

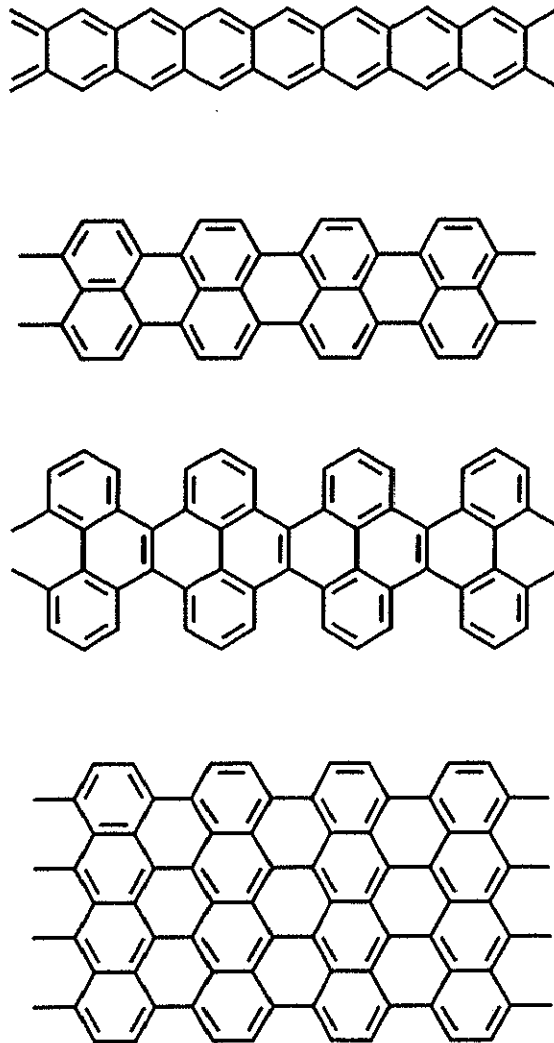
第六章 超分子型ポリチオフェンの合成と性質

6.1 はじめに

超分子導電性高分子を設計するための指針として、以下のことが挙げられる

- 1) π 共役鎖を長くする。
- 2) 平面状の π 電子系分子を二次的につなぐ。
- 3) 共役系高分子鎖間の電荷移動相互作用を利用する。

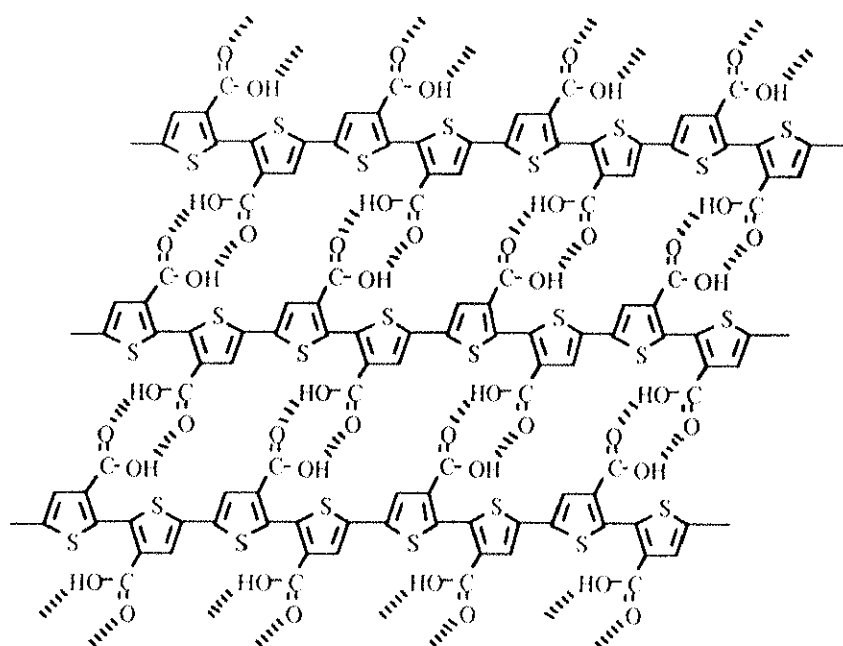
無置換ポリチオフェンは比較的長い π 共役鎖をもつが、不溶・不融であるだけでなく、



