Synthesis of New Conducting Polymers and Its Properties

新規導電性高分子の合成とその物性

Kazuhiko TANBO, Masanori SUGA, Seiichi SAITO, Atsumi KINOSHITA

Department of Applied Chemistry, Tokai University

1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-12 JAPAN

TEL:0463-58-1211 ex. 4174

(Received 14, January 1994 Accepted 23, May 1994)

Abstract

Pyrrole derivatives which were substituted in the 3-position by an acyl and an alkyl, the 3,4-position by an alkyl ring were synthesized (compounds with a two, six and ten carbons normal chain and a six carbons ring). Their conductivity and solubility were investigated. Electrooxidation in acetonitril/lithiumtetrafluoroborate led to the deposition of brittle black conducting polymer films on the anode. The conductivity decreased with substitution of free positions. These conducting polymers had not solubility.

Keywords : new conducting polymers, substituted pyrrole, electrooxidation

1・緒言

導電性高分子の加工性は、工業材料として使用する上で最も重要な条件の一つとなっている。剛直な共役系二重結合からなる導電性高分子は、本質的には不溶不融である。この欠点を改良し成形加工性を付与する手段として、分子に適当な側鎖をつけて有機溶媒や水に可溶化させる方法が、可溶性導電性高分子の研究の中心となっている。^{1,2}

そこで本研究では、ピロールを原料として、3位または3,4位置換体を合成し、電解重合法に於ける最適条件の設定および置換基による重合体の溶解性、導電性について検討した。

2・実験方法

2.1 試薬

1)N-トシルピロールの合成

THF100mlにピロール 0.15molとカリウム 0.12molを加熱攪拌した。THF100mlを加え希釈し、P-トルエンスルホニルクロライド0.10molをTHF100mlに溶解させたものを滴下し、さらに18時間攪拌した。塩を除き脱水後濃縮し、真空乾燥した。生成物をメタノールで再結晶を行った。

2)3-アルキノイル-N-トシルピロールの合成

ジクロロメタン80mlに塩化アルミニウム 0.0452molを攪拌し、室温でアシルクロライド 0.0492molをジクロロメタン20mlに溶解させたものを滴下した。内温を5℃に保ちながらN-トシルピロール0.0492molをジクロロメタン20mlに溶解させたものを滴下した。1時間以上攪拌した後、室温で12時間攪拌した。加水分解後、エーテル抽出し有機層を分離し脱水し濃縮した。

3)3-アルカノイルピロールの合成

1,4-ジオキサン120mlに3-アルカノイル-N-トシルピロール0.020molと水酸化ナトリウム0.100molを蒸留水60mlに溶解させ24時間攪拌還流した。エーテル抽出し有機層を分離し脱水し濃縮した。

4)3-アルキルピロールの合成

THF100mlに水素化ビス(2-メトキシエトキシ)アルミニウムナトリウム0.025molを氷冷下撹拌し3-アルカノイルピロール0.0125molをTHF100mlに溶解させたものを少しずつ加えた。室温で24時間、50℃で1時間撹拌し、室温まで放冷した。加水分解後、エーテル抽出し有機層を分離し脱水し濃縮した。精製はカラムにより行った。

5)N-(P-トシルメチル)-ホルムアミドの合成

蒸留水250mlにP-トルエンスルフィン酸ナトリウム5水和物0.5molとホルムアルデヒド1.47molとホルムアミド5.0molと蟻酸1.77molを90℃で2時間撹拌した。氷水で室温にし-20℃で24時間放置した。得られた結晶をろ過し、冷水洗浄し、ジクロロメタンに溶解し、有機層を分離し脱水し濃縮した。

6)P-トシルメチルイソシアニドの合成

1,2-ジメトキシエタン83.3ml・無水エーテル33.3mlにN-(P-トリルスルホニルメチル)-ホルムアミド0.167molとトリエチルアミン0.83molを-5℃で撹拌下、オキシ塩化リン0.183molを1,2-ジメトキシエタン20mlに溶解したものを滴下した。30分0℃で撹拌後加水分解し、さらに30分0℃で撹拌した。得られたえ結晶をろ過し、氷水で洗浄し、温かいベンゼンに溶解し有機層を分離し脱水し、活性炭により脱色し、石油エーテルに加え撹拌した。得られた結晶物をろ過し、真空乾燥した。

7)1-アザビシクロ[3,4,0]ノナ-

2,4-ジエン-6-オンの合成

1,2-ジメトキシエタン50mlに水素化ナトリウム41.3mmolを-20℃で撹拌し、2-シクロヘキセン-1-オン32.5mmolとP-トシルメチルイソシアニド32.5mmolを1,2-ジメトキシエタン50mlに溶解したものを滴下した。1時間撹拌し、室温まで戻し、加水分解後、クロロホルムで抽出し飽和炭酸水素ナトリウム、水で洗浄し脱水し、濃縮した。

2.2 電解重合

電解重合は作用極にインジウム-スズ酸化物導電硝子(ITO)、対極に白金板をそなえた一室構造のセル中、定電圧法にて行った。最適条件はピロールをモノマーとして印加電圧、重合時間、支持電解質濃度をそれぞれ変化させたときの導電率変化より設定した。

2.3 溶解試験

得られたポリマーを室温にて各種有機溶媒に対して溶解するか試験した。

3・結果

得られたポリマーの溶解試験を行ったが一般的な有機溶媒に対して不溶であった。ピロールモノマーの電解重合に於ける最適条件は、溶媒アセトニトリル、支持電解質LiBF₄、モノマー濃度0.05(mol/l)に固定した場合、印加電圧4.0(V)、印加時間60(分)、支持電解質濃度0.10(mol/l)のときのポリマーが最も高い導電度を示した。得られたポリマーの導電度をTable 1に示した。またモノマーの同定はIR,GC-MS,CHN,¹H-NMRにて行った。

Table 1 Electrical conductivity of polymers

Polymer	Conductivity(S/cm)
PPyrrole	3.01×10^{-2}
P3-AcPy	測定不能
P3-CpPy	3.74×10^{-7}
P3-CpnPy	3.68×10^{-7}
P3-DecPy	1.48×10^{-5}

PPyrrole: ポリピロール

P3-AcPy: ポリ3-アセチルピロール

P3-CpPy: ポリ3-カプロイルピロール

P3-CpnPy: ポリ3-カプリノイルピロール

P3-DecPy: ポリ3-デシルピロール

以上の結果をまとめると、本研究段階では、ピロールの3位にアシル基、およびアルキル基の導入に成功し、それを電解重合により重合したが、電子吸引基であるアシル基の導入で、主鎖のπ共役により、大きな片寄りが生じたため、導電度の大幅な低下が生じたものと考えられる。アシル基に、直接ついていたアルキル基の長さが極端に短い物以外、等しい導電度を示すことより、長さの長短はこの場合には導電度に関係のないものであることがわかる。また、電子供与基で、溶解性の期待のもてる直鎖アルキル基の導入では、電子供与の影響より、置換基による重合度の変化や、膜のモルホロジーの影響が大きいため、導電度に若干の低下が生じたものと考えられる。溶解性であるが、一般的な有機溶媒に対して不溶になったが、これは電解重合による架橋構造により高分子鎖間の相互作用を弱めることができなかったものと考えられる。溶解性をもたせるため、架橋構造の少ない化学重合を行うか、3,4位置換体を合成し重合することによって理論的に架橋構造のないポリマーを合成する必要があると考えられる。

引用文献

- Jürgen Rühe et al., Makromol. Chem., Rapid Commun. **10**,103-108 (1989)
- Hideyuki Masuda et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 725 (1989)