

六方晶フォージャサイトの格子空間での ポリチオフェンクラスターの合成

三宅通博*・松田元秀*・八木克仁**・上原啓史**・佐藤満雄**

Synthesis of Polythiophen Cluster in Lattice Space of Hexagonal Faujasite

Michihiro MIYAKE*, Motohide MATSUDA*, Katsuhito YAGI**,
Hirofumi UEHARA** and Mitsuo SATO**

(Received November 18, 1996)

Encapsulations of thiophen and bithiophen in two kinds of hexagonal faujasites (Na-EMT and H-EMT) with various concentration of Cu^{2+} ions have been investigated and characterized by means of thermoanalytic and spectroscopic methods. From the results, it was found that the progress of polymerization of thiophen and bithiophen in the lattice space depended on Cu^{2+} contents, and the encapsulation of thiophen in Na-EMT and H-EMT with Cu^{2+} ions yielded polythiophen clusters with electron states of bipolaron. On the other hand, polythiophen clusters synthesized by the encapsulation of bithiophen in H-EMT were found to be mostly polaron states.

Key-words: encapsulation, cluster, host-guest reaction, hexagonal faujasite, polythiophen

1. 緒言

近年、ゼオライトの格子空間を反応場として利用して、バルク固体とは異なる電磁物性や光物性（いわゆる量子サイズ効果）を示すクラスターを合成する手法が注目されている。導電性ポリマークラスターの合成はBeinらにより始められた。彼らは重合開始剤に Cu^{2+} や Fe^{3+} イオンを用い、ゼオライトYやモルデナイトの格子空間でポリピロール、ポリチオフェン、ポリ3-メチルチオフェン等を合成した [1-4]。しか

* 岡山大学環境理工学部環境物質工学科、700 岡山市津島中2-1-1

** 群馬大学工学部応用化学科、376 桐生市天神町1-5-1

* Department of Environmental Chemistry and Materials, Faculty of Environmental Science and Technology, Okayama University, Tsumishima-Naka, Okayama 700

** Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Gunma University, Tenjin, Kiryu 376

しこれらのクラスターの熱安定性や電子構造等についての評価は十分に行われていない。一方上原らはNaおよびH型ゼオライトY (NaY、USY) を用いて、 Cu^{2+} イオン量と生成されたポリピロールクラスターの熱安定性および電子構造との関係について検討した [5]。また三宅らは Cr^{3+} イオンを含有した $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 中で一次元のポリピロールクラスターを合成し、評価した [6]。

ホスト材料としては立方晶のフォージャサイトであるゼオライトYが最もよく利用されているが、現在までに六方晶のフォージャサイト (EMT) は全く利用されていない。EMTはDelpratoらによりテンプレートに18-crown-6を用いることにより合成された [7]。EMTはハイパーゲージ (1.3 x 1.3 x 1.4 nm) とハイボケージ (1.3 x 1.3 x 0.69 nm) の2種類のケージを持つ。ハイパーゲージはc軸に沿って直径0.74 nmの窓によりつながり一次元的な空洞を形成し、ハイボケージは0.74 x 0.69 nmの楕円形の窓により空洞間を連結している。

ポリマークラスターの一次元鎖を形成するにはEMTの空洞は有用であると考えられる。またゼオライトを利用したクラスター研究においては、格子空間の大きさや形状がクラスター合成に及ぼす影響を解明することは重要である。本報では、 Cu^{2+} イオン量の異なるNaおよびH型EMTの格子空間でのチオフェン、ピチオフェンからのポリチオフェンの合成および得られたクラスターの評価について述べる。

2. 実験

Na型EMT (Na-EMT) は以下の手順により合成された。 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : 18\text{-crown-6} : \text{H}_2\text{O} = 10 : 1 : 2.4 : 0.7 : 140$ の比で、コロイダルシリカ、Al粉末、NaOH、18-crown-6、 H_2O を攪拌混合したゲルを、室温で24時間熟成後、 110°C で7日間水熱処理した。生成物を洗浄、乾燥し、内部のテンプレートを除去するため 500°C で5時間か焼し、Na-EMTを得た。次に 80°C の $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の NH_4NO_3 水溶液を用いて、イオン交換法によりNa-EMTを NH_4 -EMTに変換し、さらに 500°C 、5時間のか焼により NH_3 を除去してH-EMTを得た。得られたNa-EMTとH-EMTをチオフェンおよびピチオフェン詰め込み用のホストとした。