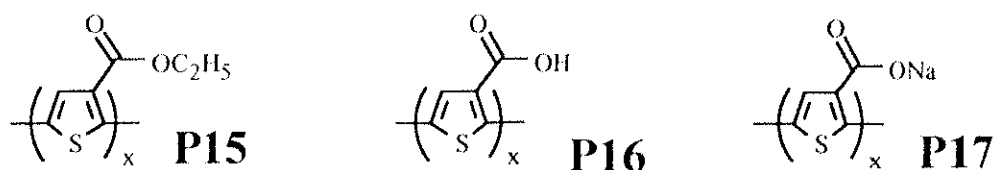
Scheme 6.1. Structures of ladder polymers

主鎖の配向方向もランダムである。置換基を導入すると可溶・可融性ポリマーが得られるが主鎖の共平面性は低下する。Scheme 6.1 に示すようにラダー型ポリマーはユニット間の二元的結合により主鎖の共平面性を保持し、上述した条件を満たしているが、反面非常に剛直なポリマーとなり、不溶・不融である。しかも、その化学合成も困難である。

ラダー型共役系ポリマーの強い二次元的化学結合の代わりに、Scheme 6.2 に示すような超分子型ポリマーが考えられる。このようなポリマーは高分子鎖間に比較的弱い水素結合で結ばれているので、用いる溶媒によっては可溶となる可能性がある。すなわち、側鎖間の水素結合により、ラダー型共役系ポリマーに類似した構造をとると期待される。この着想に従い、Scheme 6.3 のようなポリマーを合成した。



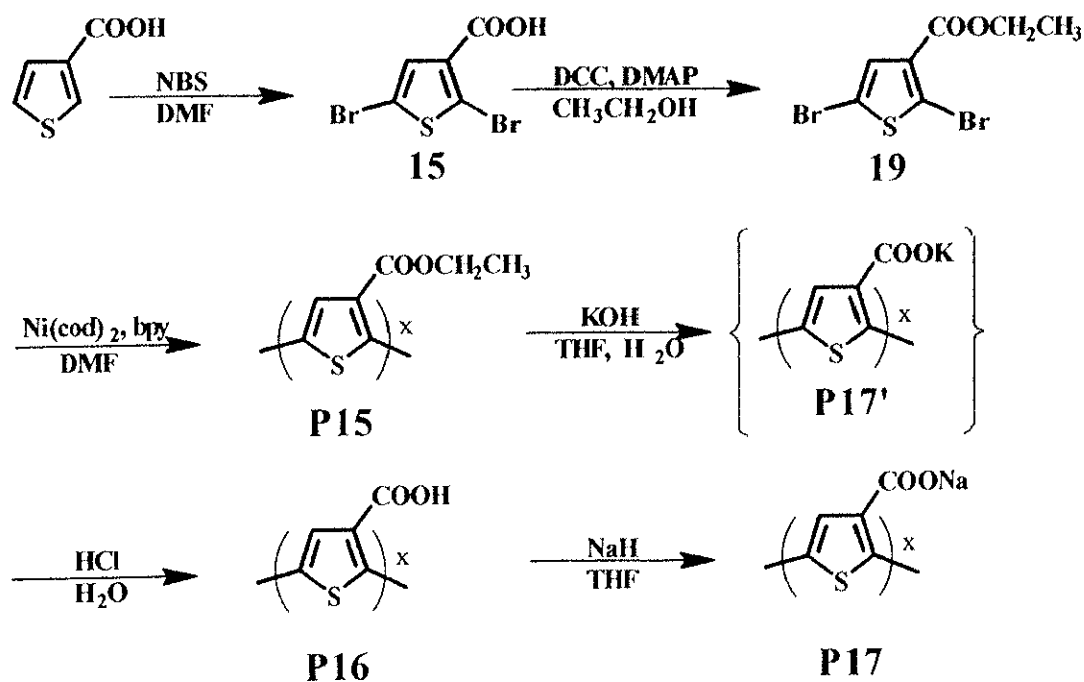
Scheme 6.2. Supramolecular structure of hydrogen bonded polythiophene derivatives



