

# X線吸収微細構造(XAFS)測定に基づく p 型高分子

## 重合反応機構の解明

<sup>1</sup>平井智康、<sup>2</sup>西堀麻衣子、<sup>2</sup>寺岡靖剛、<sup>3</sup>杉山武晴、<sup>3</sup>神谷和孝、

<sup>4</sup>西郷和彦、<sup>4</sup>杉山隆一、<sup>1</sup>高原 淳

<sup>1</sup>九大先導研、<sup>2</sup>九大総理工、<sup>3</sup>九大 BL、<sup>4</sup>高知工科大

【緒言】塩化鉄微粒子を酸化剤として用いた重合法は、安価で簡便かつ温和な条件で高分子量のポリ 3-ヘキシルチオフェン(P3HT)が得られるため、工業的な応用が期待される重合法である。しかしながら、反応が不均一であることおよび、鉄が磁性を示すため核磁気共鳴(NMR)を用いた解析が行えないことから、その反応機構は未だに明らかにされていない。本研究では、X線吸収微細構造(XAFS)測定に基づき、P3HTの重合反応を追跡することで、反応機構を分光学的に明らかにすることを目的とした。

【実験】すべての試料調製はグローブボックス中で行った。反応溶媒としてクロロホルムもしくはヘキサンを用いた。FeCl<sub>3</sub>と反応溶媒を25 μmの厚みの窓材を有するシュレンクフラスコに収め273 Kで2分間攪拌した。フラスコに対して3-ヘキシルチオフェン(3HT)を273 Kでゆっくり滴下した。ここで、FeCl<sub>3</sub>と3HTのモル比は4:1とした。佐賀LS九大ビームライン(BL06)においてFe-K吸収端のXAFSスペクトル測定に基づき反応追跡を行った。

【結果および考察】FeCl<sub>3</sub>はクロロホルムやヘキサンに対して不溶であるため、反応は不均一系で進行する。Figure 1 aはクロロホルムを反応溶媒として用いた重合系の塩化鉄の価数変化である。反応初期において7122 eV付近にFeCl<sub>2</sub>のFe-K吸収端(E<sub>0</sub>)に対応するピークが観測された(Figure 1b)。時間の経過と共に、ホワイトラインの強度が減少し、吸収端

の高エネルギー側へのシフトが観測された。この結果は、系中においてFeCl<sub>2</sub>が酸化され、FeCl<sub>3</sub>が生成していることを意味

している。FeCl<sub>3</sub>は3HTを一電子酸化するための酸化剤として機能することがこれまでの定説であったが、FeCl<sub>3</sub>は触媒として振舞っていることを明らかにした。触媒反応に影響を及ぼす支配因子を明らかにするために、ヘキサンを溶媒として用い、XAFS測定を行った。クロロホルムで重合を行った時と同様に、反応初期においてFeCl<sub>2</sub>に対応する特異なホワイトラインを7122 eVに観測した。しかしながら、その一方で、FeCl<sub>2</sub>からFeCl<sub>3</sub>への変化は観測されなかった。この結果から、FeCl<sub>2</sub>からFeCl<sub>3</sub>への酸化反応は溶媒に依存することは明らかである。

本研究は文部科学省 光・量子融合研究開発プログラムの一環として実施した。

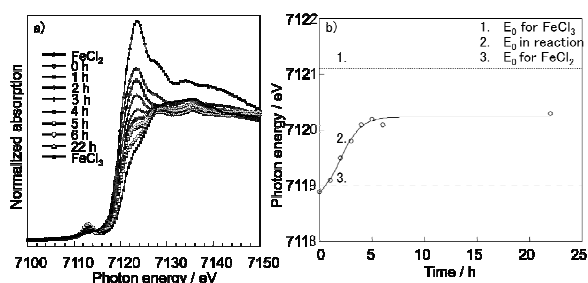


Figure. 1 a) XANES spectra of polymerization of 3HT with FeCl<sub>3</sub> in CHCl<sub>3</sub>. b) Variation of absorption edge, E<sub>0</sub>, as function of reaction time.

