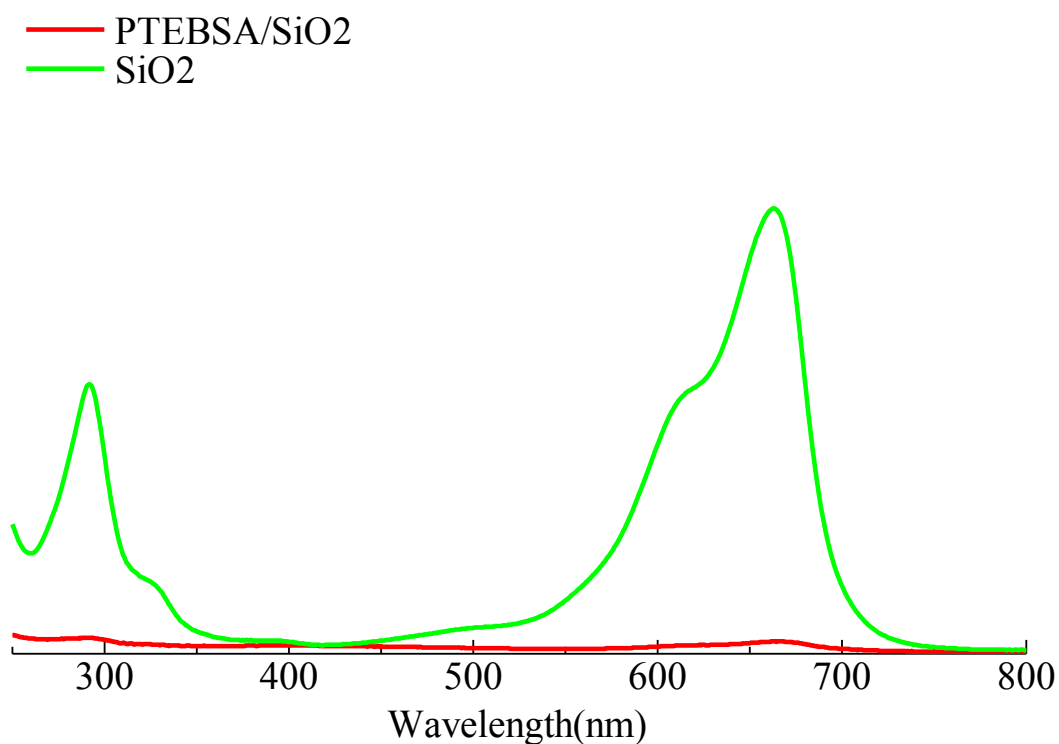


SiO_2 ではメチレンブルーのピークがはっきりと観測され、MB の吸着が少ないことがわかる。一方、PTEBSA/ SiO_2 で MB 由来のピークが小さいことから SiO_2 の吸着ではなく、ポリマーが MB を分解する能力があることが示唆された。また、400nm 付近にポリチオフェンに帰属可能なピークが観測されたことからポリマーの溶出が考えられる。

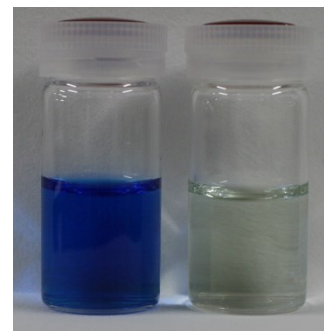
(4) 40wt% PTEBSA ハイブリッド：暗所

25 mg/L メチレンブルー水溶液 (MB) 5 mL に SiO₂ 含有量が等量になるようにそれぞれハイブリッド (3-6-1 の Run 1、5) を懸濁させ、暗所下で 3 時間攪拌を行った後、触媒を濾別してから、5 倍希釈して UV-vis スペクトルを測定した。以下にその結果を示す。

	mg	MB aq mL	Time, h	条件
PTEBSA/SiO ₂	50	5	3	暗所
SiO ₂	30	5	3	暗所



SiO₂ ではメチレンブルーのピークがはっきりと観測され、MB の吸着が少ないことがわかる。また、光照射同様、暗所下においても PTEBSA/SiO₂ で MB 由来のピークがほとんど観測されないことからハイブリッドによる MB の分解が起こっていることが示唆された。右の写真 (左から順に SiO₂、PTEBSA/SiO₂) からも MB の分解を確認することができた。



3-6-3 各種捕捉剤を用いた MB 分解実験⁹⁾

MB 分解に関与している活性種を明確にするために各種捕捉剤を用いた MB 分解実験を行った。

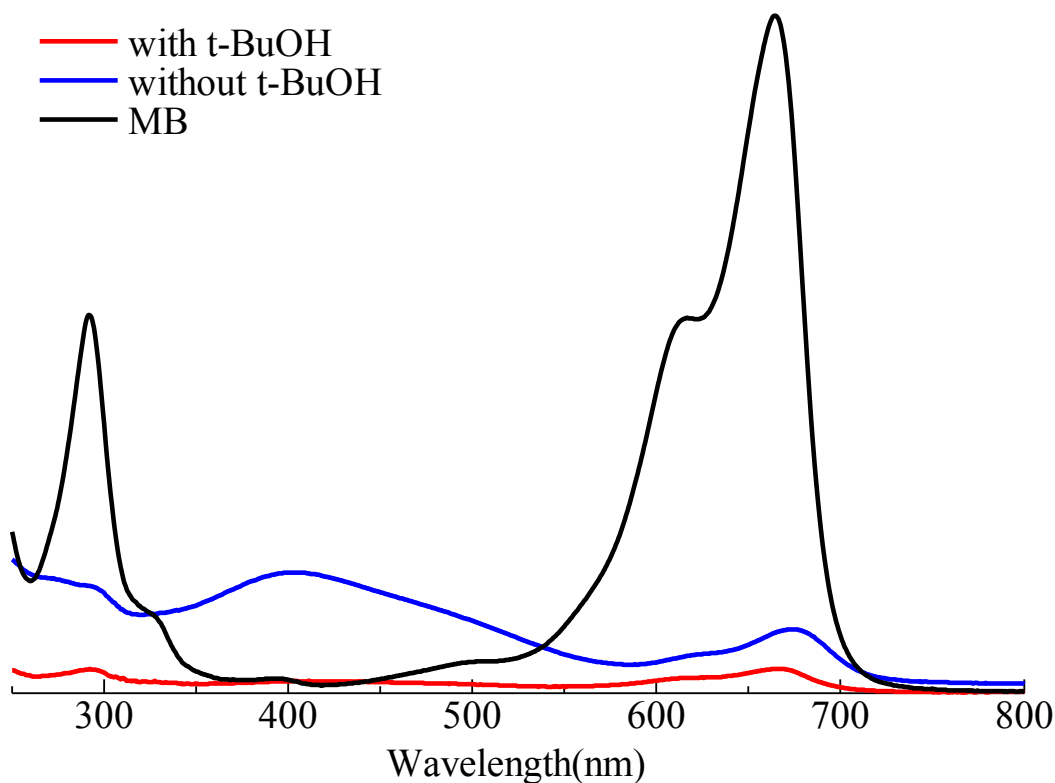
◆OH 捕捉実験

(1) t-BuOH を用いた・OH 捕捉実験：光照射

25mg/L メチレンブルー水溶液 (MB) 5mL に・OH の捕捉剤である t-BuOH 0.3mL を加え、ハイブリッド (3-6-1 の Run5) を懸濁させ、蛍光灯で光照射 3 時間攪拌を行った後、触媒を濾別してから、5 倍希釈して UV-vis スペクトルを測定した。以下にその結果を示す。