Scheme 6.3. Structures of polythiophene derivatives

6.2 水素結合部位を側鎖にもつ超分子型ポリチオフェンの合成と性質

FeCl_3 などのルイス酸を用いて、チオフェンモノマーを重合したポリチオフェンは分子量が高く、そのため、不融不溶になる可能性が高い。可溶性ポリチオフェンを得るために、強誘電液晶性ポリチオフェンの合成と同様に脱ハロゲン化縮重合法を用いることで、分子量を意図的に減少させたポリマーを合成した。得られた **P15** は難融であるが、溶媒に可溶であった。色は赤色であった。**P16** は黒みがかった赤色であった。両者のポリマーの色の違いは、ポリマーの共役鎖長を反映していると考えられる。すなわち、**P16** は側鎖間のカルボン酸の水素結合で、主鎖の共平面性が向上して、有効共役鎖が長くなったと考えられる。また、主鎖の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に基づく最大吸収波長を検討した。溶媒中では **P15** : 419 nm (CH_2Cl_2) から **P16** : 428 nm (THF) まで、キャストフィルム状態では、**P15** : 462 nm から **P16** : 502 nm まで、それぞれ長波長側にシフトした。このことから、水素結合によってポリマーの平面性が向上したことが示唆された。IR スペクトルの測定により化合物 **15** と **P16** ではどちらも水素結合による吸収が観察されたが、後者のほうがよりブロードであった。 $^1\text{H-NMR}$ の測定では、化合物 **15** と **P16** において共に、13 ppm に水素結合に関与したプロトンのブロードなピークが見られた。



Scheme 6.4 Synthetic routes of monosubstituted polythiophene derivatives.

6.3 水溶性ポリチオフェンの合成と性質

水溶性ポリチオフェンを得るために、**P16** と NaH とを反応させ、**P17** を得た。**P17** は水には完全に溶ける。また **P17'** は非常によく水に溶けるため、合成反応で用いた過剰の KOH は完全に分離できなかった。

水中での **P17** の最大吸収波長は 442 nm であり、キャストしたフィルム状態の最大吸収波長は 412 nm であった。

6.4 実験

6.4.1 ethyl 2,5-dibromothiophene-3-carboxylate (19) の合成

アルゴン雰囲気下、乾燥した容器中で、2,5-dibromothiophene-3-carboxylic acid (**15**) (1.43 g, 5 mmol) に DMAP (1.22 g, 10 mmol) と DCC (2.06 g, 11.2 mmol) を混合し、乾燥した塩化メチレン (30 mL) を加えた。さらに $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (1.00 g) を加え、室温で 24 時間反応させた。ろ過により尿素結晶を除去し、溶媒を減圧留去した。これをカラムクロマトグラフィーにより精製した (移動相: ヘキサン: 酢酸エチル=2:1)。さらにこれをエタノールで再結晶した。収量 1.47 g、収率 93.6 % で化合物 **19** を得た。

6.4.2 ethyl 2,5-dibromothiophene-3-carboxylate (19) の重合 (P15)

シュレンク型フラスコに 10 ml の DMF と 2,2'-ビピリジン (bpy) (0.87 g, 5.6 mmol) と $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (1.55 g, 5.6 mmol) を加え、攪拌した。 $\text{Ni}(\text{COD})(\text{bpy})$ の生成に伴い、短時間の内に反応溶液は黄色から緑色、さらに紫色へと変化した。これとは別に、シュレンク型フラスコ中で化合物 **19** (1.40 g, 4.5 mmol) を 2 ml の DMF に溶かした。この溶液を濃紫色になった触媒溶液中にシリンジを用いて滴下した。さらに 13 mL の DMF をこの溶液に加えた。滴下と同時に反応溶液は褐色になり、フラスコ内部の壁面に生成したポリマーが析出した。滴下終了後、フラスコにジムロート冷却管を装着し、フラスコを 100 °C で混合溶液を三日間攪拌させた。フラスコを放冷した後、反応溶液をメタノール 1000 mL 中に注ぎ、24 時間これを洗浄し、沈殿物をガラスフィルターでろ別した。沈殿物を少量の THF で溶解し、さらに、塩酸-メタノールに注ぎ 24 時間洗浄した。その後、沈殿物をガラスフィルターでろ別した。真空乾燥し、赤色の粉末状の生成物を得た。