重合開始剤となる Cu^{2+} イオンは、 50°C の0.1、0.01、0.001 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を用い、イオン交換法によりNa-EMTとH-EMTの格子空間内に担持させた。 Cu^{2+} イオン担持試料 (0.1CuNa-、0.01CuNa-、0.001CuNa-、0.1CuH-、0.01CuH-、0.001CuH-EMT) をn-ヘキサンとチオフェンあるいはピチオフェン混合溶液に室温で24時間接触させることにより、EMTの格子空間でポリチオフェンクラスターを合成した。接触後、エタノール洗浄によりEMT表面に付着したn-ヘキサン、チオフェン、ピチオフェンを除去した。

合成したEMTおよびポリチオフェンクラスターは、1) 粉末X線回折法 (XRD)、2) X線マイクロアナライザー法 (EPMA)、3) 熱分析法 (TG-DTA)、4) フーリエ変換赤外分光法 (FTIR)、5) 紫外可視分光法 (UV-VIS)、6) 電子スピン共鳴法 (ESR) 方法により評価された。

3. 結果および考察

Table 1 Chemical compositions of CuNa-EMT and CuH-EMT, and Number of guests in an unit cell

Specimen	Host						Number of guests	
	Cu	Na	H	Al	Si	O	Thiophen	Bithiophen
0.1CuNa-EMT	5.5	9.4	—	20.4	75.6	192	8.8	17.0
0.01CuNa-EMT	4.3	11.8	—	20.4	75.6	192	7.9	13.6
0.001CuNa-EMT	0.4	20.1	—	20.9	75.1	192	3.3	3.3
0.1CuH-EMT	4.1	0.6	13.9	18.6	77.4	192	9.2	10.3
0.01CuH-EMT	1.7	0.5	17.5	19.7	76.3	192	10.8	12.7
0.001CuH-EMT	0.3	0.5	19.5	20.3	75.7	192	10.9	13.7

3. 1 ホストの評価

水熱法により合成された試料は、XRD法によりEMTであることが同定され、イオン交換およびチオフェン、ピチオフェン包蔵後もホストはEMT構造を保持していた。EPMA法により分析したCuNa-およびCuH-EMTの化学組成をTable 1に示す。イオン交換反応に用いたCu(NO₃)₂水溶液の濃度の減少と共に、EMT内のCu²⁺イオン量も減少した。CuNa-およびCuH-EMTのSi / Al比はそれぞれ平均で3.7と3.9となり、後者の方が僅かながら高い値を示した。これはイオン交換処理により、CuH-EMTの骨格外に存在していたAl³⁺イオンが除去されたためと考えられる。

3. 2 ポリチオフェンクラスターの同定

チオフェンとの接触によりCuNa-およびCuH-EMTは緑色系を呈し、Cu含有量の減少と共に暗緑色から明緑色または黄緑色へと変化した。ピチオフェンと接触においては、チオフェンの場合より色が濃く、0.1CuNa-および0.1CuH-EMTは黒色に近い色を呈した。

包蔵物のFTIRスペクトルをFig. 1、2に示す。チオフェンを包蔵した試料においては、暗緑色を呈したチオフェン / 0.1CuNa-、0.01CuNa-、0.1CuH-EMTで、ポリチオフェンと同定される吸収が1365、1405、1490 cm⁻¹付近に観測された [8-9]。ピチオフェンの場合は黒～暗緑色を呈したピチオフェン / 0.1CuNa-、0.01CuNa-、0.1CuH-、0.01CuH-EMTで同様な吸収が観測された。しかし他の試料ではポリチオフェンと同定される吸収が観測されず、ピチオフェン / 0.001CuH-EMTにおいてはオリゴマーによると考えられる吸収が1400、1505 cm⁻¹付近に観測された [10-11]。以上の結果よりポリチオフェンが生成されるためには、チオフェンを出発物質とした場合には単位胞内に約4 mol以上のCu²⁺イオンの存在が必要であり、ピチオフェンの場合では約1.5 mol以上必要であることが明らかになった (Table 1 参照)。

3. 3 ポリチオフェンクラスターの評価

チオフェンおよびピチオフェン詰め込み試料の熱分析を行った結果、100℃付近でゼオライト水の脱離による吸熱、250～500℃の範囲でゲストの燃焼による発熱ピークおよびそれらの反応に対応する重量減少が観察された。Table 1にCuNa-およびCuH-EMTの単位胞中に包蔵されたチオフェン、ピチオフェン