	MB aq mg	MB aq mL	t-BuOH, mL	Time, h	条件
PTEBSA/SiO ₂	50	5	0.3	3	蛍光灯
PTEBSA/SiO ₂	50	5	—	3	蛍光灯

MB は初期濃度 (25mg/L) の 5 倍希釈したものと比較



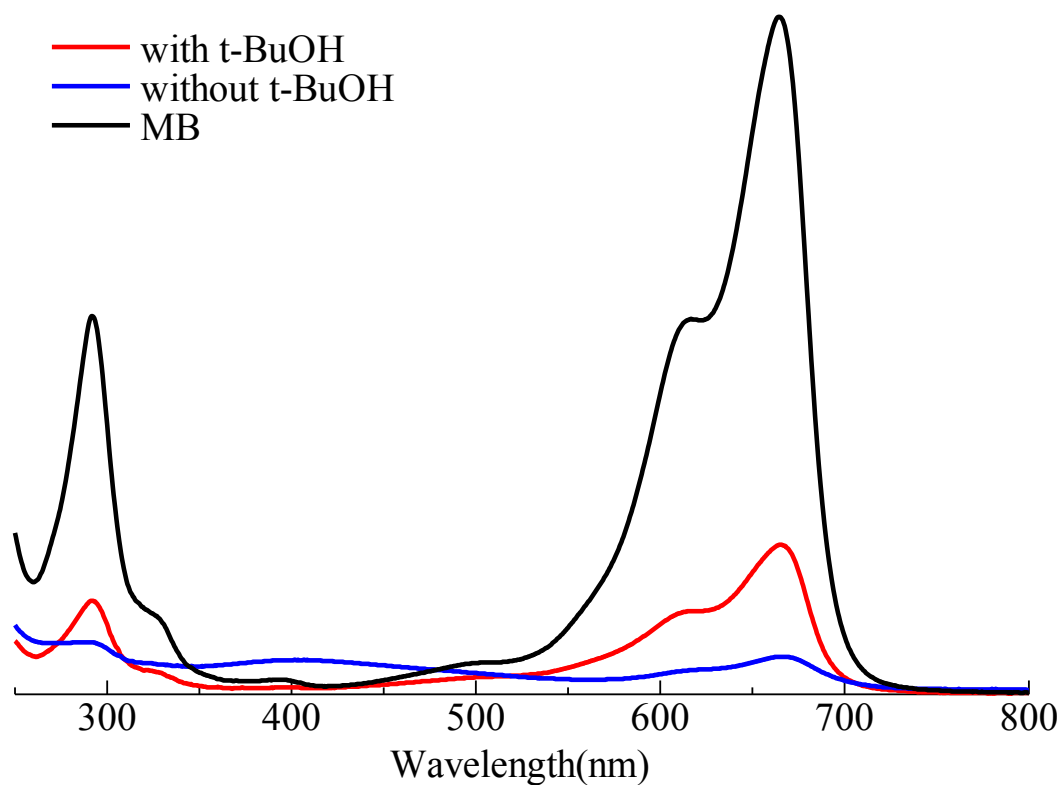
t-BuOH を添加しても、MB の分解が確認された。

(2) t-BuOH を用いた $\cdot\text{OH}$ 捕捉実験：暗所

25 mg/L メチレンブルー水溶液 (MB) 5 mL に $\cdot\text{OH}$ の捕捉剤である t-BuOH 0.3 mL を加え、ハイブリッド (3-6-1 の Run5) を懸濁させ、暗所で 3 時間攪拌を行った後、触媒を濾別してから、5 倍希釈して UV-vis スペクトルを測定した。以下にその結果を示す。

	MB aq mg	MB aq mL	t-BuOH, mL	Time, h	条件
PTEBSA/SiO ₂	50	5	0.3	3	暗所
PTEBSA/SiO ₂	50	5	—	3	暗所

MB は初期濃度 (25mg/L) を 5 倍希釈したものと比較

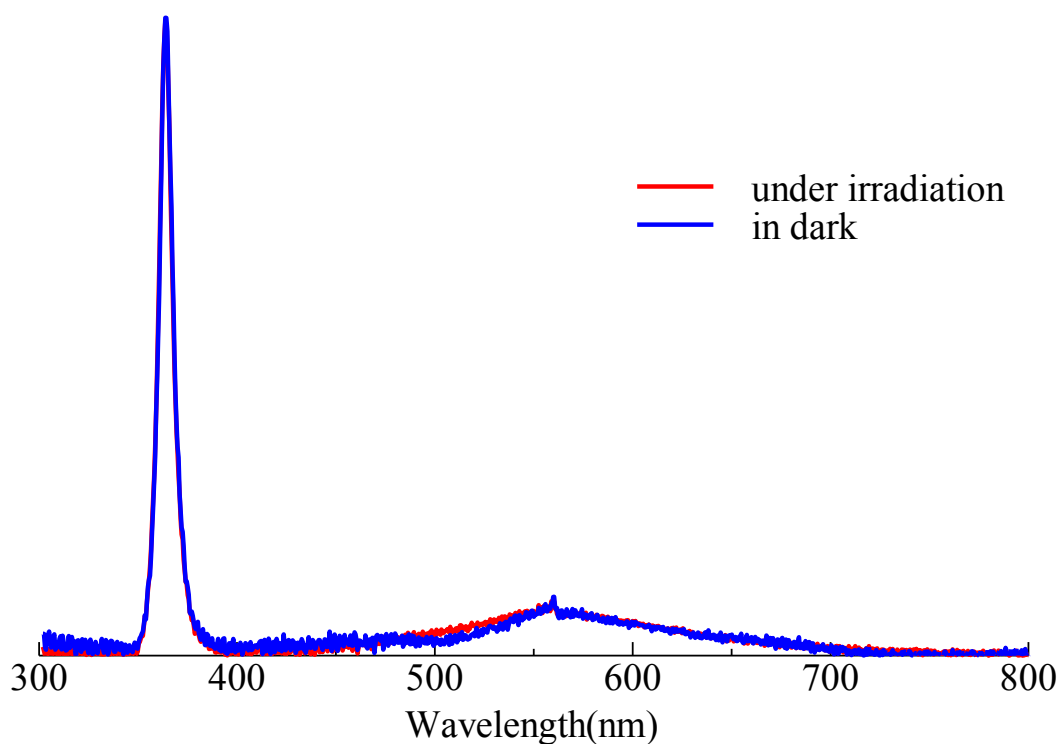


光照射および暗所においても、t-BuOH 添加によつての MB の分解量に差ほど大きな変化がなかった。これより、MB の分解に $\cdot\text{OH}$ が関与していないことが考えられる。

