

## 学位論文題名

Synthesis and stimuli-responsive properties  
of ionic polythiophenes

(イオン性ポリチオフェンの合成と刺激応答特性)

## 学位論文内容の要旨

導電性有機化合物の一つであるポリチオフェンは、長らく自身の不溶性により研究が制限されてきた。しかし、最近、チオフェン環の3位置に置換基を導入させることによって有機溶媒 (アルキル基) や水 (カルボン酸ナトリウム) にさえ溶けることが発見されるなど、不溶性が解決されて以来、多くの研究がなされてきた。そしてクロミズムなどの興味深い現象が発見され、多くの議論を呼んでいる。

そこで本研究ではポリチオフェンにカルボキシル基を導入することで、イオン電導性と電子電導性の両方の特徴を併せ持つ新たな多重刺激応答物質の合成を試みた。得られたポリチオフェンは温度、pH、イオン強度などの外部刺激によって応答することが分かった。また、このような水溶性ポリチオフェンは rigid な高分子電解質として他の flexible & semi-rigid な高分子電解質と比べて特異な解離挙動形態変化を示すことが明らかになった。

## イオン性ポリチオフェンとそのゲルの合成

ポリチオフェン環の3位置に側鎖基としてカルボキシル基を導入することでイオン性のポリチオフェンを合成し、 $^1\text{H}$  NMR, FT-IR, GPC などによる構造を確認した。また、ゲルは架橋剤として Adipoyl Dihydrazide (ADH)を用い、 $\text{N,N}'$ -Dicyclohexyl carbodiimide (DCC) (縮合剤)による DMSO 中、常温で縮合反応によって合成された。

## 解離挙動

ポリチオフェンは側鎖にイオン性のカルボキシル基を持っているので、rigid な高分子電解質として flexible な poly(acrylic acid) (PAA)と比較して unique な解離挙動を示す。pH=5~6 で解離挙動が不連続的に変化し、Henderson-Hasselbach 曲線に二つの傾き ( $n_1$ ,  $n_2$ ) が見られた。このことはポリチオフェン主鎖の rigidity と hydrophobicity に起因したためと考えられる。また、粘度測定の結果も、同じ pH=5~6 のところで  $\eta_{sp}/C$  が急激に変化していることから、水溶液中でイオン性ポリチオフェンは coil-like state から rod-like state へ conformation が変化していると考えられる。このような pH 依存性はよく知られている flexible 高分子電解質、例えば poly(acrylic acid) (PAA)のとはまったく違う。

また、長鎖アルキル基を有するモノマー (n-octadecylthiophene) との共重合体の場合はホモ

ポリチオフェンと同じようにだいたい pH=5~6 のところで解離挙動が転移し、さらにホモポリチオフェンより  $n_2$  の値は小さかった。これはポリチオフェンの conformation 変化に対して長鎖アルキル基が妨害したためと考えられる。それらの結果から、イオン性ポリチオフェンの rigidity、hydrophobicity、及び長鎖アルキル基の立体妨害性が側鎖のカルボキシル基の解離によるポリチオフェン主鎖の conformation 変化に大きな影響を与えていることが明らかになった。

### クロミズム特性

クロミズム (chromism) というのはポリマー鎖のコンフォメーションの変化に伴う劇的な色変化を意味し、このことは導電性ポリマー鎖の  $\pi$  電子の状態変化 (共平面型、共非平面型) による共役鎖長の変化に起因している。ポリチオフェンは温度や溶媒によるクロミズム (thermochromism, solvatochromism) が現れるし、またカルボキシル基を持っているので、pH によるクロミズム (ionochromism) も発見すると考えられる。その結果、得られた水溶性ポリチオフェンの吸収スペクトルに pH 依存性が見られた。pH を 3 から 11 まで上昇させ、UV-visible 吸収スペクトルを測定したところ pH5~6 で吸収波長が急激に変化し、pH6 以上のアルカリ領域ではほぼ一定の吸収波長を示すことが分かった。これは、側鎖のカルボキシル基が解離することによりポリチオフェン主鎖のコンフォメーションが変化し、実効的な共役鎖長が変化することによって起こると考えられる。また、これらは解離挙動の結果とよく一致している。pH 以外に、温度依存性も調べたところ、pH=5 以下の酸性領域においては温度変化により吸収波長は少し増加したが、pH=6 以上のアルカリ領域においては、温度上昇につれて吸収波長が約 30~40nm 低波長側にシフトした。これは温度増加による水素結合の破壊 (酸性領域) と高分子主鎖の運動性が増加 (アルカリ領域) し、実効的な共役鎖長が変化したものと考えられる。

### 架橋効果

ゲルに対してもポリマーと同様に pH、温度に対する UV-visible 吸収スペクトルの測定を行った。ポリマーは約 pH=5.5 で吸収波長が急激に変化するのに対して、ゲルの場合はより高い pH=7.5 ぐらいのところでは吸収波長の転移が起こることが分かった。これはポリマーを架橋することでより安定化されたためと考える。また、転移前後における吸収波長の幅はポリマーよりも少し緩やかだった。この吸収波長の差は架橋密度が高いポリチオフェンゲル (10mol%) の方が 7 mol% のゲルよりも緩やかで、架橋密度に大きく依存した。pH に対するゲルの膨潤度 (q) の変化を見ると、吸収波長が急激に変化するところで架橋密度に依存しながら q も大きくなることが分かった。

