

飛石型共役系ポリマー(62) 金と結合可能な高密度電荷蓄積ポリマー合成の試み

Step- π -conjugated polymers (62) Attempt to synthesize high density charge storage polymer for bonding to gold.

関西大化学生命工¹, [○]浅井信悟¹・丸山航汰・郭昊軒・青田浩幸

Kansai Univ. Fac. of Chem., Mater. and BioEng.¹, [○]Shingo Asai¹, Kota Maruyama, GUO Haoxuan, Hiroyuki Aota

E-mail: aota@kansai-u.ac.jp

<緒言>

電気自動車の航続距離の向上などのために高エネルギー密度と高出力特性を兼ね備える蓄電デバイスが必要とされている。当研究室では、1,2,3-トリヒドロキシベンゼン(THB)とアルデヒドの付加縮合からなる飛石型共役系ポリマー(SPP)を蓄電デバイスに応用することによってこれらの特性を持たせることが出来ると考えている。SPPは分子ワイヤーの一種であり、電子を長距離かつ高速輸送することが出来る特徴を持つ。負極には電子受容性を持つAQを導入したSPPを、正極では電子供与性を持つFcを導入したSPPを金電極とつなげる。このSPPは1ユニットあたりに1電子の蓄積、または放出を可能とし、またドナー・アクセプター間を約1psで超高速電子移動が可能であり、電極面にこのポリマーを大量に結合させることで3次的に電荷を蓄積できるため、高出力、高密度が期待される。現在、デバイス化するにあたってポリマーと金を繋げることが一番の課題となっている。本研究では、金と4-アミノベンゼンチオール(4-ABT)を結合させたのちに、テレフタルアルデヒドとアミノ基を反応させ、アルデヒド基を持った金を作製しこれを反応点として繋げる方法とカルボキシル基を導入したポリマーとアミノ基を縮合反応させて繋げる方法の2つアプローチで金とポリマーを繋げることを目指している。それを行うにあたり、まずはアミノ基を持つ金ナノ粒子の調製を試みた。

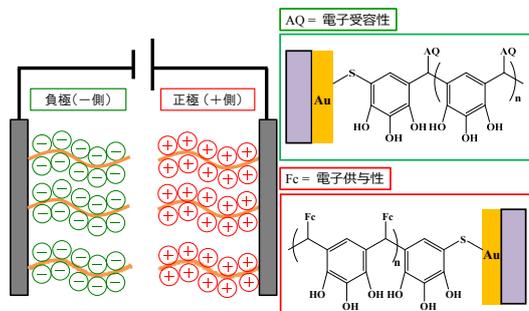
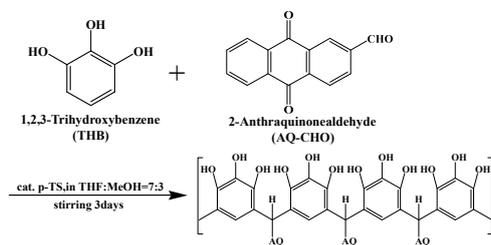


Fig. 1 Image of capacitor using step- π -conjugated polymer.

電極面にこのポリマーを大量に結合させることで3次的に電荷を蓄積できるため、高出力、高密度が期待される。現在、デバイス化するにあたってポリマーと金を繋げることが一番の課題となっている。本研究では、金と4-アミノベンゼンチオール(4-ABT)を結合させたのちに、テレフタルアルデヒドとアミノ基を反応させ、アルデヒド基を持った金を作製しこれを反応点として繋げる方法とカルボキシル基を導入したポリマーとアミノ基を縮合反応させて繋げる方法の2つアプローチで金とポリマーを繋げることを目指している。それを行うにあたり、まずはアミノ基を持つ金ナノ粒子の調製を試みた。

<実験>

THBと2-アントラキノンアルデヒド(AQ-CHO)を酸触媒存在下でTHF:MeOH=7:3の混合溶媒中で付加縮合させてTHB-AQポリマーを合成した(Scheme 1)。同様に、フェロセン(Fc)、4-イソプロピルベンズアルデヒド(iPB)を持つTHB-Fc-iPBポリマーを合成した。その後、粘度測定、NMR測定により合成を確認し、CV測定により電気化学的性能を評価した。次に、MeOH:EtOH=8:2の混合溶媒10mL中において、塩化金酸(HAuCl₄)、水素化ホウ素ナトリウム、(NaBH₄)、4-ABTがそれぞれ1:1:1になるように調整しアミノ基を有する金ナノ粒子を調製した。また、ポリマーから金への電子移動を確認する為に、カルボキシル基とクロモファーとしてペリレンを導入したポリマーと金ナノ粒子を縮合反応させ、電子移動評価を行った。



Scheme 1 Synthesis of step- π -conjugated polymer prepared from THB and AQ.

<結果>

Table 1にそれぞれの酸化還元電位を示した。THB-AQ系ポリマー、THB-Fc-iPB系ポリマーはCV測定よりそれぞれAQ単体、Fc単体と同じような酸化還元電位を示すことが明らかとなり、それぞれのモノマー同様、電子受容性、電子供与性をそれぞれ持つことが示唆された。4-ABTによる金ナノ粒子は吸収測定の結果からプラズモン共鳴が見られたため、金ナノ粒子の調製が確認された。また、DLS測定およびTEM測定の結果からも金ナノ粒子の調製が確認され、粒径が約20nmであることが判明した。ポリマー単体と金ナノ粒子と反応させたポリマーの吸収・蛍光測定を行い、両者の蛍光強度を比較したところ、後者のほうの蛍光強度が86%ほど減少し、ポリマーから金への電子移動が示唆された。

Table 1 酸化還元電位(Ag/Ag⁺)

	酸化電位 /V		還元電位 /V
Fc	0.035	AQ	-1.299
THB-Fc-iPB	-0.018	THB-AQ	-1.297

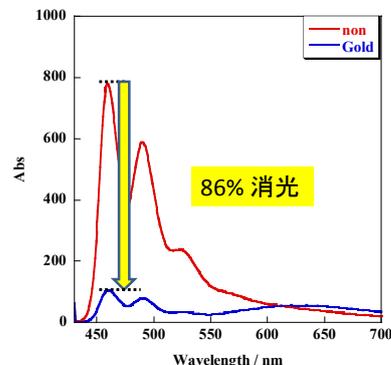


Fig.2 Fluorescence spectra of Au colloid protected by SPP(Pe) dispersed in water, cell length=1cm.