

平成 12 年度入学(学生番号 00522407)大学院博士後期課程 生体センシング機能工学専攻(機能材料計測学講座)

論文審査委員(主査: 倉本憲幸, 副査: 和泉義信, 武石誠)

氏 名 袁 国礼(Yuan Guo-Li)

論文題目 Studies on Functional Water-Processable Polyaniline Using Polysaccharides

和訳題目 多糖を用いた機能性で水溶液加工性可能なポリアニリンに関する研究

- **Abstract**

As one of most significant works in this dissertation, water-processable polyaniline derivatives (PANIs) have been prepared by chemical polymerization of aniline monomers in the presence of saccharide derivatives as polymeric template. In these cases, the resultant PANIs were doped and complexed with polyelectrolyte to form an interpolymeric complex. What is different from reported polyelectrolyte is that the structure-ordered saccharide derivatives or anionic polysaccharides were used as template in this dissertation, such as phosphomannan, dextran sulfate, and chondroitin sulfate. The preparation of water-processable PANIs improves their practical application potential, because these intrinsically conducting polymers were insoluble in common solvents due to its conjugation. The detail studies has been carried out to investigate the effect of template on the properties of PANI, including yield, conductivity, and solubility, etc. Furthermore, the interaction between polyelectrolyte and monomers or resultant polymers, especially the electrostatic interaction, has been studied in detail. So, such works is not a simple replacement of reported polyelectrolyte, and it provides a more intensive study on such a polyelectrolyte template, especially the biopolyelectrolyte and its derivatives.

Besides of preparation of water-processable PANIs, a creative work is presented in this dissertation; that is, a novel method has been introduced to prepare optically active PANIs. Macromolecular asymmetry was induced into PANI backbone by chemical polymerization of aniline in the presence of chiral polyelectrolyte, where the protonated anilines was aligned along the chain of polyelectrolyte through electrostatic interaction in advance, and the resultant PANI was intertwined and doped by polyelectrolyte chain to form intertwined macromolecular complex. Thus, PANI adopted one-handed helical conformation in the formation of interpolymeric complex. The dynamic mechanism has been intensively studied on inducing chiral conformation into PANI. This work exhibits another example that the conformation in polymers could be controlled at molecular level by formation of interpolymeric complex, which often occurs in nature. Two kinds of polysaccharide were selected as the chiral polyelectrolytes to synthesize the optically active ring-substituted PANIs and the chiroptical properties were investigated.

In addition of ring-substituted PANIs, optically active poly(*N*-alkylanilines) were first synthesized in this dissertation. The difficulty was overcome by using these polymeric dopants because the chiral structure was induced and controlled in molecular level rather than that of partially incorporating camphor sulfonic acid into its chain.

To understand the dynamic mechanism of inducing and maintaining the helical conformation in PANI, several biomolecules, such as sugars and amino acids, were used to complex with polyaniline in solution. PANI was complex with these molecules and shown interestingly induced circular dichroism (CD) spectra, which suggested that preferred one-handed helical structure was induced on PANI. The CD spectra in PANI-sugar complex confirmed that the weak H-bonding interaction contributed a helical structure into PANI. This is the first example to prepare optically active PANI in neutral solution only by H-bonding interaction. The opposite helicity was induced on PANI by using enantiomers of amino acids respectively.

A novel method has also been developed to prepare inclusion complex between PANI and β -cyclodextrin (β CyD). The inclusion complexes between of β CyD and conjugated polymers show highly potential application to be used as molecular wise.

Generally, water-processable and chiral PANIs has been synthesized by in-situ or post complexation of PANIs with saccharide derivatives, and the effect of these saccharide derivatives on the properties of PANIs has been extensively investigated, such as solubility, conductivity, electrochemical activity, optical and chiroptical properties, thermal stability, etc. Based on such studies, it has been found that macromolecular asymmetric structure could be induced on PANIs by in-situ formation of intermacromolecular complex, and that the weak H-bonding interaction between PANI and some biomolecules could also be used to induce helical conformation on PANI. The study on the conductivity, electrochemical activity and the chiroptical properties in different redox states of PANIs provides a proof for them to be used as chiral electrode and electroactively chiral material.