6.4.3 P16 の合成

水酸化カリウム(0.95 g, 40 mmol)を水 10 mL に溶解して、THF (24 mL)と P15 (0.20 g)を加え、60°Cで十日間反応させた。6N 塩酸を pH = 2 になるまでこの溶液に加え、さらに水で洗浄した。次に、沈殿物をガラスフィルターでろ別した。真空乾燥し、黒みがかった赤色の粉末状の生成物を得た。

6.4.4 P17 の合成

P16 (90 mg, ~0.03 mmol)を THF (350 mL)に溶解して、NaH を 38 mg 加え、80°Cで一晩還流させた。溶媒を除去した後、さらにメタノールを加え、沈殿物を回収した後、溶媒を除去した。真空乾燥し、黒みがかった赤色の粉末状の生成物を得た。

6.5 まとめ

1. 側鎖に水素結合部位を有する超分子型ポリチオフェン誘導体を合成した。合成したポリチオフェンは THF、DMSO に可溶であった。
2. 水素結合により、主鎖の最大吸収位置は水素結合がない場合より長波長側にシフトした。
3. 水溶性ポリチオフェン誘導体を合成した。

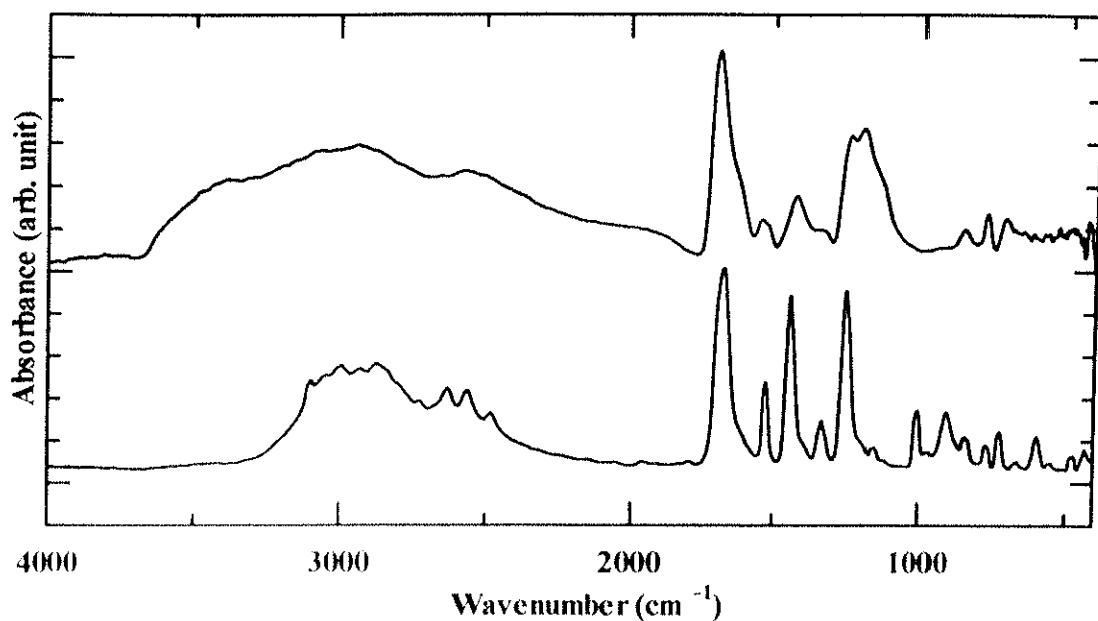


Fig. 6.1 IR spectra of compound 15 (lower) and P16 (upper)