(3) クマリンを用いる・OH 検出実験

t-BuOH 捕捉実験に加え、クマリンを用いる・OH 検出実験を行った。以下にその結果を示す。

	0.4mM クマリン水溶 液 mg	Time, h	条件
PTEBSA/SiO ₂	50	3	蛍光灯
PTEBSA/SiO ₂	50	3	暗所



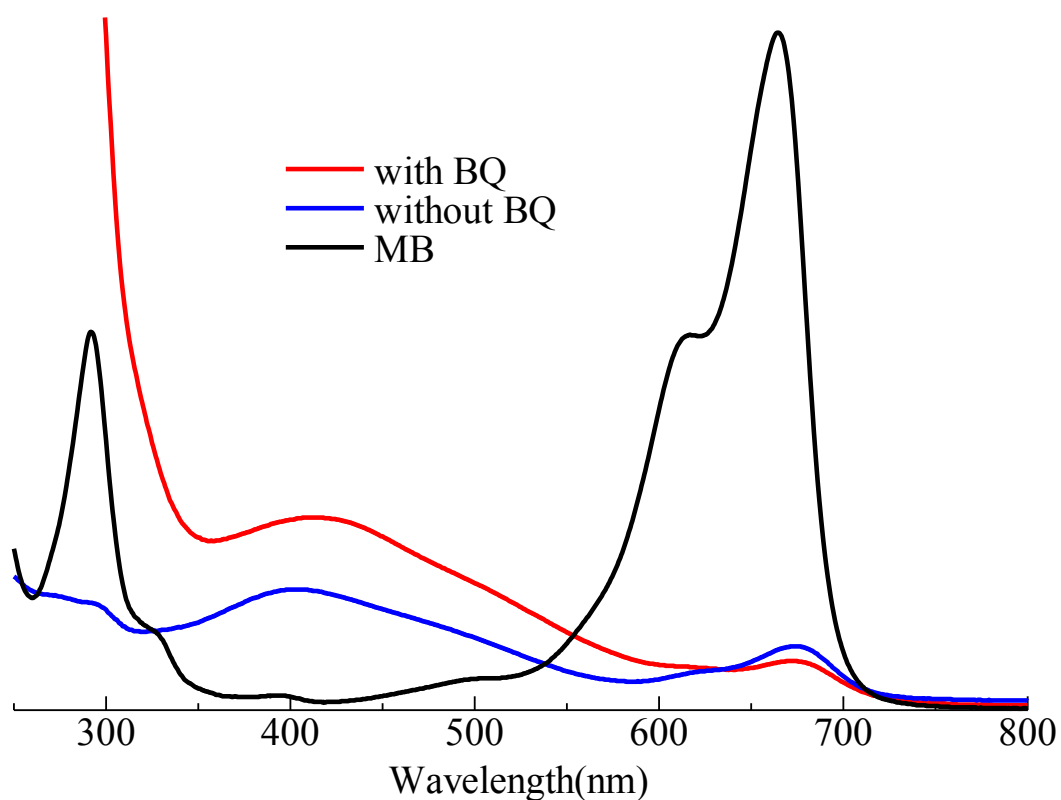
ウンベリフェロン由来の青色の蛍光は観測されず、ポリマー由来の橙色の蛍光が観測され、ポリマーの溶出が確認された。この結果より、MB の分解に・OH は関与していないことがより明白になった。

◆O₂捕捉実験(1) BQ を用いた・O₂捕捉実験：光照射

25 mg/L メチレンブルー水溶液 (MB) 5 mL に・O₂の捕捉剤である p-benzoquinone (BQ) 5.4 mg を加え、ハイブリッド (3-6-1 の Run 5) を懸濁させ、蛍光灯で光照射 3 時間攪拌を行った後、触媒を濾別してから、5 倍希釈して UV-vis スペクトルを測定した。以下にその結果を示す。

	MB aq mg	MB aq mL	BQ, mg	Time, h	条件
PTEBSA/SiO ₂	50	5	5.4	3	蛍光灯
PTEBSA/SiO ₂	50	5	—	3	蛍光灯

MB は初期濃度の 5 倍希釈したものと比較

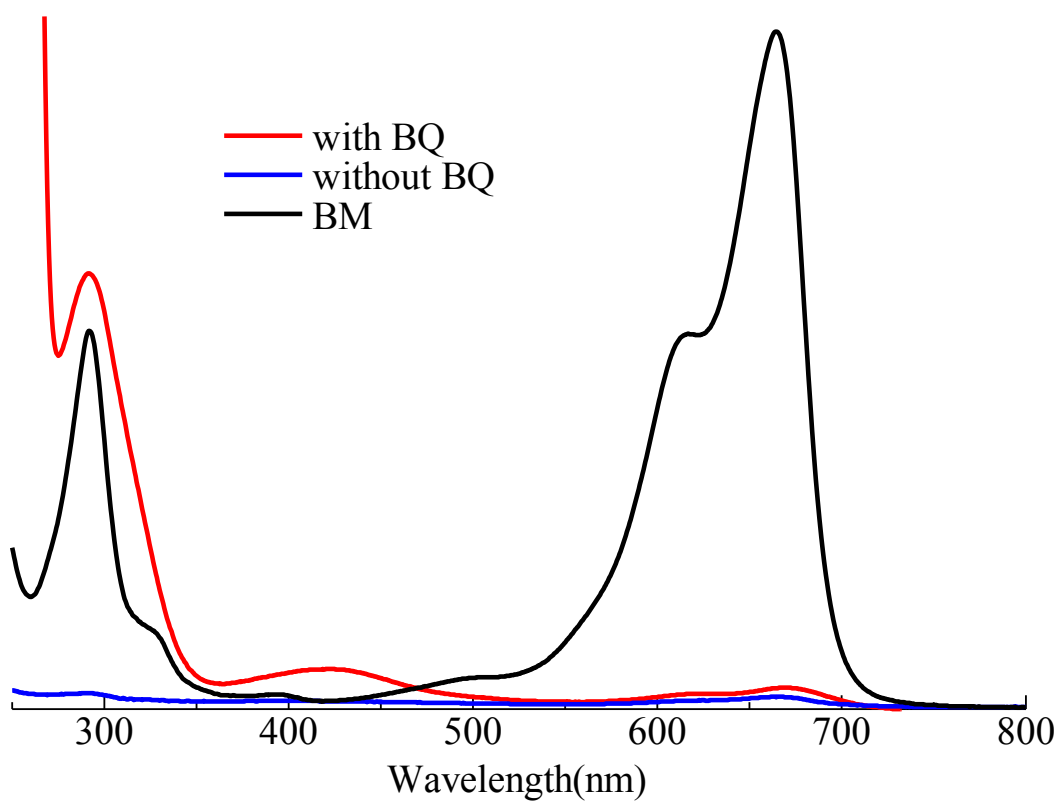


(2) BQ を用いた $\cdot\text{O}_2$ 捕捉実験：暗所

25 mg/L メチレンブルー水溶液 (MB) 5 mL に $\cdot\text{O}_2$ の捕捉剤である p-benzoquinone (BQ) 5.4 mg を加え、ハイブリッド (3-6-1 の Run 5) を懸濁させ、暗所で3時間攪拌を行った後、触媒を濾別してから、5倍希釈してUV-vis スペクトルを測定した。以下にその結果を示す。