### コンプレックス形成挙動

解離挙動とクロミズム結果から、高分子電解質の flexibility が溶液挙動における重要な要因であることが分かった。そこで、反対電荷を有する界面活性剤とのコンプレックス形成挙動を調べることで高分子電解質の性質をより深く理解することにした。その結果、semi-rigid な高分子電解質 (NaPS; ポリスチレンスルホン酸ナトリウム) は仕込みの混合電荷比が 1 を越えるとさらに結晶性の増加に従う過剰吸着 (non-stoichiometric insoluble complex) が起こったが、スチレンスルホン酸ナトリウム (NaSS) のスチレン (ST) との semi-rigid な共重合体 (copolymer F=0.7,  $F=[NaSS]/([NaSS]+[ST])$ ) 及び rigid なイオン性ポリチオフェン (P3TAA) は再溶解 (non-stoichiometric

soluble complex) する現象が見られた。この結果からも、コンプレックス形成挙動は高分子電解質の flexibility 及び電荷密度に大きく依存していることが分かった。

#### ドーピングと電気伝導度

イオン性ポリチオフェンは、上記で述べたイオン導電性と関係する性質以外に、電子導電性という特性がある。そこで UV-visible と電気伝導度の測定による特性を調べた。イオン性ポリチオフェンのドーピングは KI 共存下で水溶液中ドーパントとして  $I_2$  を用いておこなった。その結果、ドーピングすることによって溶液の色はオレンジからブラックに大きく変化した。また、UV-visible 吸収スペクトルを測定したところ、ドーピング状態を示す新しい吸収ピークが 749nm で現れた。ゲルの場合はポリマーと同じ条件ではドーピングされなかったが、 $HClO_4$  (70w%) の強いドーパントを用いることでドーピングができた。ゲルの時も UV-visible の測定によりドーピング状態を示す新しいピークが 794nm で現れた。そこでドーピングされたゲルとされていないものの電気伝導度を測定した結果、イオン導電性を示さない乾燥状態で  $3 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} S/cm$  の高い値を示すこととドーピングされていないものとの値の差が 4 桁ぐらい違うことからゲルのドーピングができたと考えられる。

#### 電気応答特性

当研究室ではすでにイオン性ハイドロゲル (PAMPS) を用いて電場によるゲルの刺激応答を制御してきた。そこで、本研究では今までの材料とは違った化学架橋によって水で膨潤するイオン性ポリチオフェンゲルを合成し、外部刺激、特に電場によるゲルの刺激応答反応と、電極として使った時のゲルの応答反応を調べた。外部溶液は 0.2 M KI 溶液にドーパントとして  $I_2$  を溶かした水溶液をそれぞれ用いた。得られたゲルを電極の間に置いた場合には、5~7V で (-) の方に曲がることが分かった。また、このゲルを電極として使った場合は、(±) 15V とも Pt 電極の方へ曲がることが分かった。

# 学位論文審査の要旨

主査	教授	長田	義仁
副査	教授	山岸	皓彦
副査	教授	西村	紳一郎
副査	教授	坂入	信夫 (大学院地球環境科学研究科)
副査	助教授	森	剣萍

学位論文題名

## Synthesis and stimuli-responsive properties of ionic polythiophenes

(イオン性ポリチオフェンの合成と刺激応答特性)

導電性高分子の一つであるポリチオフェンは、溶解性が悪いため長らく研究が制限されてきたが、チオフェン環の3位に置換基を導入させることによって有機溶媒や水に溶けることが発見されて以来、多くの研究がなされてきた。本研究はポリチオフェンにイオン性基であるカルボキシル基を導入することで、イオン電導性と電子電導性の両方の特徴を併せ持つ新たな多重刺激応答性物質を合成した点で意義がある。

本論文はこのような水溶性ポリチオフェンおよびそのゲルの電解質高分子としての特性を中和滴定およびその解離曲線を評価し、また導電性高分子としての特性を光吸収波長の pH、温度、イオン強度依存性及び電気伝導度測定を調べたものである。一般的には固体状態や有機溶媒中での吸収波長の変化が知られているポリチオフェンは本論文で初めて、水を媒体とした時に、pH、温度、イオン強度などの外部刺激によって応答することが明らかになった。また、これらのイオン性ポリチオフェンの rigid な高分子電解質としての考え方は今までにない。そこで、他の flexible な高分子電解質と解離挙動およびそれに従う形態変化を比べることは大変興味深く、今後さらなる新しい分野としての発展が期待される。

イオン性ポリチオフェンは、上記で述べたイオン導電性と関係する性質以外に、

電子電導性という重要な特性がある。イオン性ポリチオフェンとゲルのドーピングを水溶液中で行った結果、それぞれ UV-visible 吸収スペクトルと電気伝導度の測定結果からその成功を確認できた。

以上のように、水溶液ポリチオフェンとそのゲルの光学的な特性は pH、温度、イオン強度などの外部刺激に大きく依存することであり、今後イオン性ポリチオフェンゲルのクロミズムデバイスへの応用が期待できる。さらに、イオン性ポリチオフェンは高分子電解質でありながら剛直であり、特異な解離挙動とそれに従う形態変化を示すことが明らかとなった。この成果は新たな有用な研究の発展に対しても貢献するところ大なるものがある。

よって著者は北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格ある者と認める。