

電解還元重合による導電性高分子の合成

磯 智昭* 田中 進**

1. 緒言

導電性高分子は、高分子主鎖に共役系が高度に発達した高分子であり、 π 電子が結合に関与している¹⁾。導電性高分子としては、ポリ(p-フェニレン)²⁾、ポリチオフェン³⁾、ポリピロール⁴⁾などが知られている。これらの高分子の応用研究は広く行われており、その中で、二次電池の電極材料としての用途が最も実用化に近いと言われている¹⁾。

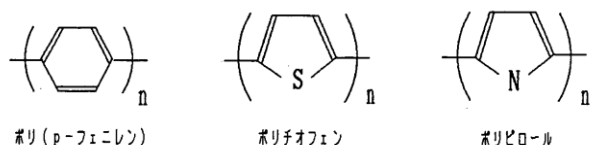


図1 導電性高分子の例

導電性高分子の合成方法は、従来の化学的合成法と電気化学的合成法に分けられる。後者の電気化学的合成法すなわち電解重合法では、モノマー（原料）を酸化することにより重合を行う電解酸化重合に比べて、モノマーを還元することにより重合を行う電解還元重合の研究報告は少ない。電解還元重合では、ジハロゲン化物をモノマーに用いる（図2）。これらのモノマーにおけるハロゲン原子が結合していた炭素原子のみがC-C結合を形成するため、構造の規則的な高分子を得ることができる。

本研究では、まず6種類のジハロゲン化物を用いて、電解還元重合により高分子合成を試み、反応性と生成物の状態を調べた。その結果、2, 5-ジクロロベンズニトリルをモノマーに用いた反応系ではフィルム状の生成物が得られたので、この生成物について検討を行った。

2. 実験

2.1 試薬

モノマーとして、図2の6種類の化合物を市販品のまま用いた。

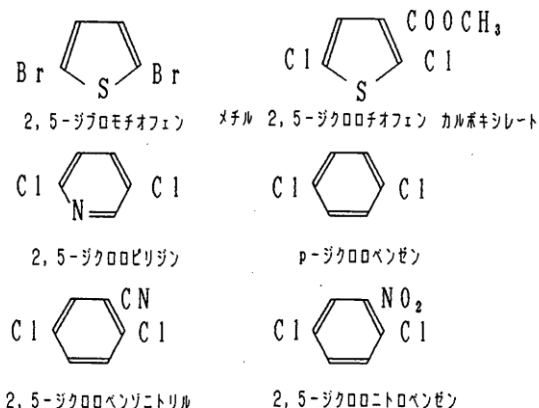


図2 モノマーの構造式

支持電解質には、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートを市販品のまま用いた。

溶媒には、テトラヒドロフラン（THF）、アセトニトリル（AN）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）のいずれかを用いた。THFとANは、水素化カルシウム（CaH₂）を乾燥剤としてAr下で蒸留した（沸点はTHF:66～68℃、AN:80～82℃）。DMFは水素化カルシウムを乾燥剤としてAr下で減圧蒸留した（沸点は60.5℃/28mmHg）。

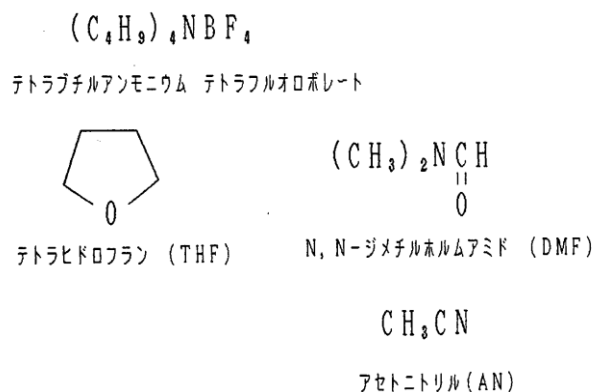


図3 支持電解質及び溶媒の構造式

2.2 電解還元重合

反応器として、20mlの4ロフラスコを用いた。

作用電極として、白金電極（1cm×1cm）、酸化インジウム-酸化スズガラス（ITO:1cm×2cm）のいずれかを用いた。対極には白金電極（1cm×1cm）を、参照電極には銀線を用了。

