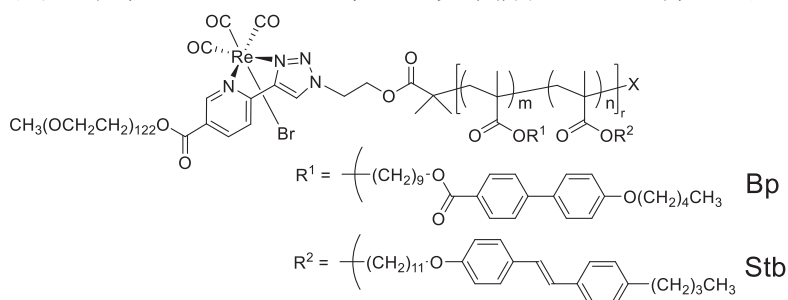


垂直配向ナノシリンドー薄膜をテンプレートとするレニウム錯体の環状多層集積化

(京工織大・工芸) ○塩川葵子、菰田万喜、谷尾吉祥、中尾慶太、浅岡定幸

【緒言】我々はこれまでに、親・疎水鎖の連結点にレニウム錯体をもつ両親媒性液晶ブロック共重合体を用い、ヘキサゴナルシリンドー型マイクロ相分離構造の形成に伴って、相分離界面に沿って錯体を、環状かつ一定の距離を保って多層集積化させることに成功している。ガラス基板上に成膜した薄膜を、トリエタノールアミン (TEOA) を含む、二酸化炭素を飽和させた DMF 中に浸漬し、光照射することで、二酸化炭素を還元することに成功している。さらに、疎水性液晶鎖のメソゲン部をスチルベン (Stb) から、Re 錯体に対して効率よく励起エネルギー移動が起こることが報告されているビフェニル (Bp) に変更することにより、反応効率が大幅に向上 (TONCO=230 から 1800 まで向上) することを見出している。また一方で、ガラス基板上に成膜した薄膜では基板側が開口しておらず反応基質の拡散が阻害されているため、Stb を光架橋することで薄膜を自立膜化して反応を試みたところ、反応効率が 2 倍程度まで向上することを確認している。そこで本研究では、Bp をメソゲンとする lBC 薄膜を自立膜化し、反応効率の更なる向上を目指した。



【結果と考察】 Bp は光架橋性を持たないため、Bp のみをメソゲンとする lBC により自立膜を作製することは困難である。そこで疎水性液晶鎖のメソゲンの一部を Stb やカルコン (Chal) に置換し、これらを架橋点とすると共に混合比を最適化することで自立膜の作製を試みた。2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸 2-アジドエチルを開始剤として、原子移動ラジカル重合 (ATRP) 法により Bp と Stb、Chal をメソゲンとしてもつメタクリル酸エステルモノマーをランダム共重合体させた。次いで、 α -メチル- ω エチニルポリエチレンオキシドと銅触媒存在下でクリック反応し、lBC を合成した。

lBC の 3 wt% クロロホルム溶液をシリコン基板上にスピコートし、真空下、140 °C で 3 時間熱処理を施した。薄膜の表面のナノ構造を原子間力顕微鏡 (AFM) により評価したところ、六方に規則正しく配列したドットパターンが観測されたことから、基板に対して垂直に配向したシリンドー型のマイクロ相分離構造を形成しており、Bp 単独の lBC とほぼ同等の規則性を維持していることを確認した。

従来の手法に従い、2-エチニルニコチン酸 PEO エステルとのクリック反応により、親・疎水鎖の連結点にピリジルトリアゾール配位子を導入した L-lBC を合成し、これをトルエン中で $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ と反応させることで Re-lBC を合成した。これを用いて自立膜を作製し、光触媒能についても検討したので併せて報告する。

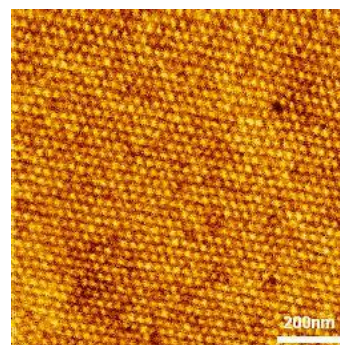


Figure 1 AFM phase-shift image of PEO-ran(Bp, Stb) block copolymer thin film surface.

Photocatalytic CO_2 reduction by rhenium complexes accumulated in the membrane having normal ly oriented one-dimensional cylindrical nanochannels

Kiko Shiokawa, Sadayuki Asaoka, Maki Komoda, Keita Nakao, Yoshiaki Tanio (Faculty of Material Science and Engineering, Kyoto Institute of Technology, 1 Matsugasaki-Hashigamicho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan) Tel & Fax: +81-75-724-7768, E-mail: hyacinth.1212@icloud.com