# X線吸収微細構造(XAFS)測定に基づく p型高分子重合反応機構の解明

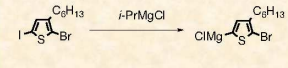
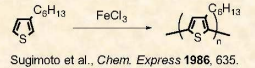
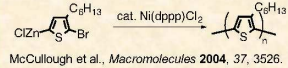
- 1九州大学先導物質化学研究所
- 2九州大学総合理工学府
- 3高知工科大学 環境理工学群

○平井智康<sup>1</sup>、西堀麻衣子<sup>2</sup>、杉本隆一<sup>2</sup>、  
西郷和彦<sup>3</sup>、高原 淳<sup>1</sup>

t-hirai@csf.kyushu-u.ac.jp

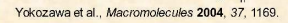
## 緒言

ポリ3ヘキシルチオフェン (P3HT)

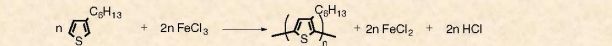


分子量、レジオレギュラリティーの制御は不可

簡便な手法での合成が可能であるため、  
学術的のみならず  
工業的な応用が期待される重合法

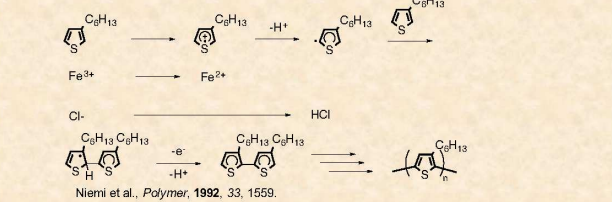


## 緒言

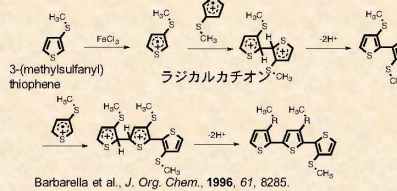
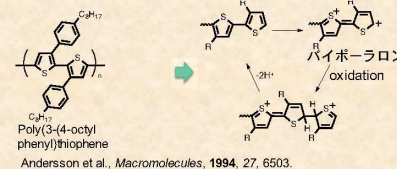