モノマーの濃度は0.05mol・dm⁻³、支持電解質の濃度は0.1mol・dm⁻³に設定した。

通電は、作用電極と参照電極の電位差を一定にした定電位法で行った。

通電を行う前にはArを通し、通電中も続けた。

2.3 赤外吸収スペクトルの測定

電解重合後、電極上に付着したフィルム状の生成物を支持電解質を含まない溶媒で洗浄した後、溶媒に一晩浸しておく。なおDMF溶液の電解重合で得られた生成物は、エタノールで洗浄した後エタノールに浸した。次に液内で電極から生成物をはがし、2時間以上風乾した後に真空乾燥した（70℃、3時間）。

測定は、Perkin-Elmer 1720-Xで行った。

2.4 サイクリックボルタモグラムの測定

電解還元重合（通電時間:15分間）により、作用電極（白金）上に生成物のフィルムを付着させる。これをエタノールで洗浄して乾燥させ、測定に用いた。なお、溶媒はTHF、支持電解質はテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート（濃度:0.1mol・dm⁻³）である。

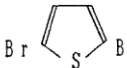
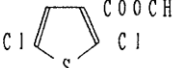
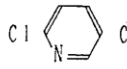
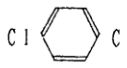
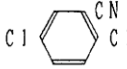
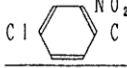
測定は、北斗電工社のHA-501、HB-104で行った。

3. 結果と考察

3.1 各モノマーの電解還元重合

結果を表1 に示す。

表1 電解還元重合の結果 (溶媒: THF)

モノマー	順番	電極	印加電圧 (V vs Ag wire)	通電時間 (分)	結果
	①	Pt	-2.0	60	変化なし
	②	Pt	-2.2	60	〃
	①	Pt	-2.0	272	変化なし
	②	Pt	-2.5	232	溶液が黄色になる
	①	Pt	-2.5	125	変化なし
	②	ITO	-2.5	130	〃
	③	ITO	-3.0	17時間	薄いフィルムが生成
	①	Pt	-2.6	60	変化なし
	②	Pt	-3.0	70	〃
	③	ITO	-3.0	17.5時間	〃
	①	Pt	-2.5	30	黄褐色の付着物が生成
	②	ITO	-2.5	390	褐色のフィルムが生成
	①	Pt	-1.5	2	褐色の生成物 (可溶)
	②	ITO	-1.5	25	〃 付着物なし
	③	Pt	-1.5	360	溶液が褐色になる

以上の結果から、次のようなことが考察される。

- (1) 2, 5-ジブロモチオフェン, p-ジクロロベンゼンよりも、これらに電子吸引性の置換基を導入したモノマーは反応性が高い。これは、還元により生成したアニオンラジカルが、図4 に示すような負電荷の非局在化により安定化したためと考えられる。

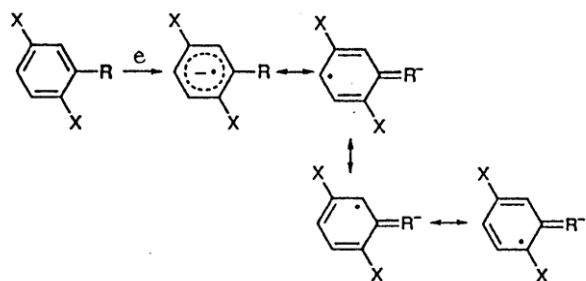


図4 アニオンラジカルの構造式

- (2) メチル-2,5-ジクロロチオフェンカルボキシレート, 2,5-ジクロロニトロベンゼンの場合、溶媒 (THF) に可溶性生成物が得られたことから、適当な置換基を有するモノマーを用いれば、有機溶媒に可溶性ポリマーを合成できる可能性があると考えられる。