	MB aq mg	MB aq mL	BQ, mg	Time, h	条件
PTEBSA/SiO ₂	50	5	5.4	3	暗所
PTEBSA/SiO ₂	50	5	—	3	暗所

MB は初期濃度の5倍希釈したものと比較



光照射および暗所においても、BQ 添加によって MB の分解量に差ほど大きな変化がなかった。

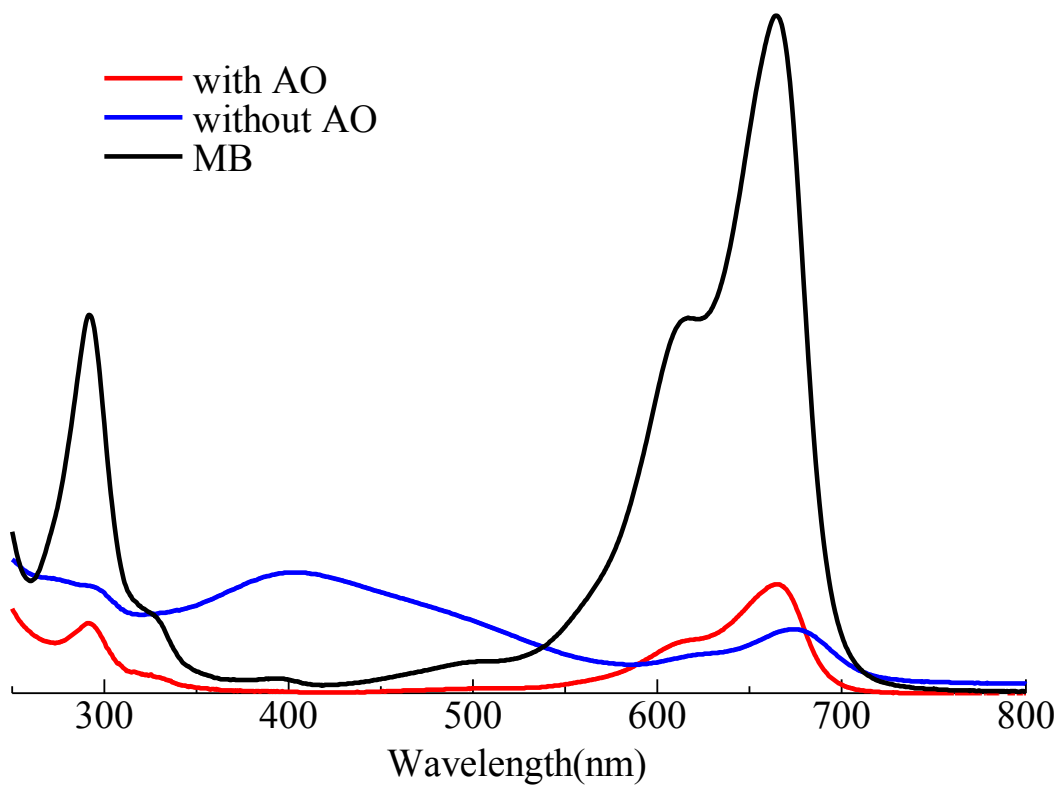
◆ h^+ 捕捉実験

(1) AO を用いた h^+ 捕捉実験：光照射

25 mg/L メチレンブルー水溶液 (MB) 5 mL に h^+ の捕捉剤であるしゅう酸アンモニウム (AO) 7.1 mg を加え、ハイブリッド (3-6-1 の Run 5) を懸濁させ、蛍光灯で光照射 3 時間攪拌を行った後、触媒を濾別してから、5 倍希釈して UV-vis スペクトルを測定した。以下にその結果を示す。

	MB aq mg	MB aq mL	AO, mg	Time, h	条件
PTEBSA/SiO ₂	50	5	7.1	3	蛍光灯
PTEBSA/SiO ₂	50	5	—	3	蛍光灯