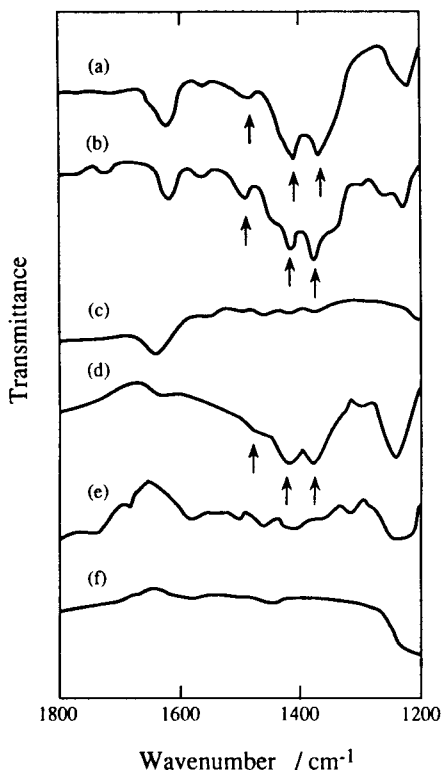


Fig. 1 FTIR spectra of differences between thiophen / hosts and hosts. Hosts= (a) 0.1CuNa-, (b) 0.01CuNa-, (c) 0.001CuNa-, (d) 0.1CuH-, (e) 0.01CuH-, and (f) 0.001CuH-EMT

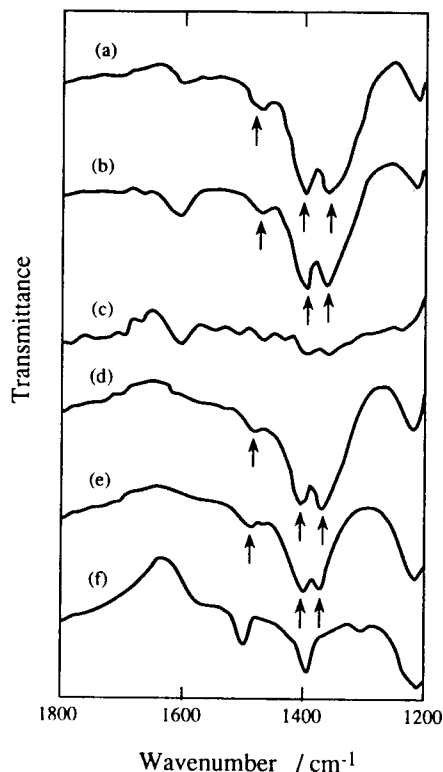


Fig. 2 FTIR spectra of differences between bithiophen / hosts and hosts. Hosts= (a) 0.1CuNa-, (b) 0.01CuNa-, (c) 0.001CuNa-, (d) 0.1CuH-, (e) 0.01CuH-, and (f) 0.001CuH-EMT

の量を示す。CuNa-EMTではチオフェンよりピチオフェンの方が多く包蔵され、Cu含有量の減少と共に包蔵量は減少した。しかしCuH-EMTでは殆ど変化が見られなかった。これは H^+ イオンの影響、特に低 Cu^{2+} イオン濃度においてはより強くなるためと解釈される。ポリチオフェンクラスターが生成された試料のDTA曲線をFig. 3に示す。包蔵されたチオフェンおよびピチオフェンの熱安定性は、CuH-EMTに包蔵された場合の方が高く、Cu含有量の減少とともにさらに高くなる傾向を示した。同様な現象は立方晶フォージャサイトに包蔵したピロールにおいても観察された [5]。熱安定性の向上も H^+ イオンの影響によるものと考えられる。

次にポリチオフェンクラスターの電子構造について検討した。Fig. 4にポリチオフェンクラスターのUV-VIS吸収スペクトルを示す。チオフェンを出発物質とした試料では、420~450、650~700 nmに