3.2 2,5-ジクロロベンゾニトリルの電解還元重合

先の実験において2, 5-ジクロロベンゾニトリルを用いた反応系では、c 良好な状態のフィルム状の生成物が得られたので、この反応系について検討した。

3.2.1 溶媒効果

表2 電解還元重合の結果 (モノマー: 2, 5-ジクロロベンゾニトリル)

溶媒	電極	印加電圧 (V vs Ag wire)	通電時間 (分)	生成物重量 (mg)
AN	ITO	-2.5	164	0.4
THF	ITO	-2.5	420	0.4
DMF	ITO	-2.5	220	1.3

THF, AN, DMF (図3) を溶媒に用い、電解還元重合を行った。結果を表2 に示す。フィルムはDMF の場合が最も生成量が多く、かつ丈夫であった。

3.2.2 生成物の赤外吸収スペクトル

溶媒にTHF を用いたときの生成物の赤外吸収スペクトルを測定した (図5)。800cm⁻¹ 以下に吸収帯はなく、C-Cl 結合はないことを示している。870 ~ 900cm⁻¹ の吸収帯と1000cm⁻¹ 付近の吸収帯は、ベンゼンの1, 2, 4-置換体の=C-H 面外変角振動及び面内変角振動による。1450 ~ 1600cm⁻¹ の吸収帯は、ベンゼンのC=C 伸縮振動による。2200cm⁻¹ 付近の吸収帯は、C≡N の伸縮振動による。3000cm⁻¹ 付近の吸収帯は、ベンゼンのC-H 伸縮振動による。なお3400cm⁻¹

付近の吸収帯は、KBr 錠剤が吸収した水による。よって、得られた生成物はポリ (ベンゾニトリル-2, 5-ジイル) に同定される。

また、溶媒にDMF を用いたときの生成物の吸収スペクトルを測定したところ、THF と同様なスペクトルが得られたが、C=O に帰属される吸収帯が見られた。これは、溶媒のDMF が含まれていたためと考えられる。3.2.3 生成物のサイクリックボルタモグラム (CV)

得られたCV を図6 に示す。還元側には約-2.1V vs Ag wire に、酸化側には約-1.4V vs Ag wire にピークが見られた。なお、正電位側にはピークは見られなかった。よって、生成した高分子はn 型 (負 (negative) に帯電する) であることがわかり、この負に帯電した状態 (ドーピングした状態) は、上述の図4 のような電荷の非局在化により安定化されるものと考えられる。