MB は初期濃度の 5 倍希釈したものと比較

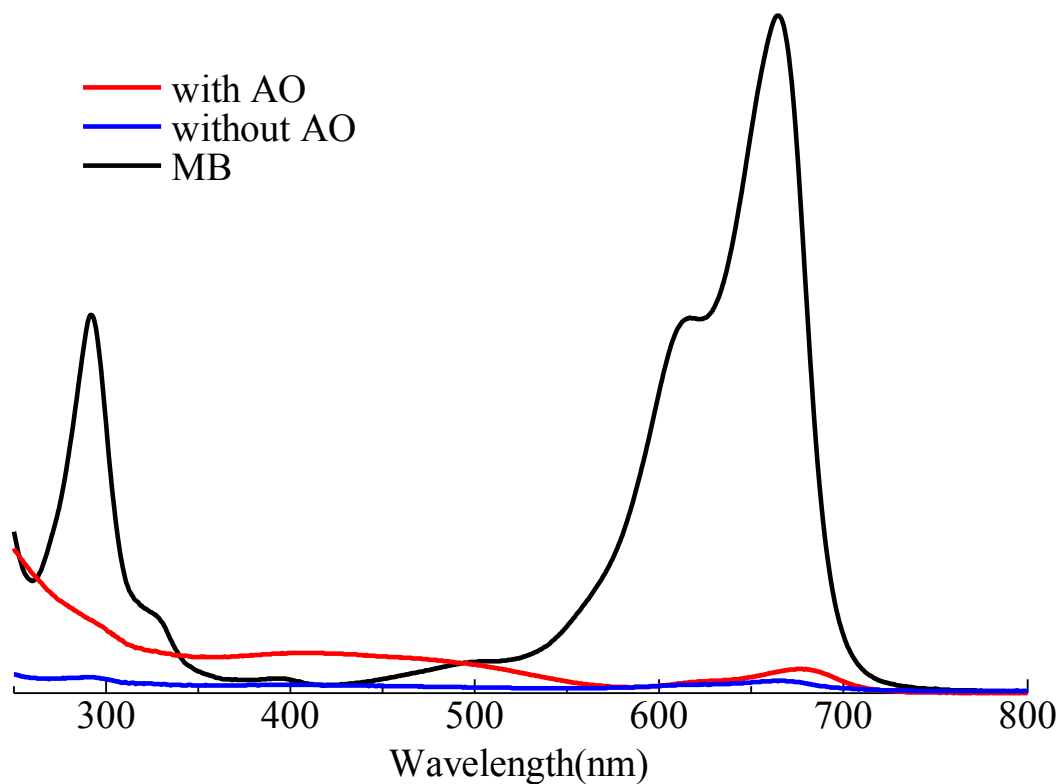


(2) AO を用いた h^+ 捕捉実験：暗所

25 mg/L メチレンブルー水溶液 (MB) 5 mL に h^+ の捕捉剤であるしゅう酸アンモニウム (AO) 7.1 mg を加え、ハイブリッド (3-6-1 の Run 5) を懸濁させ、暗所で 3 時間攪拌を行った後、触媒を濾別してから、5 倍希釈して UV-vis スペクトルを測定した。以下にその結果を示す。

	MB aq mg	MB aq mL	AO, mg	Time, h	条件
PTEBSA/SiO ₂	50	5	7.1	3	暗所
PTEBSA/SiO ₂	50	5	—	3	暗所

MB は初期濃度の 5 倍希釈したものと比較



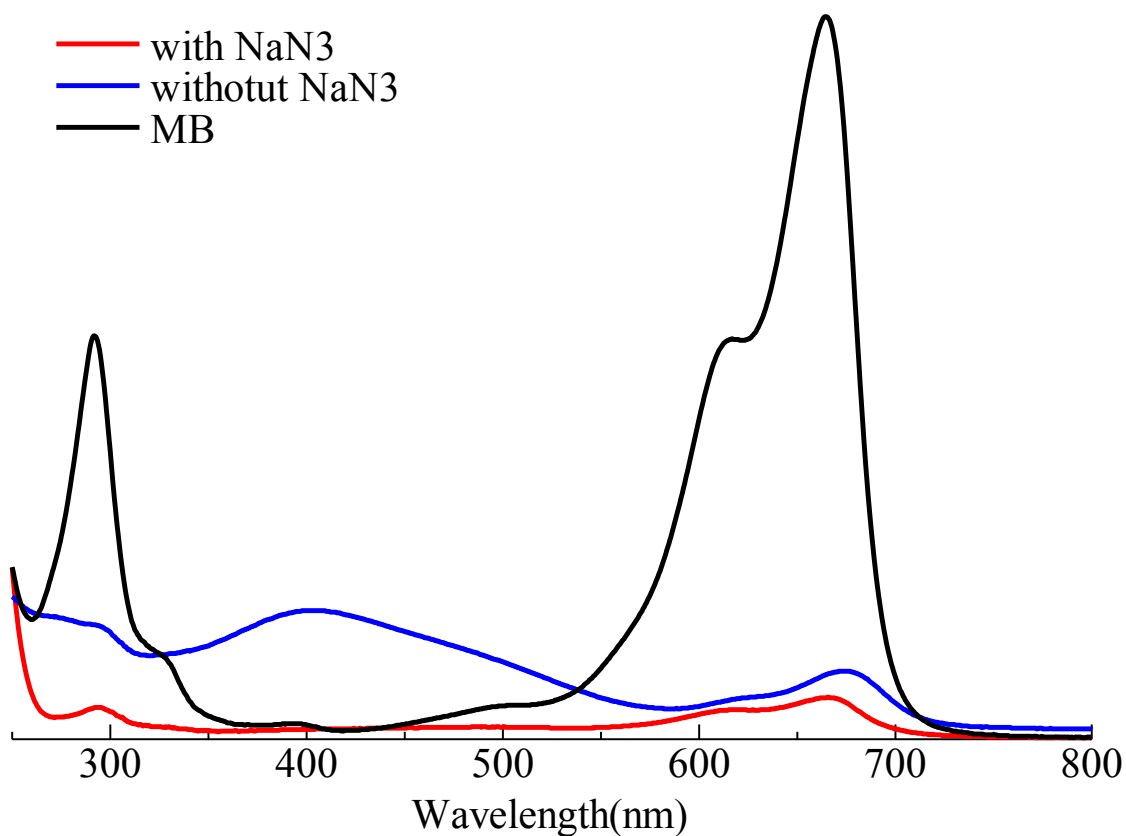
光照射および暗所においても、AO 添加によって MB の分解量に差ほど大きな変化がなかった。

◆O₂ 捕捉実験(1) NaN₃ を用いた ¹O₂ 捕捉実験：光照射

25 mg/L メチレンブルー水溶液 (MB) 5 mL に一重項酸素の捕捉剤であるアジ化ナトリウム (NaN₃) 3.3 mg を加え、ハイブリッド (3-6-1 の Run 5) を懸濁させ、蛍光灯で光照射 3 時間 攪拌を行った後、触媒を濾別してから、5 倍希釈して UV-vis スペクトルを測定した。以下に その結果を示す。

	MB aq mg	MB aq mL	NaN ₃ , mg	Time, h	条件
PTEBSA/SiO ₂	50	5	3.3	3	蛍光灯
PTEBSA/SiO ₂	50	5	—	3	蛍光灯