2位のラジカルカチオン密度が最も高い → 2位の電子密度が最も高い → H to Hが支配的になるはず

5位のラジカルが最も安定 → 中性モノマーと反応 → Regioregularity が比較的制御されるため、実験結果を説明することが可能

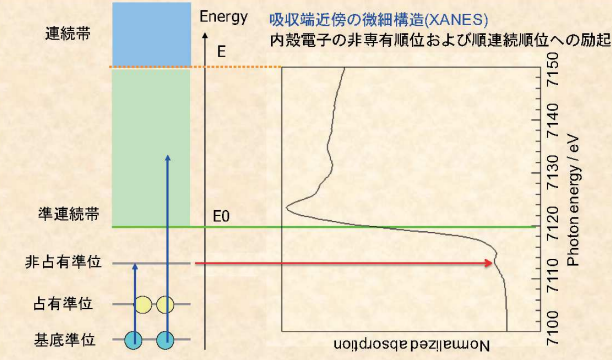


## 緒言



XAFS測定に基づき塩化鉄の価数変化を追跡することで、反応機構を明らかにする

## X線吸収微細構造(XAFS)解析



## 実験

$\text{C}_6\text{H}_{13} : \text{FeCl}_3 = 1 : 4$

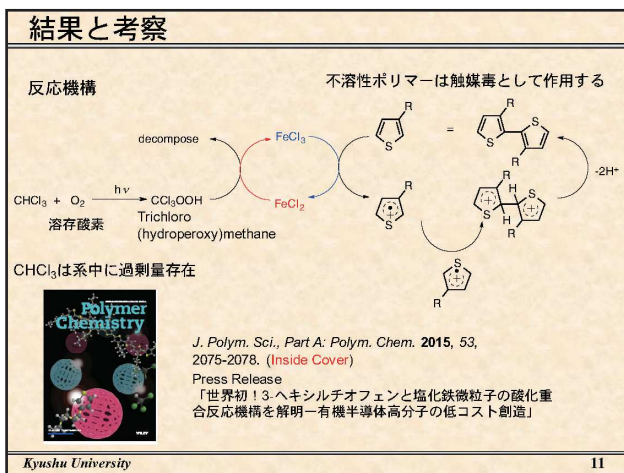
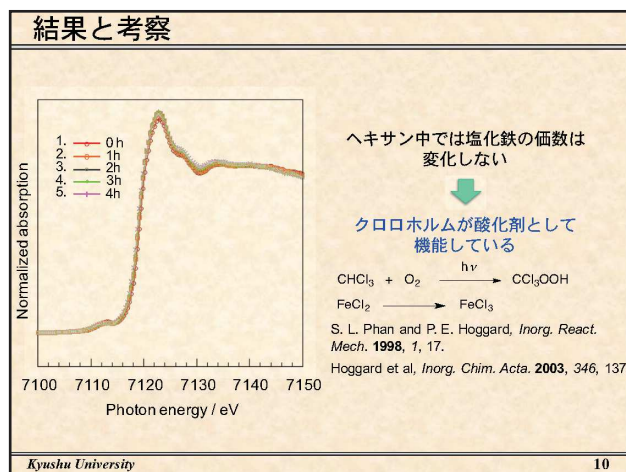
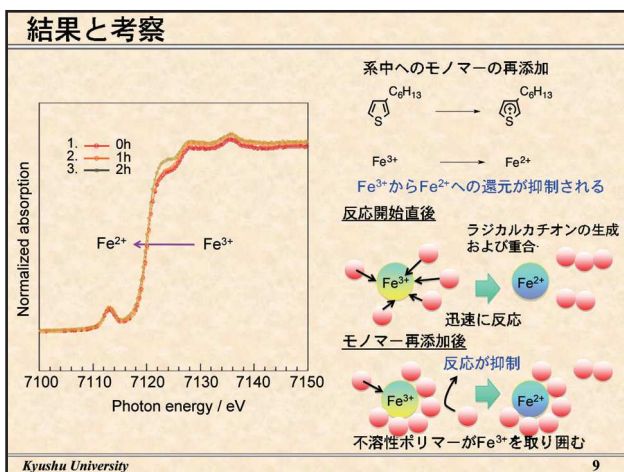
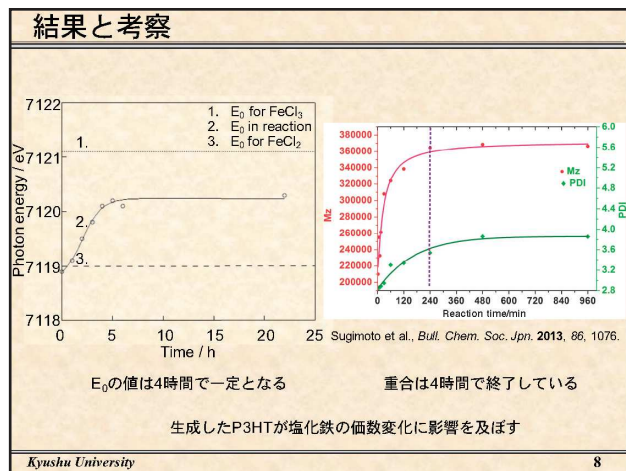
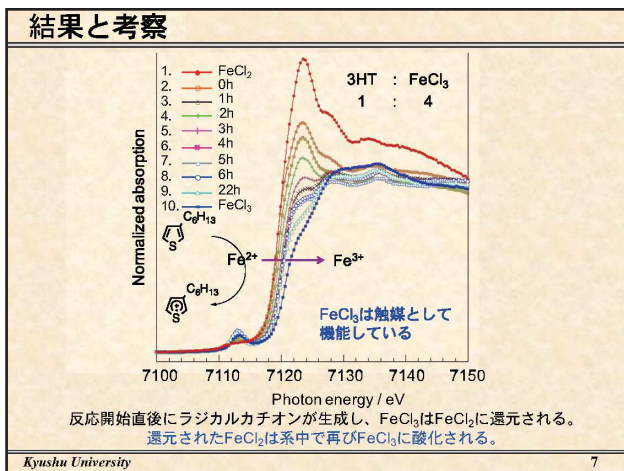
(反応溶媒: クロロホルムもしくはヘキサン)

ストップコック付き シュレンクガラスコ

不活性ガス雰囲気下0°Cで反応を開始し、各時間ごとにXAFS測定



窓材: カプトン膜(25 μm)



### 結論

XAFS測定に基づきヘキシルチオフェン/塩化鉄重合系の反応追跡を行った。

- クロロホルム中において塩化鉄(III)は触媒として振る舞う。その一方で、ヘキサン中では、酸化剤として機能する。
- クロロホルムにより酸化された塩化鉄(III)は再びモノマーと反応し、塩化鉄(II)に変化する。しかしながらその挙動は高分子の塩化鉄表面への析出により著しく抑制される。

Kyushu University 12