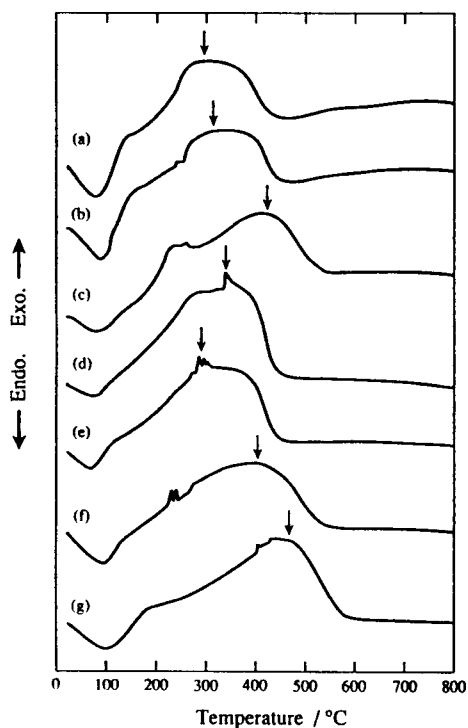


Fig. 3 DTA curves of thiophen / (a) 0.1CuNa-, (b) 0.01CuNa-, (c) 0.1CuH-, bithiophen / (d) 0.1CuNa-, (e) 0.01CuNa-, (f) 0.1CuH-, and (g) 0.01CuH-EMT

吸収が観測された。前者の吸収はポリチオフェンのバンドギャップ遷移 ω_1 に、後者の吸収はバンド内遷移 ω_2 に対応すると帰属される [11]。しかしポリマーが生成されていない試料において、 ω_1 に対応する吸収が410~420 nmに出現することより、吸収が低波長側へシフトしている試料には、FTIRで検出できない程度のオリゴマーが共存しているものと考えられる。ピチオフェンを包蔵した試料では、チオフェンの場合の吸収に加え、未反応のピチオフェンによるものと考えられる吸収が320 nm付近に出現した [12]。 ω_2 が観測されることより、合成されたポリチオフェンクラスターの電子構造は中性ではなく、Fig. 5に示すようなキノイド構造を持ったスピン1/2のポーラロン状態かスピン0のバイポーラロン状態のどちらかである。

ポーラロン状態には特有のバンド内遷移 ω_3 が存在するが、UV-VISではそれに対応する吸収を観測することができなかつたので、ESR法によりさらに電子構造を検討

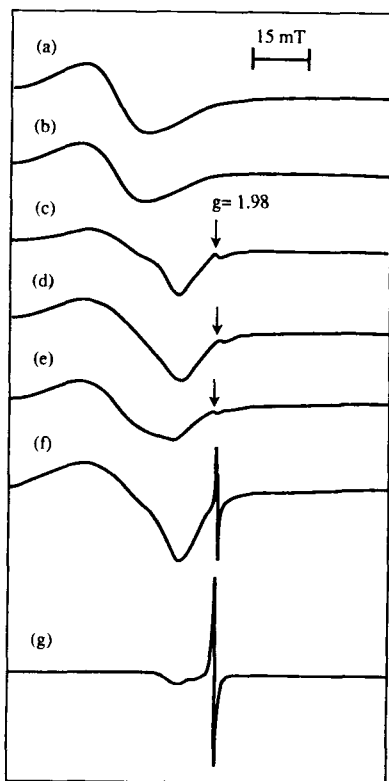


Fig. 5 ESR spectra of thiophen / (a) 0.1CuNa-, (b) 0.01CuNa-, (c) 0.1CuH-, bithiophen / (d) 0.1CuNa-, (e) 0.01CuNa-, (f) 0.1CuH-, and (g) 0.01CuH-EMT

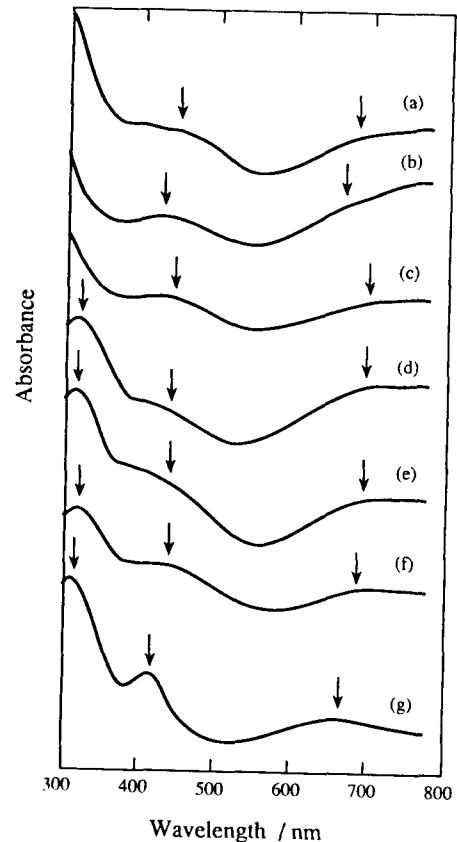


Fig. 4 UV-VIS spectra of thiophen / (a) 0.1CuNa-, (b) 0.01CuNa-, (c) 0.1CuH-, bithiophen / (d) 0.1CuNa-, (e) 0.01CuNa-, (f) 0.1CuH-, and (g) 0.01CuH-EMT