MB は初期濃度の 5 倍希釈したものと比較

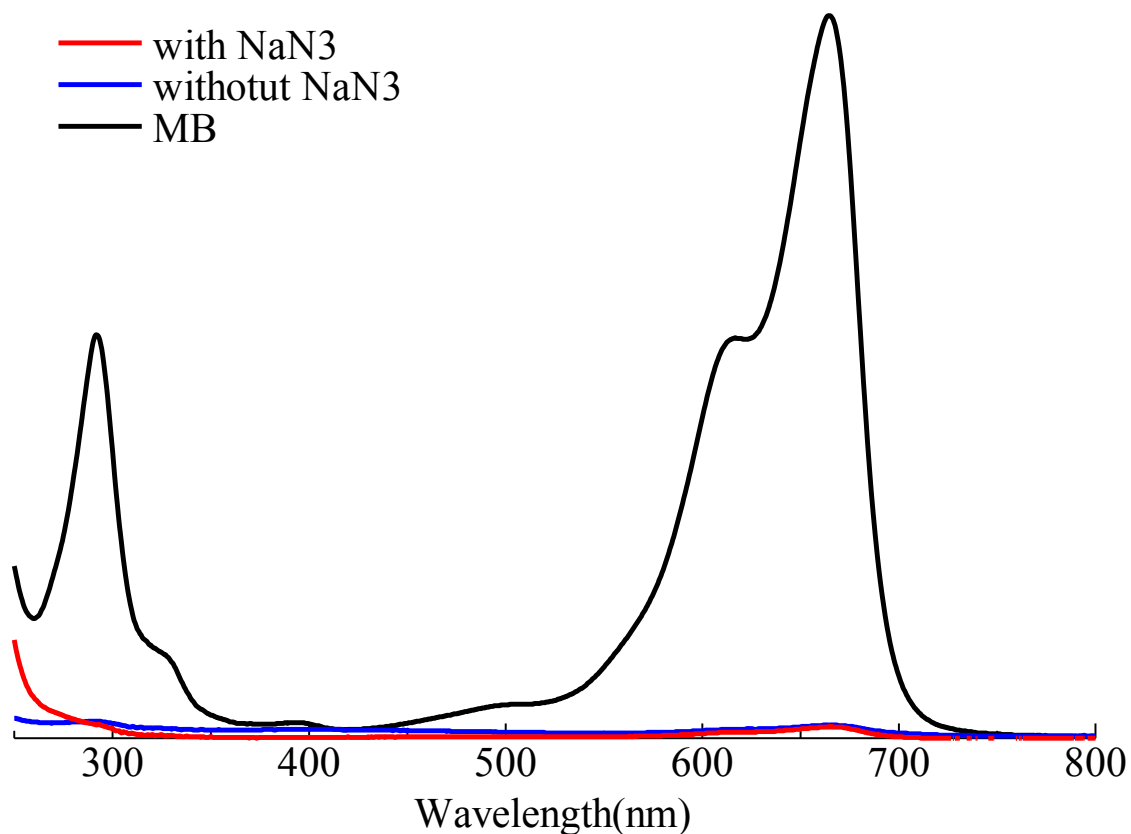


(2) NaN_3 を用いた $^1\text{O}_2$ 捕捉実験：暗所

25 mg/L メチレンブルー水溶液 (MB) 5mL に一重項酸素の捕捉剤であるアジ化ナトリウム (NaN_3) 3.3 mg を加え、ハイブリッド (3-6-1 の Run 5) を懸濁させ、暗所下で 3 時間攪拌を行った後、触媒を濾別してから、5 倍希釈して UV-vis スペクトルを測定した。以下にその結果を示す。

	mg	MB aq mL	NaN_3 , mg	Time, h	条件
PTEBSA/SiO ₂	50	5	3.3	3	暗所
PTEBSA/SiO ₂	50	5	—	3	暗所

MB は初期濃度の 5 倍希釈したものと比較



光照射および暗所においても、 NaN_3 添加によって MB の分解量に差ほど大きな変化がなかった。

3-6-4 モノマーハイブリッドとの比較

各種捕捉剤を添加してもメチレンブルー特有の 650 nm 付近のピークが消失するため、シリカ中に含まれている自己ドーピング型ポリチオフェンに存在するスルホ基が、メチレンブルーに含まれるジメチルアミノ基との相互作用による吸着の可能性がある。そこで、モノマー TEBSA (12) とシリカとのハイブリッドを用いる実験を行った。

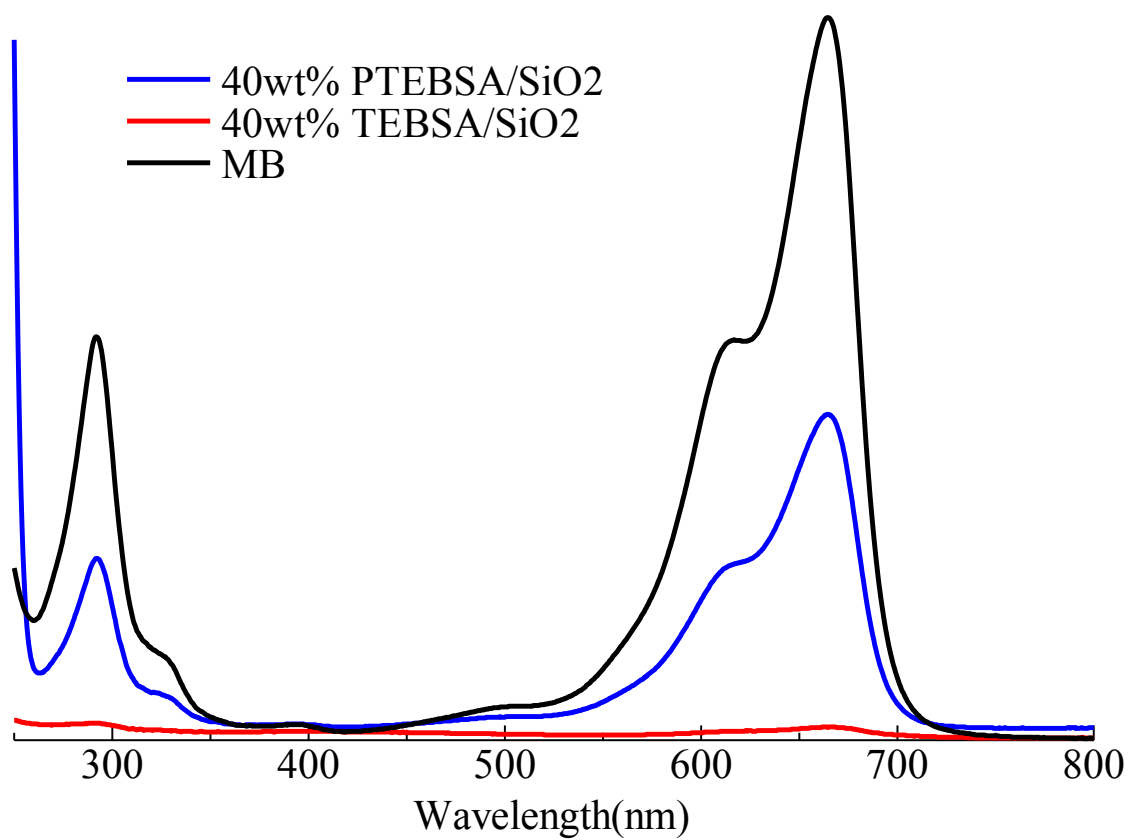
対照実験で用いるモノマーハイブリッドは 12 を用いて、以下の通りに調製した。

Run	12	Polymer, mg	TEOS, g (mmol)	H ₂ O mL	12 content, wt%
1	40	—	0.21 (1.0)	0.10	40