- **論文内容要旨(和文)**

この論文では多糖誘導体を用いてポリアニリン誘導体の合成と複合化を行った。酸化重合により合成されたポリアニリンはアニオン性多糖によってドーパされ、ポリアニリンと多糖の複合物の均一な水溶液を得ることが出来た。様々なアニオン性多糖が高分子ドーパントとして使われた。例えば、フォスホマナン、デキストラン硫酸、コンドロイチン硫酸である。そこで、水溶性高分子ドーパントはポリアニリンと複合物の水溶性の役割を果たすと考えられ、得られたポリアニリンは水によく溶解あるいは分散できた。共役な構造をもつポリアニリンは一般的な溶媒に溶けないため、水溶性ポリアニリンの合成はその応用可能性を高めた。高分子ドーパントとしてのフォスホマナンを用い、仕込み量などの条件を変化させて合成されたポリアニリンの性質への影響を研究した、例えば、収率、導電性、水溶性等である。弱アルカリ性溶媒や熱処理に対して、低分子ドーパントの脱ドーパしやすけれども高分子でドーパされたポリアニリンはより高い安定性を示した。さらに、立体規則性のデキストラン硫酸とコンドロイチン硫酸を用いて合成されたポリアニリン誘導体は、一方向巻きらせん構造が誘導された。得られたポリアニリンと多糖の複合物は特有な円二色性を示した。そこから、キラル構造がポリアニリンに誘導すると提案できる。ポリアニリンは不斉炭素を含まないので、主

鎖が一方方向巻きのらせん構造と言うキラル構造であると考えられる。イオン濃度の影響、脱ドーピングと再ドーピング、熱処理などの実験に基づき、アニリンモノマーや合成されたポリアニリンとデキストラン硫酸の間の相互作用を明らかにした。それから、ポリアニリンにキラル構造を誘導するメカニズムについて以下の通りと考えることができた。全ての場合は静電作用によってプロトン化されたアニリンモノマーが先に高分子電解質と複合化された。即ち、プロトン化されたアニリンは高分子電解質の主鎖に予め沿って並んでいた。次に、立体規則性の多糖により合成されたポリアニリンは、多糖と複合化されることに伴い、一方方向巻きのらせん構造が誘導された。従来の合成方法よりも、本論文で提案された方法は分子レベルでポリアニリンのコンフォメーションを制御することができる特徴をもつ。このように、高分子複合物を形成するのに伴い、高分子主鎖に一方方向の巻きを誘導するのは、生体高分子においてよく見られる。

この新しい方法により様々な光学活性ポリアニリン誘導体を合成した。その中で、光学活性の N 置換ポリアニリン誘導体の合成は初めてだった。それらの環と N 置換基の長さや親水性などに関して、合成されたポリアニリンへのキラルティの影響を議論した。合成されたポリアニリンの電気化学活性、導電性、いろいろな酸化状態での光学活性について研究し、合成された複合物についてキラル電極や膜としての応用可能性を示した。

これから、糖とアミノ酸を用い、水素結合によってポリアニリン主鎖に一方方向巻きのらせん構造を誘起した。従来のような酸性キラルドーパントを用いなくて、初めて中性の生体分子とポリアニリン間の弱い水素結合を利用した。この研究に基づき、水素結合が誘起動力として働くことを明らかにした。

ほかに、ポリアニリンと β -シクロデキストリンの包接錯体を合成した。従来の合成方法を改良することに加えて、新しい方法を用い、 β -シクロデキストリンの裏側に固定されたアニリンダイマーを酸化重合することによりポリアニリンと β -シクロデキストリン包接体を合成した。このような包接錯体は分子電線と呼ばれている。

まとめとして、この論文では水加工性があるポリアニリンの合成に加えて、キラルポリアニリンの合成を中心とした。従来の低分子キラルドーパントを用いなくて、新しい高分子ドーパントを用い、より優れた光学活性ポリアニリン誘導体を合成した。さらに初めて中性の糖とアミノ酸を用いて水素結合によりポリアニリンに一方方向巻きのらせん構造を誘起した。詳しい実験に基づいて、ポリアニリンと糖の間の相互作用を解明することができた。