

酸化重合による新規導電性高分子 ポリニトロチオフェンの合成

SATテクノロジー・ショーケース2025

■ はじめに

導電性ポリマーは、ポリアセチレンに代表される共役系高分子にドーピング処理を施したものである。ポリアセチレンは基礎研究的には非常に興味深いものであるが、空気安定性が悪いために実用面では今まで開発がなされてこなかった。その一方で、ポリチオフェンやポリピロール、そしてポリアニリンなどはエレクトロアクセプターによるドーピングを行うと良好な電気伝導性を示す。そのため、新しい導電性プラスチック材料としてセンサーやコンデンサーなどに実用化されている。その中でも、特にポリアニリンは水中での合成が可能であり、また電気伝導性も安定しているため最もよく開発がなされてきた。例えば、防錆材料や静電気防止剤、太陽電池の基盤材料、コンデンサーの電極などに応用され、宇宙産業への開発にも貢献している。またポリチオフェンは、有機EL素子の材料などの電子デバイスに応用されている重要な導電性高分子である。

現在までに、ポリアニリンに代表する主鎖に窒素原子をもつ芳香族型の導電性高分子が開発されてきたが、チオフェンユニットと窒素をもつ部分からなるポリアミノチオフェンの報告例はなかった。モノマーであるアミノチオフェンは反応性が高く、合成後の分離精製が困難で再結晶や蒸留等の生成過程でオリゴマー化し、これをポリマーにすることは困難であったためである。この問題を解決するため我々は、モノマーであるアミノチオフェンをニトロチオフェンから変換する際に、単離せずワンポットで重合反応を行うという方法を選択した。

■ 活動内容

1. 実験

まず、ニトロチオフェンをエタノール中で塩化スズを用いて還元する。通常は金属スズを用いるが、塩化スズを用いると短時間で高収率のアミノ基への変換が可能なのが最近報告されている。引き続き、これに水を加えたのち硫酸を加え攪拌する。これにより、アミノチオフェン硫酸塩が形成される。次に、微量のヨウ素を加え電子のドーピング処理を行うとともに活性を上昇させる。さらに、酸化剤であるペルオキシ二硫酸アンモニウムを加え氷浴下で冷却しながら3日間攪拌した。これを濾別したのちエタノールで洗浄し、再度濾別した。真空乾燥し、茶色の粉末を得た。

2. 結果

このポリアミノチオフェンの分子構造を赤外線吸収スペク

トルで測定したことで、目的物が得られたことを確認した。さらに、得られたポリアミノチオフェンの特性を評価した。

●電気伝導度測定

得られた粉末状のポリアミノチオフェンを円盤状にしたものに電極を押し当てると電流が流れたことから、室温で電気伝導性をもつことが確認できた。

●電子スピン共鳴スペクトル測定

チャージキャリアであるポーラロンの存在を確認した。シグナルの幅は1mT以下と非常に狭く、この伝導電子(ポーラロン)が非局在化していることが分かった。

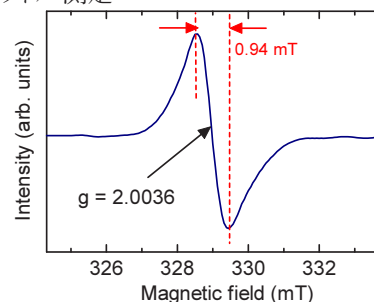


Figure 1. 電子スピン共鳴スペクトル

●抵抗値の温度依存性

液体窒素温度から室温程度までの抵抗率を評価した。低温度では電気抵抗が高いが、温度の上昇に伴い電気抵抗は減少した。また、 $1/R$ の温度依存性から、温度の上昇とともに電気伝導度は上昇する半導体的な特性が確認できた。さらに、 $T^{1/4}$ プロットを評価したところ直線部で三次元可動変域ホッピング現象がみられることが分かった。この時、 $1/4=1/(n+1)$ であり、 n は次元を表す。つまり、三次元的に電子がホッピング移動していることがこのことからわかる。よって、これはアモルファス半導体のネビルモットによるモデルを適用できる。また、電気伝導が主鎖に沿った一次的だけではなく、高分子のチェーン間で電子がホッピング移動するということが証明された。

3. 結論

我々は、ニトロチオフェンのアミノ化から重合までの1ポット合成により、今まで合成の困難さから実現がなされてこなかったポリアニリンとポリチオフェンの長所をもつ単純で新しい構造であるポリアミノチオフェンの合成に成功した。電気伝導性やキャリアの存在を確認したことから、新しいタイプのポリチオフェン型の導電性ポリマーが合成できたといえる。

代表発表者 興梠 紗英(こうろき さえ)

所属 筑波大学 理工学群
応用理工学類

問合せ先 〒305-8573 筑波大学数理物質系後藤研究室
TEL:029-853-5474 FAX:029-853-4470
後藤博正

■キーワード: (1) 導電性ポリマー
(2) ヨウ素
(3) ワンポット合成

■共同研究者: 後藤博正
(筑波大学数理物質系)