[手順] 25 mg/L メチレンブルー水溶液 (MB) 5 mL にポリマーハイブリッド (3-6-1 の Run 5) またはモノマーハイブリッドを懸濁させ、暗所下で 3 時間攪拌を行った後、シリンジフィルターで触媒を濾別してから、5 倍希釈して UV-vis スペクトルを測定した。以下にその結果を示す。

	mg	MB aq mL	Time, h	条件
40wt% PTEBSA/SiO ₂	50	5	3	暗所
40wt% 12/SiO ₂	50	5	3	暗所

MB は初期濃度の 5 倍希釈したものと比較

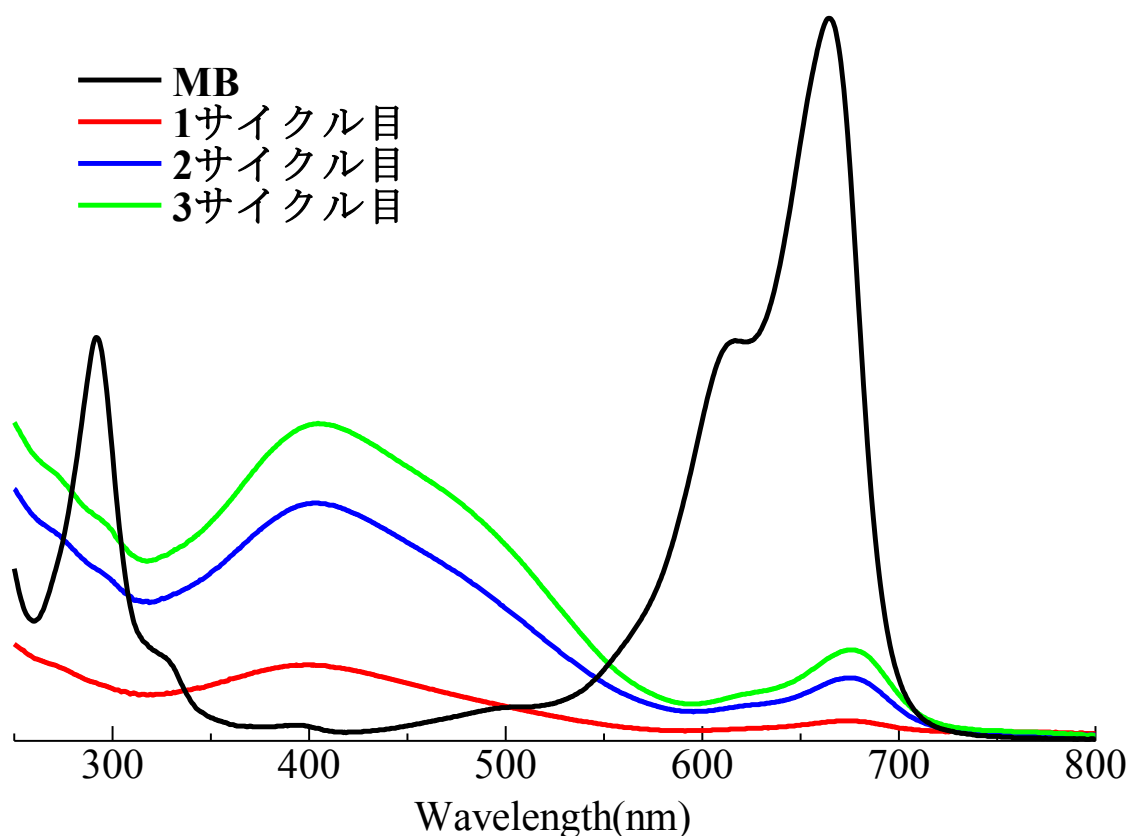


モノマーハイブリッドを用いた場合でも、メチレンブルーの吸収の減少が確認されたが、ポリマーハイブリッドではメチレンブルーのピークがほとんど消失している。これより、メチレンブルーの分解はポリマー化したことによるものであると考える。

3-6-5 サイクル特性の調査

ハイブリッドのメチレンブルーの分解性能を検証するため、分解サイクルを3回行った。25 mg/L メチレンブルー水溶液 (MB) 5 mL にポリマーハイブリッド (3-6-1 の Run 5) を懸濁させ、暗所下で3時間反応させた。そして、遠心分離で上澄みを回収し、新たにメチレンブルーを5 mL 加え、再度暗所下で反応させるのを3回行った。

	mg	MB aq mL	Time, h	条件
40wt% PTEBSA/SiO ₂	50	5	3	暗所



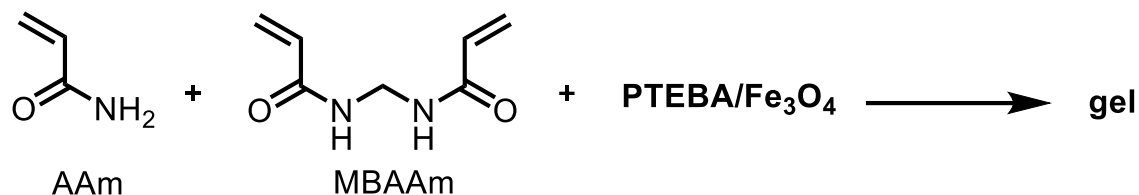
3回目でもメチレンブルーの分解が観測された。400~500nmの吸収はハイブリッドから溶出したポリチオフェンに由来するものであると考えられる。

以上より、メチレンブルーの分解の明白なメカニズムを明確することはできなかった。今後、MB以外の有機色素を用いるなど、さらに検討する必要がある。

3-7 磁性ゲルへの応用検討

3-7-1 ヒドロゲルの調製

以下の手順でヒドロゲルを作製した。



Run	PTEBA/Fe ₃ O ₄ , mg	AAm, mg (mmol)	MBAAm, mg (mmol)	Polymer content wt%
1	6	71 (1.0)	0.8 (0.005)	5
2	13	71 (1.0)	0.8 (0.005)	10
3	28	71 (1.0)	0.8 (0.005)	20
4	28	71 (1.0)	1.5 (0.010)	20
5	28	71 (1.0)	3.1 (0.020)	20

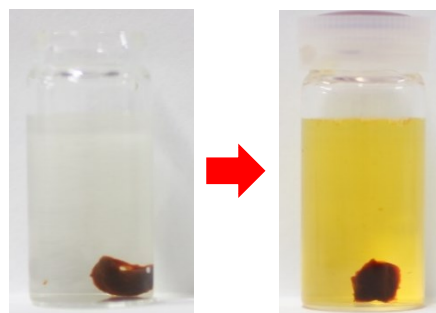
Polymerization:

KPS = 6 mg; TMEDA = 3 μL; H₂O = 1.0 mL; Temp = rt; Time = 24 h.