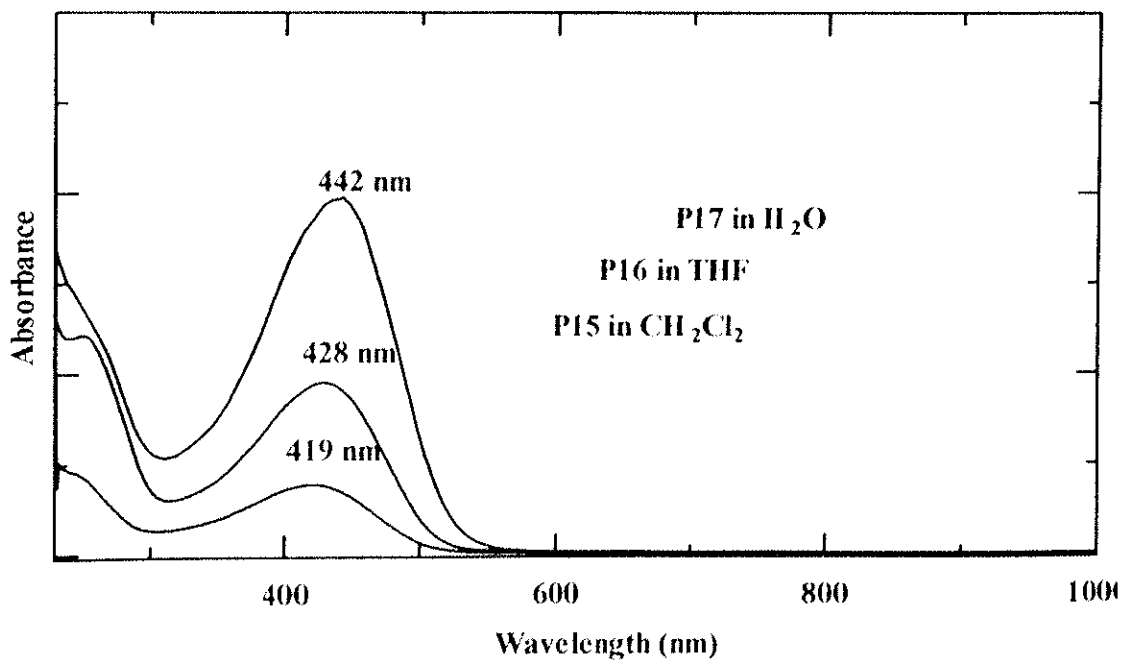


Fig. 6.2 UV-Vis spectra of P15, P16 and P17 dissolved in CH_2Cl_2 , THF, H_2O , respectively

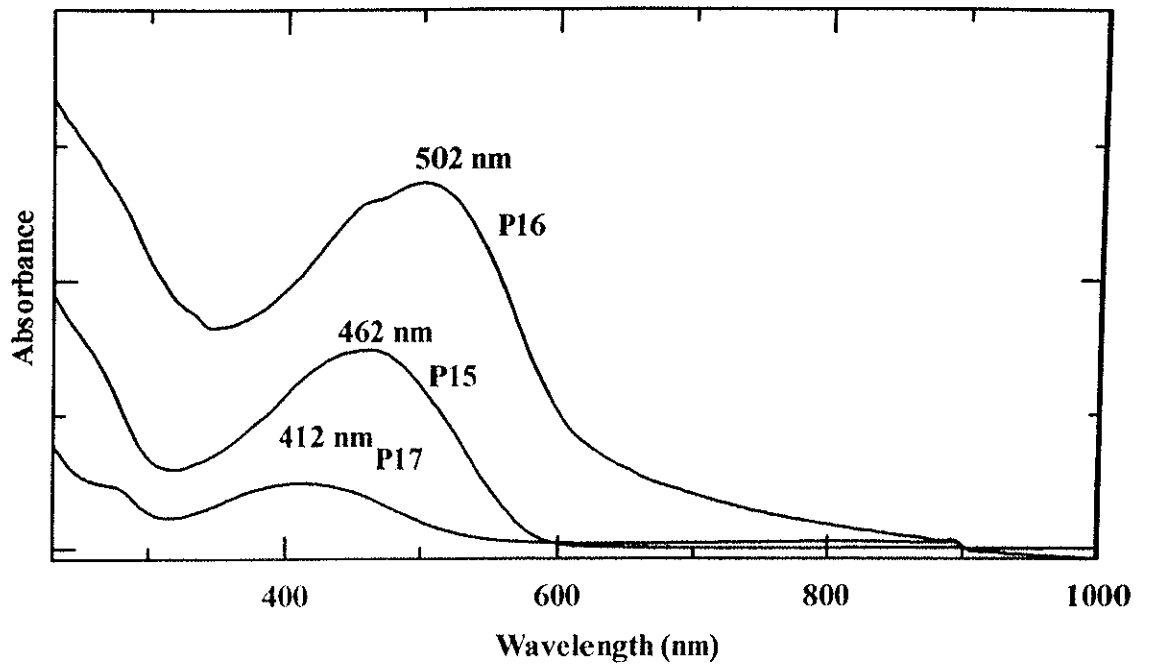


Fig. 6.3 UV-Vis spectra of cast film of P15, P16 and P17