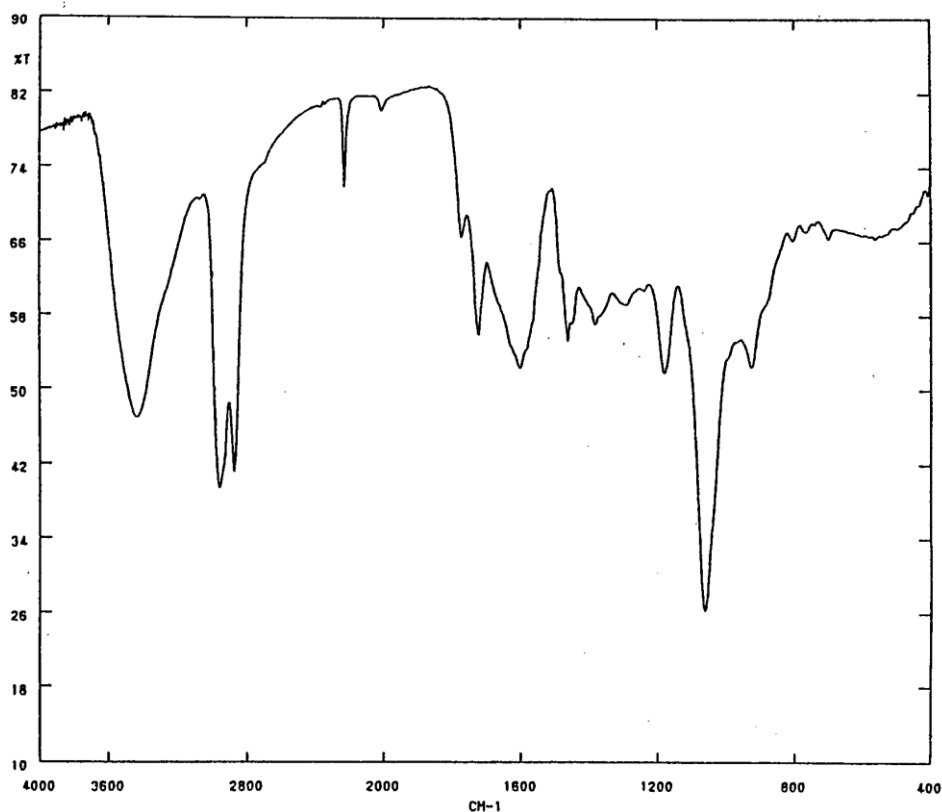


図5 生成物の赤外吸収スペクトル

また、図6のCV のピーク面積などから計算すると、ドーピングの割合は高分子の構成単位の約4%であった。

4. まとめ

6 種類のジハロゲン化物をモノマーに用い電解還元重合を行った結果、モノマーの有する置換基が反応に及ぼす影響、及び生成物の可溶性との関連についての知見が得られた。

2, 5-ジクロロベンゾニトリルの電解還元重合により、フィルム状の生成物が得られた。その生成物は赤外吸収スペクトルの解析結果から、ポリ(ベンゾニトリル-2, 5-ジイル)と同定された。またサイクリックボルタモグラムを測定した結果、この高分子はドーピングによりn 型となることが確認された。

付記

本報告は、平成5 年度の中小企業事業団の研修（中小企業技術指導員養成課程）で作成した実習報告書、及び J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1994, 1071.で発表したものを再構成したものである。

参考文献

- 1) 吉野勝美, 応用物理, 1987, 56, 1433
- 2) K.Kaeriyama, M.Sato, K.Someno and S.Tanaka, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1984, 1199
- 3) S.Tanaka, M.Sato and K.Kaeriyama, Makromol.Chem.,
- 4) H. Masuda, S.Tanaka and K.Kaeriyama, J.Polym. Sci., Polym.Chem.Ed., 1990, 28, 1831

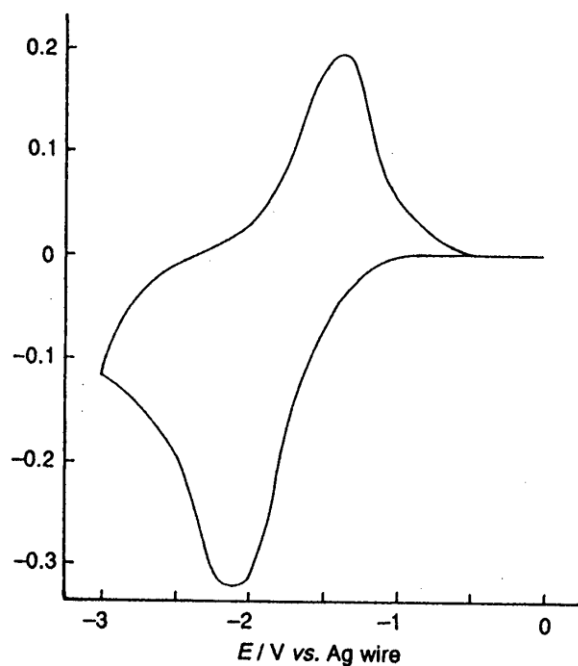


図6 生成物のサイクリックボルタモグラム