[手順]

サンプル瓶に PTEBA/Fe₃O₄、蒸留水を加え溶解させ、さらにアクリルアミドモノマー (AAm)、Potassium persulfate (KPS) を加えた。完全に溶解した後、N,N'-methylenebisacrylamide (MBAAm) と TMEDA を加え、以下の 2 つの方法で円筒状ゲルを調製した。①すばやくサンプル瓶内に市販のガラスキャピラリー (内径 0.63 mm) を数本添加し、毛細血管現象によりキャピラリー内にプレゲル溶液を吸い上げ、円筒状ゲルを調製した。②ガラス管 (内径 2.4 mm) の片方を加熱して閉じ、その中にプレゲルを加えて円筒状ゲルを調製した。

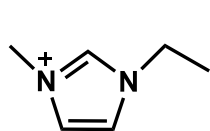
Run 1-3 ではポリマー含有量を 5-20wt%まで増加させて、比較した。全てのサンプルで磁性を確認したが、5wt%のサンプルではわずかであり、脆いゲルを得た。そこで Run 3-5 ではポリマー含有量を 20wt%とし、架橋度を変化させてヒドロゲルを調製した。しかし、どのサンプルでも膨潤過程でポリマーの溶出が確認された。ポリマーは水溶性であるため、ゲル内にうまく取り込まれずに、溶出してしまったと考えられる。



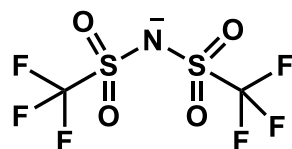
3-7-2 イオンゲルの調製⁽¹⁰⁾

ヒドロゲルでは水溶性ポリマーの溶質が確認された。そのため、次に不揮発性であり、高極性であるイオン液体 (IL) を用いたイオンゲルの調製を検討した。

検討した IL を以下に示す。

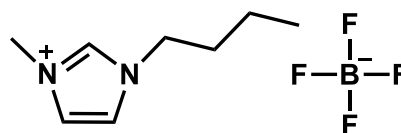


1-Ethyl-3-methylimidazolium



Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

: [Emin][Tf₂N]



1-Butyl-3-methylimidazolium

Tetrafluoroborate : [Bmin][BF₄]

IL は高極性であるため、磁性体である PTEBA/Fe₃O₄ と混和すると考え、[Emin][Tf₂N]でイオンゲルの調製を検討した。しかし、ポリマーは IL に不溶であった。そこで少量の蒸留水に溶解させ、IL に加える方法を検討することにした。[Emin][Tf₂N]は疎水性の IL であったため、親水性 IL である[Bmin][BF₄]を用いて、イオンゲルの調製を検討した。

Run	PTEBA/Fe ₃ O ₄ , mg	AAm, mg (mmol)	Na-AAc, mg (mmol)	H ₂ O, μl	IL, μl	[H ₂ O] : [IL]
1 ^(a)	13	71 (1.0)	—	100	300	1:3
2 ^(a)	13	71 (1.0)	—	100	200	1:2
3 ^(b)	7	36 (0.50)	—	50	50	1:1
4 ^(b)	7	36 (0.50)	—	250	250	1:1
5 ^(b)	7	18 (0.25)	24 (0.25)	250	250	1:1

Polymerization:

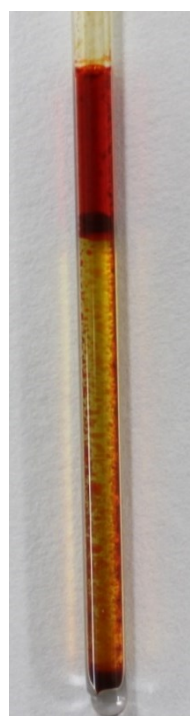
a) MBAAm = 1.5mg (0.010); KPS = 6 mg; TMEDA = 3 μL; Temp = rt; Time = 24 h.

b) MBAAm = 0.8mg (0.005); KPS = 3 mg; TMEDA = 2 μL; Temp = rt; Time = 24 h.

- Run 1-3 : 蒸留水とイオン液体の比を変えて、イオンゲルの調製を検討した。全てのサンプルでゲル化を確認したが、磁性ナノ粒子が沈殿してしまい、不均一なゲルを得た。
- Run 4 : 溶媒量（蒸留水と IL の混合溶媒）を多くして、Run3 と同じ仕込み比でゲル化の検討を行った。しかし、ゲル化せずに相分離した。
- Run 5 : アクリル酸ナトリウム (Na-AAc) と AAm の共重合によるゲルの調製を検討した。Run4 同様にゲル化せず、相分離した。



Run2



Run5

第4章

総括

総括

自己ドーブ型導電性高分子を用いて、導電性とは別の機能を有する材料へ展開する検討を行った。ゾルーゲル法を利用することにより、ポリマー、シリカ、磁性ナノ粒子から構成される三元系複合体を調製した。得られた複合体が、その詳細な機構については解明できなかったものの、暗所下でも MB を分解することを見出した。さらに、磁性流体を用いた磁性ゲル（ヒドロゲル、イオンゲル）の調製検討を行ったが、ポリマーの溶出、磁性ナノ粒子の沈殿、相分離が確認され、更なる検討が必要であった。

参考文献

- 1) H. Shirakawa, E.J. Louis, G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977).
- 2) 吉村進著、導電性ポリマー、共立出版 (1987).
- 3) M. S. Freund and B. Deore, *Self-Doped Conducting Polymers*, Wiley (2007).
- 4) A. O. Patil, Y. Ikenoue, N. Basescu, N. Colaneri, J. Chen, F. Wudle, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **20**, 151 (1987)
- 5) Maetine Chayer, Karim Faïd, and Mario Leclerc, *Chem. Mater.*, **9**, 2902 (1997)
- 6) F. Tran-Van, M. Carrier, and C. Chevrot, *Synthetic Metals*, **142**, 251 (2004).
- 7) Roger H. Karlsson, Anna Herland, Mahiar Hamedi, Jens A. Wigenius, Andreas Åslund, Xianjie Liu, Mats Fahlman, Olle Inganäs and Peter Konradsson, *Chem. Mater.* , **21**, 1815 (2009)
- 8) Kornelia Kadac, Ewa Olewnik-Kruszkowska and Jacek Nowaczyk, *J. APPL. POLYM. SCI.*, DOI: 10.1002/APP.44372 (2017)
- 9) Bo Wang, Zhen Xie, Yusen Li, Zongfan Yang, and Long Chen, *Macromolecules*, **51**, 3443 (2018)
- 10) Eiji Kamio, Tomoki Yasui, Yu Iida, Jian Ping Gong, and Hideto Matsuyama, *Adv. Mater.* 2017, 29, 1704118
- 11) 平成 19 年度 吉田毅 著 卒業論文
- 12) 平成 20 年度 唐渡誠 著 卒業論文
- 13) 平成 15 年度 松浦豊洋 著 修士論文

謝辞

本研究をするにあたりご指導、ご鞭撻頂いた久保雅敬教授、伊藤敬人教授、宇野貴浩准教授、田村雅史技術員に心より感謝いたします。

特に、直接ご指導いただいた久保先生にはいつも適切な助言をいただき感謝の言葉に尽きます。特に、修論間際には大変お忙しい中、修論発表の添削や実験に関する助言をして頂き、本当にありがとうございました。データが中々出ずに焦っていましたが、無事にデータを出すことができ、無事に発表を終える事ができました。

また、田村さんと卒業した研究室の先輩方には実験操作や測定機器の使い方を丁寧に教えていただきました。わからないことや困ったときに頼れる存在がいたことは研究室生活を送るうえで大きな支えになりました。

配属から今までの研究室生活に関わったすべての方々にこの場を借りて御礼申し上げます。