した。Xバンドで測定したESRスペクトルを

Fig. 6に示す。チオフェン / 0.1CuNa-と0.01CuNa-EMTでは Cu^{2+} イオンによるブロードなピークが現れるだけでポリチオフェンクラスターのラジカルによ

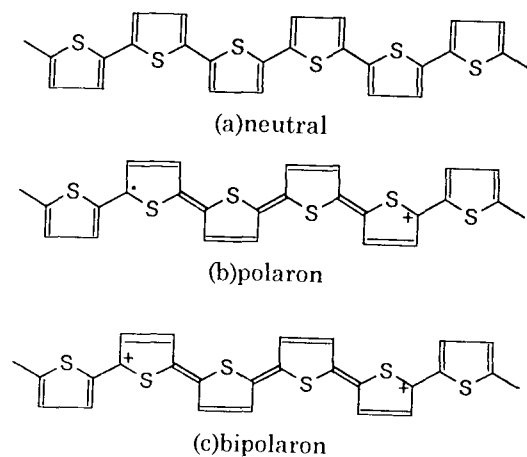


Fig. 6 Illustrations of electron states in polythiophen

るピークは出現しなかった。チオフェン/0.1CuH-EMT、ピチオフェン/0.1CuNa-と0.01CuNa-EMTでは $g=1.98$ 付近に微かにラジカルによるピークが出現した。一方、ピチオフェン/0.1CuH-と0.01CuH-EMTでは $g=1.98$ にラジカルによる鋭いピークが出現した。前者の方がシグナルが弱いのは、ポーラロン状態の一部が合体し、バイポーラロン状態に変化したためと解釈される。以上の結果、ピチオフェン/0.1CuH-と0.01CuH-EMTで合成されたポリチオフェンクラスタの電子状態は主にポーラロン状態であり、他の試料で合成されたものはバイポーラロン状態であると結論される。

4. 結論

Cu^{2+} イオンを重合開始剤として用い、Na-およびH-EMTの格子空間でポリチオフェンクラスタの合成を行い、生成物を評価した。その結果、チオフェンを包蔵した場合は、単位胞中に約4 mol以上の Cu^{2+} イオンが存在する0.1CuNa-、0.01CuNa-、0.1CuH-EMTでバイポーラロンの電子構造をもつポリチオフェンクラスタが合成されたことが判明した。またピチオフェンを包蔵した場合は、上記試料に加えて0.01CuH-EMTでポリチオフェンクラスタが合成され、それらの電子構造は0.1CuNa-、0.01CuNa-EMT中ではバイポーラロン状態で、0.1CuH-、0.01CuH-EMT中では主にポーラロン状態であることが判明した。

謝辞

本研究の一部は科学研究費基盤研究 (B) (07455345) の助成により行われた。

参考文献

- 1) T. Bein and P. Enzel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 1692 (1989).
- 2) G. J. Millar, G. F. McCann, C. M. Hobbis, G. A. Bowmaker, and R. P. Cooney, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 2579 (1994).
- 3) P. Enzel and T. Bein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1326 (1989).
- 4) P. Enzel and T. Bein, *Synthetic Metals*, **55-57**, 1238 (1993).
- 5) H. Uehara, M. Miyake, and M. Sato, *Mesoporous Mater.*, in submission.
- 6) M. Miyake, H. Uehara, K. Miyake, M. Sato, and M. Matsuda, *J. Porous Mater.*, in press.
- 7) F. Delprato, L. Delmotte, J. L. Guth, and L. Huve, *Zeolites*, **10**, 546 (1990).
- 8) P. A. Christensen, A. Hamnett, A. R. Hillman, M. J. Swann, and S. J. Higgins, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 595 (1992).
- 9) G. F. McCann, G. J. Millar, G. A. Bowmaker, and R. P. Cooney, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 4321 (1995).
- 10) *Hand book of conducting polymer* (Ed; T. A. Stotheim), Marcel Dekker, New York, Vol. 1

(1986).

1 1) J. -E. Östholm, P. Sunila, and T. Hjertberg, *Synthetic Metals*, **18**, 169 (1987).

1 2) D. Grebner, M. Helbig, and S. Rentsch, *J. Phys. Chem.*, **99**, 16991 (1995).